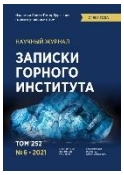
ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА

Journal of Mining Institute

Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья
УДК 66.081; 544.34

Повышение эффективности извлечения РЗМ из технологических растворов в процессе переработки апатитового сырья

М.А.ПОНОМАРЕВА✉, О.В.ЧЕРЕМИСИНА, Ю.А.МАШУКОВА, Е.С.ЛУКЬЯНЦЕВА
Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

***Как цитировать эту статью*:** Повышение эффективности извлечения РЗМ из технологических растворов в процессе переработки апатитового сырья / М.А.Пономарева, О.В.Черемисина, Ю.А.Машукова, Е.С.Лукьянцева // Записки Горного института. 2021. Т. 252. С. 917-926. DOI: 10.31897/PMI.2021.6.13

Аннотация. Вопросы комплексной переработки минерального сырья актуальны вследствие обеднения имеющихся сырьевых запасов и с возможностью использования технологических отходов, которые образуются в процессе переработки сырьевых источников, для получения ценных компонентов. В технологической схеме переработки апатитового концентрата сернокислотным способом образуется большое количество фосфогипса со средним содержанием легких редкоземельных металлов (РЗМ) 0,032-0,45 %. При обработке фосфогипса растворами серной кислоты часть РЗМ переходит в сульфатный раствор, из которого возможно проводить их извлечение с применением ионообменного способа. В работе изучен сорбционный процесс извлечения легких РЗМ (празеодима, неодима и самария) в виде анионных сульфатных комплексов состава $[Ln(SO_4)_2]^-$ на полистирольном аниоците АН-31. Исследования проводились в статических условиях при соотношении жидкой и твердой фаз 1:1, pH 2, температуре 298 K и исходной концентрации РЗМ в растворах от 0,83 до 226,31 ммоль/кг. Термодинамическое описание изотерм сорбции проводилось методом, основанным на линеаризации уравнения действующих масс, модифицированным для реакции ионного обмена. В результате проведенных расчетов получены значения констант ионообменного равновесия для Pr, Nd, Sm, а также значения изменения энергии Гиббса для процесса ионного обмена сульфатных комплексов РЗМ на аниоците АН-31 и значения полной емкости анионита. Рассчитанные коэффициенты разделения свидетельствуют о низкой селективности анионита АН-31 для легких РЗМ, однако анионит может использоваться для эффективного извлечения суммы легких РЗМ. На основании среднего значения константы ионообменного равновесия легких РЗМ рассчитаны параметры сорбционной установки с псевдоожиженным слоем анионита.

***Ключевые слова*:** РЗМ; сульфатные растворы; ионный обмен; закон действующих масс; анионит АН-31

Благодарность. Работа выполнена в рамках проекта № 19-19-00377 «Технологические основы извлечения и селекции стратегически значимых редкоземельных элементов из продуктов апатитового производства», поддержанного РНФ в конкурсе 2019 г. «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами» от 22.04.2019 г.

Принята: 30.11.2021 ***Онлайн: 27.12.2021*** ***Опубликована: 27.12.2021***

Введение. В настоящее время вопросы комплексной переработки минерального сырья актуальны из-за обеднения имеющихся сырьевых запасов и необходимости использования технологических отходов, таких как фосфогипс, красные шламы [10, 15, 16] и др., а также возможности попутного извлечения ценных компонентов без нарушения основных производственных технологических схем.

Стратегически важными для Российской Федерации являются редкоземельные металлы (РЗМ), которые широко применяются в таких наукоемких отраслях как лазерная техника, медицина, автомобилестроение и электроника [6].

При оценке стран-поставщиков РЗМ на мировой рынок за третий квартал 2020 г. лидируют Китай с долей 33,04 %, Япония – 19,19 % и США – 11,7 %, в то время как РФ поставляет на мировой рынок только 6,4 %. По доле продаж РЗМ на мировом рынке в третьем квартале 2020 г. Россия имеет 1,58 % [13].

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© М.А.Пономарева, О.В.Черемисина, Ю.А.Машукова, Е.С.Лукьянцева, 2021

К промышленному редкоземельному сырью относят монацит, бастнезит, эвксенит и лопарит [7]. Одним из способов переработки концентратов, содержащих РЗМ, является сернокислотное выщелачивание, в результате которого образуются сульфатные растворы [24]. В сернокислотных растворах РЗМ находятся в виде катионных комплексов, однако при уменьшении концентрации H^+ в растворе и увеличении концентрации сульфат-ионов становится возможным образование анионных комплексов РЗМ [20].

Одним из альтернативных источников получения РЗМ является фосфогипс, образующийся в больших количествах при переработке апатитового концентрата по сернокислотной технологии. При выщелачивании серной кислотой фосфогипса, в котором содержится ~0,32-0,45 % преимущественно легких РЗМ, часть из них переходит в сульфатный раствор. Усредненный химический состав фосфогипса: SO_3 – 44,07, CaO – 32,04, Fe_2O_3 – 1,02, Фториды – 0,20, H_2O – 18,00, Al_2O_3 – 0,40, SiO_2 – 1,93, $P_2O_{5(общ)}$ – 1,49, Ln_2O_3 – 0,65, TiO_2 – 0,20 %.

Основными способами получения РЗМ и других металлов из различных сырьевых источников являются экстракционные [1, 14, 25], сорбционные [11, 21, 26] и осадительные [4, 29] процессы. Сорбционные методы часто применяют для извлечения элементов из сложносолевых многокомпонентных растворов. Использование того или иного метода обуславливается условиями проведения процессов и общей технологической схемой производства [3].

В процессе переработки сырья, содержащего РЗМ, широко используют растворы серной кислоты, в которых РЗМ при высокой концентрации сульфат-ионов находятся в виде анионных комплексов второй ступени координации. Извлечение РЗМ в виде сульфатных комплексов с помощью ионообменных смол недостаточно широко описано в литературе. Вместе с тем, перевод РЗМ в анионные комплексы позволит повысить эффективность их извлечения, что обосновывает актуальность настоящего исследования.

Извлечение РЗМ с применением катионообменных смол. Авторами работы [32] показана возможность использования макропористой сильнокислой катионообменной смолы SQS-6 в качестве адсорбента для лантана и неодима из фосфорнокислых сред. Исследованы различные параметры, влияющие на сорбцию этих металлов: отношение объема раствора к массе ионообменной смолы, концентрация кислоты и иона металла. Установлено, что состояние равновесия наступает через 10 мин, процесс является спонтанным, эндотермическим и сопровождается увеличением энтропии. Результаты адсорбции редкоземельных металлов согласуются с моделью изотермы Ленгмюра во всем исследованном диапазоне концентраций. Десорбцию La(III) и Nd (III) проводили с использованием 1,0 М раствора лимонной кислоты при pH 4. Сорбционная емкость смолы SQS-6 для лантана и неодима составила 33,55 и 17,3 мг/г соответственно.

Сильнокислая катионообменная смола Lewatit MDS 200H была использована для извлечения и разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) из растворов, аналогичных по составу кислотным стокам шахт, авторами работы [22]. Эксперименты по сорбции проводили в колонках при pH 3,5; исходный раствор содержал 3,13 ммоль/л РЗЭ (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er), 1,17 ммоль/л примесей Al, Ca, Mg и 11,6 моль/л сульфат-аниона. Элюирование адсорбента проводилось с использованием 0,02 моль/л NH_4ЭДТА (этилендиаминтетраацетат аммония). Элюат содержал 39,0 ммоль/л РЗЭ и 2,79 ммоль/л примесей металлов.

Авторами работы [23] изучено сорбционное извлечение ионов лантана, железа (III), алюминия и кальция из растворов фосфорной кислоты макропористым сульфокатионитом MTS 1600 в динамических условиях. Установлено, что кальций подавляет сорбцию лантана и других элементов: в его присутствии динамическая обменная емкость сорбента по лантану снижается с 53,5 до 11,8 г/л, а по железу и алюминию стремится к нулю. При элюировании ионов лантана и кальция раствором нитрата аммония максимальная концентрация ионов составила 5,5 и 9,5 г/л соответственно. Соотношение концентраций кальция и лантана в элюате оказалось в два раза выше, чем в исходном растворе фосфорной кислоты.

В работе [18] изучена сорбция лантана и церия на хелатирующих ионообменных смолах M4195, TP207 и XUS43605 с тремя различными функциональными группами. Авторами оценено влияние pH и массы смолы на величину ее емкости, изучена термодинамика адсорбции, а также применены различные кинетические модели. Экспериментально установлено, что процесс носит спонтанный и эндотермический характер.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Влияние сульфатных и хлоридных сред на адсорбцию редкоземельных элементов сильнокислыми и иминодиуксуснокислыми смолами изучено в работе [27]. Для сильнокислой смолы Lewatit MonoPlus SP 112 с сульфокислотными функциональными группами константы адсорбции для La, Sm и Er в растворах $MgSO_4$ были значительно ниже по сравнению со значениями, полученными при использовании раствора $MgCl_2$. Было установлено, что на эффективность извлечения Sm из 0,5 М раствора $MgSO_4$ не влияет изменение pH раствора в диапазоне от 1 до 3. Для имидоуксуснокислой смолы Purolite S930Plus выявлено аналогичное значительное снижение констант адсорбции La в растворе $MgSO_4$ по сравнению с раствором $MgCl_2$, что привело к значительному сдвигу в сторону более высокого значения pH. Для обеих смол снижение адсорбционной способности к РЗЭ в сульфатном растворе также привело к снижению селективности РЗЭ по отношению к ключевым примесным ионам. Например, селективность сильнокислой смолы по отношению к Sm в присутствии Al была более чем вдвое снижена в растворе $MgSO_4$ по сравнению с $MgCl_2$, в то время как селективность смолы иминодиуксусной кислоты по отношению к La в присутствии Mg снизилась на порядок в растворе $MgSO_4$ по сравнению с $MgCl_2$.

Извлечение РЗМ с применением различных сорбентов. Для отделения легких редкоземельных элементов (Ce, La, Nd) авторами работы [33] предложено использование ряда нанокомпозитных адсорбентов с различным соотношением магнетита и технического углерода. Установлено, что наибольшая величина сорбции достигается при соотношении: 20 % Fe_3O_4, 80 % C, и составляет 370 мг/г при начальной концентрации металлов 250 ppm и pH 7. Изотермы сорбции, полученные для наиболее эффективного материала, адекватно описывают модель Ленгмюра. Рассчитанные термодинамические параметры указывают на эндотермический и необратимый механизм хемосорбции.

В качестве адсорбента для извлечения РЗЭ из сточных вод авторами работы [31] был синтезирован криогель на основе оксида графена и N-изопропилакриламид-малеиновой кислоты GO/P(NIPAM-MA). Равновесная адсорбционная емкость для La^{3+} составила 33,1 мг/г. Использование модели Ленгмюра обуславливает высокие коэффициенты корреляции экспериментальных данных, характеризующих однородную адсорбцию РЗМ на поверхности адсорбента. Использование материала показало преимущественную адсорбцию La^{3+} по сравнению с Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Nd^{3+}, Yb^{3+}, что свидетельствует о высокой селективности синтезируемого адсорбента по отношению к лантану.

В работе [19] исследованы сорбционные свойства нового полимера, полученного гидролизом поли(диэтил-6-(акриламидо)гексилкарбамоилметилфосфоната). Экспериментально была определена максимальная емкость Q_{max}, которая составила 1,5 ммоль/г. По уравнению Ленгмюра были рассчитаны параметры Q_{max} и значение константы равновесия K_L, которые составили 1,72 ± 0,067 ммоль/г и 0,302 ± 0,063 л/моль соответственно. Установлено, что емкость адсорбента зависит от различных параметров: исходной концентрации металлов, массы сорбента, pH и ионной силы. Исследование показало, что полимер селективен по отношению к гадолинию в смесях Gd/Ni.

В качестве эффективного адсорбента для извлечения ионов Ce(III) авторами работы [34] предложено использование гранул ксантатированного хитозана (КС). Были исследованы факторы, влияющие на эффективность адсорбции Ce(III), а именно pH раствора, скорость перемешивания, соотношение фаз и время контакта. Согласно полученным результатам, оптимальными условиями проведения процесса являются: температура 300 К, pH 4, масса адсорбента 0,02 г. Время достижения равновесия вне зависимости от начальных концентраций металла составило 10 мин. Кинетические исследования показали, что лимитирующей стадией процесса является хемосорбция. С применением модели Ленгмюра авторами работы была рассчитана величина предельной сорбции, которая составила 555,6 мг/г при оптимальных условиях проведения процесса. Энтальпия и энтропия сорбции составили –6,18 кДж/моль и 130,36 Дж/моль·К соответственно. Адсорбция Ce (III) осуществляется за счет ионного обмена и комплексообразования.

Авторами работы [28] разработан адсорбент на основе хитозана, модифицированный полиэтиленимином, для извлечения редкоземельных элементов из растворов выщелачивания бокситов, которые характеризуются низким pH, невысокой концентрацией РЗЭ и присутствием других трехвалетных ионов. Доказана эффективность применения полученного материала для отделения La(III) от Al(III), коэффициент разделения составил 3,1. Величина предельной адсорбции La(III)

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© М.А.Пономарева, О.В.Черемисина, Ю.А.Машукова, Е.С.Лукьянцева, 2021

в отсутствии примесного компонента составила 2,015 ммоль/г. В бинарных системах La(III) показал преимущественную адсорбцию за счет образования хелатных соединений с материалом. Адсорбент пригоден для повторного использования с эффективностью регенерации 90 % после четырех циклов адсорбции-десорбции.

Постановка проблемы. Переработка побочных продуктов и отходов химических производств для извлечения ценных компонентов является решением проблем рационального и экологически эффективного использования минеральных ресурсов [2, 5]. На производстве предприятия «ФосАгро» ежегодно образуется большое количество фосфогипса, который является основным отходом производства фосфорных удобрений в процессе переработки апатитовой руды [17]. В настоящее время переработка фосфогипса ведется в недостаточном объеме, что наносит существенный урон окружающей среде [30]. В процессе переработки отходов промышленности целесообразно проводить попутное извлечение ценных компонентов, таких как РЗМ, что позволит обеспечить получение металлов без изменения основной технологической схемы производства [9].

Применение анионообменных смол позволяет выделять РЗМ из растворов сложносолевого состава и отделять их от сопутствующих примесных компонентов, таких как железо и кальций, которые содержатся в фосфогипсе и других сырьевых источниках РЗМ [12].

Выделение металлов из растворов проводится с применением сорбционных аппаратов в процессе переработки сырья. Для непрерывных процессов адсорбции и ионного обмена применяются аппараты с псевдоожиженным слоем сорбента [8]. Расчет ионообменной установки предполагает получения основных размеров сорбционного аппарата, который основывается на использовании значений констант сорбционного равновесия, полученных экспериментально по изотермам сорбции равновесных параметров.

В работе изучено сорбционное извлечение празеодима, неодима и самария из сульфатных растворов в виде анионных комплексов с целью определения значения константы ионообменного равновесия, на основании которой проведен технологический расчет ионообменной аппарата с псевдоожиженым слоем анионита АН-31 для извлечения легких РЗМ.

Методология. Извлечение неодима, празеодима и самария проводилось из сульфатных растворов в виде анионных комплексов $\left[\mathrm{Ln}\left(\mathrm{SO_4}\right)_2\right]^-$ [20] на анионообменной смоле АН-31 (Россия). Перед экспериментом анионит переводили в сульфатную форму.

АН-31 представляет собой гелевый анионит с полистирольной матрицей, сшитой дивинилбензолом (ДВБ), с активными функциональными группами вторичных и третичных аминов. Средний размер гранул 0,3-1,25 мм, обменная емкость по Cl^-, согласно сертификату, составляет не менее 1,28 экв/кг.

Анионит АН-31 – широко распространенная и доступная ионообменная смола, обладающая невысокой стоимостью, что является немаловажным при дальнейшем внедрении предлагаемого способа извлечения РЗМ в технологическую цепочку предприятия. Проведенные ранее исследования на других анионообменных смолах, таких как D-403 [20], Cybber EV009 и др., показывают невысокие степени извлечения и приводят к необходимости изучения новых ионообменных смол для промышленного применения.

Сорбцию проводили в статических условиях при температуре 298 К в течении 5-6 ч в термостатированном перемешивающем шкафу GFL (Германия) при постоянном фоновом содержании сульфат-ионов 1 моль/кг, концентрация РЗМ в растворах составляла от 0,83 до 226,31 ммоль/кг. Содержание РЗМ в растворе определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо III и рентгенофлуоресцентным анализом с применением Epsilon 3 производства PANanalytical (Нидерланды).

Определение оптимальных условий проведения извлечения РЗМ. Для определения кислотности среды для проведения процесса сорбции оценили степень извлечения РЗМ из растворов при pH от 1 до 4 и соотношении твердой и жидкой фаз 1:1 (10 $см^3$ анионита и 10 мл раствора). Полученные зависимости степени извлечения от pH раствора представлены на рис.1, *а*. Максимальные полученные значения степени извлечения на аниоките АН-31 составили для Sm 52,8 % при pH 4 и Pr 59,7 % при pH 2, таким образом оптимальным значением для проведения исследований выбрано pH 2.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

DOI: 10.31897/PMI.2021.6.13

© М.А.Пономарева, О.В.Черемисина, Ю.А.Машукова, Е.С.Лукьянцева, 2021

Для определения оптимального соотношения жидкой и твердой фазы проведены исследования при pH 2 для соотношений 1:1, 1:5, 1:10, 1:25, 1:50 и 1:100. На рис.1, *б* представлена зависимость степени извлечения от соотношения фаз для самария и празеодима.

Степень извлечения на аниоте АН-31 при соотношении 1:50 и 1:100 составила не более 0,01 %. На основании экспериментальных данных оптимальным соотношением выбрано 1:1.

Обсуждение. *Расчет доли сульфатных комплексов РЗМ второй ступени координации в растворе.* Термодинамическим расчетом доказано существование анионных сульфатных комплексов празеодима, неодима и самария в сульфатных растворах [20]. Образование комплексов происходит в две ступени:

$$Ln^{3+} + SO_4^{2-} \rightarrow Ln(SO_4)^+; \qquad (1)$$

$$Ln(SO_4)^+ + SO_4^{2-} \rightarrow [Ln(SO_4)_2]^-. \qquad (2)$$

Образующиеся комплексы характеризуются константами нестойкости K_{N1} и K_{N2}, соответственно для реакций (1) и (2):

$$K_{N1} = \frac{[Ln^{3+}]\gamma_{Ln^{3+}}[SO_4^{2-}]\gamma_{SO_4^{2-}}}{[Ln(SO_4)^+]\gamma_{Ln(SO_4)^+}},$$

$$K_{N2} = \frac{[Ln(SO_4)^+]\gamma_{Ln(SO_4)^+}[SO_4^{2-}]\gamma_{SO_4^{2-}}}{[Ln(SO_4)_2^-]\gamma_{Ln(SO_4)_2^-}}.$$

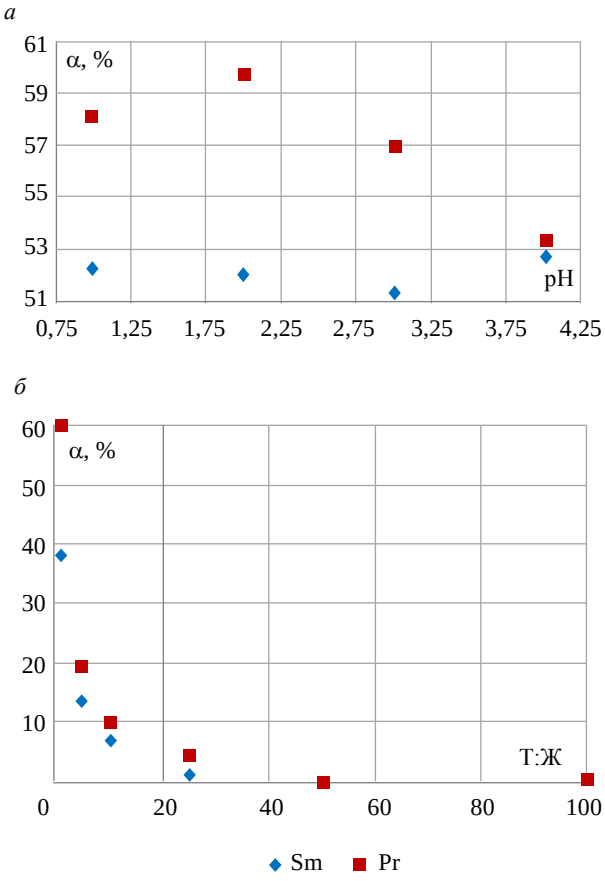


Рис.1. Зависимость степени извлечения самария и празеодима из сульфатных растворов на аниоте АН-31 от величины pH исходного раствора (*а*), от соотношения твердой и жидкой фаз (*б*)

После математического преобразования получили формулу для расчета доли анионных сульфатных комплексов для РЗМ в растворе:

$$\frac{[Ln(SO_4)_2^-]}{[Ln^{3+}]_{общ}} = \left(1 + \frac{K_{N1}K_{N2}\gamma_{Ln(SO_4)_2^-}}{[SO_4^{2-}]^2\gamma^2_{SO_4^{2-}}\gamma_{Ln^{3+}}} + \frac{\gamma_{Ln(SO_4)_2^-}K_{N2}}{\gamma_{Ln(SO_4)^+}[SO_4^{2-}]\gamma_{SO_4^{2-}}}\right)^{-1},$$

где $\gamma_{Ln(SO_4)_2^-}$, $\gamma_{Ln(SO_4)^+}$, $\gamma_{SO_4^{2-}}$, $\gamma_{Ln^{3+}}$ – коэффициенты активности соответствующих ионов; $K_{N1} = 1{,}63 \cdot 10^{-4}$; $K_{N2} = 7{,}72 \cdot 10^{-3}$.

Коэффициенты активности отдельно взятых ионов рассчитывались методом экстраполяции приближенных величин справочных данных Л.Мейтесома.

Полученные значения доли анионных сульфатных комплексов празеодима, неодима и самария составили 99,1-99,4 %.

Определение равновесных параметров сорбции легких РЗМ. Величину сорбции (рис.2, *а*) рассчитывали по формуле:

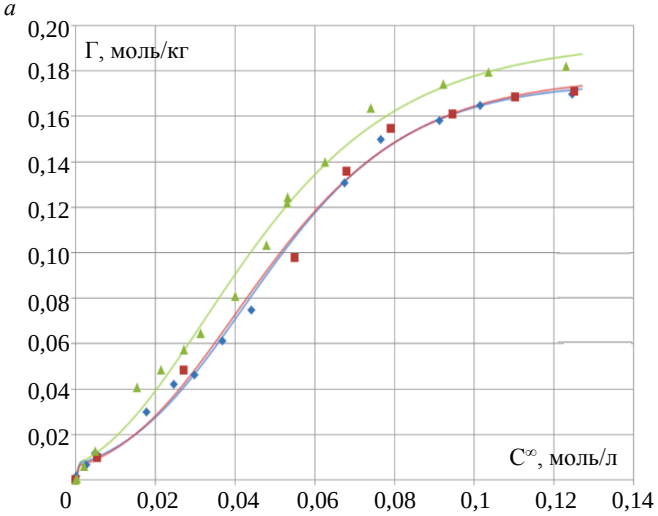
$$\Gamma = \frac{(C^0 - C^\infty)V\rho}{m},$$

где C^0 и C^∞ – значения исходной и равновесной концентрации РЗМ в растворе, моль/л; V – объем раствора, мл; m – масса анионита, г; ρ – плотность раствора (1,13 г/см^3).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2021. Т. 252. С. 917-926 DOI: 10.31897/PMI.2021.6.13
© М.А.Пономарева, О.В.Черемисина, Ю.А.Машукова, Е.С.Лукьянцева, 2021

а



б

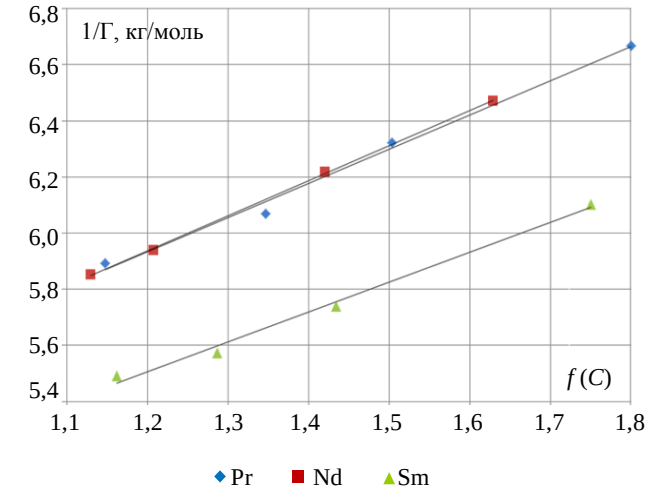


Рис.2. Изотермы сорбции (а) и линейные изотермы (*б*) празеодима, неодима и самария на аниоте АН-31

Для расчета значений констант ионообменного равновесия и изменения энергии Гиббса на аниоте проведено термодинамическое моделирование, основанное на линеаризации уравнения закона действующих масс, модифицированного для уравнения ионного обмена [20]:

$$3R_2\left[SO_4^{2-}\right] + 2[Ln(SO_4)_2]^- \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow 2R_3[Ln(SO_4)_3]^{3-} + SO_4^{2-}. \qquad (3)$$

Уравнение закона действующих масс для процесса ионного обмена, описываемого уравнением (3), имеет вид:

$$K = \frac{\Gamma^2_{[Ln(SO_4)_3]^{3-}}[SO_4^{2-}]\gamma^2_{\pm MgSO_4}}{\Gamma^3_{SO_4^{2-}}[Lne(SO_4)_2^-]^2\gamma^3_{\pm Mg[Ln(SO_4)_2]_2}},$$

где $\Gamma_{[Ln(SO_4)_3]^{3-}}$, $\Gamma_{SO_4^{2-}}$ – концентрации соответствующих ионов в твердой фазе ионообменной смолы, моль/кг; $\gamma_{\pm MgSO_4}$, $\gamma_{\pm Mg[Ln(SO_4)_2]_2}$ – среднеионные коэффициенты активности соответствующих электролитов.

В термодинамической модели имеется допущение об идеальности твердой фазы и, как следствие, значение коэффициентов активности в твердой фазе принято за единицу. Учитывая слабую зависимость среднеионных коэффициентов активности отдельно взятых ионов от их природы, а основную зависимость от заряда и ионной силы, для расчетов значений коэффициентов активности $\gamma_{\pm Mg[Ce(SO_4)_2]_2}$ использовали $\gamma_{\pm MgCl_2}$, аппроксимируя справочные данные.

После математического преобразования уравнения закона действующих масс получили следующую линейную форму:

$$\frac{1}{\Gamma_{[Ln(SO_4)_2-}} = \frac{3}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K^{1/3}}\left(\frac{2[SO_4^{2-}]^{1/3}\gamma^{2/3}_{\pm MgSO_4}}{\Gamma^{1/3}_{[Ln(SO_4)_3]^{3-}}[Ln(SO_4)_2^-]^{2/3}\gamma_{\pm Mg[Ln(SO_4)_2]_2}}\right).$$

Линейные формы изотерм Pr, Nd и Sm, представленные в координатах значения обратной сорбции $\frac{1}{\Gamma_{[Ln(SO_4)_2-}}$ от концентрационного аргумента $f(c) = \frac{2[SO_4^{2-}]^{1/3}\gamma^{2/3}_{\pm MgSO_4}}{\Gamma^{1/3}_{[Ln(SO_4)_3]^{3-}}[Ln(SO_4)_2^-]^{2/3}\gamma_{\pm Mg[Ln(SO_4)_2]_2}}$, приведены на рис.2, *б*.

По аппроксимационным уравнениям линейных форм изотерм сорбции, имеющим вид $y = kx + b$, рассчитаны значения констант ионообменного равновесия K, изменения энергии Гиббса ΔG^0_{298} и величина полной емкости анионита (табл.1):

$$\Gamma_\infty = \frac{3}{b}; \quad K = \left(\frac{1}{k\Gamma_\infty}\right)^3,$$

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

где b – свободный член аппроксимационного уравнения линейной формы изотермы; k – тангенс угла наклона.

Таблица 1

Термодинамические характеристики и значение полной емкости анионита АН-31 по отношению к анионным сульфатным комплексам Pr, Nd, Sm

РЗМ	Уравнение аппроксимации	Коэффициент корреляции R^2	Константа ионообменного равновесия K	Изменение энергии Гиббса $-\Delta G^0_{298}$, Дж/моль·К	Полная емкость сорбента Γ_∞, моль/кг
Pr	$y = 1{,}2172x + 4{,}4729$	0,9922	1,84±0,09	1507,16±73,36	0,6707±0,0335
Nd	$y = 1{,}2487x + 4{,}4380$	0,9995	1,66±0,08	1259,15±62,96	0,6760±0,0338
Sm	$y = 1{,}0647x + 4{,}2278$	0,9926	2,32±0,12	2082,96±104,15	0,7096±0,0355

Полученные значения констант ионного обмена и изменения энергии Гиббса согласуются с данными сорбции дисульфатоцеррат-ионов слабоосновным анионитом D-403: $K = 1{,}77 \pm 0{,}06$ и $\Delta_r G_{298} = -1{,}42 \pm 0{,}06$ кДж/моль [20].

Коэффициенты разделения практически близки к единице (D(Sm/Pr) = 1,59; D(Sm/Nd) = 1,21; D(Nd/Pr) = 1,12), что характерно для низкой селективности анионита по отношению к РЗМ при разделении элементов, однако, отрицательные значения изменения энергии Гиббса показывают эффективность использования анионообменной смолы для извлечения суммы легких РЗМ.

Расчет сорбционного аппарата с псевдоожиженным слоем анионита АН-31. Согласно данным табл.1, определено, что среднее значение константы ионообменного равновесия для ряда легких РЗМ в пределах погрешности составляет 1,94 ± 0,09. Эту величину использовали для технологического расчета ионообменной аппарата.

При расчете аппарата производительность по исходному раствору составляла 1,5 м^3/ч. Исходное содержание суммы легких РЗМ в растворе принято равным концентрации после выщелачивания фосфогипса раствором серной кислоты 0,0018 моль/л (0,024 %). Основные исходные параметры для расчета ионообменного аппарата: производительность по исходному раствору V – 1,5 м^3/ч; полная емкость сорбента по отношению к исследуемым комплексам Γ_∞ – 0,6853 моль/кг; средний размер гранулы d – 0,71 мм; насыпная плотность анионита АН-31, $\rho_{нас}$ – 557 кг/м^3; константа равновесия K – 1,94; исходная концентрация РЗМ в растворе $C_н$ – 0,0018 моль/л; плотность раствора ρ – 1130,0 кг/м^3; порозность слоя анионита ε – 0,55.

Процесс ионного обмена является процессом массопереноса, поэтому в расчетах необходимо учитывать основные параметры, такие как критерий Рейнольдса Re = 15,8, на основании которого рассчитали параметр скорости движения жидкости в колонне, критерий Архимеда Ar = 1428,7, массообменный критерий Нуссельта Nu = 29,4. Для определения лимитирующей стадии диффузионного сопротивления рассчитан массообменный критерий Био Bi = 36,9, который показывает, что лимитирующей стадией процесса является внутридиффузионное сопротивление. В табл.2 представлены рассчитанные значения размеров сорбционной колонны и динамические параметры процесса. Для выбора оптимального аппарата проведен расчет односекционной и многосекционной колонны.

Таблица 2

Параметры анионообменного аппарата

Параметр	Колонна	
	Многосекционная	Односекционная
Диаметр аппарата, м	0,4	0,4
Количество секций, шт	7	1
Рабочий расход сорбента, кг/ч	5,1	487,3
Высота псевдоожиженного слоя, м	0,1	0,18
Высота псевдоожиженного слоя с учетом сепарационной зоны, м	0,2	
Объем псевдоожиженного слоя, м^3	0,012	0,029
Скорость движения жидкости в колонне, м/с	0,0033	0,0033

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© М.А.Пономарева, О.В.Черемисина, Ю.А.Машукова, Е.С.Лукьянцева, 2021

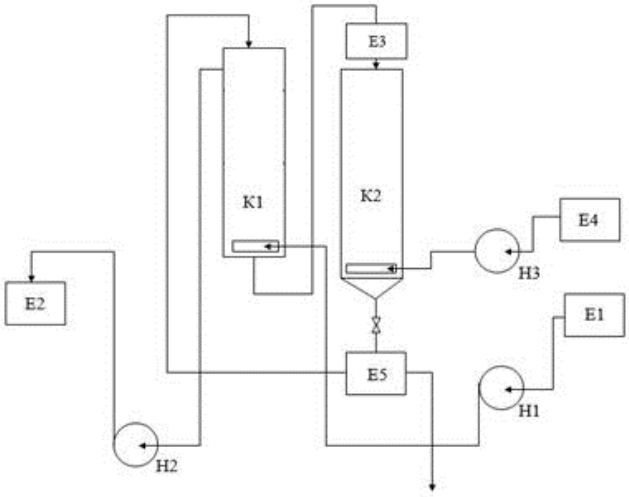


Рис.3. Ионообменная установка

E1 – емкость исходного раствора; K1 – анионообменная колонна; K2 – регенерационная колонна; E2 – емкость очищенной воды; E3 – приемник отработанного анионита; E4 – емкость регенерирующего раствора; E5 – приемник регенерированного анионита; H1-H3 – насосы

На основании проведенного расчета рабочий расход сорбента для односекционного аппарата составил 487,3 кг/ч. Для понижения расхода сорбента был проведен расчет седьмого секционного аппарата, что позволило снизить рабочий расход до 5,1 кг/ч. Технологическая схема сорбционного извлечения группы легких РЗМ с применением аппарата с псевдоожиженным слоем анионита АН-31 представлена на рис.3.

В технологическом процессе получения легких РЗМ из сульфатных растворов переработки фосфогипса серной кислотой применяется колонна для проведения сорбции К1 и регенерационная колона К2. Исходный раствор после выщелачивания подается в емкость Е1, где проводится его подготовка для сорбционного извлечения РЗМ, а раствор после проведения сорбции отводится в емкость Е2. С применением эрлифта отработанный анионит перемещается в колонну К2, где проводится его регенерация раствором серной кислоты 2 н из емкости Е4. Регенерированный анионит поступает в приемник Е5 и возвращается в колонну К1.

Регенерация анионита АН-31 проводилась раствором серной кислоты концентрацией 2 н двумя способами: в статических и динамических условиях. При проведении исследований в статических условиях порцию анионита (2 $см^3$) заливали 50 мл раствором серной кислоты и оставляли на сутки. В динамических условиях раствор серной кислоты пропускали через слой анионита со скоростью 0,1 об/мин. Оптимальная степень регенерации анионита составила 89 % в статических условиях и 83 % – в динамических. Значение концентрации РЗМ в элюате составило 0,015 моль/л.

Данная технологическая схема позволяет проводить непрерывный процесс извлечения легких РЗМ из сульфатных растворов выщелачивания фосфогипса с применением анионита АН-31.

Заключение. Одним из альтернативных источников группы легких РЗМ является отход производства фосфорных удобрений в процессе переработки апатитового сырья – фосфогипс, в состав которого входит ~0,45 % РЗМ. При обработке фосфогипса раствором серной кислоты часть РЗМ переходит в раствор. При понижении кислотности раствора до значения pH 2 РЗМ образуют анионные сульфатные комплексы с составом $[Ln(SO_4)_2]^-$ с массовой долей 99,1-99,4 % от общего содержания в растворе.

Исследован процесс сорбционного извлечения легких РЗМ на примере празеодима, неодима и самария из сульфатных растворов с применением анионита АН-31 в статических условиях при температуре 298 К, соотношении твердой и жидкой фазы 1:1 и времени контакта 5-6 ч.

Термодинамическое моделирование проведено методом, основанным на линеаризации уравнения закона действующих масс, модифицированным для процессов ионного обмена. Значения констант равновесия, изменения энергии Гиббса и полной емкости для празеодима составили: $K = 1{,}84 \pm 0{,}09$, $\Delta G^0_{298} = -1507{,}16 \pm 73{,}36$ Дж/моль, $\Gamma_\infty = 0{,}67 \pm 0{,}03$ моль/кг; для неодима: $K = 1{,}66 \pm 0{,}08$, $\Delta G^0_{298} = -1259{,}15 \pm 62{,}96$ Дж/моль, $\Gamma_\infty = 0{,}68 \pm 0{,}03$ моль/кг и самария: $K = 2{,}32 \pm 0{,}12$, $\Delta G^0_{298} = -2082{,}96 \pm 104{,}15$ Дж/моль, $\Gamma_\infty = 0{,}71 \pm 0{,}04$ моль/кг.

Полученные значения коэффициентов разделения D(Sm/Pr) = 1,59; D(Sm/Nd) = 1,21; D(Nd/Pr) = 1,12 свидетельствуют о низкой селективности анионита по отношению к индивидуальным РЗМ. Однако в силу высокого значения сорбционной емкости анионообменная смола рекомендована для извлечения суммы легких РЗМ. Среднее значение константы ионообменного

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

равновесия для группы легких РЗМ составило 1,94 ± 0,09, значение полной емкости сорбента 0,6853 ± 0,0343 моль/кг. На основании полученных данных проведен расчет сорбционного аппарата с псевдоожиженным слоем анионита АН-31. Рабочий расход сорбента для односекционной колонны составил 487,3 кг/ч, для семисекционной колонны – 5,1 кг/ч с диаметром 0,4 м.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Воропанова Л.А.* Способ селективной экстракции ионов золота и серебра из солянокислых растворов трибутилфосфатом / Л.А.Воропанова, Н.Б.Кокоева // Записки Горного института. 2016. Т. 222. С. 823-827. DOI: 10.18454/PMI.2016.6.823

2. *Зубкова О.С.* Исследования совместного применения углеродсодержащих и алюминийсодержащих соединений для очистки сточных вод / О.С.Зубкова, А.И.Алексеев, М.М.Залилова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. № 4. С. 86-91. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6131

3. Ионообменное извлечение меди из растворов в аппарате с секционированным кипящим слоем ионита / С.В.Натареев, Е.А.Дубкова, Т.Е.Никифорова, И.С.Харченко // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 2. С. 101-104.

4. Исследование процесса осаждения карбонатов РЗЭ / М.Г.Шутца, В.Б.Кардаполов, В.Б.Филиппов, Н.А.Сысина // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306. № 5. С. 71-74.

5. *Коган В.Е.* Химия как основа для решения экологических проблем / В.Е.Коган, Т.С.Шахпаронова // Записки Горного института. 2017. Т. 204. С. 223-228. DOI: 10.18454/PMI.2017.2.223

6. *Крюков В.А.* Стратегическое значение редкоземельных металлов в мире и в России / В.А.Крюков, А.В.Толстов, Н.Ю.Самсонов // ЭКО. 2012. Т. 2. № 11. С. 5-16. DOI: 10.30680/ECO0131-7652-2012-11-5-16

7. *Литвинова Т.Е.* Металлургия иттрия и лантаноидов: Монография. СПб: Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», 2012. 184 с.

8. *Натареев С.В.* Ионообменная очистка воды от ионов тяжелых металлов в аппаратах периодического и непрерывного действия / С.В.Натареев, Д.Е.Захаров, Н.А.Лапшин // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. 2019. Т. 58. № 2. С. 150-159.

9. *Никонова Д. А.* Экономическая оценка проекта комплексной переработки фосфогипса с попутным извлечением редкоземельных элементов на основе использования методики «Затраты-Выгоды» // Науковедение. 2017. Т. 9. № 6. № 38EVN617.

10. Обезвоживание красного шлама и основные направления его переработки / В.Н.Бричкин, О.А.Дубовиков, Н.В.Николаева, А.А.Беседин // Обогащение руд. 2014. № 1. С. 44-48.

11. Особенности поведения комплексов иридия и рутения при сорбции в сернокислой среде / Г.В.Петров, А.Я.Бодуэн, С.Б.Фокина, И.Е.Зотова // Цветные металлы. 2020. № 3. С. 39-42. DOI: 10.17580/tsm.2020.03.05

12. *Папкова М.В.* Сорбционное извлечение редкоземельных элементов из растворов фосфорной кислоты / М.В.Папкова, А.И.Михайличенко, Т.В.Конькова // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 2. С. 163-172.

13. Рынок редкоземельных металлов (рынок РЗМ) 2020-2025. International Metallurgical Research Group. 2020. URL: https://www.metalresearch.ru/rare_earth.html (дата обращения: 15.06.2021).

14. *Сергеев В.В.* Экстракционное извлечение и разделение редкоземельных металлов при переработке апатитового концентрата: Автореф. дис. … канд. техн. наук. СПб: Санкт-Петербургский горный университет, 2016. 20 с.

15. *Сизяков В.М.* Повышение комплексности переработки нефелинового сырья на основе содовой конверсии белитового шлама / В.М.Сизяков, В.Н.Бричкин, Р.В.Куртенков // Обогащение руд. 2016. № 1. С. 54-59. DOI 10.17580/or.2016.01.09

16. *Трушко В.Л.* Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства / В.Л.Трушко, В.А.Утков, В.Ю.Бажин // Записки Горного института. 2017. Т. 227. С. 547-553. DOI: 10.25515/PMI.2017.5.547

17. Условия получения фосфогипса как отхода – побочного продукта производства азотно-фосфорных удобрений / А.В.Кочетков, Н.В.Щеголева, С.А.Коротковский и др. // Интернет-журнал «Транспортные сооружения». 2019. Т. 6. № 2. DOI: 10.15862/01SATS219

18. Adsorption of lanthanum and cerium on chelating ion exchange resins: kinetic and thermodynamic studies / A.B.Botelho Junior, É.F.Pinheiro, D.C.R.Espinosa et al. // Separation Science and Technology. 2021. Vol. 57. Iss. 1. P. 1-10. DOI: 10.1080/01496395.2021.1884720

19. A new carbamoylmethylphosphonic acid-based polymer for the selective sorption of rare earth elements / D.Gomes Rodrigues, S.Monge, S.Pellet-Rostaing et al. // Chemical Engineering Journal. 2019. Vol. 371. P. 857-867. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.026

20. *Cheremisina O.V.* Thermodynamic study of cerium sorption onto anionite from sulfate media / O.V.Cheremisina, D.E.Chirkst, M.A.Ponomareva // Russian Journal of Physical Chemistry. 2013. Vol. 87. P. 288-295. DOI: 10.1134/S0036024413020349

21. Diethylenetriamine-functionalized chitosan magnetic nano-based particles for the sorption of rare earth metal ions [Nd(III), Dy(III) and Yb(III)] / A.A.Galhoum, M.G.Mahfouz, S.T.Abdel-Rehem et al. // Cellulose. 2015. Vol. 22. Iss. 4. P. 2589-2605. DOI: 10.1007/s10570-015-0677-0

22. José L.B. Recovery and separation of rare earth elements from an acid mine drainage-like solution using a strong acid resin / L.B.José, A.C.Q.Ladeira // Journal of Water Process Engineering. 2021. Vol. 41. № 102052. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102052

23. Konkova, T.V. Sorption Recovery of Lanthanum, Iron, Aluminum, and Calcium Ions from Phosphoric Acid / T.V.Konkova, T.N.Quynh // Russian Journal of Applied Chemistry. 2020. Vol. 93. Iss. 12. P. 1868-1872. DOI: 10.1134/S1070427220120083

24. *Litvinova T.E.* Separation of the heavy and light rare earth metals concentrate after sulfuric acid eudialyte concentrate treatment / FOG – Freiberg Online Geoscience. 2015. Vol. 40. P. 159-166.

25. *Lobacheva O.L.* Rare-Earth elements recovery on the example of europium (III) from lean technogenic raw materials / O.L.Lobacheva, N.V.Dzhevaga // Journal of Ecological Engineering. 2017. Vol. 18. Iss. 6. P. 122-126. DOI: 10.12911/22998993/76827

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

26. *Lutskiy D.S.* Determination of the sorption characteristics of ammonium perrenate ions on anion exchange resin AV-17-8 / D.S.Lutskiy, A.S.Ignatovich, M.A.Sulimova // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1399. Iss. 5. P. 55-69. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/5/055069

27. *Page M.J.* The impact of sulfate ions on the ion exchange of rare earth elements / M.J.Page, J.E.Quinn, K.H.Soldenhoff // Hydrometallurgy. 2019. Vol. 186. P. 12-20. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.03.003

28. Polyethylenimine-modified chitosan materials for the recovery of La(III) from leachates of bauxite residue / Feiping Zhao, Ziqi Yang, Zongsu Wei et al. // Chemical Engineering Journal. 2020. Vol. 388. № 124307 DOI: 10.1016/j.cej.2020.124307

29. Recovery of rare earth elements from nitrophosphoric acid solutions / M.Alemrajabi, Å.C.Rasmuson, K.Korkmaz, K.Forsberg // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 169. P. 253-262. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.01.008

30. *Rutherford P.M.* Environmental impacts of phosphogypsum / P.M.Rutherford, M.J.Dudas, R.A.Samek // Science of The Total Environment. 1994. Vol. 149. Iss. 1-2. P. 1-38. DOI: 10.1016/0048-9697(94)90002-7

31. Selective adsorption and high recovery of La^{3+} using graphene oxide/poly (N-isopropyl acrylamide-maleic acid) cryogel / Xinwei Yang, Dereje Kebebew Debeli, Guorong Shan, Pengju Pan // Chemical Engineering Journal. 2020. Vol. 379. № 122335. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122335

32. Sorption of Lanthanum(III) and Neodymium(III) from Concentrated Phosphoric Acid by Strongly Acidic Cation Exchange Resin (SQS-6) / E.M.Abu Elgoud, Z.H.Ismail, M.I.Ahmad et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. Vol. 92. Iss. 11. P. 1581-1592. DOI: 10.1134/S1070427219110156

33. Superadsorbent Fe_3O_4-coated carbon black nanocomposite for separation of light rare earth elements from aqueous solution: GMDH-based Neural Network and sensitivity analysis / H.Abdollahi, S.Maleki, H.Sayahi et al. // Journal of Hazardous Materials. 2021. Vol. 416. № 125655. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125655

34. Synthesis of xanthated chitosan beads for fast and efficient recovery of precious Ce(III) ions from aqueous solutions / Megat Ahmad Kamal Megat Hanafiah, Noorul Farhana Md Ariff, Shariff Ibrahim et al. // Desalination and Water Treatment. 2020. Vol. 204. P. 257-269. DOI:10.5004/dwt.2020.26266

***Авторы*: М.А.Пономарева,** *канд. хим. наук, ассистент, Ponomareva_MA@pers.spmi.ru, https://orcid.org/0000-0002-7790-8178* (*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*), **О.В.Черемисина,** *д-р техн. наук, заведующий кафедрой, https://orcid.org/0000-0002-3045-3313* (*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*), **Ю.А.Машукова,** *лаборант, https://orcid.org/0000-0002-5126-2903* (*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*), **Е.С.Лукьянцева,** *лаборант, https://orcid.org/0000-0002-7221-8688* (*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0