



УДК 661.865

Сорбционное извлечение редкоземельных металлов и других элементов из растворов фосфорной кислоты

Папкина М.В., Михайличенко А.И., Конькова Т.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 14.12.2015 г.

Экстракционная фосфорная кислота, получаемая сернокислотной переработкой апатита, является потенциальным источником редкоземельных элементов. В данной работе было исследовано сорбционное извлечение смеси трех редкоземельных элементов (лантана, иттрия и иттербия) совместно с железом, алюминием и кальцием из раствора фосфорной кислоты с помощью ионообменных смол. Показано, что использование иминодиуксусной смолы марки ZGD850 позволяет очистить раствор фосфорной кислоты от кальция, который является основным мешающим компонентом при сорбционном извлечении РЗЭ из фосфорной кислоты, при этом данная смола является индифферентной к другим компонентам раствора. Изучена сорбция РЗЭ на сульфокатионите КУ-2 в динамических условиях.

Ключевые слова: РЗЭ, фосфорная кислота, ионный обмен, коэффициент распределения, масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой.

Sorption of rare earth metals and other elements from phosphoric acid solutions

Papkova M.V., Mikhaylichenko A.I., Kon'kova T.V.

D. Mendeleev University of chemical technology of Russia, Moscow

In this study, sorption of rare earth elements (REE, lanthanum, yttrium and ytterbium), iron, aluminum and calcium from phosphoric acid solutions with the composition close to an industrial wet process phosphoric acid, was investigated. Sorption experiments were performed both in static and dynamic conditions, using a sulfonic ion exchange resin KU-2. A few of chelating resins of the Company Hydrolite were also used: ZG D860 with macroporous azylphosphonate groups, macroporous imine diacetoxyl resin ZG D850 and macroporous thioureido chelating one ZG D840. The concentration of the components of the solutions were determined by ICP-MS on the device XSERIES 2. It was shown that the use of imine diacetoxyl chelating resin ZG D850 allows to remove calcium from the phosphoric acid solution by 88.9%. The experiments were carried out at the advisable flow rate of the solution through the adsorption column equal to $0.70 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$. It was demonstrated that the complete saturation of cation exchanger by the rare earth metal (REM) cations reached by passing 120 bed volumes of fluid, and the according degree of extraction of REM was 19.8%, further passing the solution led back to decreasing the degree of extraction of REE. At passing 20 bed volumes of the solution through the two columns with sulphonic exchanger KU-2 arranged in series, the recovery rate of the REM output from the first ion exchange column was 73.8%, using a second column increased the recovery rate by 15.5%.

The data obtained demonstrates the inadvisability of using a second ion exchange column, as well as the large volumes of solutions. However, for real technology, additional technical and economic calculations are needed.

Keywords: REE, phosphoric acid, ion exchange, distribution coefficients, inductively coupled plasma mass spectrometry.

Введение

Одним из доступных и перспективных источников для производства РЗЭ в нашей стране является апатит. Содержание РЗЭ в апатитовом концентрате составляет 0.9-1.0 %. Эта цифра сравнительно мала при сопоставлении апатита с собственно редкоземельными рудами, но с учетом объемов переработки апатита при производстве минеральных удобрений (8-9 млн тонн в год) становится понятным, что апатит действительно является потенциально важным источником сырья для получения РЗЭ [1-2]. Переработка апатитового концентрата только с целью получения РЗЭ нерентабельна. Основываясь на некоторых принципах комплексного подхода по попутному извлечению РЗЭ из промпродуктов, а также на возникающих при этом трудностях [3-5], был сделан вывод, что наиболее рациональное решение состоит в комплексной переработке сырья с попутным сорбционным извлечением РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты, получаемой при сернокислотной переработке апатита.

Промышленная ЭФК наряду с РЗЭ содержит суммарно до 15 мас.% примесей, основными катионными примесями являются: Fe, Al, Ti и Ca [6]. Как показали предыдущие исследования, такие макропримеси как железо, алюминий и титан слабо удерживаются сульфокатионитом КУ-2 при сорбции РЗЭ из ЭФК и первыми появляются в элюатах. Наличие примеси кальция способно существенно ухудшить качество получаемого РЗЭ-концентрата и привести к «загипсовыванию» ионита [7].

Данная проблема характерна для большинства способов извлечения РЗЭ из фосфорной кислоты. Использование метода удержания кислоты, при извлечении РЗЭ, позволяет частично очистить РЗЭ концентрат от примеси кальция и других металлов. Однако после получения первичных (грязных) осадков требуется дополнительная стадия очистки от примесных металлов, в том числе кальция [8-9].

В нашей работе изучена сорбция РЗЭ и сопутствующих примесных металлов из растворов фосфорной кислоты катионитами с различными функциональными группами, также рассмотрена принципиальная возможность использования селективной по кальцию ионообменной смолы на первой стадии извлечения РЗЭ из фосфорной кислоты. Изучено сорбционное извлечение РЗЭ в динамических условиях.

Эксперимент

Раствор смеси РЗЭ (La, Yb, Y), Ca, Al, Fe готовили путем растворения их индивидуальных оксидов в фосфорной кислоте реактивной чистоты (марки «ч»). La, Yb, были взяты в качестве основных представителей подгрупп легких и тяжелых элементов, Y как специфичный представитель ряда РЗЭ, не находящийся в подгруппе лантаноидов.

В качестве сорбентов использовались следующие ионообменные смолы фирмы Hydrolite: макропористая аминофосфорнокислотная смола марки ZG D860, макропористая иминодиуксусная смола ZG D850, макропористая тиомочевинная смола ZGD840, и сильнокислотный катионит КУ-2. Характеристики ионообменных смол представлены в таблице 1. Подготовку ионообменных смол к исследованиям проводили по стандартным методикам, изложенным в ГОСТ 10896-78.

Сравнение коэффициентов распределения и концентрирования изучаемых элементов проводили в термостатируемом статическом реакторе при соотношении Ж:Т = 25:1 в течении двух часов и температуре 25 °С.

Таблица 1. Характеристики ионообменных смол

№	Марка смолы	Функциональная группа	Структура	СОЕ, ммоль/г(сухого катионита), определенная по ГОСТ
1	ZGD860	макропористая аминофосфорнокислотная смола		7.90
2	ZGD850	макропористая иминодиуксусная смола		3.51
3	ZGD840	макропористая тиомочевинная смола		5.11
4	KY-2	Сильнокислотный сульфокатионит		4.48

Исходное содержание ионов металлов коррелировалось с их содержанием в технической ЭФК [8], соответствующие значения представлены в таблице 2. Содержание P₂O₅ составляло 32 мас.%.

Таблица 2. Содержание ионов металлов в исходном растворе фосфорной кислоты

компонент	La	Yb	Y	PЗЭ	Fe	Al	Ca
мг/дм ³	675.3	55.9	138.5	869.7	622.5	1688.5	985.5

Коэффициенты распределения металлов (D) определяли по изменению их концентрации в водной фазе. Расчет D производили по соотношению:

$$D = \frac{[C_0(Ln) - C_k(Ln)] \cdot \frac{V(\text{ж.ф.})}{m(\text{т.ф.})}}{C_k(Ln)}$$

где C₀(Ln), C_k(Ln) – концентрации лантаноида в исходной и конечной (равновесной) водной фазах (г/см³), V(ж.ф.) – объем жидкой фазы (см³), m(т.ф.) – масса твердой фазы (исходной ионообменной смолы, г). При этом доверительный интервал значений коэффициентов распределения составил ±1, а относительная ошибка 4.2 %.

Выходные кривые сорбции элементов на макропористой аминодиуксусной смоле марки ZGD850 и на сильнокислотном катионите KY-2 получали в динамическом режиме в ионообменной колонке с внутренним диаметром 1.714 см, при этом слой катионитов во всех случаях составлял 6.5 см, объем - 15 см³. Скорость пропускания раствора варьировали от 0.094 до 0.7 см³/(см²·мин)

Концентрацию PЗЭ (La, Yb, Y), Ca, Al, Fe в их смеси определяли на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (XSERIES 2 ICP-MS) по стандартным методикам на приборе в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Обсуждение результатов

В таблице 3 приведено распределение PЗЭ (La, Yb, Y), Ca, Al, Fe при сорбции различными смолами из раствора фосфорной кислоты. Результаты показывают, что максимальный коэффициент разделения (D(Ca)/D(PЗЭ)) составил 425 и был

достигнут при использовании макропористой иминодиуксусной смолы марки ZGD850, которая обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам Ca при его сорбции из раствора фосфорной кислоты, содержащей другие металлы, несмотря на то, что константы устойчивости кальция с низкомолекулярным аналогом смолы – иминодиуксусной кислотой выше, чем для лантана (2.6 и 5.88 для кальция и лантана соответственно [10]).

Таблица 3. Распределение РЗЭ и сопутствующих металлов при сорбции различными смолами из раствора фосфорной кислоты.

Металл	Содержание металлов в исходном растворе, мг/дм ³	Содержание металлов в равновесной водной фазе после сорбции, мг/дм ³	Содержание металлов в равновесной твердой фазе после сорбции, мг/кг	Коэффициенты распределения металлов (D)	Коэффициенты концентрирования металлов $C(A)_{т.ф.}/C(A)_{исх.ж.ф.}$, (мг/кг)/(мг/дм ³)
ZGD850					
Al	1688.5	1549	3487.5	2.25	2.07
Ca	985.5	121.2	21608	178.74	21.93
Fe	622.5	503.5	2975	5.91	4.78
Y	138.5	129.45	227.5	1.76	1.64
La	675.3	671	100	0.15	0.15
Yb	55.9	54.85	27.5	0.50	0.49
РЗЭ	869.7	855.3	355	0.42	0.41
ZG D860					
Al	1688.5	1449.5	5975	4.12	3.54
Ca	985.5	347.1	15961	45.98	16.20
Fe	622.5	412.75	5243.75	12.70	8.42
Y	138.5	117.2	533.75	4.55	3.85
La	675.3	612	1575	2.57	2.33
Yb	55.9	44.19	294	6.65	5.25
РЗЭ	869.7	773.39	2402.75	3.11	2.76
ZG D840					
Al	1688.5	1564	3112.5	1.99	1.84
Ca	985.5	903.5	2051.3	2.27	2.08
Fe	622.5	542.5	2000.0	3.69	3.21
Y	138.55	127.2	283.8	2.23	2.05
La	675	628	1175.0	1.87	1.74
Yb	55.95	52.65	82.5	1.57	1.47
РЗЭ	869.5	807.85	1541.3	1.91	1.77
KY-2					
Al	1688.5	1496	4812.5	3.22	2.85
Ca	985.5	837	3714	4.44	3.77
Fe	622.5	560.5	1550.0	2.77	2.49
Y	138.55	97.05	1037.5	10.69	7.49
La	675	273.7	10032.5	36.66	14.86
Yb	55.95	44.5	286.3	6.43	5.12
РЗЭ	869.5	415.25	11356.3	27.35	13.06

Ионообменная смола марки ZGD850 – амфолит, аналогом которого является смола Dowex A-1 поэтому сорбцию катионов можно рассматривать с точки зрения процесса первоначальной сорбции фосфат-ионов с последующим их

взаимодействием с катионами кальция, присутствующих в растворе. Смола марки ZG D850 обладает повышенной селективностью к двухвалентным металлам. Таким образом, она была выбрана в качестве селективного кальциевого сорбента для дальнейших экспериментов, а также на ее основе была рассмотрена принципиальная возможность извлечения кальция на первых стадиях получения РЗЭ из технической ЭФК.

Другие смолы не проявили селективного действия по отношению к компонентам раствора. Однако, относительно лучшие коэффициенты распределения РЗЭ были получены при использовании сульфокатионита КУ-2 (коэффициент распределения суммы РЗЭ – 27.35). Несмотря на то, что железо и алюминий трехвалентны, их коэффициенты распределения меньше в 9.9 и 8.5 раз, чем коэффициент распределения суммы РЗЭ, что свидетельствует о том, что данные элементы образуют с фосфорной кислотой устойчивые соединения и находятся в слабо ионизированной форме и не являются мешающими компонентами при извлечении РЗЭ.

Различия в коэффициентах распределения лантана, иттрия и иттербия может быть связано с различием радиуса ионов лантаноидов (1.061, 0.88 и 0.858 для лантана, иттрия и иттербия соответственно) и, как следствие, неравномерным изменением констант устойчивости фосфатных комплексов лантаноидов или изменением их состава и структуры [11].

Были приведены эксперименты по определению оптимальной скорости пропускания раствора фосфорной кислоты. Количество сорбированных катионитов РЗЭ из 190 см³ раствора на 1 см³ смолы составило 0.026, 0.022 и 0.022 мг-экв/см³, степень извлечения РЗЭ – 92.9, 82.9 и 80.9 %, а степень заполнения смолы всеми компонентами раствора – 16.60, 27.85, 39.78 % (РЗЭ – 3.16, 2.71, 2.65 %) при скоростях пропускания раствора 0.094, 0.27 и 0.70 см³/(см²·мин) соответственно. Хотя с увеличением скорости пропускания раствора через колонку катионита КУ-2, возрастает степень заполнения смолы примесными компонентами и уменьшается для РЗЭ, с целью интенсификации процесса и основываясь на рекомендуемой скорости пропускания раствора (не более 1 см³/(см²·мин)) в динамических условиях [12], дальнейшие эксперименты проводились при скорости - 0.70 см³/(см²·мин).

В предыдущих исследованиях было установлено, что такие компоненты раствора как железо и алюминий слабо удерживаются смолой марки КУ-2 и не мешают при извлечении РЗМ концентрата [7]. Также, опыт тунисского производства РЗЭ из ЭФК показал, что присутствие кальция в растворе и его сорбция катионитом КУ-2 приводит к «загипсовыванию» ионита в результате взаимодействия сульфогрупп с ионами кальция. Что в свою очередь приводит к потере его сорбционных свойств. Такое влияние кальция возможно устранить введением стадии пред очистки с использованием макропористой иминодиуксусной смолы марки ZGD850.

При введении дополнительной стадии очистки от кальция при извлечении РЗЭ из фосфорной кислоты с использованием различных катионитов целесообразнее пропускать раствор с постоянной скоростью, которая определяется скоростью на стадии получения целевых компонентов, в данном случае РЗЭ - 0.70 см³/(см²·мин).

Как видно из рисунка 1 (1), при пропускании раствора объемом 300 см³ (20 кратного объема сорбционной колонки) с исходным содержанием кальция 50.9 мг/дм³ через 15 см³ иминодиуксусной смолы марки ZGD850 удалось в достаточной степени удалить кальций из раствора, она составила 88.9 %. Выходные кривые сорбции РЗЭ, алюминия и железа близки между собой, а степень извлечения РЗЭ, Al, Fe составила 6.8, 11.4 и 2.1 % соответственно, это свидетельствует о том,

что аминокислотной смолой марки ZGD850 индифферентна к данным компонентам раствора и они собой слабо удерживаются данной смолой. По выходной кривой сорбции кальция можно сделать предположение, что при пропускании первых порций раствора первоначально происходит сорбция фосфат-ионов, а затем их взаимодействие с ионами кальция. Недостатком данного эксперимента является то, что при пропускании раствора фосфорной кислоты из-за его высокой вязкости установление постоянной скорости пропускания требует времени, что проявляется в наличии кальция в первых порциях раствора на выходе из колонки, которые не отбрасывались. При этом 20 колоночных объемов недостаточно для проскока кальция. Проведение эксперимента с предварительным пропусканием чистого раствора фосфорной кислоты той же концентрацией через колонку со смолой ZGD850, позволило избежать появления кальция в первых порциях элюата.

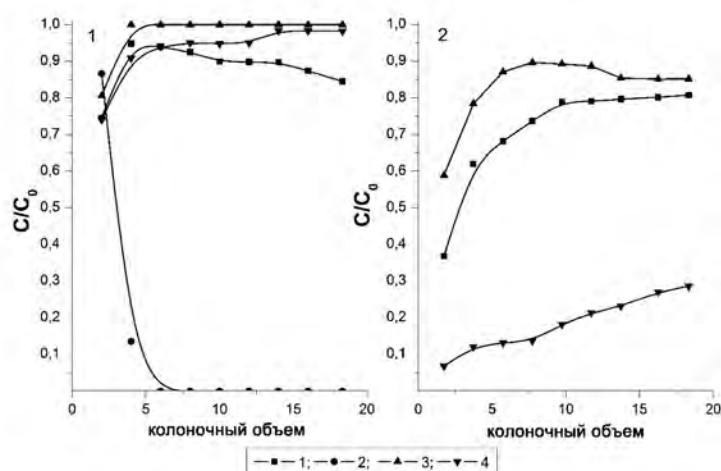


Рис. 1. Выходные кривые сорбции 1-алюминия, 2-кальция, 3-железа, 4-суммы РЗЭ (La, Yb, Y) из раствора 32 мас.% фосфорной кислоты по P_2O_5 :
1 - иминодиуксусной смолой марки ZGD850, 2 -сульфокатионитом КУ-2.
Скорость пропускания растворов $0.70 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$

Данная система относительно сложная ввиду мульти элементного состава и высокой концентрации фосфорной кислоты, поэтому согласовать полученные результаты с теоретическими основами сорбции достаточно сложно. Полученные данные коррелируются с коэффициентами концентрирования, представленными в таблице 3.

При последующем пропускании раствора через сульфокатионит марки КУ-2 (рисунок 1 (2)) количество сорбированных катионитов РЗЭ из 300 см^3 раствора на 1 см^3 смолы составило $0.013 \text{ мг-экв/см}^3$, сорбция РЗЭ – 81.8 %, при этом смола марки КУ-2 оказалась заполнена всеми компонентами раствора на 14.98 %, а РЗЭ – 1.58 %. При сравнении полученных данных и выходных кривых сорбции РЗЭ на сульфокатионите КУ-2 в случае с использованием предварительной очистки раствора фосфорной кислоты от кальция и без нее (рисунки 1 и 2), видно, что предварительная очистка раствора от кальция с помощью иминодиуксусной смолы марки ZGD850 не ухудшает последующее сорбционное извлечение РЗЭ из фосфорной кислоты сульфокатионитом КУ-2. Следовательно, введение стадии предварительной очистки фосфорной кислоты от Ca позволяет извлекать РЗЭ концентрат без примеси кальция.

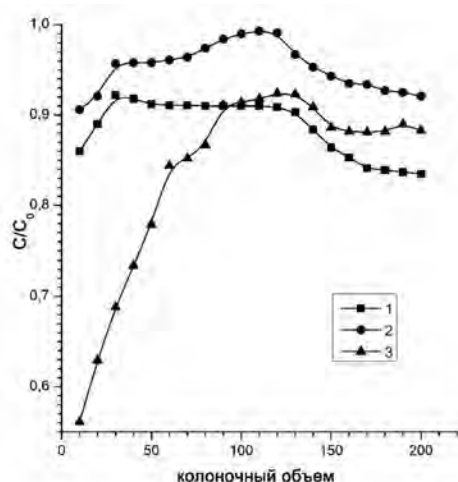


Рис. 2. Выходные кривые сорбции 1-алюминия, 2-железа, 3-суммы РЗЭ (La, Y, Yb) из раствора 32 мас.% фосфорной кислоты по P_2O_5 сульфокатионитом КУ-2. Скорость пропускания раствора $0.70 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$.

По полученным данным и выходным кривым сорбции РЗЭ на сульфокатионите КУ-2 видно, что катионит не насыщен данными элементами. Поэтому дальнейшим шагом в исследовании было получение результатов сорбции РЗЭ при полном насыщении катионита данными элементами. Как видно из рисунка 2, полное насыщение катионита компонентами раствора происходит в два этапа. На первом этапе выходные кривые сорбции компонентов раствора возрастают (стремятся к единице), на втором этапе выходные кривые – начинают убывать, что свидетельствует о возможной перерекомбинации компонентов на сульфокатионите КУ-2 или их вымывании пропускаемым раствором.

Из таблицы 4 следует, что максимальная степень насыщения смолы по РЗЭ была достигнута при пропускании 120 кратного колоночного объема (600 см^3). Она составила – 8.93 % при степени извлечения РЗЭ – 19.83 %. При данных условиях эксперимента полная динамическая обменная емкость по сумме РЗЭ составила $26.9 \text{ мг}/\text{см}^3$ смолы ($0.074 \text{ мг-экв}/\text{см}^3$).

Таблица 4. Данные по сорбции РЗЭ и сопутствующих металлов при извлечении их сульфокатионитом КУ-2 в динамических условиях.

Колоночный объем	120			200		
	Содержание в т.ф. мг-экв/см ³	Степень извлечения, %	Степень заполнения смолы, %	Содержание в т.ф. мг-экв/см ³	Степень извлечения, %	Степень заполнения смолы, %
Al	0.397	9.40	47.87	0.455	10.75	54.77
Fe	0.030	3.70	3.57	0.038	4.69	4.54
РЗЭ	0.074	19.83	8.93	0.061	16.22	7.38

Был проведен эксперимент, в котором исследуемый раствор, после предварительной очистки от кальция, пропускали через две последовательно установленные сорбционные колонки, заполненные сульфокатионитом КУ-2. На рисунке 3 представлены выходные кривые сорбции РЗМ, алюминия и железа на сульфокатионите КУ-2 при пропускании раствора объемом 300 см^3 через две последовательно установленные ионообменные колонки.

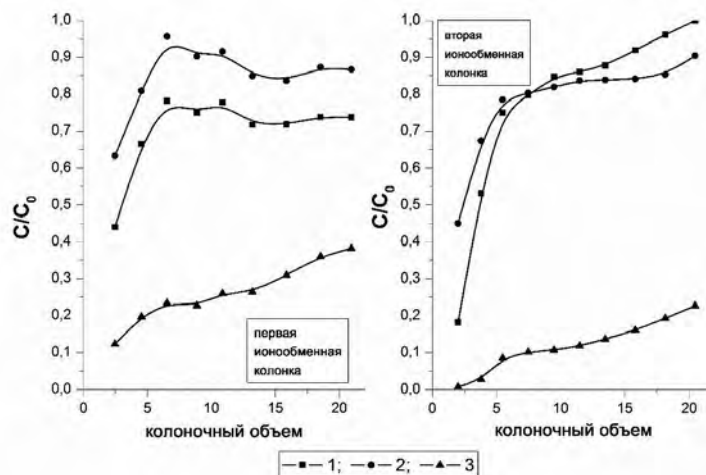


Рис. 3. Выходные кривые сорбции 1-алюминия, 2-железа, 3-суммы РЗЭ (La, Y, Yb) на сульфокатионитах КУ-2 при пропускании раствора фосфорной кислоты через две последовательно установленные ионообменные колонки

Анализ, полученных данных, представленных в таблице 5 показал, что последовательное пропускание раствора через две колонки, заполненные сульфокатионитом КУ-2 позволяет извлечь РЗМ на 89.3 %, при этом их содержание в смоле составило 0.022 мг-экв/см³. Также применение второй ионообменной колонки несущественно увеличивает степень извлечения РЗМ.

Таблица 5. Данные по извлечению РЗМ, алюминия и железа из модельного раствора фосфорной кислоты при сорбции их на последовательно расположенных двух ионообменных колонках, заполненных катионитом КУ-2

параметр	Первая ионообменная колонка			Вторая ионообменная колонка		
	РЗМ	Al	Fe	РЗМ	Al	Fe
Конечный р-р, мг/дм ³	118.5	1249.2	692.3	48.3	1028.2	628.5
Содержание в т.ф., мг-экв/см ³	0.018	0.142	0.011	0.022	0.201	0.019
Степень извлечения, %	73.8	29.7	11.2	89.3	42.1	19.4
Степень заполнения КУ-2, %	1.10	8.69	0.67	1.35	12.33	1.16

Ряд данных демонстрирует нецелесообразность применение второй ионообменной колонки, а также большие объемы пропускаемых растворов. Однако для предложения технологического решения, необходимо произвести дополнительные расчеты. В свою очередь при извлечении РЗЭ из ЭФК следует учитывать также сорбцию примесных компонентов, и проводить процесс десорбции РЗЭ при условии не полного насыщения смолы по РЗЭ.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют, что сильнокислотный сульфокатионит марки КУ-2, является перспективным сорбентом для извлечения РЗЭ из ЭФК. При использовании иминодиуксусной смолы марки ZGD850 удается очищать раствор фосфорной кислоты от примеси кальция. Что при последующей

десорбции позволит получить чистый РЗЭ-концентрат, а также избежать «загипсование» сульфокатионита марки КУ-2 кальцием.

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

Список литературы

1. Левин Б.П. // «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений», материалы Международного практического семинара, 7 мая, Москва НИУИФ, 2011, С. 94-125.
2. Бушуев Н.Н., Левин Б.В. // *Химическая технология*. 2014. С. 52-58.
3. Локшин Э.П. Тареева О.А. // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 89. Вып. 6. С.899-905.
4. Локшин Э.П., Тареева О.А. Патент РФ, № 2465207.
5. Локшин Э.П., Калинин В.Т. «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений», материалы Международного практического семинара, 7 мая, Москва НИУИФ, 2011, С. 125-141.
6. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. *Концентрирование и очистка ЭФК: монография*. Иваново, ГОУВПО Иван.гос.хим.-техн. ун-т. Иваново. 2007. 304с.
7. Михайличенко А.И., Папкина М.В., Конькова Т.В. // *Химическая промышленность сегодня*. 2015. № 5. С. 16-22.
8. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. Вып. 1. С. 29-39
9. Власовский Н.С., Хамизов С.Х., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. Вып. 5. С. 605-617
10. Инцеди Я. *Применение комплексов в аналитической химии. Перевод с английского*. М. Мир. 1979. 376 с.
11. Лурье А.А. *Сорбенты и хроматографические носители (справочник)*. М. Химия, 1972. 320 с.
12. Долгонос А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н. *Ионный обмен и ионная хроматография*. М. Наука. 1993. 222 с.

References

1. Levin B.P. *Pererabotka i utilizatsiya poputnykh fluoristykh soedinenii i izvlechenie redkozemel'nykh metallov v proizvodstve mineral'nykh udobrenii*, materialy Mezhdunarodnogo prakticheskogo seminar, M., NIUIF, 2011, pp. 125-141.
2. Bushuev N.N., Levin B.V., *Himicheskaja tehnologija*, 2014, No 1, pp. 52-54.
3. Lokshin Je.P. Tareeva O.A., *Zhurnal prikladnoj himii*, 2010, Vol. 89, No 6, pp.899-905.
4. Lokshin Je.P., Tareeva O.A. Patent RF, No 2465207.
5. Lokshin Je.P., Kalinnikov V.T., *Pererabotka i utilizatsiya poputnykh fluoristykh soedinenii i izvlechenie redkozemel'nykh metallov v proizvodstve mineral'nykh udobrenii*, materialy Mezhdunarodnogo prakticheskogo seminar, M., NIUIF, 2011, pp. 125-141.
6. Kochetkov S.P., Smirnov N.N., Il'in A.P. *Koncentrirovanie i ochistka efk: monografiya*. Ivanovo, GOUVPO Ivan.gos.xim.-texn. un-t, 2007, 304 p.
7. Mixajlichenko A.I., Papkova M.V., Konkova T.V., *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya*. 2015, №5, pp.16-22.
8. Khamizov R.H., Krachak A.N., Gruzdeva A.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 1, pp.29-39.
9. Vlasovskij N.S., Khamizov S.H., Hamizov R.H., Krachak A.N. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 5, pp.605-617.

10. Intsedi Ya. *Primenenie kompleksov v analiticheskoi khimii. Perevod s angliiskogo.* M., Mir, 1979. 376 p.

11. Lure A.A., *Sorbenty i xromatograficheskie nositeli (spravochnik).* Moskovs, Ximiya, 1972, 320 p.

Папкива Мария Владимировна - аспирантка 4-го года факультета Технологии неорганических продуктов и функциональных материалов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, ведущий инженер ЦКП РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва

Михайличенко Анатолий Игнатьевич - д.х.н., профессор, зав. кафедрой технологии неорганических веществ Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва

Конькова Татьяна Владимировна кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва

12. Dolgonosov A.M., Senyavin M.M., Voloshhik I.N., *Ionnyj obmen i ionnaya xromatografiya.* Moskva, Nauka, 199, 222 p.

Раркова Мариya V. - a graduate student of the 3rd year of the Faculty of Technology of inorganic functional materials and products of D. Mendeleev University of chemical technology of Russia, Moscow, E-mail: masshka1@gmail.com

Mikhaylichenko Anatoly I. - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Technology of Inorganic Compounds of D. Mendeleev University of chemical technology of Russia, Moscow

Kon'kova Tatiana V. - PhD, Associate Professor of Technology of Inorganic Compounds of D. Mendeleev University of chemical technology of Russia, Moscow