



УДК 661.865

Сорбционное извлечение лантана, иттрия, иттербия из растворов минеральных кислот сульфокатионитом КУ-2

Папкина М.В., Конькова Т.В., Михайличенко А.И.,
Туманов В.В., Сайкина О.Ю.

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

Поступила в редакцию 26.03.2015 г.

Рассмотрено сорбционное извлечение лантана, иттрия и иттербия с помощью сульфокатионита КУ-2 из растворов минеральных кислот. Установлены коэффициенты распределения редкоземельных элементов при сорбции катионитом КУ-2 из растворов минеральных кислот - азотной, соляной и фосфорной. Определено, что равновесие достигается за 60 минут контакта ионита и раствора, температура не существенно влияет на коэффициент распределения РЗМ, который зависит только от природы РЗМ. Проведенные эксперименты подтвердили, что сильнокислотный катионит КУ-2 достаточно эффективно сорбирует редкоземельные элементы (РЗМ), что свидетельствует о перспективности его использования в качестве сорбента при извлечении РЗЭ из промышленной экстракционной фосфорной кислоты.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, фосфорная кислота, азотная кислота, ионный обмен, коэффициенты распределения, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Sorption of lanthanum, yttrium, ytterbium from mineral acids solutions with sulphocationite KU-2

Paapkova M.V., Kon'kova T.V., Mikhaylichenko A.I.,
Tumanov V.V., Saykina O.Yu.

D. Mendeleev University of chemical technology of Russia, Moscow

Sorption of lanthanum, yttrium and ytterbium from solutions of mineral acids with sulfonic KU-2 was studied. The coefficients of distribution of rare earth elements during sorption of KU-2 from solutions of mineral acids - nitric, hydrochloric and phosphoric was obtained. Determined that the equilibrium is reached within 60 minutes of contact of the ion exchanger and the solution temperature does not significantly affect the distribution ratio of the REE, which depends only on the nature of the REE. The experiments confirmed that the strong acid cation resin KU-2 effectively absorbs the rare earth elements (REE), indicating that the prospects of its use as a sorbent at extraction of REE from industrial wet process phosphoric acid.

Keywords: REE, phosphoric acid, nitric acid, ionic change, distribution coefficients, inductively coupled plasma mass spectrometry.

Введение

Редкоземельные металлы благодаря их уникальным свойствам являются стратегическим сырьем. Они используются в различных сферах современной

промышленности, особенно в hi-tech технологиях. Их наличие и применение позволяет судить о степени развитости и престиже России на мировом рынке [1].

В России на сегодняшний день очень остро стоит проблема дефицита редких земель. До недавнего времени основным поставщиком РЗМ являлся Китай, однако в последние годы он резко сократил экспорт РЗМ на внешний рынок. Собственного производства РЗМ недостаточно для удовлетворения ежегодно возрастающей потребности в редких металлах. Одним из самых доступных и разрабатываемых источников РЗМ являются апатиты, при переработке которых часть РЗМ переходят в фосфорную кислоту, а часть в отвал – фосфогипс [1].

Некоторые принципы комплексного подхода по попутному извлечению РЗЭ из промпродуктов, а также возникающие при этом трудности сформулированы в работах [2 - 4]. Так, выщелачивание РЗЭ из фосфогипса требует использования достаточно больших объемов серной кислоты. В оборотной фосфорной кислоте содержится незначительное количество РЗЭ, что делает ее переработку нерентабельной. Значительные затруднения вызывает сбор осадка после получения упаренной фосфорной кислоты. Несмотря на то, что в фосфорной кислоте концентрируется существенно меньшее количество РЗЭ (~15-20 %) по сравнению с фосфогипсом (~80-85 %), РЗЭ находятся в ЭФК в растворенном состоянии. С учетом изложенного, извлечение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) является наиболее легко осуществимым и перспективным [5].

В ряде работ описано извлечение РЗЭ из ЭФК методом осаждения и методом удержания кислоты [6-8], однако, использование его в промышленности осложнено необходимостью создания высокопроизводительного оборудования и большими энергозатратами на нагрев. Кроме этого, возможно осаждение солей сложного состава с примесью мешающих катионов и анионов, и плохо растворимых в различных средах, что может увеличивать потери при дальнейшей переработке материала. Экстракционные методы не эффективны, так как требуют больших затрат как экстрагента, так и реэкстрагента, но могут обеспечить селективное извлечение индивидуальных РЗМ. Сорбционные же методы с использованием различных ионообменных смол наиболее просты в аппаратном оформлении и менее экономически затратны. Однако все способы являются принципиально совместимыми с основной задачей – извлечением РЗМ из ЭФК. Использование в промышленности того или иного метода в большей степени будет зависеть от возможности внедрения его в существующую схему производства ЭФК и минеральных удобрений.

Исследования с использованием сульфокатионита КУ-2 показали перспективность применения данного сорбента при извлечении РЗЭ из сильноокислой среды (ЭФК) при нормальных и повышенных температурах в динамических условиях [9, 10]. Однако не ясно распределение индивидуальных РЗЭ, а также влияние различных параметров на сорбцию РЗЭ. Эксперименты проводились в динамических условиях с использованием промышленных образцов ЭФК.

Ионный обмен является обратимым процессом при сильной конкуренции между ионами РЗЭ и другими примесными ионами различных типов. Поэтому сорбция ионов зависит от концентрации и природы сорбируемых ионов и pH среды. Также на сорбцию влияют скорость фильтрования раствора, размеры зерен ионита, отношение высоты слоя ионита к его ширине и другие факторы. Достаточно трудно установить влияние каждого из этих параметров на процесс сорбции РЗЭ, а также установить значения коэффициентов распределения и максимального насыщения смолы РЗЭ в динамических условиях из реальных растворов. Поэтому изучение

процесса сорбции РЗЭ из ЭФК (с наличием большого количества анионных и катионных примесей) в динамических условиях на промышленных образцах сорбентов (с достаточно большим различием в гранулометрическом составе на колоннах различного размера) не представляет особого интереса с научной точки зрения и возможно лишь на последнем этапе исследований, когда уже известны основные закономерности сорбции РЗЭ и других примесных компонентов из модельных растворов на сульфокатионите КУ-2. Наиболее простым и удобным для массовых испытаний с широким дифференцированием параметров является статический метод.

В нашей работе исследованы некоторые основные физикохимические закономерности процесса извлечения РЗМ из модельных растворов минеральных кислот методом ионного обмена, которые являются первоначальными и необходимы для понимания процессов сорбции, а также для интенсификации и совершенствования существующих разработок и выявления различия в коэффициентах распределения для РЗЭ легкой и тяжелой подгруппы. Для данного процесса был выбран катионит КУ-2, как наиболее коммерчески доступный, и показавший перспективность в процессах извлечения РЗЭ из промышленных образцов ЭФК.

Эксперимент

Некоторые свойства катионита такие, как: массовая доля влаги, удельный объем и полная статическая емкость были уточнены по соответствующим ГОСТам [11-13] и составили 42 мас%, 2.7 см³/г и 4.5 мг-экв/г соответственно. Полученные данные согласуются с данными представленными в ГОСТ 20298-74 [14].

Время контакта ионита с раствором, температура являются основными факторами, влияющими на коэффициент распределения редкоземельных элементов. Влияние этих параметров проверяли в процессе извлечения La, Yb и Y из их растворов в фосфорной кислоте реактивной квалификации. Эксперименты проводили в статическом реакторе с магнитной мешалкой. Начальная концентрация РЗМ составляла 1 г/л, концентрация фосфорной кислоты - 32 мас.% в пересчете на Р₂О₅, в опытах по определению влияния температуры катионит КУ-2 вводили в 1,5-кратном избытке от обменной емкости (Ж:Т=100:1,26). Температуру поддерживали с помощью термостатирования реактора.

Коэффициент распределения РЗМ вычисляли по следующей формуле:

$$D = \frac{C(PЗМ)_{м.ф.}}{C(PЗМ)_{ж.ф.}}$$

Концентрацию в твердой фазе определяли по анализу соответствующих растворов и материальному балансу. При этом доверительный интервал значений коэффициентов распределения составил ±1, а относительная ошибка 4.2 %.

Эксперименты по сорбционному извлечению лантана из растворов минеральных кислот различной концентрации проводили при 25°С при соотношении жидкой и твердой фаз 50:1 в течении 120 минут.

Концентрацию РЗЭ определяли по стандартным методикам на приборе ICP-MS Xseries 2 (масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой) в Центре коллективного пользования РХТУ им.Д.И. Менделеева.

Обсуждение результатов

На рис. 1-3 представлены зависимости коэффициентов распределения La, Yb и Y от времени при температуре от 25 до 80°C. Можно сделать вывод, что равновесие достигается за 60 минут контакта ионита с раствором РЗМ в фосфорной кислоте.

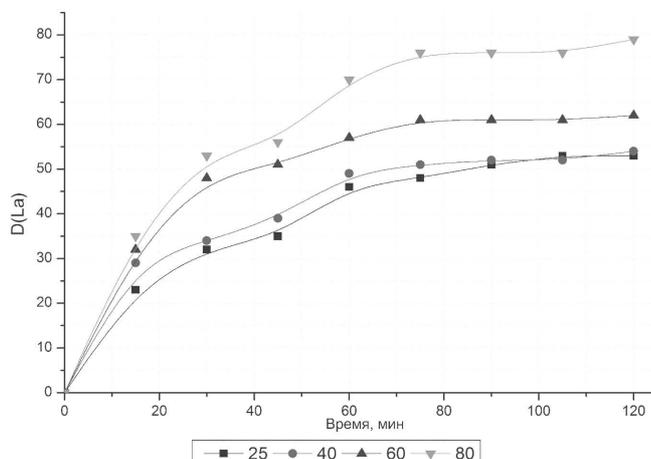


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения La от времени при температуре 25, 40, 60 и 80 °C.

Как видно из рис. 1 коэффициенты распределения лантана от температуры изменяются не Гн очень сильно и составляют 54 при 25°C, 54 при 40°C, 62 при 60°C и 63 при 80°C.

Для Y коэффициент распределения при 25°C ниже, чем при температурах 40-80°C, и составляет 8, в то время как при других температурах – 14.

Коэффициенты распределения для Yb (рис. 3) также не существенно изменяются с повышением температуры и составляют 11, 12, 14 для температур 25, 40 и 80°C, соответственно. Более низкие коэффициенты распределения для Yb и Y (рисунок 2) по сравнению с La можно объяснить их меньшими ионными радиусами: 1.22, 1.06 и 1.00 Å для La, Y и Yb соответственно. Yb и Y относятся к иттриевому подсемейству, а La – к цериевому. Так как коэффициент распределения для этих РЗМ не сильно изменяется с увеличением температуры, то дальнейшие эксперименты проводили при T=25°C.

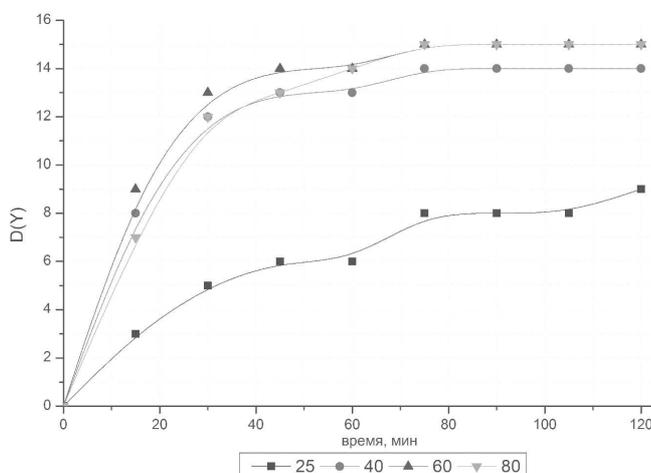


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения Y от времени при температуре 25, 40, 60 и 80°C

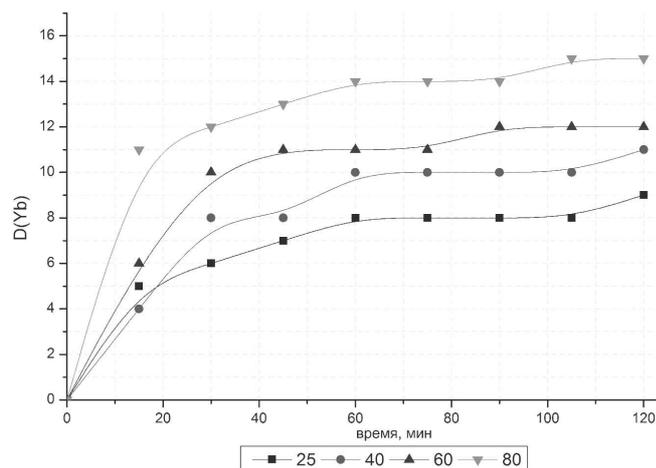


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения Yb от времени при температуре 25, 40, 60 и 80 °С

Как видно из рис. 4 коэффициенты распределения лантана уменьшаются с увеличением концентрации минеральных кислот, что, как мы полагаем, связано с образованием комплексных соединений лантана с анионом минеральной кислоты, число которых возрастает с увеличением концентрации кислоты. Кроме образования комплексов также возможна конкурентная сорбция самих кислот, что требует дополнительных исследований. При сорбции из солянокислых растворов наблюдается анионный эффект в области больших концентраций (6-9 моль/л), что необходимо учитывать при использовании данной кислоты в качестве десорбента РЗЭ с катионита КУ-2.

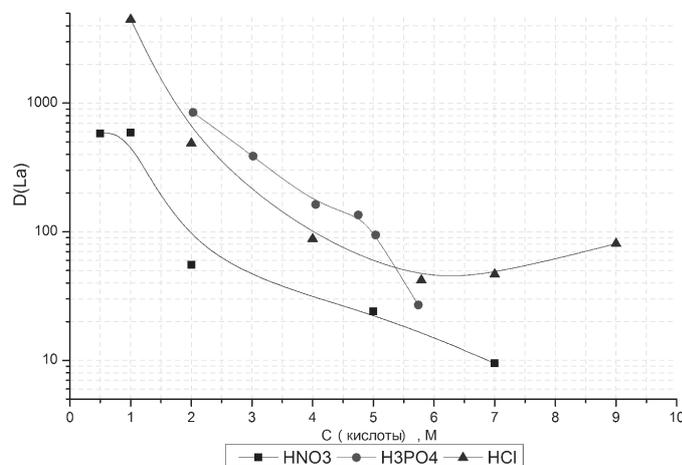


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения La от концентрации минеральной кислоты

На рис. 5 представлены зависимости коэффициентов распределения La от типа кислоты. В опытах использовали кислоты HNO_3 и H_3PO_4 одинаковой концентрации, которая была равна 5.8 М (что для фосфорной кислоты соответствует концентрации 32 мас.% в пересчете на P_2O_5). Видно, что извлечение La из азотной кислоты происходит лучше, чем из фосфорной. Мы считаем, что это происходит из-за комплексообразования лантана с фосфат-ионом, что затрудняет сорбционное извлечение La.

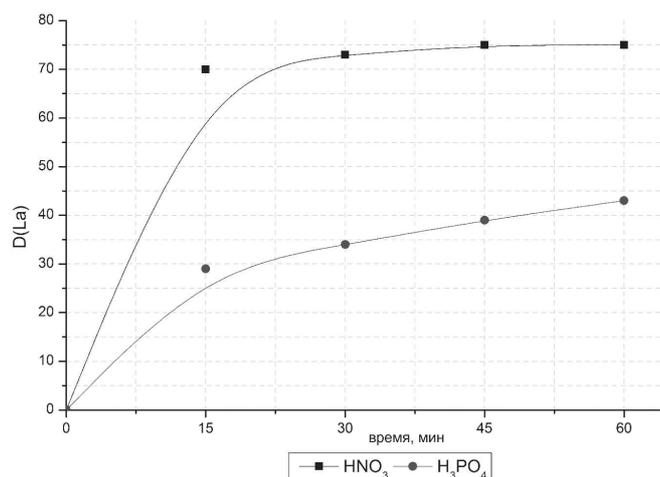


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения La от времени с использованием кислот HNO_3 и H_3PO_4 с концентрацией 5.8 М.

Заключение

Для первоначальных массовых испытаний с широким дифференцированием параметров в нашей работе был выбран статический режим проведения сорбции РЗЭ из модельных растворов минеральных кислот.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод о том, что катионит КУ-2 достаточно эффективно сорбирует РЗМ. Изучено влияние температуры на процесс извлечения РЗМ из раствора фосфорной кислоты. Показана зависимость величины коэффициентов распределения РЗЭ от размера их ионного радиуса. Следовательно, при сорбции РЗЭ из промышленных образцов ЭФК необходимо учитывать потери наиболее ценных РЗЭ, относящихся к иттриевой подгруппе. Получены коэффициенты распределения лантана от концентрации минеральной кислоты и ее типа.

Список литературы

1. Левин Б.П. // сб. «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений», М., изд. НИУИФ, 2011, С. 94-125..
2. Косынкин В.Д., Шаталов В.В., Селивановский А.К. и др. // Химическая технология, 2001, № 1, С. 27-36.
3. Михайличенко А.И., Казак В.Г. // Экология и промышленность России, 2001, № 3, С. 12-14.
4. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. // Ж. приклад. химии, 2010, Т. 83, № 6, С. 906-912.
5. Бушуев Н.Н., Левин Б.В. // Химическая технология, 2014, № 1, С. 52-54.
6. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2012, Т.12, Вып. 1, С. 29-39.
7. Власовский Н.С., Хамизов С.Х., Хамизов Р.Х. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2013, Т. 13, Вып. 5, С. 605-617.
8. Локшин Э.П. Тареева О.А. // Журнал прикладной химии, 2010, Т. 89, Вып. 6, С. 899-905.
9. Пат.2465207 Российской Федерации МПК С01F 17/00, С22В 59/00. / Локшин Э.П., Тареева О.А.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИХТРЭМС КНЦ РАН.
10. Локшин Э.П., Калинин В.Т. // сб. «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение

редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений», 2011, М., НИУИФ, С. 125-141.

11. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытаниям. 7 с.

12. ГОСТ 10898.4-84. Иониты. Метод определения удельного объема. 3 с.

13. ГОСТ 20255.1-89. Иониты. Метод определения статистической обменной емкости. 6 с.

14. ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. 15 с.

References

1. Levin B.P., In.: «Pererabotka i utilizacija poputnyh ftoristyh soedinenij i izvlechenie redkozemel'nyh metallov v proizvodstve mineral'nyh udobrenij, 2011, М., NIUIF, pp. 94-125.

2. Kosynkin V.D., Shatalov V.V., Selivanovskij A.K. et al., *Himicheskaja tehnologija*, 2001, No 1, pp. 27-36.

3. Mihajlichenko A.I., Kazak V.G., *Jekologija i promyshlennost' Rossii*, 2001, No 3, pp.12-14.

4. Lokshin Je.P., Tareeva O.A., Elizarova I.R., *Zh. priklad. himii*, 2010, Vol. 83, No 6, pp. 906-912.

5. Bushuev N.N., Levin B.V., *Himicheskaja tehnologija*, 2014, No 1, pp. 52-54.

6. Khamizov R.H., Krachak A.N., Gruzdeva A.N. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012. Vol. 12, No 1, pp.29-39.

7. Vlasovskij N.S., Khamizov S.H., Hamizov R.H. et al. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013. Vol. 13, No 5, pp. 605-617.

8. Lokshin Je.P. Tareeva O.A., *Zhurnal prikladnoj himii*, 2010, Vol. 89, No 6, pp.899-905.

9. Pat. RF 2465207. MPK C01F 17/00, C22B 59/00. Lokshin Je.P., Tareeva O.A.; zajavitel' i patentoobladatel' FGBUN IHTRJeMS KNC RAN.

10. Lokshin Je.P., Kalinnikov V.T., In.: «Pererabotka i utilizacija poputnyh ftoristyh soedinenij i izvlechenie redkozemel'nyh metallov v proizvodstve mineral'nyh udobrenij, 2011, М., izd. NIUIF, pp. 125-141.

11. GOST 10896-78. Ionity. Podgotovka k ispytaniyam (The ion exchangers. Preparation for testing). 7 p.

12. GOST 10898.4-84. Ionity. Metod opredelenija udel'nogo objema (The ion exchangers. Method of determination of specific volume). 3 p.

13. GOST 20255.1-89. Ionity. Metod opredelenija statisticheskoj obmennoj emkosti (The ion exchangers. A method of determining the static exchange capacity). 6 p.

14. GOST 20298-74. Smoly ionoobmennye. Kationity. Tehnicheskie uslovija (The ion-exchange resin. Cation exchangers. Specifications). 15 p.

Папкова Мария Владимировна – аспирант факультета Технологии неорганических продуктов и функциональных материалов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, ведущий инженер ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Конькова Татьяна Владимировна – к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва

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

Papkova Mariya 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, Email: masshka1@gmail.com

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

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

Туманов Владислав Викторович – аспирант факультета Технологии неорганических продуктов и функциональных материалов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва

Сайкина Ольга Юрьевна – бакалавр факультета Технологии неорганических продуктов и функциональных материалов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Москва

Tumanov Vladislav V. – a graduate student of the 1 year of the Faculty of Technology of inorganic functional materials and products of D. Mendeleev University of chemical technology of Russia, Moscow

Saykina Olga Yu. – a 4-year bachelor of the Faculty of Technology of inorganic functional materials and products of D. Mendeleev University of chemical technology of Russia, Moscow