



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12563

### Метод удерживания кислоты и его модифицированные варианты для разделения компонентов в многокомпонентных кислых растворах (Обзор)

Руслан Хажсетович Хамизов<sup>✉</sup>, Анна Наумовна Крачак,

Наталья Сергеевна Власовских, Александра Николаевна Груздева

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук,

Москва, Россия, khamiz@mail.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** В обзорной статье описан метод удерживания кислоты (AcidRetardation) для переработки концентрированных многокомпонентных растворов с разделением солей и кислот в нанопористых сорбционных материалах. Проанализирован механизм разделения. Концентрированные кислоты в фазе сорбционного материала с низкой диэлектрической проницаемостью образуют молекулы или слабогидратированные ионные пары малого размера, которые легко проникают в нанопоры и удерживаются там за счет сил молекулярной сорбции. Соли, образующие более гидратированные и слабосвязанные ионные пары, проходят через пористую среду без торможения. Стандартные циклические AR-процессы применимы только в том случае, когда отделяемые от кислоты соли хорошо растворимы. В реальных многокомпонентных растворах сульфатного или фосфатного типа, содержащих железо, щелочноземельные металлы, стандартный метод бесполезен. Описан новый вариант метода, актуальный для химической технологии. Этот вариант основан на закономерностях стабилизации пересыщенных растворов и коллоидных систем в высокопористых средах. Отличительной особенностью варианта является использование разбавленных кислотных растворов вместо воды на стадиях вытеснения концентрированной кислоты в каждом цикле AR-процесса. Приведены примеры переработки промышленных растворов с одновременным получением чистых кислот и выделением ценных компонентов, описан также другой вариант метода AR, в котором разделение осуществляется в сорбционной колонке с двумя несмешивающимися жидкими фазами. Модифицированные AR-процессы перспективны для использования в химической технологии и пробоподготовке для химических анализов.

**Ключевые слова:** удерживание кислоты, нанопористые среды, иониты, сверхшитые полимеры, смешанные растворы, электролиты, разделение кислот и солей, фосфорная кислота, очистка, извлечение редкоземельных элементов, колонки с двумя жидкими фазами, пробоподготовка.

**Благодарности:** работа выполнена в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

**Для цитирования:** Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Власовских Н.С., Груздева А.Н. Метод удерживания кислоты и его модифицированные варианты для разделения компонентов в многокомпонентных кислых растворах (Обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2024. Т. 24, № 6. С. 820-846. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12563>

Original article

### Acid Retardation Method and its New Variants for the Separation of Components of Complex Solutions (Review)

Ruslan Kh. Khamizov<sup>✉</sup>, Anna N. Krachak,

Nataliya S. Vlasovskikh, Alexandra N. Gruzdeva

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, khamiz@mail.ru<sup>✉</sup>

© Хамизов Р. Х., Крачак А. Н., Власовских Н. С., Груздева А. Н., 2024



**Abstract.** A review article is presented on the Acid Retardation method, which allows the processing of concentrated multicomponent solutions with the separation of salts and acids in nanoporous sorption materials in chemical technology and sample preparation for chemical analyses. Published theoretical and experimental data on separation mechanisms are reviewed. It is shown that the best agreement between theoretical calculations and experimental data occurs for the mechanism, which consists in the fact that concentrated acids in the phase of a sorption material with low dielectric constant form molecules or weakly hydrated ion pairs of small size, which easily penetrate into nanopores and are retained there due to forces molecular sorption. Salts that form more hydrated and weakly bound ion pairs pass through the porous medium without retardation. The reasons for the formation of precipitation in the ion exchanger layer in the case of multicomponent solutions of the sulfate or phosphate type containing iron and alkaline earth metals are analyzed. This effect limits the application of standard cyclic AR processes to systems in which all salts separated from the acid are highly soluble. It is shown that this problem is solved by a new version of the method, which takes into account the regularities of stabilization of supersaturated solutions and colloidal systems in highly porous media. The proposed version involves the use of dilute acid solutions instead of water at the stages of concentrated acid displacement in each AR process cycle. Examples of successful application of the modified AR process for processing industrial solutions with simultaneous production of pure acids and isolation of valuable components are given. A version of the AR method is described in which separation is carried out in a sorption column with two immiscible liquid phases.

**Keywords:** Acid retardation, Nanoporous media, Ion exchangers, Hyper-crosslinked polymers, Mixed solutions, Electrolytes, Separation of acids and salts, Phosphoric acid, Purification, Extraction of rare earth elements, Columns with two liquid phases, Sample preparation.

**Acknowledgments:** the work was performed within the framework of the state assignment of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (GEOHI RAS)..

**For citation:** Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Vlasovskikh N.S., Gruzdeva A.N. Acid Retardation Method and its New Variants for the Separation of Components of Complex Solutions (Review). *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 820-846. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpcrom.2024.24/12563>

## Введение

Открытый много лет назад метод разделения смешанных концентрированных растворов кислот и их солей на анионообменной смоле – метод Acid Retardation [1], до сих пор кажется интригующим, малоизвестным и представляет интерес с теоретической и практической точек зрения. Процессы, основанные на этом методе, очень просты, не требуют никаких реагентов, кроме чистой воды, для регенерации сорбентов и осуществления повторяющихся рабочих циклов сорбции-десорбции. Простые или стандартные AR-процессы состоят из повторяющихся рабочих циклов. Первая стадия каждого цикла заключается в пропускании смешанного раствора кислоты и соли через слой одного из инертных нанопористых материалов, например, могут быть использованы сверхсшитые полимеры, а также аниониты гелевого типа в анионной форме, равновесной с раствором (чтобы избежать реакций ионного

обмена). В этом случае кислота некоторое время остается в слое сорбционного материала, а раствор солей проходит через него без задержки – происходит разделение. После наступления «проскока» удерживаемая в слое сорбента кислота вытесняется пропусканием воды через колонку. Этот процесс может быть использован для переработки некоторых сильнокислых технологических растворов и сточных вод в металлургической и химической промышленности, а также перспективен для пробоподготовки в аналитической химии [2-4].

Несмотря на сохраняющийся большой интерес к изучению метода AR [4-20], до сих пор нет единой точки зрения на механизмы процессов разделения. В работах Ферапонтова Н.Б. и соавторов [4-10] предложен механизм извлечения низкомолекулярных электролитов на двухфазных сшитых полиэлектролитах с различным распределением компонентов в фазах. Однако в этих работах осталась неясной причина селективного погло-



щения кислот по сравнению с солями. В.А. Даванков и соавторы [11-20] предложили ион-эксклюзионный механизм, основанный на том, что за счет размерного эффекта ион гидроксония может проникать в матрицу сорбента в большей степени, чем крупные гидратированные катионы металлов. Это проникновение сопровождается дополнительным обменом между сорбентом и внешним раствором низкомолекулярными анионами и водой для обеспечения электронейтральности и механического равновесия. Этот механизм, в принципе, объясняет динамические хроматографические эффекты, наблюдаемые при разделении компонентов в методе удерживания кислоты. Однако остаются вопросы, и они связаны с тем, что в отличие от разделения кислот и солей, при разделении самих солей даже для гидратированных катионов разного размера существенных эффектов практически не наблюдается. Более того, непонятно, почему процессы AR одинаково легко реализуемы при использовании практически нейтральных сверхсшитых полимеров и анионобменников с положительно заряженной матрицей, для которых характерно доннановское вытеснение коионов.

В данной обзорной статье представлены опубликованные в литературе результаты исследований метода кислотного удерживания с целью дальнейшего выяснения механизмов AR-разделения компонентов, а также выявления других закономерностей такого разделения. Основное внимание удалено исследованиям авторов представленной статьи, которые проводились в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН совместно с группой теоретиков физического факультета МГУ. Эти результаты оказались весьма важными для развития и расширения возможностей самого метода удерживания кислоты. Следует отметить, что до сих пор одним из основных ограничений стандартного

варианта метода AR было то, что он был применим только в случае, если отделяемые от кислоты соли легко растворимы. Это возможно только в нитратных и хлоридных средах. При разделении в реальных концентрированных сульфатных или фосфатных средах, содержащих, как правило, щелочноземельные металлы, железо и другие компоненты, стандартные процессы AR становятся бесполезными. Другим ограничением стандартного метода AR является увеличение суммарного объема обработанных растворов по сравнению с исходным раствором. В этих случаях может оказаться полезным другой вариант метода кислотного удерживания, который может быть реализован в слое анионита, в котором свободное (межзерновое) пространство заполнено органической жидкостью, несмешивающейся с водой и водными растворами. Такой подход оказывается особенно удачным для подготовки проб из сильнокислых растворов для элементного анализа атомно-эмиссионными методами.

### Простые циклические процессы

На рисунке 1 показаны примеры выходных кривых (концентрации компонентов во фракциях элюата, выходящих из колонки), полученных при разделении кислоты и соли в стандартном AR-процессе для смешанных растворов  $Mg(NO_3)_2$  и  $Sr(NO_3)_2$  с практически одинаковым начальным соотношением компонентов. Зоны I-III соответствуют последовательным стадиям пропускания концентрированного смешанного раствора через колонку с анионитом в форме  $NO_3^-$  снизу вверх. На стадии, обозначенной зоной I, происходит вытеснение воды, которая изначально находилась в свободном объеме и пористом (межзерновом) пространстве слоя анионита. Затем из колонки выходит солевой раствор, отделенный от выходящей позже кислоты, зона III соответствует наступлению

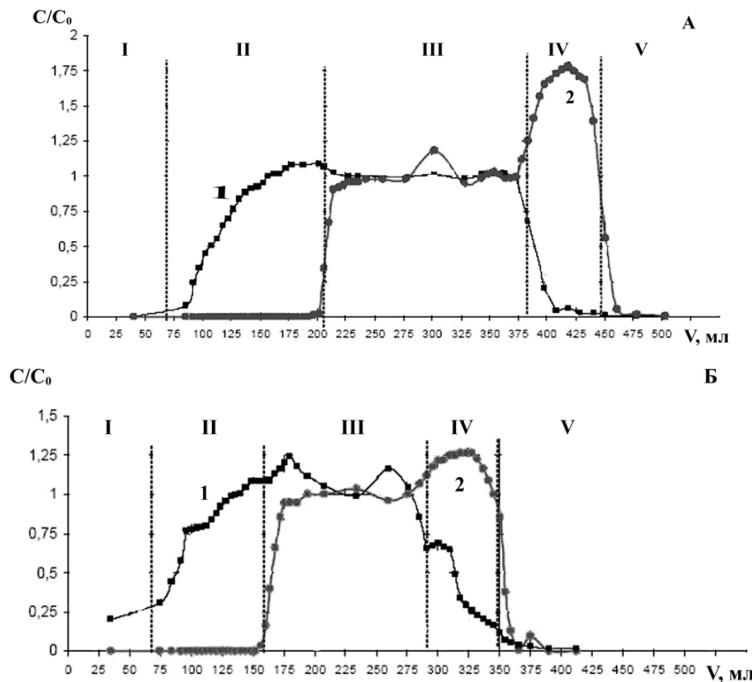


Рис. 1. Выходные кривые AR-разделения компонентов в бинарных растворах : А: 1.33 М  $\text{HNO}_3$  – 0.99 М  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ; Б: 1.4 М  $\text{HNO}_3$  – 0.98 М  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Исходный ионит АВ-17 в  $\text{NO}_3$ -форме: объем слоя – 169 см<sup>3</sup> ( $H=28$  см); скорость потока – 1 см<sup>3</sup>/мин

Fig. 1. Concentration histories and breakthrough curves of the AR-separation of components from binary mixtures: А: 1.33 M  $\text{HNO}_3$  – 0.99 M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , В: 1.4 M  $\text{HNO}_3$  – 0.98 M  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Strong base anion exchanger AV-17 in the  $\text{NO}_3$ -form: bed volume – 169 cm<sup>3</sup> ( $H=28$  cm); flow rate – 1 cm<sup>3</sup>/min.

равновесия, фракции раствора, выходящие из колонки, близки по составу к исходному смешанному раствору, и их можно вернуть в подаваемый раствор. Зоны IV–V соответствуют последовательным этапам регенерации колонки – вытеснению кислоты, удерживаемой анионитом, чистой водой, пропускаемой через слой сверху вниз. После завершения полного рабочего цикла перечисленные операции повторяются. Направления потоков в AR-процессе выбираются таким образом, чтобы не происходило гравитационного размывания концентрационных фронтов, и для этого в слое сорбента менее плотный раствор всегда находится выше более плотного. Для ознакомления показаны все возможные стадии процесса. Понятно, что, изучив закономерности выхода после первого цикла, можно пропустить операцию для зоны III и не получать соответствующие фракции элюата в следующих повторных рабочих

циклах разделения. Также можно остановить процесс в удобной точке в зоне IV и не выполнять следующий этап. Как видно из представленных данных, присутствие в исходном растворе катиона магния вместо стронция при прочих равных условиях существенно увеличивает удерживание кислоты и степень разделения компонентов, судя по объему раствора, выходящего из колонки до достижения нейтральной реакции ( $\text{pH}>5$ ). Выходные кривые на представленных рисунках построены при постоянной во всех случаях и для всех последовательных стадий скорости пропускания раствора.

Данные по сорбции кислоты, полученные для практически одинаковых по концентрациям смесей азотной кислоты и нитратов различных металлов, приведены на рис. 2. На рисунке сопоставлены участки выходных кривых  $\text{HNO}_3$ , соответствующие стадии удерживания кис-

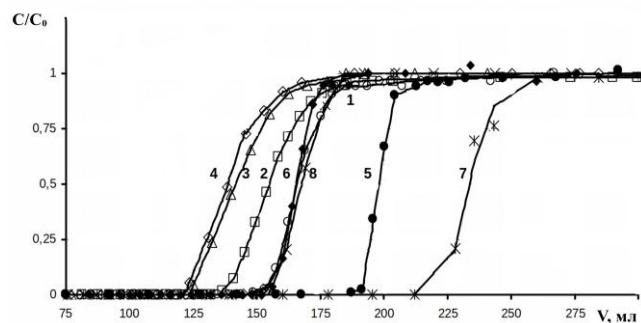


Рис. 2. Выходные кривые удерживания  $\text{HNO}_3$  в присутствии нитратных солей различных катионов: 1 –  $\text{Li}^+$ , 2 –  $\text{Na}^+$ , 3 –  $\text{Rb}^+$ , 4 –  $\text{Cs}^+$ , 5 –  $\text{Mg}^{2+}$ , 6 –  $\text{Sr}^{2+}$ , 7 –  $\text{Al}^{3+}$ , 8 –  $\text{La}^{3+}$ .

Fig.2. Concentration histories of the retention of  $\text{HNO}_3$  in the presence of nitrate salts formed by various cations: 1 –  $\text{Li}^+$ , 2 –  $\text{Na}^+$ , 3 –  $\text{Rb}^+$ , 4 –  $\text{Cs}^+$ , 5 –  $\text{Mg}^{2+}$ , 6 –  $\text{Sr}^{2+}$ , 7 –  $\text{Al}^{3+}$ , 8 –  $\text{La}^{3+}$ .

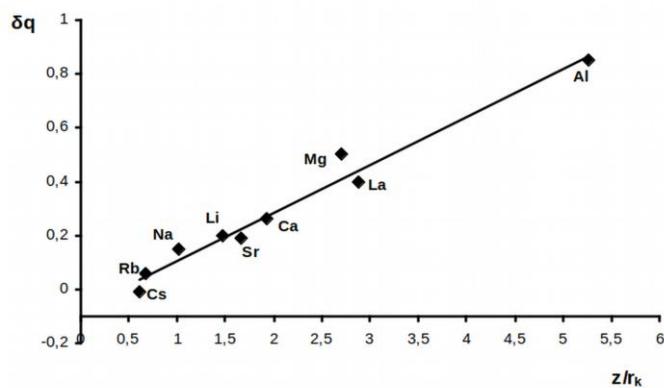


Рис. 3. Дополнительная емкость сильноосновного анионита по кислоте, достигаемая добавлением нитрата металла (1 М) к исходному раствору  $\text{HNO}_3$  (1.4 М)

Fig. 3. The additional sorption capacity of a strongly basic anion exchanger for acid, achieved by adding metal nitrate (1 M) to the initial solution of  $\text{HNO}_3$  (1.4 M)

лоты, полученные в серии экспериментов, проведенных в идентичных условиях при одной и той же загрузке сильноосновного анионита АВ-17 в исходной  $\text{NO}_3$ -форме. В каждом случае после выравнивания концентраций азотной кислоты на входе и выходе из колонки кислоту вытесняли дистиллированной водой. Полученные данные показывают, что в присутствии сопутствующего катиона заметно изменяется характер кривой удерживания кислоты и ее количество, поглощенное анионитом. Из данных, приведенных на рис. 1 и 2, видно, что влияние катиона тем сильнее, чем выше его заряд. Для катионов с одинаковым зарядом наблюдается изменение их влияния на количество удерживаемой кислоты в ряду:  $Q_h(\text{Li}) > Q_h(\text{Na}) > Q_h(\text{Rb})$

$> Q_h(\text{Cs})$ ;  $Q_h(\text{Mg}) > Q_h(\text{Ca}) > Q_h(\text{Sr})$ ;  $Q_h(\text{Al}) > Q_h(\text{La})$ .

Таким образом, катионы с меньшими ионными радиусами и большими зарядами оказывают более сильное влияние на поглощение кислоты. Эта зависимость наглядно представлена на рис. 3, где показано влияние параметра, равного отношению заряда иона к его кристаллохимическому радиусу, на величину такого параметра, как «избыточное» удерживание азотной кислоты, измеренное в одинаковых условиях для всех солей. Этот параметр определяется как разность равновесных количеств удерживаемой кислоты, измеренных в прочих равных условиях при пропускании исходного смешанного раствора и однокомпонентного раствора кислоты с одинаковой концентрацией



HNO<sub>3</sub>. Все полученные результаты практически ложатся на одну и ту же линейную зависимость. Видно, что природа катиона металла, присутствующего в растворе вместе с кислотой в виде его соли, оказывает существенное влияние на способность анионита удерживать кислоту в методе Acid Retardation [21-23]. По сравнению с удерживанием кислоты из ее однокомпонентного раствора, присутствие в нем соли металла может создавать дополнительную емкость по кислоте, значения которой для катионов различной природы различаются почти на порядок.

## Результаты теоретического анализа и механизм разделения

Показанные закономерности, на первый взгляд, соответствуют механизму ионной эксклюзии, упоминавшемуся выше. Для выяснения природы селективности к кислотам был проведен теоретический анализ [24, 25], в котором рассматривались другие возможные механизмы разделения. Они основывались на том, что в концентрированных растворах и в средах с пониженной диэлектрической проницаемостью кислоты диссоциируют слабее и могут существовать в виде молекул илиочно связанных ионных пар. Такие компоненты могут наравне с водой участвовать в конкурентных процессах сольватации матрицы анионообменной смолы, несущей избыточный заряд, и сольватации заряженных противоионов в фазе ионообменной смолы. Они также могут легко проникать в наноразмерные поры по сравнению с ионами с большой гидратной оболочкой, каковыми являются ионы, образующиеся при диссоциации солей во внешнем растворе. Рассмотрены возможные механизмы конкурентной сольватации [24] и молекулярной сорбции (удержания) кислот [25]. Физические модели и теоретические концепции, использованные в этих работах, были практически одинаковыми и базировались на новом подходе к расчету коэффициентов активности ионов в

многокомпонентных системах, разработанном Н.А. Тихоновым и соавторами [26-29]. Поскольку в указанных работах все описано достаточно подробно, здесь мы не будем приводить математические аспекты теории. Рассматривается двухфазная физическая модель, состоящая из внешнего и «внутреннего» растворов. Последний представляет собой жидкую fazu внутри анионной смолы гелевого типа или в нанопорах сверхсшитого сополимера. Для расчета энергий перехода молекулярных и ионных компонентов между fazами и их равновесного распределения используется подход, близкий к теории Дебая-Хюккеля, но отличающийся тем, что учитываются объемы, занимаемые компонентами в соответствующих fazах. Одним из основных результатов и критериев корректности разработанной модели является возможность расчета так называемого среднего значения диэлектрической проницаемости в сложных многокомпонентных водных средах. В этих расчетах используется тот факт, что низкочастотный предел диэлектрической проницаемости воды при нормальных условиях может изменяться от 78 в массе свободной воды до 2 в оболочке гидратного иона [30]. Последнее обусловлено тем, что в гидратной оболочке молекулы воды уже поляризованы, а диполи уже ориентированы поляризующим ионом так, что внешнее электрическое поле такой воды уже не ослабляется. На рис. 4 представлен расчет зависимостей усредненной диэлектрической проницаемости растворителя ( $\epsilon$ ) от концентрации растворенной в нем соли. Как видно из рисунка, приведенные расчетные кривые для концентрированных однокомпонентных растворов удовлетворительно совпадают с экспериментальными результатами, полученными другими авторами в независимых условиях [31].

Эти результаты подтверждают адекватность разработанной модели, использованной, в том числе, в работе [24]. Мо-

делирование с учетом характеристик различных органических мономеров и структуры сорбционных материалов показывает, что во внутреннем растворе нейтрального сорбента, например, сверхсшитого полистирола, значения  $\epsilon$  могут достигать значений от 20 до 10 в зависимости от концентрации электролитов. В анионите с заряженными функциональными группами и нейтрализующими противоионами значения диэлектрической проницаемости могут быть еще ниже. На рис. 5 представлены расчетные зависимости

диэлектрической проницаемости от констант диссоциации азотной кислоты от диэлектрической проницаемости растворителя. Видно, что практически полностью диссоциированная в чистой воде  $HNO_3$  при значениях  $\epsilon < 20$  переходит в слабую кислоту преимущественно в молекулярной форме. Полученные результаты подтверждаются экспериментальными табличными данными [32] по константам диссоциации азотной кислоты в различных органических растворителях. Зависимость ее константы диссоциации от значений  $\epsilon$  для различных органических соединений имеет примерно такой

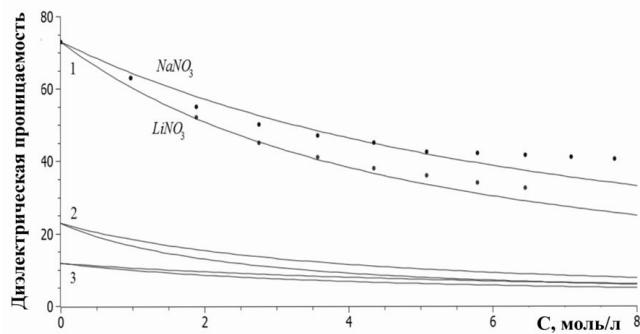


Рис. 4. Зависимость усредненной диэлектрической проницаемости растворителя от концентрации растворенной соли. 1 – внешний раствор; 2, 3 – внутренний раствор в зерне сорбента при отсутствии (2) и наличии заряженных функциональных групп. Сплошные линии – расчетные данные, точки – экспериментальные данные [31].

Fig. 4. Dependence of the average dielectric constant of the solvent on the concentration of the dissolved salt. 1 – external solution; 2, 3 – internal solution in the sorbent grain in the absence (2) and the presence of charged functional groups. Solid lines are calculated data, points are experimental data.

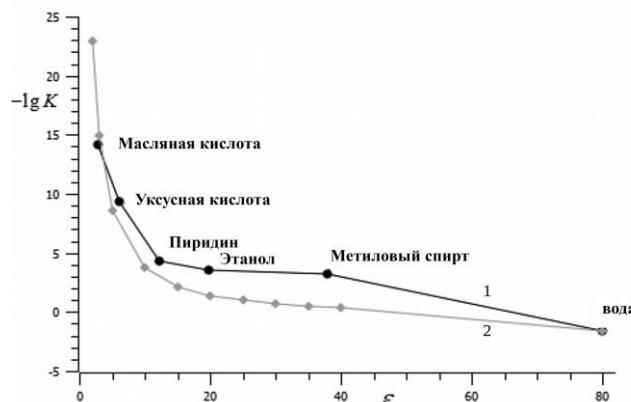


Рис. 5. Константы диссоциации азотной кислоты в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью. 1 – экспериментальные данные, 2 – расчетная кривая

Fig. 5. Dissociation constants of nitric acid in solvents with different dielectric constants.

1 – experimental data, 2 – calculated data

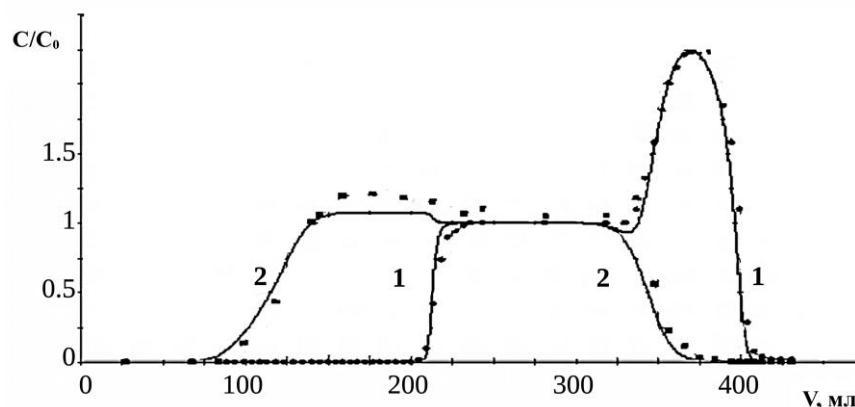


Рис. 6. Выходные кривые компонентов в AR-процессе разделения  $\text{HNO}_3$  (1) и  $\text{LiNO}_3$  (2) из смешанного раствора азотной кислоты 1.4 М и нитрата лития 2.45 М.

Fig. 6. Concentration histories of the components in the AR-process of separating  $\text{HNO}_3$  (1) and  $\text{LiNO}_3$  (2) from a mixed solution of nitric acid 1.4 M and lithium nitrate 2.45 M.

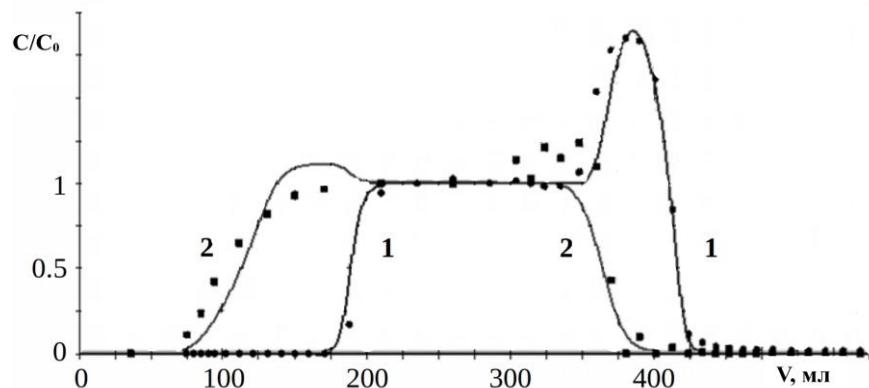


Рис. 7. Выходные кривые компонентов в AR-процессе разделения  $\text{HNO}_3$  (1) и  $\text{NaNO}_3$  (2) из смешанного раствора 1.4 М азотной кислоты и 2,96 М нитрата натрия.

Fig. 7. Concentration histories of the components in the AR-process of separating  $\text{HNO}_3$  (1) and  $\text{NaNO}_3$  (2) from a mixed solution of 1.4 M nitric acid and 2.96 M sodium nitrate.

же вид, как и расчетная теоретическая кривая. Таким образом, предложенный ранее в [11-20] механизм ионной эксклюзии должен быть скорректирован. Ситовой эффект, ответственный за разделение кислот и солей в методе AR, определяется молекулярным поглощением кислоты и исключением сильно гидратированных и имеющих большой размер ионных пар солей. При этом изначально обеспечивается электронейтральность, а доннановское отталкивание коионов мало влияет на процесс разделения как в анионите, так и в нейтральном нанопористом сорбенте.

Возможность вытеснения кислот водой на стадиях регенерации в AR-

процессах определяется конкурентной сольватацией между водой и полярными молекулами кислот. Модель динамики сорбции, построенная с учетом молекулярного удерживания кислоты и конкурентной сольватации [24,25,33], позволяет адекватно описывать реальные процессы разделения в колоннах, что демонстрируется сравнением экспериментальных и расчетных кривых на рис. 6 и 7.

### Сложные AR-процессы в коллоидных системах

Приведенные выше простые примеры процессов были интересны для объяснения механизма разделения кислот и со-



Таблица 1. Состав экстракционной фосфорной кислоты, использованной в экспериментах  
Table 1. Composition of the industrial wet phosphoric acid used in experiments

Макрокомпоненты, %		Редкоземельные элементы, мг/л	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26.6	Ce	311
SO <sub>3</sub>	2	Nd	158
F	1.8	La	128
CaO	0.1	Pr	42
Na <sub>2</sub> O	0.06	Gd	28
K <sub>2</sub> O	0.01	Sm	27
SiO <sub>2</sub>	1.1	Dy	16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.44	Eu	8.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26	Er	7
MgO	0.053	Yb	4

лей. Однако они малопригодны для практического применения, поскольку перерабатываемые кислые растворы не должны содержать компонентов, приводящих к образованию малорастворимых соединений и сопутствующих осадков в нейтральной среде. Это условие возникает из-за того, что сам процесс разделения предполагает переход солей в нейтральный раствор на стадии удерживания кислоты. В реальной практике любой процесс кислотного выщелачивания ценных компонентов из природного сырья связан с образованием многокомпонентного раствора, содержащего компоненты, например, соли железа, устойчивые только в кислой среде. Более того, для вскрытия руд часто используют серную кислоту, которая образует нерастворимые сульфаты со щелочноземельными элементами. Наконец, существуют весьма масштабные процессы, которые приводят к образованию малоустойчивых коллоидных многокомпонентных систем независимо от типа кислоты, используемой для разложения природного сырья. Ниже – несколько реальных примеров систем, к которым стандартные AR-процессы неприменимы и их следует модифицировать.

Переработка экстракционной фосфорной кислоты. Промышленная экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) пересыщена большим количеством примесей малорастворимых фосфатных и сульфат-

ных соединений, которые самопроизвольно, но медленно выпадают из нее в осадок. Из-за высокой степени загрязненности ЭФК не может быть напрямую использована для производства некоторых современных продуктов, например, высококачественных растворимых удобрений. С другой стороны, в зависимости от исходного сырья, некоторые сорта промышленных фосфорных кислот содержат ценные компоненты, в частности, до 1 кг/т редкоземельных элементов (РЗЭ). Актуальность разработки нового AR-процесса, изложенного ниже, была обусловлена возможностью одновременного решения двух задач: очистки фосфорной кислоты и извлечения РЗЭ. В таблице 1 приведен состав промышленной экстракционной фосфорной кислоты, использованной в экспериментах.

Попытки использовать стандартную методику простых AR-процессов, описанную выше, для переработки экстракционной фосфорной кислоты не увенчались успехом. Во всех экспериментах происходило осаждение малорастворимых веществ в слое ионообменной смолы. При комнатной температуре такое осаждение происходило достаточно медленно и после того, как фронт солевого раствора со средой, близкой к нейтральной, достигал верха колонн. В экспериментах с горячей ЭФК осаждение происходило сразу после начала стадии поглощения кислоты (температуры условия задавались заинтересованностью



Рис. 8. Начальная и конечная стадии процесса осаждения в слое ионита в фосфатной форме при пропускании горячей ЭФК через колонку по методике стандартного AR-процесса.

Fig. 8. Initial and final stages of the process of precipitation in the bed of ion exchanger in the phosphate form when passing hot EPA through a column in accordance with the technique of the standard AR-process

заказчиков в технологиях, сохраняющих тепло очищенной кислоты для ее дальнейшей промышленной переработки). Первоначально в нижней части колонны, куда поступала исходная кислота, образовывался один или несколько небольших поясов осадков, которые вслед за потоком, но с некоторым запаздыванием, сложным образом перемещались к выходу из колонны. Такое поведение практически полностью соответствует теоретическим представлениям о переколяции многокомпонентных растворов и коллоидов с избыточным содержанием малорасстворимых веществ [34]. По окончании стадии удерживания в верхней части колонны скапливалось много осадков в виде одного широкого пояса в слое ионообменной смолы. Стало ясно, что простой циклический AR-процесс неприменим к такой сложной системе, как промышленная фосфорная кислота. На рис. 8 представлены фотографии колонны для начальной (а) и конечной (б) стадий эксперимента с ЭФК. Любая попытка воздействия на сам раствор экстракционной фосфорной кислоты даже после его глубокой механической фильтрации, например, добавление небольших количеств щелочных веществ или даже разбавление водой, мгновенно приводили к появлению осадка.

Может показаться, что инструменты управления процессом разделения компонентов ЭФК практически полностью отсутствуют, т.е. нет возможности преодолеть проблему образования осадков. Тем более, не представляется возможным реализовать многократно повторяющиеся циклы кислотного удерживания в слое сорбента с отделением солевых компонентов. Однако необходимо различать поведение пересыщенных растворов и коллоидных систем в свободном объеме жидкости и в пористой среде. Ранее были разработаны теория и практика ионообменных процессов, сопровождающихся эффектом изотермического пересыщения [35-38], в основу которых легли следующие причины стабилизации пересыщенных растворов в слое гелевой ионообменной смолы:

- стабилизация внутри нанопор носит термодинамический характер и связана с невозможностью достижения критического размера зародыша кристаллизации по Гиббсу для большинства известных систем;
- стабилизация во внешнем слое – в свободном объеме между зернами сорбента (если использовать двухслойную модель, описанную выше в теоретическом анализе) носит кинетический характер



тер и связана с тем, что из-за иммобилизации коллоидных частиц на поверхности зерен ионита наиболее быстрый из механизмов кристаллизации, а именно бронновское взаимодействие этих частиц, перестает быть определяющим; начинается более медленный процесс, определяемый механизмом роста отдельных зародышей за счет «переноса» на молекулярном уровне. В ионообменном процессе само изотермическое пересыщение (эффект IXISS) связано с равномерным распределением функциональных групп на молекулярном уровне. При этом уровень концентрации образующегося малорасстворимого вещества ограничен и не может превышать концентрацию таких групп. В AR-процессе такого ограничения нет, и через пористую среду проходит коллоидная система с произвольным содержанием веществ, способных к осаждению. За исключением этого отличия, в системе нанопористая смола в контакте с пересыщенным раствором (коллоидная дисперсия) остальные закономерности полностью совпадают.

В стандартном AR-процессе до пропускания через колонку смешанного кислотно-солевого раствора объем между зернами гранулированной загрузки заполнен чистой водой. После начала процесса фронт извлекаемых из кислоты солевых компонентов сразу попадает в нейтральную среду. Представим, что вместо воды мы будем использовать слабый раствор той же фосфорной кислоты, заполняющий слой. Ее концентрация может быть пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией обрабатываемой ЭФК. В соответствии с рассмотренными выше механизмами конкурентной сольватации и молекулярной сорбции, при достижении фронтом солевых компонентов определенной точки и резком повышении концентрации электролита значительная часть кислоты оказывается на поверхности сорбционного материала, поскольку значительная часть коллоидных частиц

также оказывается на поверхности в соответствии с механизмом IXISS-эффекта. Получается, что динамическая пленка коллоидных частиц будет перемещаться в среде, насыщенной кислотой. Можно предположить, что в этом случае седиментация существенно замедлится и AR-процессы в сложных системах могут протекать более устойчиво. Проверка этой гипотезы на множестве многокомпонентных жидких концентратов кислотной обработки различного природного силикатного и фосфатного сырья [33, 39-45] показывает, что всегда можно подобрать условия для реализации устойчивых процессов разделения путем кислотного удерживания без осадкообразования в колоннах. Что касается экстракционной фосфорной кислоты, то для проведения многократных циклических процессов разделения в модифицированном AR-процессе достаточно использовать в качестве десорбирующего агента вместо воды 0.1-0.4 М растворы фосфорной кислоты (в зависимости от температуры [39-42]). Когда речь идет не о предотвращении осаждения солей (типа сульфата кальция), а о гидроксидах переходных металлов, может быть предложено совсем простое обоснование возможности безреагентного осуществления устойчивых циклических AR-процессов. Для того, чтобы предотвратить осаждение, например, гидроксида железа достаточно иметь в свободном объеме слоя ионита концентрации кислоты на уровне  $\text{pH} < 2$ . В тоже время, на завершающих стадиях каждого цикла AR-процесса из колонки вытесняются высококонцентрированные растворы кислоты, очищенной от соли. Этую кислоту можно использовать для приготовления (смещением с водой) слабокислотных десорбирующих растворов в каждом последующем цикле, так чтобы на стадии поглощения кислоты после указанного последующего цикла в свободном объеме находилась не чистая вода, а разбавленный кислотный раствор.

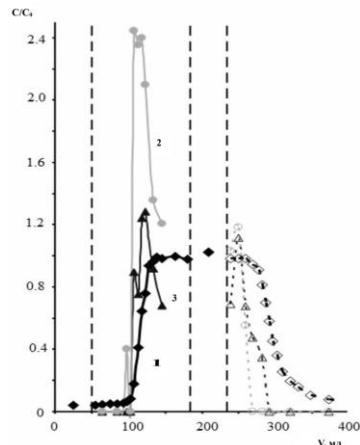


Рис. 9. Выходные кривые некоторых компонентов в одном из повторяющихся циклов переработки ЭФК на анионите LEWATIT Mono Plus M500 в равновесной анионной форме с использованием модифицированного AR-процесса. 1 – кислота, 2 – неодим и церий, 3 – церий, лантан и титан. Сплошные линии соответствуют стадии удерживания, пунктирные линии – стадии десорбции кислоты. Вытесняющий агент – 0.15 М раствор  $H_3PO_4$ . Температура, поддерживаемая в течение всего цикла – 65°C

Fig. 9. Break-through curves of some components in one of the repetitive cycles of WPA processing on the LEWATIT Mono Plus M500 anion exchanger in equilibrium anionic form using a modified AR-process. 1 – Acid, 2 – neodymium and cerium, 3 – cerium, lanthanum and titanium. Solid lines correspond to the retention stage, dotted lines – to the acid desorption stage. Displacing agent – 0.15 M  $H_3PO_4$  solution. Temperature maintained throughout the cycle – 65°C

На рис. 9 и 10 приведены примеры выходных кривых разделения компонентов промышленной ЭФК на лабораторных колонках с сильноосновными анионитами, взятыми в равновесных анионных формах. Вертикальные линии на представленных графиках показывают границы между объемами фракций, соответствующими различным стадиям процесса. В связи с совпадением спектральных аналитических линий для ряда элементов, в том числе, РЗЭ, некоторые кривые на рисунке приведены для двух или трех компонентов, определяемых вместе

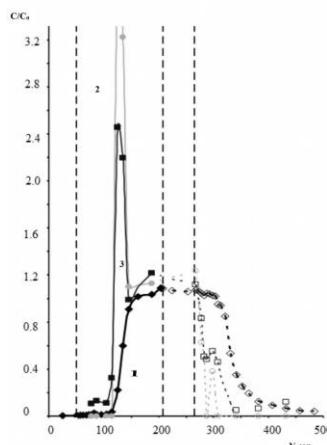


Рис.10. Выходные кривые некоторых компонентов в одном из повторяющихся циклов обработки ЭФК на анионите АВ-17 в модифицированном AR-процессе. 1 – кислота, 2 – неодим и церий, 3 – церий, лантан и титан. Сплошные линии соответствуют стадии удерживания, пунктирные линии – стадии десорбции кислоты. Вытесняющий агент – 0.15 М раствор  $H_3PO_4$ . Температура – 65°C

Fig.10. Break-through curves of some components in one of the repeating cycles of EPA processing on the AV-17 anion exchanger in the modified AR-process. 1 – Acid, 2 – neodymium and cerium, 3 – cerium, lanthanum and titanium. Solid lines correspond to the retention stage, dotted lines – to the acid desorption stage. Displacing agent – 0.15 M  $H_3PO_4$  solution. Temperature – 65°C

при анализе. При пропускании раствора ЭФК через колонку, предварительно обработанную 0.4 М раствором фосфорной кислоты, сначала происходит вытеснение этого раствора из порового пространства и свободного объема, затем собственно стадия удерживания кислоты. Затем происходит вытеснение из колонки исходного раствора ЭФК и, наконец, стадия вытеснения очищенной фосфорной кислоты. Отличительной особенностью представленных данных является то, что наблюдается высокая степень концентрирования солевых компонентов, при этом



Таблица 2. Очистка фосфорной кислоты одновременно с отделением РЗЭ в модифицированном AR-процессе.

Table 2. Purification of phosphoric acid simultaneously with the extraction of REM by a modified AR- process

Растворы	Составы							
	H <sup>+</sup> , экв/дм <sup>3</sup>	Ca, мг/дм <sup>3</sup>	Ce, мг/дм <sup>3</sup>	Fe, мг/дм <sup>3</sup>	La, мг/дм <sup>3</sup>	Mn, мг/дм <sup>3</sup>	Nd, мг/дм <sup>3</sup>	Y, мг/дм <sup>3</sup>
Исходная ЭФК	10.6	645	359.25	2277.5	123.5	183	205.75	95
Рециклируемый раствор для регенерации	0.45	0.97	0.71	30.75	0.31	0.15	0.52	0.76
Глубоко очищенная фосфорная кислота (степень очистки)	10.6	162.0	104.5	1598.7	34.13	34.5	57.6	29.08
Очищенная фосфорная кислота (степень очистки)	9.4	43.7	39.5	479.6	13.3	11.7	22.3	10.4

вытесняемая кислота практически не концентрируется. Это обусловлено соотношением концентраций компонентов в исходной ЭФК, в которой концентрация примесей значительно меньше, чем самой кислоты. В вытесняющем агенте концентрация кислоты составляет всего несколько процентов от концентрации основного компонента в исходной ЭФК.

При циклическом процессе небольшая часть очищенной кислоты предыдущего цикла может быть использована в качестве чистой кислоты для приготовления десорбирующего агента для каждого последующего цикла. Наиболее чистой кислотной фракцией является хвостовая часть стадии вытеснения кислоты. В таблице 2 приведены примеры составов очищенной кислоты, полученных по предлагаемому модифицированному AR-процессу. Исследования, проведенные совместно со специалистами «Институт им. проф. Я.В. Самойлова, АО «НИУИФ – ФосАгр», а также ООО «NewChem Technology» и «EuroChemGroupAG», показали, что полученная степень очистки ЭФК позволяет использовать очищенный продукт в технологических процессах получения водорастворимых удобрений. В таблице 3 приведены данные по содержанию всех определяемых методом ИСП-МС компонентов в концентратах РЗЭ различных стадий обработки и очистки,

полученных оксалатным методом [33]. Полученный конечный продукт (концентрат 3) по совокупности показателей пре-восходит по качеству промышленные смешанные концентраты РЗЭ (например, Соликамского магниевого завода).

На рис.11 представлены результаты одного из стендовых экспериментов, моделирующего промышленный процесс переработки ЭФК. В соответствии с данными, представленными на рисунке, разделение фильтратов на фракции проводят, исходя из следующих соображений: фильтрат, соответствующий фракции I, используется на стадии вытеснения кислоты в следующем цикле; фракция II представляет собой солевой раствор, из которого легко извлекаются РЗЭ; фильтрат III возвращается в емкость с исходной ЭФК, IV представляет собой частично очищенную кислоту для производства удобрений. Согласно выбранным оптимальным условиям, каждый пятый рабочий цикл продолжается практически до равновесия с получением хвостовой фракции V хорошо очищенной кислоты, которая будет использоваться для приготовления десорбента для следующих четырех циклов.

Опытно-промышленные испытания предлагаемой технологии очистки экстракционной фосфорной кислоты в за-



Таблица 3. Составы твердых концентратов РЗМ [33].

Table 3. Compositions of the obtained solid rare-earth concentrates [33].

Элемент	C*, мкг/кг			Элемент	C, мкг/кг		
	Исходная концентр.	Оксалаты	РЗМ оксиды		Исходн. концентр.	Оксалаты	РЗМ оксиды
Li	1.3	- (*)	-	Cs	30.9	0.063	0.098
Be	-	-	-	Ba	63.2	-	-
Na	2920	-	-	La	40150	60320	112100
Mg	2390	-	15.1	Ce	87830	110300	239100
Al	41550	2030	4400	Pr	10170	15620	34770
K	6900	209	317	Nd	37420	60040	132700
Ca	38890	830	1800	Sm	6000	10370	22750
Sc	-	-	-	Eu	1720	3240	7050
Tl	3190	-	-	Gd	5570	11200	24700
V	48.5	-	-	Tb	570	1220	2540
Cr	64.9	-	-	Dy	2800	6240	12930
Mn	420	-	-	Ho	493	1120	2330
Fe	53720	123	123	Er	1280	2440	5040
Co	1.5	-	-	Tm	137	272	476
Ni	42.7	-	-	Yb	618	923	1600
Cu	-	-	-	Lu	60.4	77.9	165
Zn	5.9	-	-	Hf	-	<24	<53
Rb	311	8.7	16.7	Ta	-	<7	<14
Sr	6830	57.1	118	W	-	<6	<13
Y	20210	35010	76930	Re	-	<0.2	<0.6
Zr	29.4	26.7	37.3	Ir	-	-	2.8
Nb	16.4	-	-	Pt	-	-	428
Mo	1.3	-	-	Au	-	-	-
Rh	-	-	-	Hg	-	-	-
Pd	-	-	-	Tl	0.1	-	-
Ag	-	-	<1	Pb	44.6	2	6.5
Cd	-	-	-	Bi	-	7.9	10.2
Sn	2.8	-	-	Pa	1880	633	1380
Sb	2.2	1.6	3	U	0.3	0.042	0.087

\* "-" в соответствующем столбце означает, что концентрация меньше предела обнаружения в методе ИСП-МС

водских условиях проводились совместно со специалистами некоторых из перечисленных профильных организаций.

Фотография опытной установки, использованной при испытаниях, показана на рис. 12. Некоторые результаты опытно-промышленных испытаний приведены в таблице 4. Они демонстрируют

хорошую воспроизводимость рабочих циклов предлагаемого варианта метода АР. Полученные в ходе опытно-промышленных испытаний результаты были использованы при создании технологического проекта строящегося объекта по производству высококачественных удобрений из очищенной фосфорной кислоты.

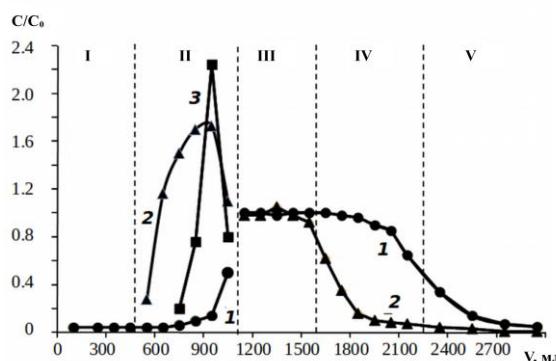


Рис.11. Выходные кривые компонентов в полном цикле модифицированного AR-процесса, моделирующего технологический процесс переработки экстракционной фосфорной кислоты на анионите АВ-17. Зоны I и II соответствуют стадии удерживания кислоты, III-V стадии вытеснения. 1 – фосфорная кислота, 2 – Ca + Mg, 3 – Ce + Nd. Температура в ходе процесса – 65°C

Fig.11. Break-through curves of the components in the full cycle of the modified AR-process, simulating the technological process of processing extraction phosphoric acid on the AB-17 anion exchanger. Zones I and II correspond to the acid retention stage, III to V displacement stage. 1 – phosphoric acid, 2 – Ca + Mg, 3 – Ce + Nd. Temperature during the process – 65°C



Рис.12. Пилотная установка для переработки экстракционной фосфорной кислоты ( завод Еврохим, г. Белореченск).

Fig.12 Pilot plant for processing extraction phosphoric acid (Eurochem plant, Belorechensk)

Некоторые другие примеры. Модифицированный AR-метод с вытеснением концентрированной кислоты на стадиях регенерации в каждом рабочем цикле с использованием разбавленной и очищенной кислоты из хвостовых фракций каждого предыдущего цикла позволяет создавать устойчивые процессы разделения и для других систем, представляющих интерес для практики. Примером такой системы являются кислые смешанные сульфатные выщелачивающие растворы, получаемые при обработке серпентинита концентрированной серной кислотой. Серпентинит является сырьем, богатым магнием (более 40% MgO) за счет содержания в нем серпентина, группы близких

по составу минералов, таких как лизардит:  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , антигорит:  $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ , а также минералов того же типа, содержащих примеси никеля, хрома, марганца, цинка и других металлов. При разложении серпентинита избытком горячей концентрированной серной кислоты получается кислый раствор. Из него в два этапа выделяют чистый магниевый продукт: сначала осаждают железо и другие примеси добавлением щелочных агентов. На втором этапе от осадка отделяют раствор, который затем концентрируют для кристаллизации сульфата магния, либо полученный слабощелочной раствор сульфата магния дополнительно обрабатывают щелочью для

Таблица 4. Некоторые результаты очистки экстракционной фосфорной кислоты на пилотной установке.

Table 4. Some of the results on the WPA purification at pilot testing

Компоненты, %	Исходная ЭФК	Фосфорная кислота, очищенная, рабочие циклы					
		1	2	3	4	5	6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25.4	21.84	23.02	22.49	22.02	22.67	23.01
CaO	1.01	0.09	0.08	0.11	0.07	0.06	0.06
MgO	0.47	0.03	0.03	0.04	0.01	0.02	0.02

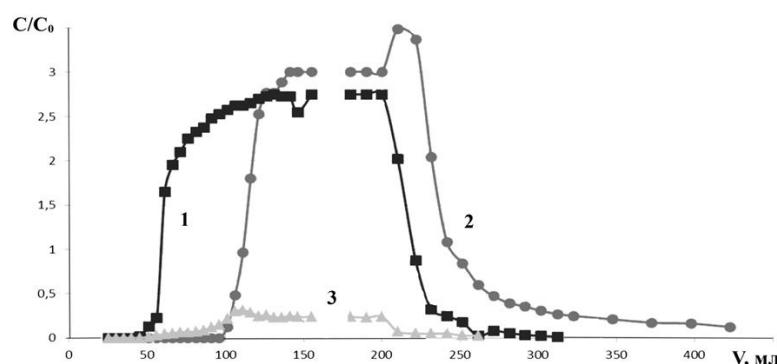


Рис.13. Выходные кривые 1 – MgSO<sub>4</sub>, 2 – серной кислоты и 3 – FeSO<sub>4</sub> в AR процессе переработки кислого раствора разложения природного серпентинита. Объем слоя – 85 см<sup>3</sup>, скорость потока – 3 см<sup>3</sup>/мин

Fig.13. Concentration histories of MgSO<sub>4</sub> (1), sulfuric acid (2) and FeSO<sub>4</sub> (3) in the process with acidic solution of decomposition of natural serpentinite. Bed volume – 85 ml, flow rate – 3 cm<sup>3</sup>/min

получения осадка более востребованного продукта – гидроксида магния. Переработка исходного смешанного раствора с высоким остаточным содержанием кислоты приводит к неоправданным затратам щелочных агентов. Предварительное разделение солевых и кислых растворов методом AR позволило бы существенно сократить расход реагента, а также вернуть выделенную кислоту в голову технологического процесса разложения серпентинита. Однако использование стандартного метода AR невозможно из-за осаждения гидроксидов железа, хрома и других примесей и кольматации сорбционного слоя анионита. На рисунке 13 показан пример рабочего цикла разделения компонентов с использованием модифицированного метода удерживания кислоты на колонке с сильноосновной анионной смолой в сульфатной форме, предварительно обработанной слабым (0.02 М) раствором серной кислоты, которая оста-

ется в межпространственном объеме колонны. Часть сульфата железа покидает колонну вместе с раствором сульфата магния после стадии вытеснения воды. В технологическом процессе этот этап завершается так, чтобы выполнялось условие pH≥2. Для наглядности лабораторный эксперимент показал выход равновесного раствора на этапе сорбции и такого же раствора в начале этапа регенерации. Этот раствор полностью идентичен исходному, и его смешивают с ним и возвращают в начало процесса. Концентрированная серная кислота с остаточным магнием и железом также возвращается в голову процесса для приготовления раствора кислоты для разложения серпентинита. Последние фракции высокоочищенной и разбавленной серной кислоты используются для приготовления 0.02 М раствора регенерации, который используется в следующем цикле для вытеснения концентрированного раствора кислоты и

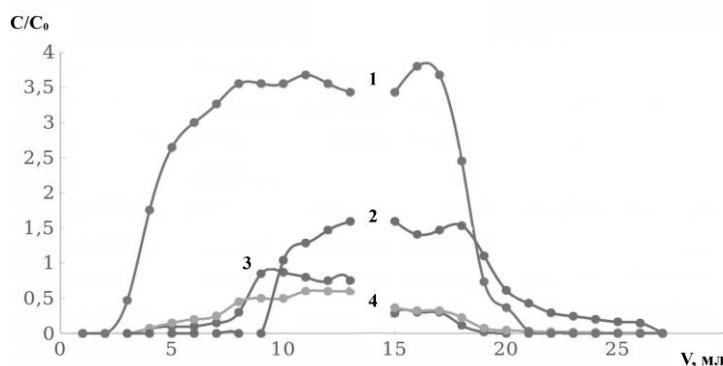


Рис. 14. Разделение компонентов промывочного раствора твердых остатков разложения бокситов бисульфатным методом. 1 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 2 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3 – Al, 4 – Fe. Объем слоя ионита – 45 см<sup>3</sup>, скорость потока – 1 см<sup>3</sup>/мин, температура – 65°C

Fig. 14. Separation of the components of the washing solution for solid residues of bauxite decomposition by the bisulfate method. 1 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 2 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3 – Al, 4 – Fe. IEX bed volume – 45 cm<sup>3</sup>, flow rate – 1 cm<sup>3</sup>/min, temperature – 65°C.

регенерации слоя смолы. Процесс полностью стабилен, в колонне не образуются осадки. Другой пример возможного успешного использования предлагаемого варианта метода AR представлен на рис. 14. Он связан с кислотно-солевой переработкой глиноземсодержащего сырья (низкосортных бокситов, нефелинов) по замкнутому циклу, разрабатываемому в Институте им. В.И. Вернадского совместно с рядом коммерческих компаний [43-45].

В этом кислотно-солевом процессе исходное сырье обрабатывается горячим раствором бисульфата аммония. После всех операций выщелачивания, охлаждения и осаждения алюмоаммонийных квасцов (которые затем повторно растворяются в воде) образуется обратный раствор сульфата аммония. Он подвергается испарению и кристаллизации сульфата аммония с последующим его термическим разложением (при температуре 250-350 градусов) с получением бисульфата аммония, который повторно растворяется для использования на следующей стадии выщелачивания. При разложении сульфата аммония образуется аммиак, с помощью которого проводятся операции по осаждению гидроксида алюминия из раствора алюмоквасцов. Образуется такое же количество бисульфата, которое находится в цикле. Проблема в том, что

для повышения степени и скорости извлечения алюминия необходимо использовать избыточное количество выщелачивающего агента – бисульфата аммония. Поэтому в реальном процессе после отделения квасцов образуется смешанный раствор сульфата и бисульфата аммония, содержащий примеси железа и других загрязняющих компонентов. Необходимо извлечь из этого раствора серную кислоту и получить почти нейтральный раствор, обогащенный сульфатом аммония. Из последнего, по мере возможности, можно отделить гидроксиды железа и другие примеси с небольшим расходом аммиака. Полученный и полностью нейтральный раствор сульфата аммония (№1) далее обрабатывают, как описано выше. Основное количество аммиака, получаемого при разложении твердого сульфата аммония, расходуется на осаждение гидроксида алюминия из раствора квасцов. После отделения гидроксида остается раствор №2 (также сульфата аммония), который объединяется с раствором №1. Полный цикл замыкается. Теоретически химические реагенты здесь не расходуются, за исключением глиноземсодержащего сырья [45]. Предлагаемый вариант AR-метода может быть использован для извлечения серной кислоты из смешанного раствора сульфата и бисульфата аммония [44]. Именно такой



процесс разделения показан на рис. 14. На стадии сорбции извлекается солевой раствор сульфата аммония, содержащий сульфаты железа и остаточного алюминия. Полученный на стадии вытеснения (регенерации) бисульфат аммония с примесью серной кислоты возвращают на приготовление выщелачивающего агента. Хвостовые фракции разбавленной серной кислоты используют для операции вытеснения на следующем рабочем цикле стабильного AR-процесса. Таким образом, имеются перспективы создания новой эффективной технологии производства глинозема из низкосортного сырья по замкнутому процессу с извлечением и расходом одинакового количества солевого реагента в каждом цикле. Отличительной особенностью данной схемы является применение специальной технологии удерживания кислоты для возврата остаточных количеств кислоты и соли в начало технологического процесса. Этот прием позволяет существенно сократить расход реагентов.

### **AR-процессы в колоннах с двумя жидкими фазами**

Был предложен новый подход к разделению электролитов с помощью ионообменных смол и молекулярных сорбентов в многофазных системах [46-49,51]. Отличительной особенностью подхода является то, что в сорбционных процессах существенно сокращается объем пространства, занимаемого обрабатываемым раствором, для чего слой гранулированного сорбента заполняется определенным органическим жидким веществом, не смешивающимся с водными растворами. Также может быть использована смесь таких органических веществ. При прохождении растворов ионных смесей через такой слой гранулированного материала в отсутствие свободного пространства между гранулами, а также в условиях, когда органическая жидкость отталкивает воду и водные растворы, последние внедряются на границе раздела

органической жидкости и гидрофильной поверхности гранул, образуя тончайшую неподвижную динамическую пленку, обволакивающую каждую гранулу сорбента и стекающую по точкам контакта между ними. Фактически это приводит к увеличению площади поверхности контакта рабочего раствора с сорбентом в сотни и тысячи раз, а также к существенному сокращению продолжительности циклов сорбции и отсутствию размывающих эффектов, связанных с влиянием продольной дисперсии [47,48]. Органическая жидкость остается в колонне при обработке водных растворов электролитов. Небольшое количество органического вещества, которое может быть вынесено из слоя сорбента при повышенных скоростях пропускания раствора, возвращается за счет его меньшей плотности и специально организованного соединения низа и верха сорбционной колонны. На рис. 15 представлена лабораторная стеновая установка, которая снабжена специальной вспомогательной колонной для сбора возможных утечек органической жидкости. Органическое вещество всплывает в свободном объеме колонны, образуя верхний слой несмешивающихся жидких фаз. Органическая жидкость при определенном расчетном расходе возвращается обратно в рабочую сорбционную колонну с помощью небольшого циркуляционного насоса.

На рис. 16 показаны два примера разделения солей и кислоты из одного и того же раствора. Раствор был получен путем азотнокислотного выщелачивания соли алюминия из нефелинового концентрата. Такой раствор содержит много компонентов, основными из которых являются азотная кислота (около 8%), нитрат алюминия (~16%) и нитрат натрия (~6%). В первом примере (сверху) показаны результаты, полученные с использованием предлагаемого подхода в колонке, содержащей органическую фазу – нонановую

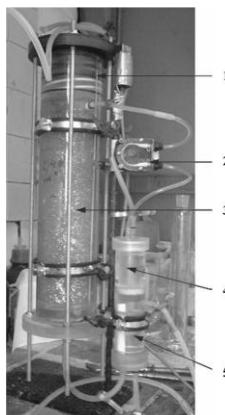


Рис.15. Лабораторный стенд для разделения ионных смесей в колонке с органической фазой. Загрузка: сильноосновная анионообменная смола АВ-17, сульфатная форма; объем слоя: 3150 см<sup>3</sup>, набухшая в воде и заполненная деканолом. 1 – подпружиненный дренаж (мягкая губка), 2 – циркуляционный насос, 3 – слой ионообменного сорбента, 4 – верхняя часть (органика) гидравлического затвора, 5 – нижняя часть (вода) гидравлического затвора

Fig. 15. Laboratory stand for separation of ionic mixtures in column with organic phase. Loading: strong base anionic resin AV-17, sulfate form; bed volume: 3150 cm<sup>3</sup>, swollen in water and filled with decanol. 1 – slightly springy drainage (soft sponge), 2 – circulation pump, 3 – ion-exchanger bed, 4 – upper (organic) part of hydraulic seal, 5 – lower (water) part of hydraulic seal.

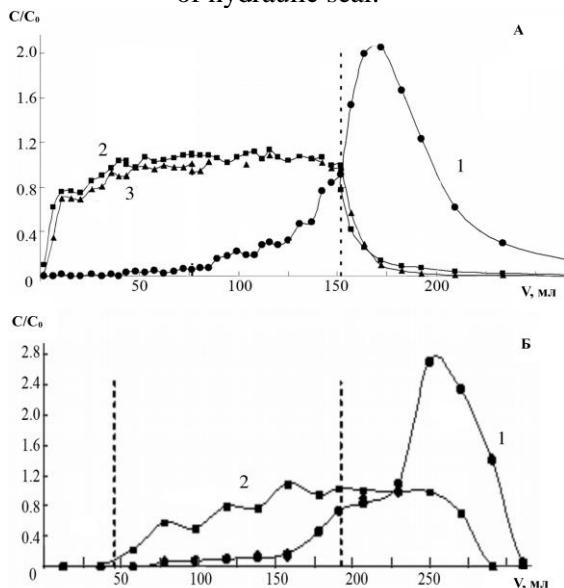


Рис. 16. Выходные кривые разделения азотной кислоты и нитратов металлов на сильноосновном анионите в нитратной форме. 1 –  $\text{HNO}_3$ , 2 –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 3 –  $\text{NaNO}_3$ . Объем слоя: 110 см<sup>3</sup>. Скорость потока – 2 объема колонки в час. А – промежуточный объем занят в пеларгоновой кислотой; Б – обычный ионообменный слой с водой.

Fig. 16. Break-through curves for the separation of nitric acid and metal nitrates on a strongly basic anion exchanger in the nitrate form. 1 –  $\text{HNO}_3$ , 2 –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 3 –  $\text{NaNO}_3$ . Bed volume: 110 cm<sup>3</sup>. The flow rate of the solution and water in the direction from top to bottom is 2 column volumes (BV) per hour. A – interspace volume is filled with nonanoic acid; B – conventional ion-exchange bed with water.

кислоту. Во втором примере представ- лученные со стандартной колонкой, за- лены экспериментальные результаты, по- груженной тем же сорбционным слоем. Прохождение исходного раствора через

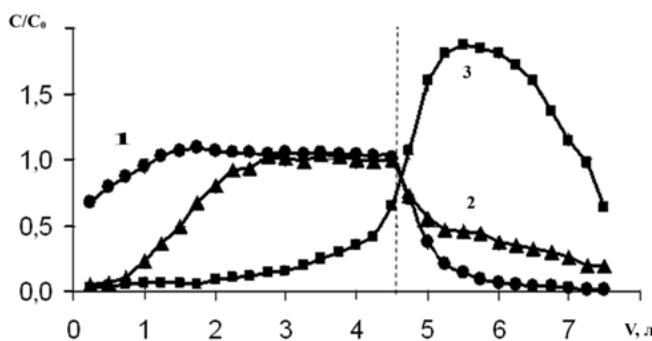


Рис. 17. Выходные кривые разделения компонентов в процессе удаления мышьяка из медного электролита. 1 –  $\text{CuSO}_4$ ; 2 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3 –  $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_4$ ; Загрузка колонки: анионит в исходной форме, уравновешенный чистым электролитом, промытый водой и заполненный деканолом. Состав потока на стадии сорбции ( $\text{dm}^3$ ):  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 220;  $\text{CuSO}_4$  – 105; Общий As – 4.5 мг/дм<sup>3</sup>. Объем слоя – 3.15 дм<sup>3</sup>. Скорость потока: 2 об./ч.

Fig. 17. Break-through curves of components in the process of arsenic removal from copper electrolyte. 1 –  $\text{CuSO}_4$ ; 2 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3 –  $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_4$ ; Column loadings: anionic resin in initial form equilibrated with pure electrolyte, washed with water and filled after with decanol. Composition of the influent at sorption stage ( $\text{dm}^3$ ):  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 220;  $\text{CuSO}_4$  – 105; Total As – 4.5 mg/dm<sup>3</sup>. Bed volume – 3.15 dm<sup>3</sup>. Flow rate: 2 BV/h

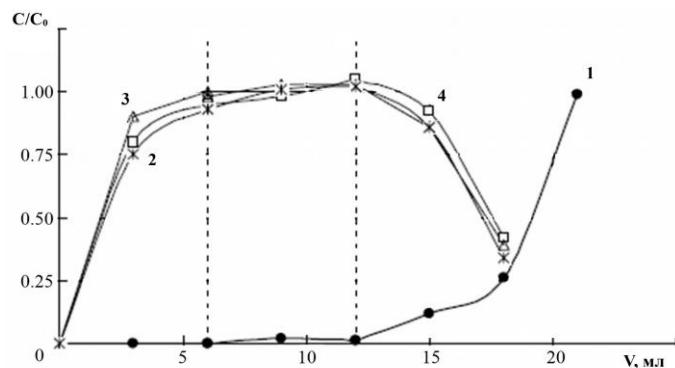


Рис.18. Динамика разделения компонентов при пропускании модельного раствора минерализата разложения костной ткани через колонку, заполненную деканолом. 1 –  $\text{HNO}_3$ , 2 –  $\text{KNO}_3$ , 3 –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 4 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Объем слоя – 19.6 см<sup>3</sup>. Скорость потока раствора – 0.2 см<sup>3</sup>/мин.

Fig. 18. Concentration history of components at passing model solution of mineralize of bone tissue decomposition through the column filled with decanol. 1 –  $\text{HNO}_3$ , 2 –  $\text{KNO}_3$ , 3 –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 4 –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Bed volume – 19.6 cm<sup>3</sup>. Solution flow rate – 0.2 cm<sup>3</sup>/min

обе колонки осуществлялось с одинаковой скоростью потока в направлении сверху вниз. В каждом эксперименте стадия десорбции кислоты проводилась десорбированной водой (что вполне приемлемо для нитратных растворов). При использовании колонок с органической фазой нет необходимости изменять направление подачи раствора так, чтобы более плотный раствор находился снизу.

При использовании стандартной колонки в водной фазе при тех же условиях

наблюдаются существенное размывание концентрационных фронтов. Кроме того, при прочих равных условиях предлагаемый подход позволяет сократить длительность циклов сорбции-десорбции и повысить эффективность разделения для возврата кислоты в технологический процесс.

Еще один пример возможности применения предлагаемого метода представлен на рис. 17, где показан AR-процесс разделения для очистки концентрированных



медных электролитов. Необходимость очистки оборотного рабочего раствора для электролиза обусловлена требованиями к качеству конечного продукта – катодной меди. В частности, строго лимитируется содержание таких примесей, как мышьяк и сурьма. Установлено, что при использовании метода удерживания кислоты на сильноосновном анионообменнике в смешанной анионной форме, равновесной с исходным многокомпонентным раствором для электролиза, селективное конкурентное поглощение производных As(V) и Sb(V) выше, чем поглощение серной кислоты. Выходные кривые, представленные на рисунке 17, получены с реальным рабочим электролитом Балхашского медеплавильного завода (Казахстан) с использованием лабораторного стенда с колонкой, содержащей 4.5 дм<sup>3</sup> АВ-17.

Интересной особенностью представленных процессов разделения в колонках с двумя несмешивающимися жидкими фазами, как и других подобных процессов, изученных в [46-49, 51], является то, что на стадиях удерживания кислоты не наблюдается существенных эффектов концентрирования микрокомпонентов, как это было видно на примерах разделения без органических жидкостей.

На выходных кривых компонентов всегда можно найти участок, соответствующий фракциям с содержанием всех солевых компонентов, равным таковому в исходном маточном растворе, но со значительно сниженным содержанием кислоты. Это можно видеть, например, на рисунке 16А на участке кривых, соответствующих фракциям элюата от 50 до 75 см<sup>3</sup>. Эта закономерность подтверждается и для других систем, например, из данных по сорбции компонентов, полученных в эксперименте с модельным раствором костного минерализата, представленных на рис. 18. Здесь пунктирные линии выделяют область, в которой солевые компоненты содержатся в средних кон-

центрациях, практически равных соответствующим концентрациям в исходном анализируемом растворе. Наблюдаемый эффект может быть использован при пробоподготовке в элементном анализе, например, методами АЭС-ИСП или МС-ИСП.

Известно, что в этих методах кислотность образцов должна быть ограничена. При этом многие трудноразлагаемые геологические образцы или биологические ткани обрабатываются избыточным количеством концентрированных кислот. Полученные растворы необходимо разбавлять или нейтрализовать, что также приводит к необходимости дополнительного разбавления. Все эти операции снижают чувствительность инструментального анализа. Для пробоподготовки можно просто использовать небольшую колонку с органической фазой, заполняющей слой смолы в анионной форме, равновесной с анализируемым раствором. В процессе, представленном на рис. 18, из минерализата, полученного длительной обработкой костной ткани 14 М азотной кислотой, были разделены нитраты и азотная кислота, а фракции, ограниченные пунктирными линиями, были выбраны как удобные для использования в качестве аналитической пробы. В таблице 5 приведены данные, полученные при прямом анализе пробы методом атомной эмиссии с индуктивно связанный плазмой на спектрометре IRIS-IntrepidII XDL (ThermoElectronCorp., США). Видно, что разница между значениями исходных и измеренных концентраций для разных анализаторов не превышает 22.9%.

Авторы работы [50] использовали предложенный в ГЕОХИ РАН модифицированный AR метод и показали, что этот метод может быть успешно применен для решения конкретных аналитических задач, для чего рекомендовали этим методом снижать кислотность раствора перед введением раствора в плазму ИСП-



Таблица 5. Сравнение данных по содержанию мезо- и микрокомпонентов в исходном растворе костного минерализата и растворе после отделения азотной кислоты

Table 5. Comparison of data on the content of meso- and micro-components in the initial solution of bone mineralizate and the solution after separation of nitric acid

Растворы	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>								
	Sr	Zn	Al	B	Zr	Ti	Cu	Cd	Mo
Исходный	42	51	42	3.3	0.5	0.70	0.42	0.12	0.2
Элюат	36	42	33	3.5	0.6	0.54	0.50	0.10	0.2
Разница, %	-14.3	-17.6	-21.4	6.1	-20.0	-22.9	19.0	-16.6	0.0

Таблица 6. Результаты спектрального анализа фракций, отобранных при пробоподготовке в модифицированном методе AR (объем фракций, V = 2 мл, количество серий, n=5)

Table 6. Results of spectral analysis of fractions taken during sample preparation in the modified AR method (fractions volume, V = 2 ml, number of series, n=5)

Элемент	Относительная концентрация, C/C <sub>0</sub>	Стандартное отклонение	Стандартная ошибка определения	±Δ(0.95)
Li	0.99	0.060	0.035	0.11
Be	1.00	0.060	0.035	0.11
Na	1.05	0.075	0.043	0.14
Mg	1.01	0.079	0.045	0.14
Al	1.04	0.081	0.047	0.15
K	0.98	0.081	0.047	0.15
Ca	0.90	0.077	0.044	0.14
Sc	0.85	0.032	0.019	0.06
V	0.98	0.063	0.036	0.12
Cr	1.07	0.045	0.026	0.08
Mn	1.03	0.046	0.027	0.08
Fe	1.04	0.072	0.042	0.13
Co	1.02	0.053	0.031	0.10
Ni	1.00	0.092	0.053	0.17
Cu	0.95	0.009	0.005	0.02
Zn	1.08	0.062	0.036	0.11
As	0.49	0.073	0.042	0.14
Se	0.78	0.058	0.034	0.11
Sr	0.93	0.060	0.035	0.11
Mo	0.46	0.045	0.026	0.08
Ag	0.32	0.137	0.079	0.25
Sb	1.76	0.427	0.246	0.78
Tl	0.64	0.092	0.053	0.17
Pb	0.14	0.036	0.021	0.06

МС. Авторы провели определение большого числа микроэлементов, в том числе РЗЭ, на уровне концентраций от долей ppb до десятков. С помощью 6-и параллельных элементо-определений они продемонстрировали хорошую химико-аналитическую статистику комбинированного метода.

В работе [51] описаны результаты экспериментов, целью которых была попытка расширить круг решаемых задач при анализе реальных объектов, в частности, концентрированных растворов деминерализации почв методом ИСП-МС. Показано незначительное различие значений концентраций «введенено» ( $C_0$ ) и



«найдено» (С) для более чем 20 элементов. Деминерализацию почвы проводили 35%-ной азотной кислотой, полученной из перегнанной 70%-ной и деионизированной воды. Использовали колонку с объемом слоя сильноосновного анионита 19,6 мл, заполненная деканолом. Для пробоподготовки отбирали 2 см<sup>3</sup> фракции с содержанием кислоты не более 3%. Анализ проводился на приборе ИСП-МС 7700xAgilent. Неудовлетворительные результаты получены для элементов, образующих анионы (Se, As, Sb, Mo), что, возможно, обусловлено их ионообменной сорбцией. За исключением Tl, Ag и Pb, для всех остальных катионаобразующих элементов получены удовлетворительные результаты. Соответствующие данные статистической обработки результатов химико-аналитических экспериментов в 5 сериях параллельных определений приведены в таблице 6. Они свидетельствуют о перспективности использования предлагаемого способа пробоподготовки в инструментальном анализе. Проведенные исследования демонстрируют новые

### Список литературы/References

1. Hatch M.J., Dillon J.A., Acid retardation. A simple physical method of separation of strong acids from their salts, *I&EC Process Design and Development*, 1963; 2(4): 253-263.
2. Gotzelmann W., Hartinger L., Gulbass M. Stofftrennung und Stofffruckgewinnung mit dem Retardation-Verfahren. Teil.1, *Metalloberfläche*, 1987; 41(5): 208-212.
3. Brown C.J. US Patent no. 4673507, 1987.
4. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Trobov H.T., Parbuzina L.R., Gavlina O.T., Strusovskaja N.L., Bezreagentnoe razdelenie jelektrolitov na ionitah, *Zhurnal fizicheskoy himii*, 1996; 70(5): 840-843. (In Russ.)
5. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Trobov H.T., Parbuzina L.R., Gavlina O.T., Strusovskaja N.L., Sorbcionnye svojstva sil'noosnovnyh anionitov pri ravnovesii s rastvorami jelektrolitov, *Zhurnal fizicheskoy himii*, 1996; 70(12): 2072-2077. (In Russ.)
6. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T., Strusovskaya N.L., Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte, *Reactive and Functional Polymers*, 1999; 41(1-3): 213-225. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(99\)00027-9](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(99)00027-9)
7. Ferapontov N. B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N., Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular-weight electrolytes, *Reactive and Functional Polymers*, 2000; 45(2): 145-153. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00023-7)
8. Gruzdeva A.N., Gorshkov V.I., Gagarin A.N., Ferapontov N.B., Sorbcionnoe razdelenie jelektrolitov na poperechnosshitom polivinilovom spirte. *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2005; 79(7): 1150-1152. (In Russ.)

возможности предлагаемых вариантов метода разделения AR для решения различных технологических и химико-аналитических задач с использованием ионного обмена и молекулярной сорбции. По сравнению с традиционными подходами они позволяют отделять кислоты от солей не только без использования коммерческих реагентов, но и без каких-либо ограничений, связанных с эффектами осаждения в слоях сорбентов. При использовании процессов с изотермическим пересыщением растворов при ионном обмене, а также процессов в колоннах с двумя жидкими фазами наблюдается существенное повышение эффективности разделения компонентов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.



9. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N., Thermodynamics of interphase equilibrium in system ion exchanger-solution of low molecular weight electrolyte, *Reactive and Functional Polymers*. 2006; 66(12): 1749-1756. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2006.08.005>
10. Gorshkov V.I., Ferapontov N.B., Razdelenie smesej sil'nyh jeklktrolitov sorbciej na ionitah i opredelenie koeffienta odnokratnogo razdelenija, *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2007; 81(8): 1490-1495. (In Russ.)
11. Tsyrupa M.P., Tarabaeva O.G., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Sorption of ions of heavy metals by neutral hyper-crosslinked polystyrene, *International Journal of Polymeric Materials*, 2003; 52(5): 403-414. <https://doi.org/10.1080/00914030304926>
12. Davankov V.A., Tsyrupa M.P., Alexienko N.N., Selectivity in preparative separations of inorganic electrolytes by size-exclusion chromatography on hyper-crosslinked polystyrene and microporous carbons, *J. Chromatography A*, 2005; 1100(1): 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.09.007>
13. Davankov V., Tsyrupa M., Chromatographic resolution of a salt into its parent acid and base constituents, *J. Chromatography A*, 2006; 1136(1): 118-122. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.10.046>
14. Laatikainen M., Sainio T., Paatero E., Davankov V., Tsyrupa M., Blinnikova Z., Modeling of size-exclusion chromatography of electrolytes on non-ionic nanoporous adsorbents, *J. Chromatography A*, 2007; 1149(2): 245-253. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.044>
15. Laatikainen M., Sainio T., Paatero E., Davankov V., Tsyrupa M., Blinnikova Z., Chromatographic separation of a concentrated HCl-CaCl<sub>2</sub> solution on non-ionic hypercrosslinked polystyrene, *Reactive and Functional Polymers*, 2007; 67(12 Spec.Iss.): 1589-1598. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.021>
16. Davankov V.A., V.A., Cjurupa M.P., Blinnikova Z.K. Razdelenie model'noj smesi CaCl<sub>2</sub> - HCl na nejtral'nom nanoporistom sverhsshitom polistirole v staticheskikh i dinamicheskikh uslovijah, *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2008;82(3): 434-438. (In Russ.)
17. Pastuhov A.V., Davankov V.A., Tsyrupa M.P., Blinnikova Z.K., Kavalerskaja N.E., Szhatie granul nanoporistykh sverhsshityh polistirol'nyh sorbentov kak rezul'tat iskljuchenija krupnyh ionov mineral'nyh jeklktrolitov iz fazy polimera, *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2009; 83(3): 457-464. (In Russ.)
18. Blinnikova Z.K., Maerle K.V., Tsyrupa M.P., Davankov V.A., Osobennosti razdelenija mineral'nyh solej metodom frontal'noj jekskljuzionnoj hromatografii na nejtral'nom nanoporistom sverhsshitom polistirole, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009; 9(3): 323-331. (In Russ.)
19. Davankov V., Tsyrupa M., Blinnikova Z., Pavlova L. Self-concentration effects in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents. *J. Sep. Sci.* 2009; 32(1): 64-73.
20. Tsyrupa M.P., Blinnikova Z.K., Davankov V.A., Jekskljuzionnaja hromatografija mineral'nyh jeklktrolitov na nejtral'nom nanoporistom sverhsshitom polistirole: mehanizm "zaderzhivanija" kislot, solej i osnovanij, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013; 13(5): 541-552. (In Russ.)
21. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Vlasovskikh N.S., Gruzdeva A.N. Acid Retardation Method and its New Variants for the Separation of Components of Complex Solutions, in Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences/ ed. V.P.Kolotov, N.S. Bezaeva, Springer Nature Switzerland, 2023; 499-517.
22. Krachak A.N., Khamizov R.Kh., Poznuhova V.A., Podgornaja E.B., Durnajkin V.A., Osnovnye zakonomernosti razdelenija jeklktrolitov v metode



"Uderzhivaniya kisloty" (Acid Retardation). I. Vlijanie prirody kationa na sorbciju kislot i ih solej iz binarnyh rastvorov, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2011; 11(1): 77-88. (In Russ.)

23. Krachak A.N., Khamizov R.Kh., Dolgonosov A.M., Mal'kova L.M., Osnovnye zakonomernosti razdelenija jelektrolitov v metode "Uderzivanija kisloty" (Acid Retardation). II. Vlijanie koncentracii kislot i solej na ih sorbciju iz individual'nyh rastvorov, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014; 14(6): 902-911. (In Russ.)

24. Sidelnikov G.B., Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh., Krachak, A.N., Modeling and study of sorption and separation of acids in solution, *Mathematical Models and Computer Simulations*, 2013; 5(6): 501-510. <https://doi.org/10.1134/S2070048213060112>

25. Glotova E.A., Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Mathematical modeling of a sorption process for the retention of acid from a solution, *Moscow Univ. Phys. Bull.* 2013; 68(1): 65-70. (In Russ.)

26. Tihonov N.A., Novyj podhod k raschetu kojefficientov aktivnosti v shirokom diapazone koncentracij jelektrolitov, *Doklady Akademii nauk*, 2010; 434(2): 175-177. <https://doi.org/10.1134/S1064562410050340> (In Russ.)

27. Tikhonov N.A., Sidelnikov G.B., Quantitative analysis of physical factors that determine the behavior of activity coefficients of electrolytes, *J. Math. Chemistry*, 2013; 51(10): 2746-2756.

28. Tikhonov N. A., Sidelnikov G. B., Modeling of Physical Effects Governing the Behavior of the Activity Coefficients of an Electrolyte, *Math. Models Computer Simulations*, 2015; 7(1): 6-12.

29. Tikhonov N.A., Tokmachev M.G., Quantitative analysis of physical factors that determine activity coefficients of electrolytes. III. Mixtures of electrolytes, *J. Math. Chemistry*, 2016; 54 (2): 592-601. <https://doi.org/10.1007/s10910-015-0582-7>

30. Robinson R. A., Stokes R. H. Electrolyte Solutions. Butterworth and Co, London, 1970, 648 p.

31. Ljashhenko A.K., Karataeva I.M., Aktivnost' vody i dijektricheskaja konstanta vodnyh rastvorov jelektrolitov, *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2010; 84(2): 376-384. (In Russ.)

32. Spravochnik himika v 6 tomah /Pod red. B.P. Nikol'skogo. T.1, T.3. M.-L.; Himija, 1963, 1964 p. (In Russ.)

33. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Vlasovskikh N.S., Tikhonov N.A., Separation of concentrated acid and salt solutions in nanoporous media as the basis for a new technology of processing of phosphorus-containing raw materials, *Geochemistry International*, 2016; 54(13): 1221-1235. <https://doi.org/10.1134/S0016702916130085>

34. Helfferich F.G., The theory of precipitation/dissolution waves, *AICHE Journal*, 1989; 35(1): 75-87.

35. Khamizov R.Kh., Mjasoedov B.F., Rudenko B.A., Tihonov N.A., Ob obshhem haraktere javlenija izotermicheskogo perevysyshhenija v ionnom obmene, *Doklady Akademii nauk*, 1997; 356(2): 216-220. (In Russ.)

36. Muraviev D., Khamizov R.Kh., Tikhonov N.A., Peculiarities of the Dynamics of Ion Exchange in Supersaturated Solutions and Colloid Systems, *Langmuir*, 2003;19(26): 10852-10856. <https://doi.org/10.1021/la030216p>

37. Muraviev D.N., Khamizov R.Kh., Ion Exchange Isothermal Supersaturation. Concept, Problems and Application, *Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances*, 2004; 16: 119-210.

38. Tikhonov N.A., On the phenomenon of isothermal supersaturation of solutions at ion exchange in porous media, *J. Math. Chemistry*, 2019; 57(1): 315-326. <https://doi.org/10.1007/s10910-018-0953-y>.

39. Vlasovskikh N.S., Khamizov S.Kh., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Gruzdeva



- A.N., Cikin M.N., Dolgov V.V., Izvlechenie primej RZM i drugih metallov iz fosforojoj kislotoj, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013; 13(5): 605-617. (In Russ.)
40. Khamizov R.H., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Vlasovskih N.S. et al. Patent RF no. 2544731, 2015. (In Russ.)
41. Hamizov R.Kh., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Vlasovskih N.S. et al. Patent RF no. 2545337, 2015. (In Russ.)
42. Kaznacheev M.A., Tihonov N.A., Khamizov R.Kh., Vliyanie primesnyh komponentov na osazhdelenie solej kal'ciya v processe ochistki fosforojoj kislotoj na anionite metodom Uderzhivaniya kislotoj, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2021; 21(4): 547-554. <https://doi.org/10.17308/sorpt-chrom.2021.21/3639> (In Russ.)
43. Khamizov R.Kh., Vlasovskikh N.S., Moroshkina L.P., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Khamizov S.Kh., Acid retardation method of separation for closed-circuit processing of alumina-containing raw materials with the use of salt-acid digestion, *Sorbtionnye I Chromatograficheskie Protsessy*, 2017; 17(6): 877-885. (In Russ.)
44. Khamizov R.Kh., Kogarko L.N., Vlasovskih N.S., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Zajcev V.A., Moroshkina L.P., O vozmozhnosti razdelenija bisul'fata amonija na sul'fat i kisloto v ciklicheskom processe solevoj pererabotki glinozem-soderzhashhego syr'ja, *Doklady Akademii nauk*, 2018; 481(1): 157-159. <https://doi.org/10.31857/S086956520001196-8> (In Russ.)
45. Khamizov R.H., Zajcev V.A., Gruzdeva A.N., Krachak A.N., Rarova I.G., Vlasovskih N.S., Moroshkina L.P., O vozmozhnosti kislotno-solevoj pererabotki glinozem-soderzhashhego syr'ja v zamknutom reagentnom cikle, *Zhurnal prikladnoj himii*, 2020; 93(7): 1059-1067. <https://doi.org/10.31857/S0044461820070142> (In Russ.)
46. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Khamizov S.Kh., Separation of ionic mixtures in sorption columns with two liquid phases, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014; 14(1): 14-23. (In Russ.)
47. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Podgornaya E.B., Khamizov S.Kh. Patent US no. 8940175, 2015. (In Russ.)
48. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., Khamizov S.Kh., Vlasovskikh N.S., Separation of concentrated ion mixtures in sorption columns with two liquid phases, *Ion Exchange and Solvent Extraction: A series of Advances*, 2016; 22: 147-174.
49. Podgornaja E.B., Burova O.I., Radilov A.S., Khamizov R.Kh., Ispol'zovanie sorbcionnogo sposoba uderzhivaniya kislotoj v sistemah s dvumja zhidkimi fazami dlja reshenija problem probopodgotovki v jelementnom analize metodom ISP-MS, *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013; 13(5): 618-622. (In Russ.)
50. Seregina I.F., Perevoznik O.A., Bolshov M.A., Acid retardation method in analysis of strongly acidic solutions by inductively coupled plasma mass-spectrometry, *Talanta*, 2016; 159:387-394. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.056>
51. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Podgornaja E.B., Gruzdeva A.N., Jeffekt uderzhivaniya kislotoj v sorbcionnyh kolonnah s dvumja zhidkimi fazami. Vozmozhnosti ispol'zovanija v probopodgotovke pri jelementnom analize, *Zhurnal analiticheskoy himii*. 2019; 74(3): 186-200. <https://doi.org/10.1134/S0044450219030071> (In Russ.)

### Информация об авторах / Information about the authors

**Р.Х. Хамизов** – д.х.н., чл. корр. РАН, директор ГЕОХИ РАН, зав. лабораторией сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**R.Kh. Khamizov** – Dr.Sci.(Chem), Correspondent member of RAS, Director of GEOKHI RAS, Head of the Laboratory of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia



**А.Н. Крачак** – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**Н.С. Власовских** – к.т.н., научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**А.Н. Груздева** – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**A.N.Krachak** – Ph.D. (Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia,

**N.S. Vlasovskih** – Ph.D. (Eng.), Researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia

**A.N. Gruzdeva** – Ph.D. (Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia, [alexgruzdeva@yandex.ru](mailto:alexgruzdeva@yandex.ru)

*Статья поступила в редакцию 02.11.2024; одобрена после рецензирования 26.11.2024;  
принята к публикации 04.12.2024.*

*The article was submitted 02.11.2024; approved after reviewing 26.11.2024;  
accepted for publication 04.12.2024.*