

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЛАНТАНА, ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ И КАЛЬЦИЯ ИЗ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

© Т. В. Конькова, Чинь Нгуен Куинь

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
E-mail: kontat@list.ru

Поступила в Редакцию 1 октября 2019 г.
После доработки 3 августа 2020 г.
Принята к публикации 10 августа 2020 г.

Исследовано сорбционное извлечение ионов лантана, железа(III), алюминия и кальция из растворов фосфорной кислоты в динамических условиях макропористым сульфокатионитом МТС 1600. Кальций подавляет сорбцию ионов лантана и других элементов, в его присутствии динамическая обменная емкость сорбента по лантану снижается от 53.5 до 11.8 мг·г⁻¹, а по железу и алюминию стремится к нулю. В результате элюирования ионов лантана и кальция раствором нитрата аммония из фазы катионита максимальная концентрация ионов составила 5.5 и 9.5 г·л⁻¹ соответственно. Соотношение ионов кальция и лантана в элюате возрастает в 2 раза по сравнению с соотношением этих ионов в исходном растворе фосфорной кислоты.

Ключевые слова: *редкоземельные металлы, сорбция; сульфокатиониты; фосфорная кислота; ионообменные смолы; железо; алюминий; лантан; кальций*

DOI: 10.31857/S0044461820120087

Ввиду истощения традиционных месторождений редкоземельных металлов, необходимых для различных сфер производства, актуальным является поиск новых источников редкоземельного сырья и технологий их извлечения. Экстракционная фосфорная кислота, полученная при кислотной переработке фосфатной руды, содержит от 0.1 до 10 г·л⁻¹ редкоземельных элементов и является их потенциальным источником. Кроме того, в ней находится значительное количество других примесей, основные из которых — это ионы железа, алюминия, кальция. Концентрация растворимых примесей и их распределение в продуктах переработки зависят от условий выщелачивания фосфатного сырья, в том числе от типа используемой кислоты и ее концентрации. Кальций — один из основных элементов, присутствующих в фосфат-

ном сырье, его содержание в фосфорной кислоте минимально при разложении руды серной кислотой и соизмеримо с содержанием редкоземельных элементов, порядка 1 г·л⁻¹, поскольку большая часть ионов кальция переходит в твердую фазу в виде сульфата кальция. Таким образом, при переработке фосфатного сырья помимо задачи извлечения ценных редкоземельных элементов возникает задача очистки экстракционной фосфорной кислоты от сопутствующих ионов. Для этой цели могут быть использованы методы осаждения, сорбции и экстракции. Ионообменная сорбция при наличии подходящего адсорбента широко используется в гидрометаллургии, поскольку дает возможность извлекать ионы металлов как из разбавленных, так и концентрированных растворов или пульп.

Для сорбционного извлечения редкоземельных металлов и других сопутствующих компонентов из технологических растворов разного состава, в том числе из фосфорной кислоты, исследователи используют различные материалы, как синтетические, так и природные, например: углеродсодержащие [1, 2], оксид кремния [3], глинистые минералы и цеолиты [4, 5]. Поскольку сорбцию осуществляют из растворов, полученных в результате кислотной переработки природного сырья и имеющих избыточную кислотность, основное требование к адсорбентам — это кислотостойкость, исключающая вторичное загрязнение водной фазы ионами, переходящими в раствор при деструкции сорбента. Преимуществом в этом отношении будут обладать полимерные материалы и синтезированные на их основе ионообменные смолы, содержащие различные функциональные группы, например фосфоновые [6, 7] и сульфоновые [8, 9]. Большое распространение в последние годы получили методы сорбции ионов с помощью полимерных материалов, импрегнированных экстрагентами [10, 11].

Сульфокатиониты проявляют селективность в отношении лантаноидов, однако как в отечественной литературе, так и в зарубежной описаны преимущественно гелевые ионообменные смолы КУ-2-8 и DOWEX-50WX с различной степенью сшивки [9, 12, 13]. В работе [14] показано, что процесс предпочтительно проводить с использованием макропористых ионообменных смол по сравнению гелевыми.

Цель работы — исследование процесса извлечения ионов лантана как характерного представителя РЗМ и основных сопутствующих ионов кальция, железа(III) и алюминия из раствора фосфорной кислоты с помощью макропористого сульфокатионита в динамических условиях и возможности получения концентрата лантаноидов.

Экспериментальная часть

В качестве сорбента использовали макропористый сульфокатионит МТС 1600 производства Purolite. Сорбцию проводили в динамических условиях из модельного раствора фосфорной кислоты марки ч.д.а. концентрацией 26 мас% по P_2O_5 , характерной для неупаренной экстракционной фосфорной кислоты, полученной сернокислотным разложением апатита по дигидратному методу. Исходное содержание ионов металлов коррелировалось с их содержанием в технической фосфорной кислоте: для лантана оно составляло $1.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, железа(III) — 0.6, алюминия — 1.5, кальция — 1.0. Сорбцию осуществляли в присутствии ионов кальция и в их отсутствие. Раствор фос-

форной кислоты, содержащей примеси, пропускали через слой смолы со скоростью $1.27 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$, которую регулировали с помощью перистальтического насоса. Объем колонки составлял 10 мл, диаметр — 10 мм.

Концентрацию ионов лантана, железа(III), алюминия и кальция на выходе из колонки в процессе сорбции определяли атомно-абсорбционным методом с использованием спектрометра Квант-АФА (Кортэк) в центре коллективного пользования им. Д. И. Менделеева на базе Российского химико-технологического университета.

По выходным кривым сорбции ионов рассчитывали динамическую обменную емкость адсорбента до проскока ионов в фильтрат (ДОЕ, $\text{г} \cdot \text{г}^{-1}$) и полную динамическую емкость, когда концентрации ионов на входе и выходе из колонки равны (ПДОЕ, $\text{г} \cdot \text{г}^{-1}$). Расчет осуществляли по формулам

$$\text{ДОЕ} = \frac{c_0 V_{\text{пр}}}{m},$$
$$\text{ПДОЕ} = \frac{(V_{\text{ф}} c_0 - \sum V_{\text{н}} c_{\text{н}})}{m},$$

где c_0 — исходная концентрация элемента в растворе на входе в колонку ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$); $V_{\text{пр}}$ — объем раствора, пропущенный через катионит до появления ионов в растворе на выходе из колонки; m — масса сорбента (г); $V_{\text{ф}}$ — общий объем раствора, пропущенный через катионит до выравнивания концентраций ионов в фильтрате и исходном растворе (л); $V_{\text{н}}$ — объем порции фильтрата после проскока ионов (л); $c_{\text{н}}$ — концентрация раствора в порции фильтрата после проскока ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$).

Десорбцию ионов из фазы катионита осуществляли раствором нитрата аммония концентрацией $300 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ [15]. Скорость пропускания десорбирующего агента через колонку составляла $0.64 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Обсуждение результатов

Сравнительное исследование сорбции ионов металлов в степени окисления +3 в отсутствие ионов кальция (рис. 1, а) показало, что смола МТС 1600 обладает высокой сорбционной способностью к ионам лантана в динамических условиях.

После пропускания первых десяти колоночных объемов все исследуемые ионы в растворе на выходе из колонки отсутствуют. Практически одновременно в фильтрате появляются ионы алюминия и железа(III), и только после пропускания через колонку

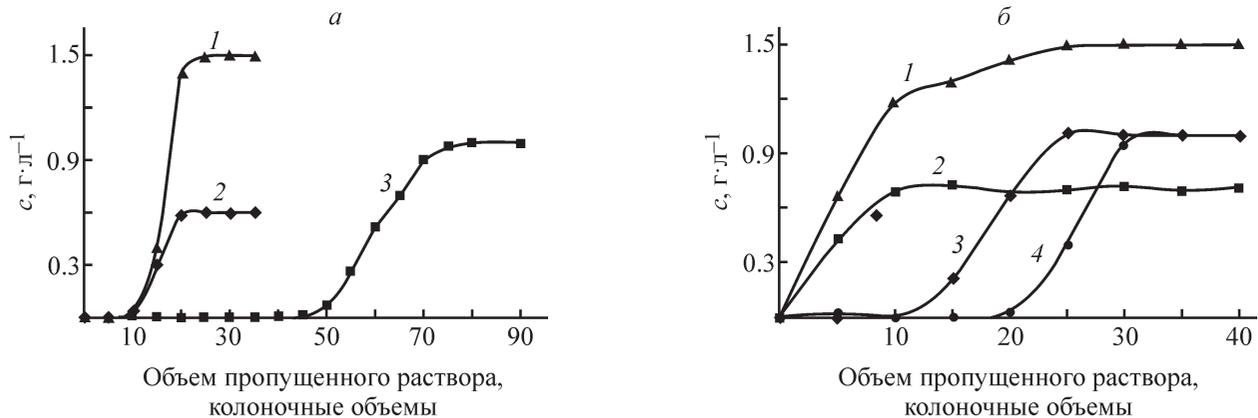


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов алюминия (1), железа(III) (2), лантана (3) из раствора фосфорной кислоты сульфокатионитом МТС 1600 в отсутствие (а) и в присутствии ионов кальция (б).

450 мл раствора (45 колоночных объемов) в фильтрате обнаруживаются ионы лантана. Динамическая обменная емкость МТС 1600 до проскока по ионам лантана и полная динамическая емкость более чем в 6 раз выше, чем емкость по ионам железа(III) (см. таблицу), и почти в 3 раза, чем емкость по ионам алюминия.

Из кривых сорбции (рис. 1, б) определено, что кальций является основным конкурирующим ионом при осуществлении сорбции всех исследуемых катионов. В результате его введения в раствор фосфорной кислоты в концентрации, равной концентрации ионов лантана, извлечение ионов алюминия и железа(III) подавляется. Так, в порции фильтрата на выходе из колонки, равной пяти колоночным объемам, концентрация этих ионов составляет половину от исходной концентрации.

Сорбция ионов лантана также значительно снижается из-за сильной конкурентной сорбции ионов кальция, лантан появляется в фильтрате уже после пропускания 100 мл кислоты (10 колоночных объемов). При этом селективность МТС 1600 к ионам кальция выше, несмотря на близкий к лантану радиус иона и меньший заряд. Величины динамической обменной емкости сорбента до проскока по кальцию и лантану различаются в 2 раза и составляют 23.8 и 11.8 мг·г⁻¹

соответственно. Схожий характер выходных кривых сорбции ионов лантана, кальция, алюминия и железа(III) наблюдался при использовании гелевого сульфокатионита КУ-2-8 [15].

Полученный результат обусловлен, вероятно, тем, что кальций сорбируется виде иона Ca²⁺, в то время как пониженное извлечение поливалентных ионов и лантана в том числе связано с их присутствием в растворе фосфорной кислоты в виде комплексных ионов, например дигидрофосфатных Ln(H₂PO₄)₂⁺ и Ln(H₂PO₄)₂²⁺. Комплексы лантаноидов, в частности церия, существующие в фосфорнокислых растворах, описаны в работе [16]. Авторы [17] полагают, что поливалентные металлы сорбируются из фосфорной кислоты в виде однозарядных положительных комплексов, содержащих фосфатные лиганды. В этой же работе показано, что с уменьшением концентрации щелочноземельных катионов в растворе сорбция редкоземельных ионов возрастает.

При элюировании ионов лантана и кальция из фазы сорбента раствором нитрата аммония выявлено, что лантан и кальций десорбируются одновременно, а их десорбция достигается после пропускания 8–9 колоночных объемов элюента (рис. 2).

Степень извлечения ионов лантана из фазы катионита в динамическом режиме составляет 95.3%, в

Динамическая обменная емкость сульфокатионита МТС 1600

Параметр	В отсутствие кальция			В присутствии кальция			
	лантан	железо(III)	алюминий	лантан	железо(III)	алюминий	кальций
Динамическая обменная емкость, г·г ⁻¹ ·10 ⁻³	53.5	8.3	17.8	11.8	0	0	23.8
Полная динамическая обменная емкость, г·г ⁻¹ ·10 ⁻³	69.0	11.3	24.8	18.5	1.6	8.6	27.4

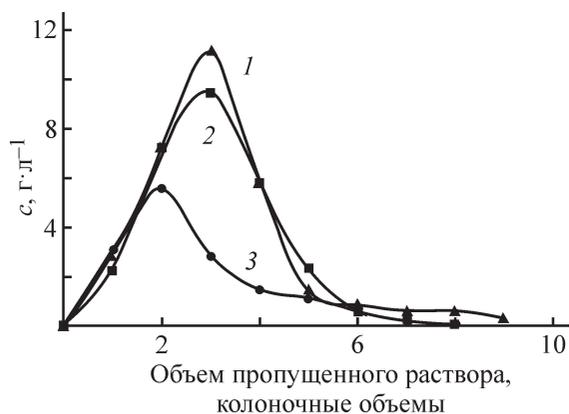


Рис. 2. Выходные кривые десорбции ионов лантана в отсутствие ионов кальция (1), а также ионов кальция (2) и лантана (3) при их совместном присутствии из фазы катионита с помощью раствора нитрата аммония.

то время как ионов кальция — 98.1%. Максимальная концентрация ионов лантана в элюате достигает 5.5, кальция 9.5 г·л⁻¹. Соотношение ионов лантана и кальция изменяется от 1:1 в исходной кислоте до 1:2 в растворе нитрата аммония.

Разделение ионов лантана и кальция в растворе нитрата аммония осуществляли путем осаждения лантана в виде гидроксида раствором гидроксида аммония при pH 9. В данных условиях происходит полное осаждение ионов лантана, при этом концентрация ионов кальция в растворе остается неизменной.

В отсутствие ионов кальция в растворе фосфорной кислоты максимальная концентрация ионов лантана на выходе из колонки достигает 11 г·л⁻¹, при этом степень концентрирования составляет 11. Однако в этом случае элюат содержит ионы железа в концентрации порядка 100 мг·л⁻¹, отсутствующие в кальцийсодержащем растворе.

Выводы

В результате исследования сорбционного извлечения ионов лантана, железа(III), алюминия и кальция из раствора фосфорной кислоты с помощью макропористого сульфокатионита МТС 1600 выявлено, что кальций является основным конкурирующим ионом при сорбции ионов лантана, в его присутствии сорбция ионов лантана подавляется, и динамическая обменная емкость сорбента по лантану снижается в 4.5 раза; сорбция с последующим элюированием сорбированных ионов из фазы катионита позволила сконцентрировать ионы лантана в 2.8 раза, кальция — в 5.4 раза.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Конькова Татьяна Владимировна, д.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7151-6317>
Чинь Нгуен Куинь,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7753-2708>

Список литературы

- [1] Sun X., Luo H., Shannon M. M., Liu R., Hou X., Dai S. Adsorption of rare earth ions using carbonized polydopamine nano carbon shells // *J. Rare Earths*. 2016. V. 34. N 1. P. 77–82. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60582-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60582-2)
- [2] York R. S., Dhiman B., Travis W., Mano M. Adsorption of aqueous rare earth elements using carbon black derived from recycled tires // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 296. P. 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.082>
- [3] El-Bayaa A. A., Badawy N. A., Gamal A. M., Zidan I. H., Mowafy A. R. Purification of wet process phosphoric acid by decreasing iron and uranium using white silica sand // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 190. N 1–3. P. 324–329. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.037>
- [4] Wafa T., Ali T. Phosphoric acid purification through different raw and activated clay materials (Southern Tunisia) // *J. African Earth Sci.* 2017. V. 129. P. 647–658. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2017.02.008>
- [5] Xiao Y., Huang L., Long Z., Feng Z., Wang L. Adsorption ability of rare earth elements on clay minerals and its practical performance // *J. Rare Earths*. 2016. V. 34. N 5. P. 543–548. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60060-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60060-1)
- [6] Radhika S., Nagaraju V., Nagaphani K. B., Lakshmi K. M., Ramachandra R. B. Solid-liquid extraction of Gd(III) and separation possibilities of rare earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-93 and Tulsion CH-90 resins // *J. Rare Earths*. 2012. V. 30. N 12. P. 1270–1275. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60219-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60219-1)
- [7] Reddy B. R., Kumar J. R. Rare earths extraction, separation, and recovery from phosphoric acid media // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2016. V. 34. N 3. P. 1–15. <https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1169144>
- [8] Al-Thyabat S., Zhang P. REE extraction from phosphoric acid, phosphoric acid sludge, and phosphogypsum // *Mineral Proc. Extract. Metallurgy*. 2015. V. 124. N 3. P. 143–150. <https://doi.org/10.1179/1743285515Y.0000000002>

- [9] Miller D. D., Siriwardane R., McIntyre D. Anion structural effects on interaction of rare earth element ions with Dowex 50W X8 cation exchange resin // *J. Rare Earths*. 2018. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.03.006>
- [10] Hidayah N. N., Abidin S. Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction // *Minerals Eng.* 2017. V. 112. P. 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.07.014>
- [11] Kartikey K. Y., Kinshuk D., Singh D. K., Anitha M., Varshney L., Singh H. Solvent impregnated carbon nanotube embedded polymeric composite beads: An environment benign approach for the separation of rare earths // *Sep. Purif. Technol.* 2015. V. 143. P. 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.01.032>
- [12] Папкова М. В., Конькова Т. В., Самиева Д. А., Василенко С. А. Получение концентрата редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты // *ЖПХ*. 2018. Т. 91. № 3. С 339–34 [Papkova M. V., Kon'kova T. V., Samieva D. A., Vasilenko S. A. Production of a concentrate of rare-earth metals from wet-process phosphoric acid // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 3. P. 379–383. <https://doi.org/10.1134/S1070427218030059>].
- [13] Локишин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Переработка апатитового концентрата методом сорбционной конверсии // *Тр. Кольск. науч. центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 2. Ч. 1. Апатиты: КНЦ РАН*, 2018. № 1(9). С. 175–180. <https://doi.org/10.25702/ksc.2307-5252.2018.9.1.175-180>
- [14] Конькова Т. В., Чинь Нгуен Куинь, Папкова М. В. Сорбция редкоземельных металлов, железа и алюминия из фосфорной кислоты сульфокатионитами // *Цв. металлы*. 2018. № 9. С. 54–57. <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.09.08>
- [15] Папкова М. В., Михайличенко А. И., Конькова Т. В., Сайкина О. Ю. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов из растворов фосфорной кислоты // *Цв. металлы*. 2016. № 8. С. 57–62. <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.08.08>
- [16] Чиркст Д. Э., Дибров И. А., Черемисина О. В., Мелихов И. В. Растворимость фосфата церия(III) в фосфорной кислоте // *ЖФХ*. 1991. Т. 65. № 8. С. 2180–2183.
- [17] Локишин Э. П., Тареева О. А., Елизаров И. Р. О сорбционном извлечении редкоземельных элементов при азотнокислотной переработке хибинского апатитового концентрата // *ЖПХ*. 2016. Т. 89. № 4. С. 433–460 [Lokshin E. P., Tareeva O. A., Elizarov I. R. On sorption extraction of rare-earth elements in the nitric acid processing of Khibiny apatite concentrate // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 4. P. 570–576. <https://doi.org/10.1134/S107042721604008X>].