



УДК 541.183.123.2

## Сорбционный метод «удерживания кислоты». Некоторые технологические возможности по разделению электролитов

Хамизов Р.Х.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского Российской академии наук, (ГЕОХИ РАН), Москва  
Общество с ограниченной ответственностью ООО «НьюКем Текнолоджи», Москва*

Поступила в редакцию 30.08.2013 г.

### Аннотация

Кратко обсуждены метод удерживания кислоты и его современные варианты. Приведены результаты экспериментальных испытаний безреагентного разделения кислот и солей. Технологические перспективы метода продемонстрированы на конкретных лабораторных примерах выделения РЗЭ из промышленной фосфорной кислоты, переработки растворов азотнокислого выщелачивания алюминия из нефелинов и очистки медного электролита от примесей.

**Ключевые слова:** Удерживание кислоты, извлечение, разделение, колонны с двумя жидкими фазами.

The Acid Retardation method and its modern variants are briefly described. The results of experimental tests on reagent-less separation of acid and salts of various types are given. Technological prospects of the method are demonstrated by the actual examples of separation of REE from industrial phosphorous acid, treatment of nitric acid solution of alumina leaching from nepheline, and the purification of copper electrolyte.

**Keywords:**

Acid Retardation, extraction, separation, columns with two liquid phases

### Введение

Метод "удерживания кислоты (Acid Retardation)", открытый много лет назад, остается интересным с теоретической и практической точек зрения [1-4]. Процессы на основе этого метода весьма просты, не требуют каких-либо реагентов помимо чистой воды для регенерации сорбентов и осуществления повторяющихся рабочих циклов, могут применяться для переработки сложных сильноокислых технологических растворов и сточных вод. Ниже кратко изложены некоторые предварительные результаты совместных работ, проводимых большим коллективом авторов в компании НьюКем Текнолоджи в сотрудничестве с ГЕОХИ РАН, физическим факультетом МГУ и ОАО НИУИФ им. Я В. Самойлова.

## Обсуждение результатов

На примерах разделения двухкомпонентных и многокомпонентных смесей кислот и их солей на одноименных анионных формах сильноосновных анионитов нами изучено влияние концентрации кислоты и природы сопутствующего катиона на удерживание кислоты. Показано, что сорбционная емкость анионита по кислоте увеличивается с повышением ее концентрации, а при одном и том же значении последней - пропорционально отношению величины заряда к кристаллохимическому радиусу сопутствующего катиона металла [5]. С использованием метода математического моделирования и экспериментальных результатов по разделению азотной кислоты и нитратов различных металлов из смешанных бинарных растворов на нитратной форме сильноосновного анионита проанализированы возможные механизмы возникновения эффекта удерживания кислоты на ионитах. Сделан анализ вклада различных факторов, определяющих изменение емкости сорбента по кислоте [6,7].

Совместно с ОАО НИУИФ проведен комплекс экспериментальных исследований и разработан эффективный и простой процесс по выделению примесных солей, в частности, редкоземельных элементов, из промышленной фосфорной кислоты с одновременной очисткой последней. Отличительной особенностью процесса является выход перенасыщенного раствора примесных компонентов, включая РЗЭ, на стадиях сорбции рабочих циклов и использование слабокислых растворов на стадиях десорбции. Пример результатов в виде выходных кривых сорбции и десорбции кислоты, представлен на рисунке. В настоящее время на Белореченском заводе минеральных удобрений (БМУ, Краснодарский край) проходит испытания пилотная установка производительностью до 500 л/сутки по перерабатываемой экстракционной фосфорной кислоте.

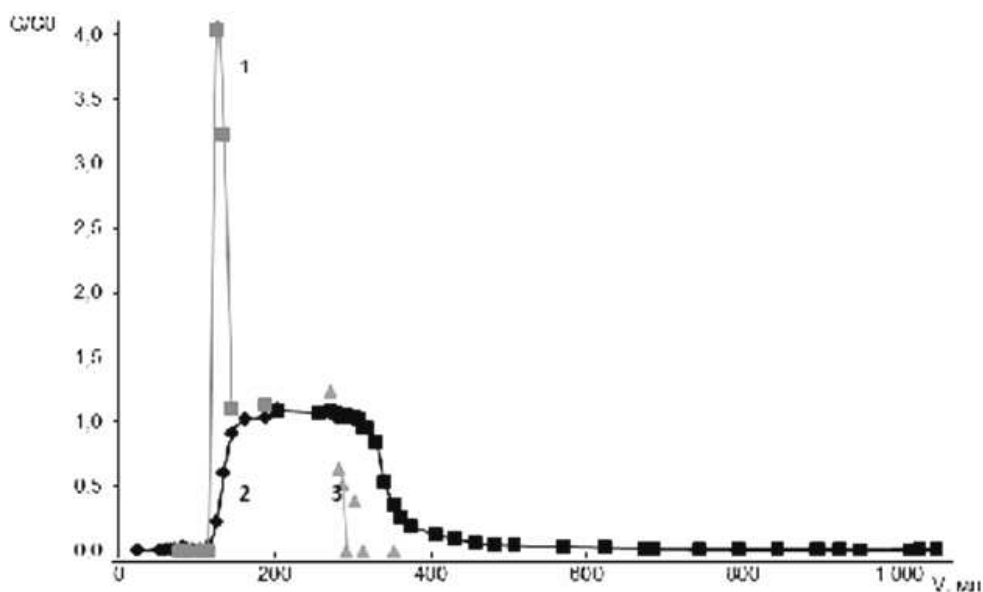


Рис. 1. Выделение РЗЭ из промышленной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) методом фронтальной хроматографии с регенерацией водой в циклах. 1,3 – сумма Се и Nd на стадиях сорбции и десорбции, соответственно.

В отличие от процессов извлечения микрокомпонентов из концентрированных смешанных растворов, при разделении электролитов с существенными концентрациями и солей и кислот, возникают некоторые сложности.

Это связано с тем, что метод удерживания кислоты характеризуется т.н. «короткими циклами» с соответствующими объемами фильтратов, соизмеримыми с объемом сорбционного слоя, поэтому весьма важно минимизировать влияние эффектов продольного перемешивания в колоннах. Для процессов с использованием растворов с сильно различающейся плотностью на стадиях сорбции и десорбции наиболее сложно справиться с гидродинамическими эффектами, связанными с периодическим сжатием-набуханием зерен сорбента. Один из наиболее успешных способов организации процессов разделения электролитов методом удерживания кислоты, внедренный в промышленность, был предложен К. Брауном (ЕСО-ТЕС Со.) [2]. Он состоит в снижении порозности сорбционного за счет использования сильно-сжатых слоев, например, тонкодисперсного ионита в специальных аппаратах.

Предложен новый подход к разделению электролитов на ионитах и молекулярных сорбентах с использованием динамических жидких пленок микронных и субмикронных толщин [8]. Суть подхода заключается в том, что в сорбционных процессах значительно уменьшают объем пространства, занимаемого перерабатываемым раствором, для чего указанный слой заполняют определенным органическим жидким веществом, не смешиваемым с водными растворами, или смесью таких веществ. При прохождении растворов ионных смесей через такой слой гранулированного материала в условиях отсутствия свободного пространства между гранулами, а также в условиях, когда органическая жидкость отталкивает воду и водные растворы, последние внедряются на межфазной границе между органической жидкостью и гидрофильной поверхностью гранул, образуя тончайшую стационарную динамическую пленку, обволакивающую каждую гранулу сорбента и стекающую по точкам контакта между ними. Фактически это приводит к увеличению площади поверхности соприкосновения рабочего раствора и сорбента в сотни и тысячи раз. Это также приводит к существенному сокращению длительности сорбционных циклов и отсутствию размывающих эффектов, связанных с влиянием продольной дисперсии [9].

Органическая жидкость в процессах переработки растворов электролитов остается в колонне. Небольшое количество органики, которое может выноситься из слоя при повышенных скоростях пропускания раствора, возвращается, благодаря меньшей ее плотности и специальным образом организованного соединения низа и верха сорбционной колонны [8]

Приведенный ниже рис. 2 демонстрирует два примера разделения одного и того же раствора, полученного при азотнокислом выщелачивании алюминия из нефелинового концентрата. Он содержит много компонентов, главными из которых являются азотная кислота (около 8 %), нитрат алюминия (~16%) и нитрат натрия (~6%) В первом примере (в верхней части) показаны результаты, полученные с использованием предложенного подхода в колонне, содержащей органическую фазу. Второй представляет экспериментальные результаты, полученные со стандартной колонкой. В каждом эксперименте стадию десорбции кислоты осуществляли деионизованной водой. При прочих равных условиях, предложенный подход позволяет сократить длительность повторяющихся сорбции-десорбции и повышение эффективности разделения для возврата кислоты в технологический процесс. На основании результатов проведенных исследований в настоящее время создан рабочий проект пилотного цеха по переработке кислых растворов разложения нефелинового концентрата.

Другой пример возможности использования предложенного метода для очистки концентрированных медных электролитов представлен на рис. 3. Необходимость очистки оборотного рабочего раствора для электролиза обусловлена

требованиями к качеству конечного продукта – катодной меди. В частности, жестко лимитируется содержание таких примесей как мышьяк и сурьма. Возможность использования метода удерживания кислоты построена на селективном конкурентном поглощении кислот  $\text{As(V)}$  и  $\text{Sb(V)}$  по сравнению с серной кислотой в каждом рабочем цикле на сильноосновном анионите в смешанной ионной форме, равновесной с исходным многокомпонентным раствором для электролиза. Выходные кривые, представленные на рис. 3, получены с использованием реального рабочего электролита Балхашского медного завода (Казахстан) с использованием лабораторного стенда с колонной, содержащей 4.5 л. сильноосновного анионита АВ-17.

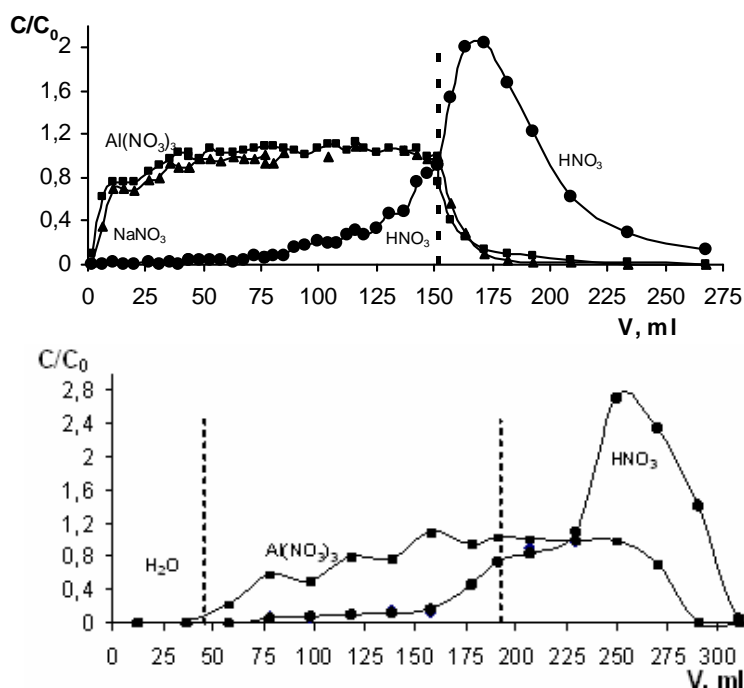


Рис. 2. Выходные кривые для разделения азотной кислоты и нитратов металлов на сильноосновном анионите в нитратной форме. Объем слоя: 110 мл. Скорость пропускания раствора и воды в направлении сверху вниз – 2 колоночных объема в час.

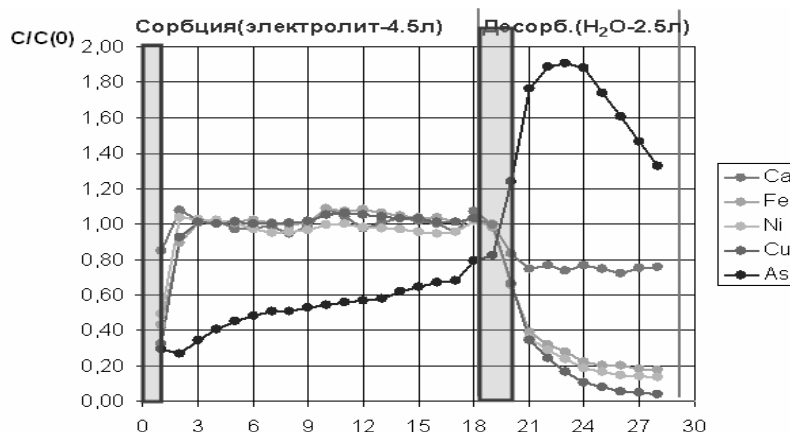


Рис. 3. Выходные кривые очистки медного электролита от примесей мышьяка методом удерживания кислоты в колоннах с двумя жидкими фазами

Проведенные сравнительные исследования демонстрируют новые по сравнению с традиционными подходами возможности применения предложенного

метода разделения для решения разнообразных технологических и химико-аналитических проблем с использованием процессов ионного обмена и молекулярной сорбции. В частности, становится возможным безреагентное отделение кислот от солей без каких-либо ограничений на их масштабирование. При использовании процессов с изотермическим перенасыщением растворов в ионном обмене имеет место существенное повышение эффективности разделения компонентов. Появляется возможность упрощения стадий пробоподготовки в комбинированных схемах анализа трудно разлагаемых проб, например, костных тканей или геологических пород [10].

Кроме особых случаев, связанных с экстракцией разделяемых компонентов органической фазой, использование двух несмешивающихся жидких фаз в сорбционных процессах практически не влияет на равновесные параметры разделения, но существенным образом влияет на макрокинетику массообмена.

### Список литературы

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. V.2. No 4. P.253-263.
2. Brown C.J., Fluid treatment method and apparatus, US Patent 4673507, June 16, 1987
3. 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.// React. Funct. Polym. 2000. V.45. P.145-153.
4. Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L. Self-concentration effects in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents. // J. Sep. Sci. 2009. V.32. No 1. P. 64-73.
5. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А., Дурнайкин В.А., Основные закономерности разделения электролитов в методе "Удерживания кислоты" (Acid Retardation). I. Влияние природы катиона на сорбцию кислот и их солей из бинарных растворов// Сорбц. хроматографич. процессы, 2011, Т. 11. Вып.1. с. 77-88
6. Глотова Е.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Математическое моделирование сорбционного процесса «удерживания кислоты» из раствора. Вестник Московского университета. Физ. Астрон. 2013, № 1, с. 64-68.
7. Сидельников Г.Б., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Моделирование и исследование сорбционного процесса разделения кислот и солей в растворе, Матем. моделирование, 2013, т. 25, № 4, с. 3–16
8. Хамизов Р.Х., Крачак А.Б., Подгорная Е.Б., Хамизов С.Х. Способ проведения массообменных сорбционных процессов, промышленная установка. Патент РФ № 2434679, Опубл. 27.11.2011, Бюлл. №33
9. Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Khamizov S.Kh., Separation of ionic mixtures in sorption columns with two liquid phases, in. Proceed. of the IEX 2012, The International Ion Exchange Conference/ ed. M. Cox, Queen's College, Cambridge, 2012, p.71-72
10. Подгорная Е.Б., Крачак А.Н., Хамизов Р.Х. Использование сорбционного способа разделения растворов кислот и их солей в системах с двумя жидкими фазами для решения проблем пробоподготовки в анализе.// Сорбционные и хроматографические процессы. 2011г. т.11. вып.1. С.99-110.

**Хамизов Руслан Хажсетович** - д.х.н., зав. лабораторией сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

**Khamizov Ruslan Kh.** - Dr.Sci (Chem), head of the Laboratory of sorption methods, GEOkhi RAS, Moscow, e-mail: [khamiz@geokhi.ru](mailto:khamiz@geokhi.ru)