



УДК 541.183.123.2

## Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты

Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н.

*Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва*

Болотоков А.А.

*ООО "Институт рентгеновской оптики", Москва*

Хамизов С.Х., Смирнов А.А., Жигулева Т.И.

*ООО Научно-технологическая компания "Новая Химия", Москва*

Поступила в редакцию 7.11.2011 г.

---

### Аннотация

Предложен и апробирован процесс выделения РЗЭ из промышленной фосфорной кислоты с использованием метода «удерживания кислот» на ионитах и с применением эффекта изотермического перенасыщения в сорбционных слоях. Получены образцы конечной продукции.

**Ключевые слова:** ионный обмен; сорбция; метод удерживания кислоты; перенасыщение

The process for insulation of REE from industrial phosphorous acid is proposed with the use of 'Acid retardation' method and the effect of isothermal super-saturation of solutions in sorption beds. The samples of final products are obtained.

**Keywords:** ion exchange; sorption; acid retardation method, super-saturation

---

### Введение

Традиционные методы сорбции РЗЭ из концентрированной фосфорной кислоты с последующей химической регенерацией сорбентов в рабочих циклах являются малоперспективными, так как на обычных неселективных ионообменных материалах нельзя обеспечить необходимую длительность фильтроциклов, а на сверхселективных сорбентах - эффективную десорбцию. Необходимость работы с «короткими» фильтроциклами при использовании сорбционных методов для извлечения мезо-компонентов из концентрированных кислот диктует целесообразность применения безреагентных или малореагентных методов концентрирования и разделения.

В представленной работе экспериментально апробированы два новых подхода для извлечения РЗЭ из фосфорной кислоты: двухтемпературный

ионообменный метод [1,2] и сорбционное разделение концентрированных электролитов на ионитах с использованием эффекта "удерживания кислоты", видоизмененное по сравнению с известным в западной литературе методом "Acid retardation" [3-8].

### Эксперимент

В работе использовали экстракционную фосфорную кислоту из партии, доставленной с Череповецкого предприятия. Анализ на содержание РЗЭ был проведен по заданию НИУИФ в ГЕОХИ РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Соответствующие данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Содержание РЗЭ и бария в неупаренной (продукционной) и оборотной экстракционной фосфорной кислотах

Элемент	ЭФК неупаренная	ЭФК оборотная
Ce	311	259
Nd	158	130
La	128	104
Pr	42	29
Gd	28	20
Sm	27	19
Dy	16	11
Eu	8.3	5.6
Er	7.0	5.1
Yb	4.0	2.8
Tb	3.6	2.5
Ho	2.8	2.0
Tm	0.76	0.54
Lu	0.48	0.33
Ba	178	1761

Для проведения оперативных (массовых) анализов, в частности, для получения выходных кривых ионного обмена, молекулярной сорбции и десорбции, использовали специальный прибор для энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДФФА), созданный совместно с Институтом Рентгеновской оптики [9]. Отличительной особенностью прибора является использование фокусирующей рентгеновской линзы (т.н. линзы Кумахова) с фокусным пятном 10 мкм, в связи с чем, на нем можно проводить микроанализ как твердых микрогранул сорбента после концентрирования на них элементов из растворов, так и непосредственно самих растворов, например, единичных капель объемом в 1 мкл.

На рис.1 показан спектр флуоресценции, полученный при прямом анализе экстракционной фосфорной кислоты, из которого видно, что хорошо различимы спектральные линии для Ce и Nd и в меньшей степени для La и Pr. С учетом трудности разделения РЗЭ и группового характера их поведения в процессах концентрирования, такой информации, получаемой по реперным линиям основных

компонентов в спектрах ЭДРФА, вполне достаточно для оперативного контроля сорбционных процессов по всей группе РЗЭ. В связи с этим мы использовали в экспериментах такой аналитический подход, проводя при этом выборочный контроль некоторых образцов методом ICP-MS.

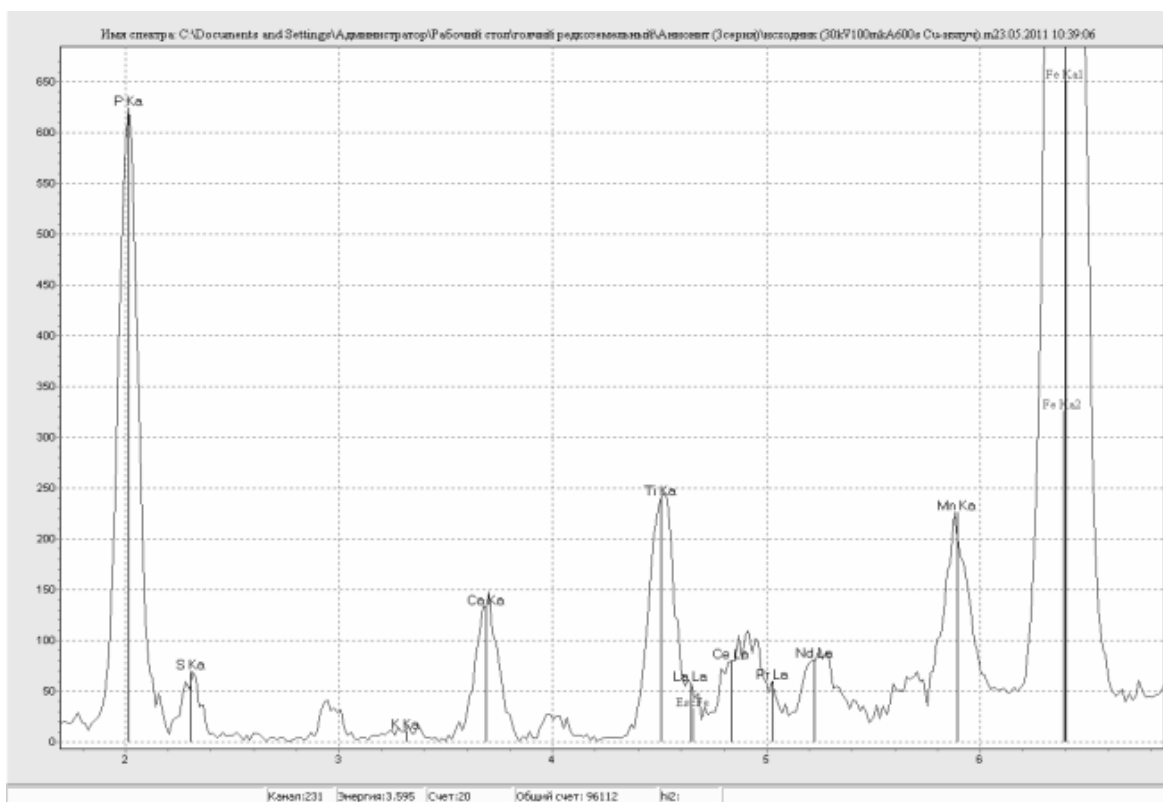


Рис. 1. Спектр рентгеновской флуоресценции исходного раствора экстракционной фосфорной кислоты

Сорбционные и ионообменные эксперименты проводили с использованием промышленного сильноосновного анионита АВ-17 на основе с тетраметиламмониевыми функциональными группами, а также катионитов, выпускаемых в промышленном и опытно-промышленном масштабах: катионита КУ-2 с сульфоновыми и КФ-11 с фосфоновыми функциональными группами.

## Обсуждение результатов

Двухтемпературный безреагентный метод. При наличии сорбента с терморегулируемой селективностью к извлекаемым компонентам можно организовать простой циклический процесс их концентрирования с одновременной очисткой перерабатываемого раствора [1,2]. Первая серия экспериментов была проведена с использованием сильнокислотного катионита КУ-2. Для изучения влияния температуры на сорбционные свойства катионита по отношению к РЗЭ проводили независимые изотермические эксперименты с получением выходных кривых сорбции при двух значениях температуры. Примеры полученных результатов представлены на Рис.2, из которых видно, что температура практически не влияет на сорбцию РЗЭ на сульфокатионите: средние точки выходных кривых соответствуют поглощению катионов неодима и церия из 6-8 колоночных объемов.

Проявляется кинетический эффект, состоящий в том, что выходные кривые, полученные при сорбции РЗЭ из холодной кислоты, являются более пологими.

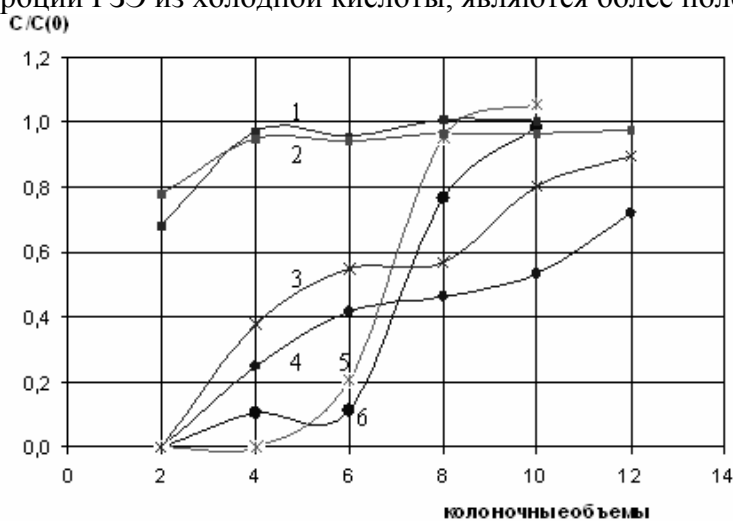


Рис. 2. Выходные кривые сорбции ионов железа и РЗЭ на КУ-2 из горячей (78 °С, кривые 1,5,6) и холодной (20°С, кривые 2,3,4) фосфорной кислоты: 1,2- Fe; 3,5 - Nd; 4,6 - Се. Слой катионита в колонке - 10 мл, скорость пропускания раствора - 20 мл/ч (2 колоночных объема в ч)

Во второй серии экспериментов с использованием макропористого фосфорнокислого катионита КФ-11 были получены результаты, представленные на рис.3. Как видно из приведенных выходных кривых, при высокой температуре ионы Се, Nd (как и Fe) практически не сорбируются на катионите, в то же время, в отличие от железа, редкоземельные элементы сорбируются из холодной фосфорной кислоты. Однако эксперименты с попеременным пропусканием холодной и горячей фосфорной кислоты через слой катионита КФ-11 в колонке показали, что практически отсутствуют эффекты разделения, т.е. не наблюдается уменьшения содержания РЗЭ в растворе на "холодных" стадиях и обогащения при повышении температуры системы. Следует полагать, что такой эффект связан с перенасыщенностью молекулярных растворов РЗЭ в ЭФК и/или с коллоидным характером исследуемой исходной системы, что препятствует процессам двухтемпературного разделения и обогащения.

Метод удерживания кислоты (Acid Retardation). Суть метода состоит в том, что при пропускании концентрированных смешанных растворов электролитов через определенные субмикропористые сорбционные и ионообменные материалы в условиях, исключающих ионный обмен или другие химические процессы, происходит разделение этих электролитов за счет различной физической сорбции ("задержки") молекул и гидратированных ионных пар в нано-размерных порах сорбента. По сути, речь идет о необменной сорбции, которая малозначительна в разбавленных растворах, с которыми, как правило, работают при осуществлении обычных ионообменных процессов. При этом к необменной сорбции относятся как к "паразитному" эффекту. Ситуация радикальным образом изменяется при использовании сильно концентрированных растворов, в которых существенным образом повышается доля недиссоциированных молекул, проникающих в малые поры и сорбирующихся на развитой внутренней поверхности твердых или гелевых фаз. Низкие значения диэлектрической проницаемости вблизи указанных поверхностей, как правило, способствуют молекулярной сорбции. Различие между соответствующими свойствами солей не очень большие, даже в концентрированных

растворах они существуют в водных растворах в виде гидратированных ионных пар, имеющих относительно большие объемы. Совершенно другими свойствами обладают концентрированные кислоты, которые в условиях пониженных значений диэлектрической проницаемости: они нацело переходят в молекулярную форму и способны количественно сорбироваться. Существуют и другие более сложные факторы, способствующие многократному повышению сорбции кислот [3] на которых мы здесь не будем останавливаться. В простейшем виде, эффект выглядит так: при пропускании смешанных концентрированных растворов солей и кислот с общим анионом (например, сульфатом) через колонку со слоем анионита гелевого типа в той же анионной (например, сульфатной) форме, наблюдается выход из колонки суммы солей и только спустя некоторое время наблюдается появление кислоты на выходе. Такой эффект был замечен давно [4] и назван авторами методом "удерживания" (или запаздывания) кислоты. Заметим, что в приведенном примере речь идет о разделении ионов металла и водорода не на катионите, как это было бы в обычном ионообменном процессе, а на анионите, взятом в форме аниона, общего с анионом (или анионами) разделяемых солей. Важным преимуществом метода является то, что для обеспечения повторяющихся рабочих циклов, количественная десорбция чистой кислоты (или смеси кислот) из колонны осуществляется просто водой без использования каких-либо химических реагентов. Перечисленная совокупность свойств делает метод удерживания кислоты привлекательным даже в условиях чрезвычайно коротких фильтроциклов (от одного до нескольких колоночных объемов), т.к. речь идет просто о периодическом пропускании перерабатываемой кислоты и воды через колонну. Для предотвращения перемешивания различных жидкостей в колонне, более плотный исходный раствор пропускают через нее в направлении снизу вверх, а воду - в противоположном направлении. Процесс остается привлекательным даже при условии, что скорости пропускания растворов электролитов, как правило, меньше чем при обычном ионном обмене. Из-за чрезвычайно высоких концентраций электролитов, достигающих нескольких сотен граммов в литре, удельные нагрузки на иониты по массе переработанных веществ остаются высокими.

Долгое время метод удерживания кислоты оставался лабораторным фокусом, пока Канадская компания Ecotec не создала специальные ионообменные колонны, а впоследствии - совершенно новую технологию организации массообменных процессов Rescfo с использованием коротких зажатых под большим давлением слоев калиброванных мелкодисперсных ионитов [5]. Метод впоследствии был развит в работах российских исследователей [6-7]. Нами совместно с компанией "Новая химия" была предложена модификация метода удерживания кислоты и новый способ организации соответствующих массообменных процессов с использованием двух жидких несмешивающихся фаз [8], в котором более простыми средствами достигаются или улучшаются показатели технологии Rescfo. Преимуществом наших подходов является также возможность работы с коллоидными системами, обеспечиваемая использованием явления стабилизации перенасыщенных растворов малорастворимых веществ в микропорах и плотных слоях сорбционных материалов (IXISS-effect) [10,11].

В приложении к проблеме извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты был использован один из простейших вариантов метода удерживания кислоты. Для осуществления повторяющихся рабочих циклов через ионообменную колонку с плотным слоем сильноосновного анионита, предварительно приведенного в равновесие с перерабатываемым раствором ЭФК и затем отмытого водой, пропускали снизу вверх перерабатываемый раствор до достижения на выходе

концентрации кислоты, равной концентрации исходного раствора, а затем проводили обратное вымывание кислоты водой, пропускаемой сверху вниз. Выходные кривые сорбции - десорбции фосфорной кислоты в одном рабочем цикле, полученные методом потенциометрического титрования, показаны на рис.4.

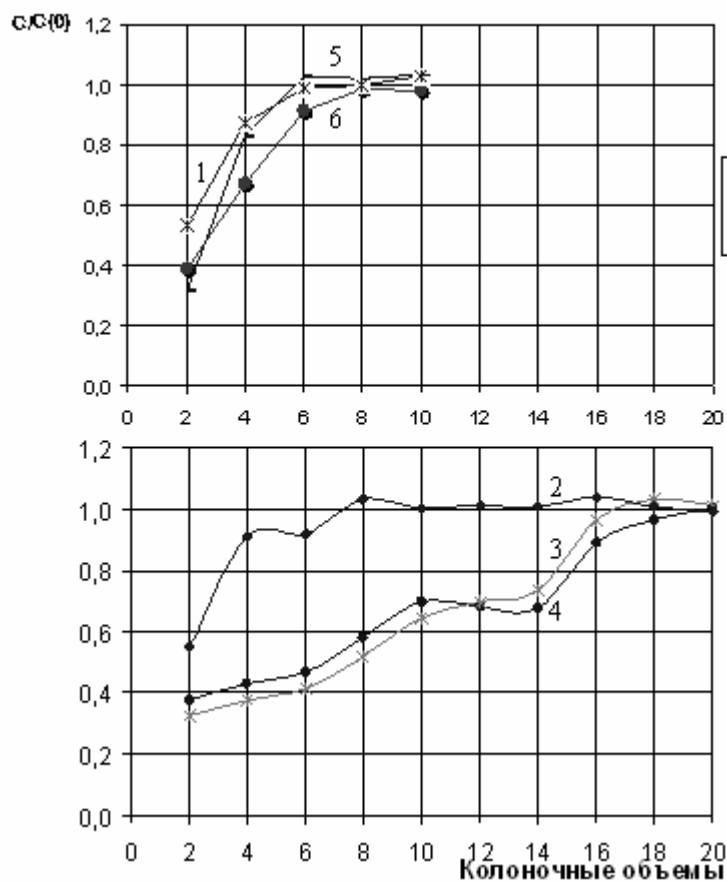


Рис. 3. Выходные кривые сорбции ионов железа и РЗЭ на фосфоновокислом катионите КФ-11 из горячей ( $78^{\circ}\text{C}$ , верхний рисунок) и холодной ( $20^{\circ}\text{C}$ , нижний рисунок) фосфорной кислоты: 1,2- Fe; 3,5 - Nd; 4,6 - Ce. Слой катионита в колонке - 10 мл, скорость пропускания раствора - 20 мл/ч (2 колоночных объема в ч)

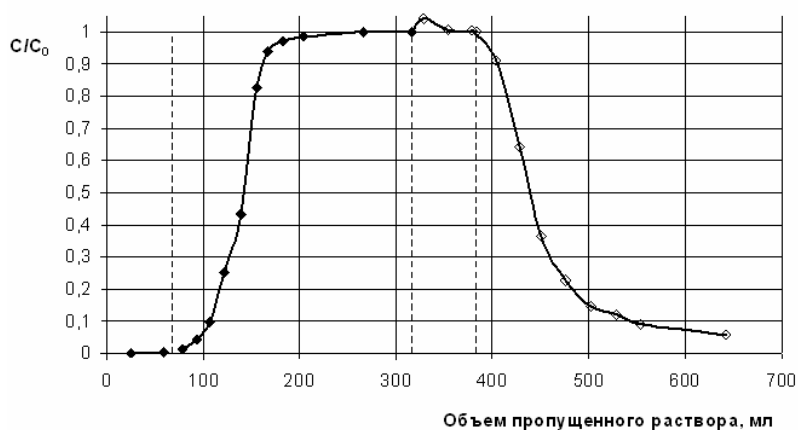


Рис. 4. Выходные кривые необменной сорбции фосфорной кислоты на анионите и ее десорбции водой. Объем слоя - 140 мл, скорость пропускания раствора - 100 мл/ч

Для этого же эксперимента на рис. 5 показаны выходные кривые сорбции для фосфора и других элементов, образующих компоненты перерабатываемого раствора, полученные на основе анализа растворов во всех собранных фракциях (после самопроизвольного выпадения из них осадков). Главный эффект состоит в том, что выходящие впереди фракции практически не содержат или содержат очень мало кислоты (до pH 2-3). Малорастворимые в таких условиях соли РЗЭ и некоторых других компонентов образуют осадок на выходе из колонки. Растворимые в таких условиях соли, например соединения кальция и марганца, даже концентрируются и обнаруживаются в выходящих фракциях раствора, соответствующих выходу фосфора. Там же обнаруживается оставшаяся в растворе часть РЗЭ.

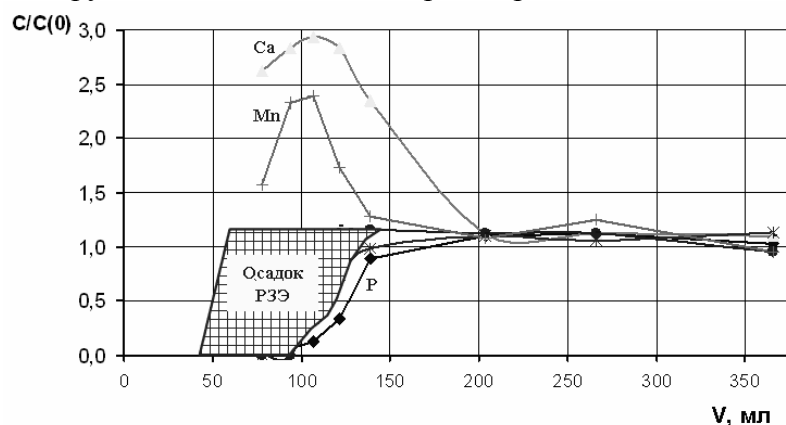


Рис. 5. Выходные кривые сорбции компонентов на анионите, полученные методом ЭДРФА. Необозначенные буквами кривые относятся к РЗЭ

В табл. 2 представлен приблизительный состав получаемых таким образом осадков, определенный методом ЭДРФА. Представлены только компоненты, для определения которых достаточна чувствительность использованного метода ЭДРФА.

Таблица 2. Относительное процентное содержание компонентов, определяемых методом ЭДРФА, в полупродукте (pH=2.25 в растворе над осадком)

Элемент	Концентрация, %
K	1.45
Ca	7.22
Ce	21.20
Fe	23.29
P	16.25
Sr	0.50
Y	1.33
Cs	0.47
La + Pr	11.90
Nd	11.02
Sm	2.34
Gd	3.05

Составы указанных осадков, как правило, немного варьируют с изменением pH равновесного раствора по содержанию железа и других компонентов. Тем не менее, первичные (грязные) осадки такого типа могут быть использованы как сырье

для последующей переработки и получения смешанных оксидов и других чистых товарных продуктов.

Полученный полупродукт был переработан по известной методике, включающей растворение в кислоте и осаждение оксалатов при  $\text{pH} \sim 1.5$ , что позволило получить смесь оксалатов всех РЗЭ, практически полностью очищенную от примесей, в том числе, от железа и кальция. Соответствующий спектр ЭДРФА приведен на рис. 6.

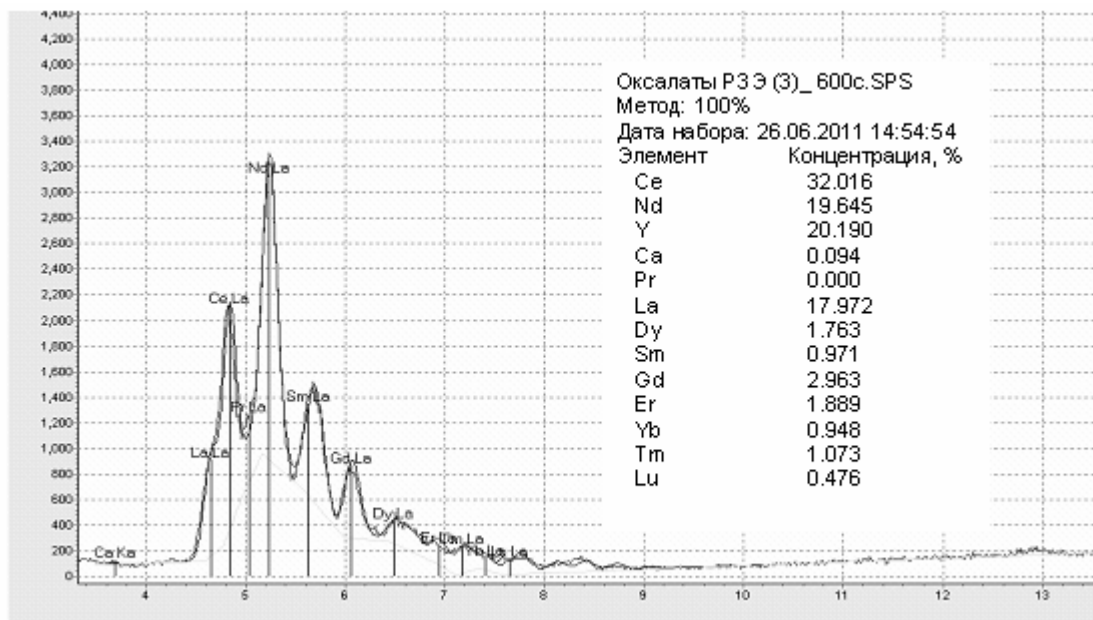


Рис. 6. Пример спектра рентгеновской флуоресценции смеси оксалатов РЗЭ

Принципиальная схема предлагаемого технологического процесса представлена на рис. 7.

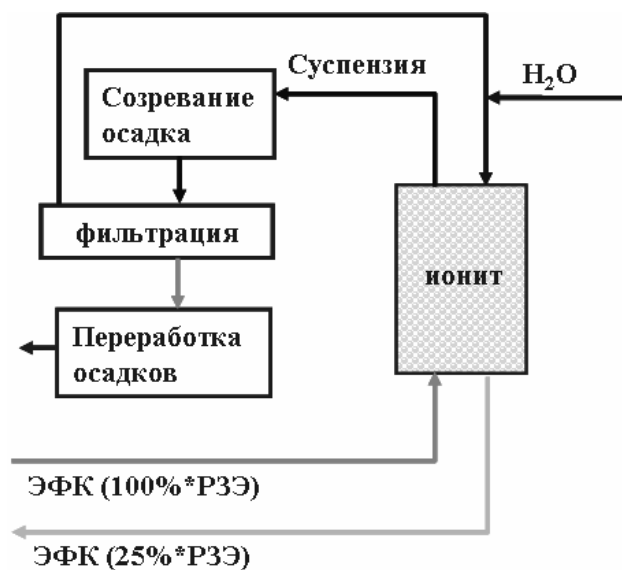


Рис. 7 Схема потоков при переработке экстракционной фосфорной кислоты

Ее отличие от схемы описанного выше лабораторного эксперимента состоит в том, что пропускание растворов осуществляется не до равновесия, а до проскока



соответствующих компонентов. Это позволит всегда "удерживать" фронты обмена в пределах колонны, что позволит не только сократить длительности фильтроциклов, но и избежать частичного разбавления возвращаемой в производство очищенной от РЗЭ экстракционной фосфорной кислоты.

Другая особенность предлагаемой схемы состоит в том, что водный раствор после отделения осадков, возвращается на стадию десорбции кислоты, и вода используется только на подпитку в связи с естественными потерями. При необходимости соблюдения определенного времени созревания осадков, вместо одной колонны, показанной на рисунке, могут быть использованы несколько колонн со смещенными по фазам рабочими режимами.

Предложенная принципиальная схема была нами апробирована в ходе переработки партии ЭФК в 100л, доставленной в ГЕОХИ РАН с завода - производителя с использованием небольшой стеновой установки с загрузкой 10 л анионита (Рис.8).

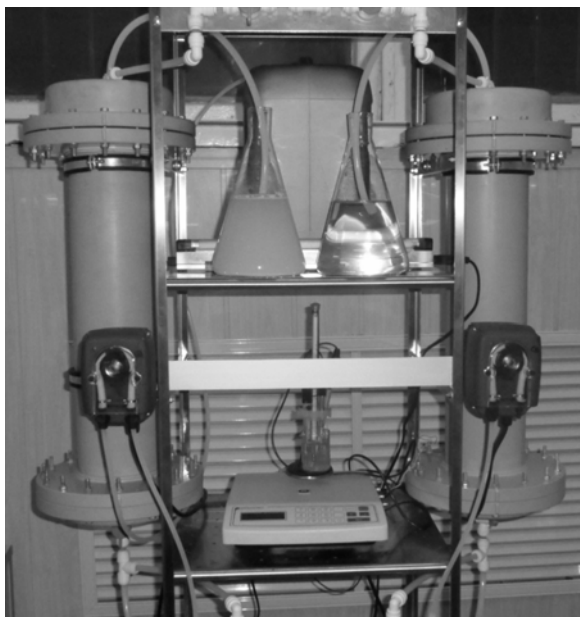


Рис.8. Стеновая установка для извлечения РЗЭ из фосфорной кислоты.  
Производительность по перерабатываемой РЗЭ - 10 л/ч

Полученные образцы: первичный продукт в виде смеси гидрофосфатов, очищенный продукт - смесь оксалатов, а также полученный из него методом прокаливания образец товарного продукта - смеси оксидов, были подвергнуты контрольному анализу методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Содержание некоторых контролируемых примесей в образцах смесей оксидов в расчете на массы элементов не превышали показателей (в %): Al - 0.4; Ca - 0.18; Fe - 0.01, что ниже предельных величин, регламентируемых для соответствующей продукции первого сорта в спецификациях производителей, например, Соликамского магниевого завода. .

## Заключение

Использование метода удерживания кислоты с применением эффекта изотермического перенасыщения в сорбционных слоях представляется весьма

перспективным подходом для решения технологических задач выделения РЗЭ из сильнокислотных сред, в том числе, экстракционной фосфорной кислоты.

*Авторский коллектив благодарит руководство и сотрудников НИУИФ за стимулирование настоящей работы, ценные советы и замечания, а также помощь в обеспечении материалами для организации экспериментальных исследований. Благодарим также сотрудников лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ГЕОХИ РАН за проведение масс-спектрометрических анализов*

### Список литературы

- 1 Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Madani A. Dual-temperature ion exchange: A review.- *React. Funct. Polym.*, 2010, V. 70.- P. 521–530
- 2 Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Tikhonov N.A. Dual-temperature Methods of Separation and Concentration of Elements In Ion-Exchange Columns.- In *Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances, Volume 20/ed. A.SenGupta, Ch. 5., N.-Y., Taylor & Francis, 2011.-P. 182-250.*
- 3 Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А. Основные закономерности разделения электролитов в методе "Удерживания кислоты" (Acid Retardation).- *Сорбц. хроматограф. процессы*, 2011, т.11, №1.- с.77-88
- 4 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
- 5 Brown C.J., Fletcher C.J. The Recoflo Short Bed Ion Exchange Process.- in *Ion Exchange for Industry/ed.M. Streat., Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 1979.- P. 392-403*
- 6 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.
- 7 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..
- 8 Подгорная Е.Б., Крачак А.Н., Хамизов Р.Х. Использование сорбционного способа разделения кислот и их солей в системах с двумя жидкими фазами для решения проблем водоподготовки в анализе.- *Сорбц. хроматограф. процессы*, 2011, т.11, №1.- с.99-110
- 9 Болотоков А.А., Груздева А.Н., Хамизов Р.Х., Кумахов М.А., Подгорная Е.Б. О возможности рентгенофлуоресцентного микроанализа растворов с предварительным концентрированием.- *Сорбц. хроматограф. процессы*, 2011, т.11, №1.- с.88-98
- 10 Хамизов Р.Х., Тихонов Н.А., Мясодев Б.Ф. Об общем характере явления изотермического пересыщения в ионном обмене.- *ДАН*, 1997, Т. 356, N 2.- с. 216-220.
- 11 Muraviev D. and Khamizov R. Ion-Exchange Isothermal Supersaturation: Concept, Problems and Applications.- in *Ion exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances/ Ed. Arup K. Sen-Gupta and Yizhak Marcus, V.16, Marcel Dekker inc. New York - Basel, 2004. - P. 119-210.*

---

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

**Крачак Анна Наумовна** – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

**Груздева Александра Николаевна** – к.х.н., научный сотрудник лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

**Болотоков Анзор Адалгериевич** – разработчик, ведущий инженер ООО "Институт Рентгеновской оптики, Москва

**Хамизов Султан Хажсетович** – генеральный директор научно-технологической компании ООО НТК "Новая химия", Москва

**Смирнов Александр Анатольевич** – инженер научно-технологической компании ООО НТК "Новая химия", Москва

**Жигулева Татьяна Ивановна** – химик-лаборант научно-технологической компании ООО НТК "Новая химия", 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)

**Krachak Anna N.**, – Cand.Sci. (Chem), senior researcher, Laboratory of sorption methods, GEOkHI RAS, Moscow, e-mail: [krachak@geokhi.ru](mailto:krachak@geokhi.ru)

**Gruzdeva Alexandra N.** – Cand.Sci. (Chem), researcher of the Laboratory of sorption methods, GEOkHI RAS, Moscow

**Bolotokov Anzor A.** – Leading Engineer of the "Institute of Roentgen Optics" Ltd., Moscow

**Khamizov Sultan Kh.** – General Director of the Limited Liability, Scientific and Technological Company, LLC STC "New Chemistry", Moscow

**Smirnov Aleksandr A.** – Engineer of the Limited Liability, Scientific and Technological Company, LLC STC "New Chemistry", Moscow

**Zhiguleva Tatyana I.** – Chemist-laboratorian of the Limited Liability, Scientific and Technological Company, LLC STC "New Chemistry", Moscow