

УДК 544.034

А.В. Фирсов, А.В. Артамонов, Д.Н. Смирнова, А.П. Ильин, С.П. Кочетков

Александр Валентинович Фирсов, Александр Владимирович Артамонов (✉)
ОАО «ФосАгро-Череповец», Череповец, Вологодская область, Российская Федерация, 162622
E-mail: AFirsov @phosagro.ru, AArtamonov @phosagro.ru (✉)

Дарья Николаевна Смирнова (✉), Александр Павлович Ильин
НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии неорганических веществ,
Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский проспект, 7,
Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: nnsmi@mail.ru (✉)

Сергей Павлович Кочетков
Кафедра строительного производства, Филиал Московского государственного машиностроительного
университета (МАМИ) в г. Коломна, ул. Октябрьской революции, 408, Коломна, Российская
Федерация, 140402
E-mail: SP.Kochetkov@yandex.ru

СОРБЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕУПАРЕННОЙ ДИГИДРАТНОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА СИЛЬНОКИСЛОТНОМ МАКРОПОРИСТОМ КАТИОНИТЕ

Исследованы кинетические и динамические характеристики сорбции редкоземельных металлов из неупаренной экстракционной фосфорной кислоты дигидратного производства на макропористом сильнокислотном катионите Purolite C150. Установлено, что процесс сорбции редкоземельных металлов проходит во внешнедиффузионной области.

Ключевые слова: сорбция, фосфорная кислота, макропористый катионит, редкоземельные элементы

A.V. Firsov, A.V. Artamonov, D.N. Smirnova, A.P. Ilyin, S.P. Kochetkov

Aleksandr V. Firsov, Aleksandr V. Artamonov (✉)
OJSC «FosAgro-Cherepovets», Cherepovets, Vologda region, Russia, 162622
E-mail: AFirsov @phosagro.ru, AArtamonov @phosagro.ru (✉)

Dar'ya N. Smirnova (✉), Aleksandr P. Ilyin
Scientific Research Institute of Thermodynamic and Kinetics of Chemical Processes, Department of Inorganic
Substances Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetiev ave., 7, Ivanovo,
Russia, 153000
E-mail: nnsmi@mail.ru (✉)

Sergeiy P. Kochetkov
Department of Building Production, Branch of Moscow State University of Machinery-Building,
October Revolution str., 408, Kolomna, Russia, 140402
E-mail: SP.Kochetkov@yandex.ru

SORPTION OF RARE-EARTH METALS FROM NO EVAPORATED DIHYDRATE PHOSPHORIC ACID ON MACROPOROUS STRONGLY ACIDIC CATIONITE

The kinetic and dynamic characteristics of the sorption of rare earths metals (REE) from no evaporated extration phosphoric acid (EPA) of dihydrate production on macroporous strongly acidic cation Rurolite C150 were investigated. The process of sorption of rare earth metals was established to take place in the external diffusion region.

Key words: sorption, phosphoric acid, macroporous cation, rare earth elements

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия всё более широкое значение и распространение в различных сферах деятельности человека приобретают редкоземельные металлы (РЗМ). Лантаноиды и иттрий, представляющие группу РЗМ, обладают многими уникальными свойствами, отличающими их от других металлов. РЗМ широко используются в таких высокотехнологичных производствах как лазерная техника, атомная, электронная, оптическая, металлургическая промышленность, при производстве катализаторов, в качестве различных светосоставов и сенсоров. Ежегодно спрос на РЗМ возрастает на 10-15%. Россия располагает значительными запасами РЗМ и по объему сырье-

вой базы находится на втором месте в мире после Китая. Подавляющая часть запасов РЗМ Российской Федерации заключена в месторождениях, в рудах которых они являются попутными компонентами. Так, более 40% запасов редкоземельных металлов содержится в апатит-нефелиновых рудах Хибинской группы месторождений в Мурманской области [1].

Апатит-нефелиновая руда разделяется на апатитовый и нефелиновый концентрат методом флотации. Апатитовый концентрат перерабатывается потребителями в фосфорную кислоту. Распределение РЗМ в апатите, фосфорной кислоте и фосфогипсе представлено в табл. 1.

Таблица 1

Распределение редкоземельных металлов при получении ЭФК из хибинского апатита на ОАО «ФосАгро-Череповец»
Table 1. Distribution of the rare earth metals at the preparation of the EPA from Khibiny apatite on JSC "FosAgro-Cherepovets"

Объект	ΣРЗМ % мас	Извлечение	Содержание в РЗМ, % мас									
			La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Апатит	0,93	100	35,4	40,8	8,9	9,9	1,5	0,4	0,2	0,2	0,6	2,1
Дигидратная схема												
Неупаренная ЭФК (27,0% мас Р ₂ O ₅)	0,13	17,8	14,1	31,2	11,1	22,1	3,3	0,8	2,9	0,5	1,9	12,1
Упаренная ЭФК (52,8% мас Р ₂ O ₅)	0,07	-	12,0	30,4	9,0	33,0	2,8	0,7	2,4	0,4	1,6	7,7
Фосфогипс	0,29	80,3	49,0	10,6	15,0	16,7	2,9	0,6	0,0	0,3	1,2	3,7
Полугидратная схема												
Неупаренная ЭФК (36,0% мас Р ₂ O ₅)	0,03	2,9	3,3	73,1	3,2	3,4	0,3	0,1	0,4	0,4	0,7	15,0
Упаренная ЭФК (53% мас Р ₂ O ₅)	0,05	-	10,7	16,8	9,2	10,7	1,1	3,1	1,1	1,1	1,8	44,3
Фосфогипс	0,45	93,6	32,4	38,1	11,1	11,8	2,0	0,5	0,6	0,2	0,8	2,5

Из приведенных данных следует, что распределение РЗМ в продуктах переработки апатита дигидратным и полугидратным способом различно.

Извлечение РЗМ из апатита в неупаренную кислоту дигидратного производства составляет 17,8%, в фосфогипс переходит порядка 80,3%. В неупаренную кислоту полугидратного производ-

ства извлекается 2,9% РЗМ, в фосфогипс – 93,6%.

Таким образом, перспективным источником для выделения лантаноидов может быть фосфогипс (как дигидратного, так и полугидратного производства) и неупаренная экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) дигидратного производства.

РЗМ из продуктов переработки апатитового концентрата могут быть извлечены осадительными, сорбционными и экстракционными методами [1].

Установлено, что при сорбции из неупаренной дигидратной ЭФК наибольшую емкость по РЗМ показывают сильнокислотные катиониты макропористой структуры [2]. Данные по кинетике и динамике сорбции РЗМ из неупаренной ЭФК в известной литературе весьма ограничены. Целью настоящей работы является изучение кинетических и динамических характеристик сорбции РЗМ из неупаренной ЭФК дигидратного производства на макропористом сильнокислотном катионите Purolite C150.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения кинетики сорбционных процессов наиболее часто используют метод потока (бесконечного объема, тонкого слоя) и метод ограниченного объема раствора [3-5]. Метод бесконечного объема удобен для анализа моделей ионообменной кинетики. Он применяется в тех случаях, когда необходимо выдержать постоянными граничные условия. Метод трудоемкий, так как в результате одного опыта можно получить лишь одну экспериментальную точку на кинетической кривой. Кроме трудоемкости этот метод отличается еще одним недостатком, заключающимся в том, что толщина перемешиваемой пленки вокруг зерен ионита (пленка Нернста) зависит от расстояния между конкретным зерном и входом в слой ионита – она изменяется по мере движения вглубь слоя и стабилизируется лишь на расстоянии примерно 1-2 см от верха слоя. При использовании классического варианта это не дает возможности исследовать смешанную и внешнедиффузионную кинетику [6]. Учитывая, что содержание РЗМ в неупаренной дигидратной ЭФК невысокое, вероятность протекания процесса сорбции во внешнедиффузионной области достаточно велика. В связи с этим, в работе для изучения кинетических характеристик применяли метод ограниченного объема раствора, в соответствии с которым обменный процесс происходит в некотором определенном объеме перемешиваемого раствора, начальный состав которого известен. В этом случае концентрация сорбируемого иона в растворе меняется в процессе эксперимента, что влияет на скорость процесса. Применением достаточно интенсивного перемешивания достигают равномерного распределения концентрации ионов во всем объеме раствора за исключением непосредственно прилегающих к зерну слоев (пограничный слой).

Кинетику сорбции РЗМ катионитом Purolite C150 изучали методом ограниченного объема раствора при температурах 298 и 333 К. К навескам воздушносухого катионита массой 1,0 г приливали 1,0 см³ дистиллированной воды, закрывали колбы пробками и выдерживали в течение 8 ч для набухания. Набухшие навески заливали 50,0 см³ дигидратной неупаренной ЭФК с концентрацией РЗМ 1,8 г/дм³, колбы помещали на столик встряхивающего аппарата [7].

Каждая точка кинетической кривой получена из независимого эксперимента. Число колебаний платформы вибростола принято равным 160 1/мин. Время контакта фаз – от 30 мин до 8 ч при постоянном перемешивании. Количество поглощенного лантана рассчитывали по разности концентраций (г/дм³) исходной ЭФК (C₀) и ЭФК после контактирования с катионитом (C_i) с учетом влагосодержания воздушносухой навески катионита (W, массовая доля) по уравнению:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m \cdot (1 - W)}, \quad (1)$$

где V – объем ЭФК, см³; m – навеска воздушносухого катионита, г.

Содержание РЗМ в растворах определяли атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICPE-9000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интегральные кинетические кривые сорбции редкоземельных металлов, полученные при различных температурах, представлены на рис. 1.

По полученным интегральным кинетическим кривым сорбции редкоземельных металлов в координатах «степень насыщения – время» графически рассчитано время полусорбции $\tau_{0,5}$. С учетом времени полусорбции рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии РЗМ в катионите Purolite C150 (табл. 2). Расчет проводили по формуле [4]:

$$D_{\text{эф}} = (0,03 \cdot R^2) / \tau_{0,5} \quad (2)$$

где $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии РЗМ в катионите, м²/с; R – радиус катионита, м; $\tau_{0,5}$ – время полусорбции, с.

С использованием рассчитанных эффективных коэффициентов диффузии РЗМ в ионите рассчитаны кажущиеся энергии активации процесса сорбции РЗМ катионитом Purolite C150 по уравнению, подобному уравнению Аррениуса [4]:

$$D = D_0 \cdot e^{-E_{\text{акт}}/RT}, \quad (3)$$

где $E_{\text{акт}}$ – кажущаяся энергия активации, Дж/моль; D_0 – константа, м²/с; D – эффективный коэффициент диффузии РЗМ в катионите, м²/с; R – универсальная газовая постоянная 8,3144 Дж/моль; T – температура, К.

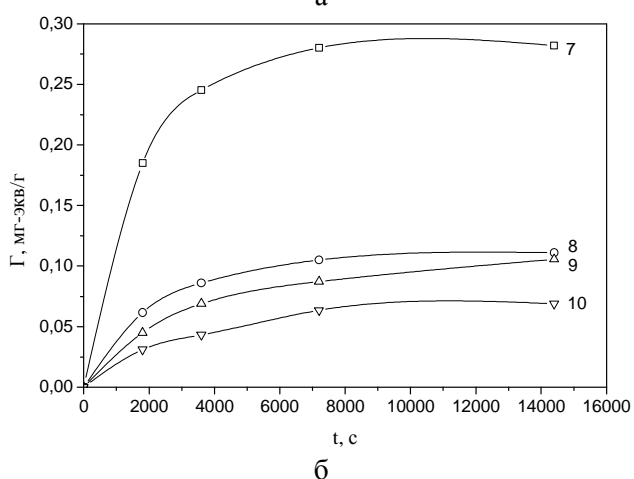
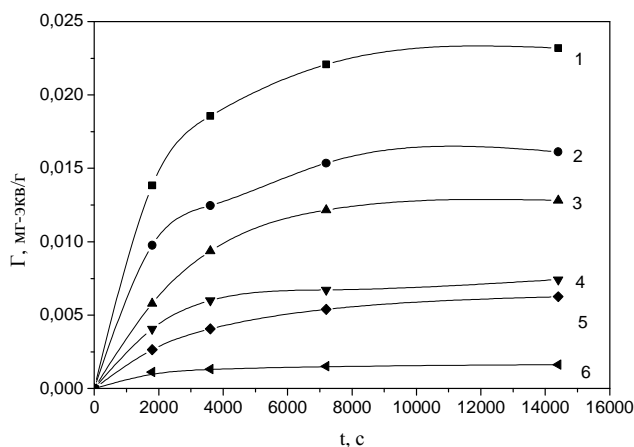


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции редкоземельных металлов (1-Pr³⁺, 2-Sm³⁺, 3-Gd³⁺, 4-Dy³⁺, 5-Eu³⁺, 6-Tb³⁺, 7-La³⁺, 8-Ce³⁺, 9-Nd³⁺, 10-Y³⁺) из неупаренной дигидратной ЭФК катионитом Purolite C150. Температура, °К: а – 298; б – 333

Fig. 1. Integral kinetic curves of sorption of rare earth metals (1-Pr³⁺, 2-Sm³⁺, 3-Gd³⁺, 4-Dy³⁺, 5-Eu³⁺, 6-Tb³⁺, 7-La³⁺, 8-Ce³⁺, 9-Nd³⁺, 10-Y³⁺) from no evaporated dihydrate EPA with cationite Rurolite C150. Temperature, °K: a – 298; б – 333

По показателям степени коэффициентов диффузии можно предположить, что сорбцию РЗМ катионитом Purolite C150 лимитирует диффузия с большим внешним сопротивлением. Значения кажущейся энергии активации процесса сорбции РЗМ ионитом Purolite C150, рассчитанной по уравнению, подобному уравнению Аррениуса, с использованием величин эффективных коэффициентов диффузии – 4,5-9,6 кДж/моль подтверждают, что процесс сорбции РЗМ проходит во внешнедиффузионной области.

Динамику сорбции РЗМ катионитом Purolite C150 из дигидратной неупаренной ЭФК (начальная концентрация 1,8 г/л) изучали в колонке диаметром 4 см и длиной 80 см. Объемная скорость пропускания раствора составляла 1 ч⁻¹. Кон-

центрацию РЗМ в кислоте (суммарную) на выходе из колонки определяли фотометрическим методом. Выходная кривая сорбции РЗМ из неупаренной дигидратной ЭФК представлена на рис. 2.

Как видно из рис. 2, пропуск РЗМ наступает после пропускания ~4 удельных объемов раствора. Полное насыщение ионита РЗМ происходит при пропускании ~20 удельных объемов исходного раствора. Полная динамическая обменная емкость по РЗМ составила 0,35 мг-экв/г.

Таблица 2

Расчетные значения времени полусорбции, эффективного коэффициента диффузии РЗМ в ионите Purolite C150 и кажущейся энергии активации Table 2. The calculated values of half sorption time, the effective diffusion coefficient in the ion exchanger REM Rurolite C150 and the apparent activation energy

Ион РЗМ	298 К		333 К		E _{акт} , кДж/моль 298 – 333 К
	τ _{0,5} , с	D _{эф} , м ² /с	τ _{0,5} , с	D _{эф} , м ² /с	
La ³⁺	1400	2,6·10 ⁻¹²	1110	3,5·10 ⁻¹²	7,0
Ce ³⁺	1305	3,0·10 ⁻¹²	1000	3,9·10 ⁻¹²	6,3
Pr ³⁺	1620	2,4·10 ⁻¹²	1200	3,2·10 ⁻¹²	6,8
Nd ³⁺	1940	2,0·10 ⁻¹²	1320	2,9·10 ⁻¹²	8,5
Sm ³⁺	1900	2,1·10 ⁻¹²	1500	2,6·10 ⁻¹²	5,0
Eu ³⁺	2280	1,7·10 ⁻¹²	1610	2,4·10 ⁻¹²	8,2
Gd ³⁺	2160	1,8·10 ⁻¹²	1840	2,1·10 ⁻¹²	4,5
Tb ³⁺	3120	1,2·10 ⁻¹²	2610	1,5·10 ⁻¹²	5,3
Dy ³⁺	2300	1,7·10 ⁻¹²	1900	2,1·10 ⁻¹²	5,0
Y ³⁺	3780	1,0·10 ⁻¹²	2630	1,5·10 ⁻¹²	9,6

Десорбцию РЗМ из ионита Purolite C150 проводили при пропускании элюента – раствора аммиачной селитры с объемной скоростью 0,5 ч⁻¹.

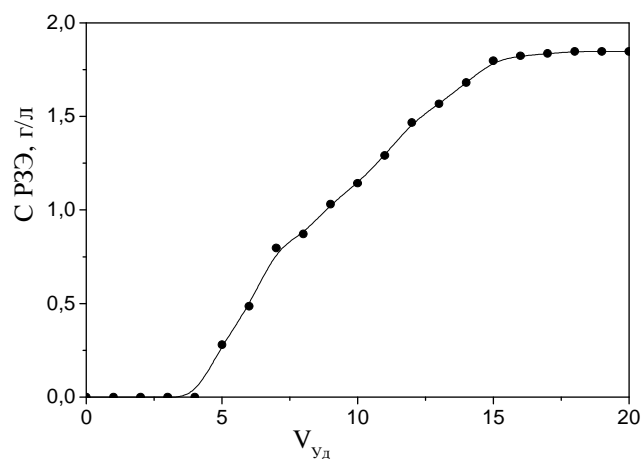


Рис. 2. Выходная кривая сорбции РЗМ катионитом Purolite C150 из дигидратной неупаренной ЭФК

Fig. 2. The output curve of sorption of REM with cationite Rurolite C150 from the dihydrate no evaporated EPA

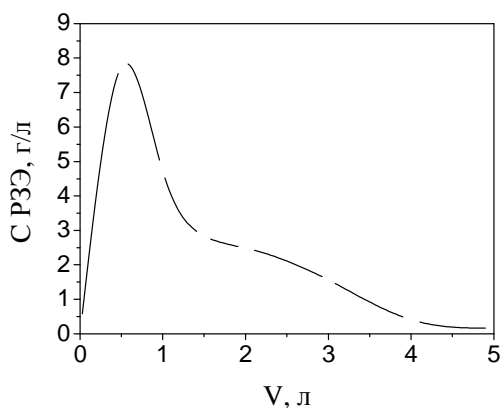


Рис. 3. Выходная кривая десорбции РЭМ раствором аммиачной селитры с катионита Rurolite C150, насыщенного в дигидратной неупаренной ЭФК
 Fig. 3. Output curve of REM adsorption with the solution of ammonium nitrate from cation exchanger Rurolite C150, saturated in no evaporated dihydrate EPA

Выходная кривая элюирования имеет отчетливый пик. Максимальная концентрация в пике элюирования – 7,9 г/дм³ (рис. 3). Степень десорбции составила 90,0%, степень концентрирования РЭМ в сорбционно-десорбционном цикле 3,5. Полученный элюат может быть возвращен в действующее производство.

ВЫВОД

Изученные кинетические и динамические характеристики сорбции РЭМ из неупаренной дигидратной ЭФК показывают возможность использования сильнокислотного макропористого катионита Rurolite C150 для попутного извлечения РЭМ из неупаренной ЭФК дигидратного производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тареева О.В.** Разработка сернокислотной технологии извлечения редкоземельных металлов из фосфополугидрата. Дис. ... к.т.н. Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН. 2012. 157 с.
2. **Фирсов А.В., Артамонов А.В., Ильин А.П., Вейсгайм В.В.** Сорбенты для извлечения редкоземельных элементов из неупаренной дигидратной экстракционной фосфорной кислоты // Тез. докл. V Всеросс. научн. конф. «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции». Иваново: ИГХТУ. 2014. С. 70-74.
3. **Знаменский Ю.П., Бычков Н.В.** Кинетика ионообменных процессов. Обнинск: Принтер. 2000. 204 с.
4. **Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.** Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия. 1979. 336 с.
5. **Вольдман Г.М.** Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М.: Metallurgy. 1982. 376 с.
6. **Нве Шван У.** Сорбционное извлечение ванадия из разбавленных растворов. Дис...к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. 124 с.
7. **Пухов И.Г., Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 117-122.

REFERENCES

1. **Tareeva O.V.** Development of sulfuric acid technology of extraction of rare earth metals from phosphor semi hydrate. Candidate dissertation on engineering science. Apatity: KSC ICTREMRM RAS. 2012. 157 p. (in Russian).
2. **Firsov A.V., Artamonov A.V., Ilyin A.P., Veysgaym V.V.** Sorbents for the extraction of rare earths elements from no evaporated dihydrate of phosphoric acid // Proc. rep. V All-Russian Scientific. Conf. "Physical chemistry of surface phenomena and adsorption." Ivanovo: ISUCT. 2014. P. 70-74 (in Russian).
3. **Znamenskiy Yu.P., Bychkov N.V.** The kinetics of ion exchange processes. Obninsk: Printer. 2000. 204 p. (in Russian).
4. **Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A.** The equilibrium and ion exchange kinetics. L.: Khimiya. 1979. 336 c. (in Russian).
5. **Voldman G.M.** Fundamentals of extraction and ion exchange processes of hydrometallurgy. M.: Metallurgy. 1982. 376 p. (in Russian).
6. **Schwan N.** Sorption extraction of vanadium from dilute solutions. Candidate dissertation on engineering science. M.: MUCTR. DI. Mendeleev. 2014. 124 p. (in Russian).
7. **Pukhov I.G., Smirnova D.N., Ilyin A.P., Smirnov N.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 117-122 (in Russian).

Поступила в редакцию 02.02.2016
 Принята к печати 11.03.2016