

# РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ УДЕРЖИВАНИЯ КИСЛОТЫ

Груздева Александра Николаевна

Лаборатория сорбционных методов, аналитический отдел  
*alexgruzdeva@yandex.ru*

С проблемой утилизации или разделения концентрированных водных смешанных растворов кислот, солей и оснований сталкиваются многие промышленные предприятия. Их переработка обычно включает стадию нейтрализации, на которой происходят безвозвратные потери кислоты и образуются большие объемы побочных продуктов, также требующих утилизации. В связи с этим актуальной является разработка эффективных и экологически безопасных процессов разделения кислот и солей из смесей электролитов.

Метод удерживания кислоты (Acid Retardation) представляется перспективным подходом для разделения компонентов высокоминерализованных кислых растворов. Он базируется на способности ряда сорбционных и ионообменных материалов к разделению электролитов в условиях, исключающих ионный обмен. Метод позволяет разделять кислоты и соли в растворах очень высокой общей минерализации, с получением практически нейтральных солевых растворов и чистых растворов кислот, причем эффективность разделения повышается с повышением концентрации и не требует дополнительных реагентов, помимо относительно небольших объемов чистой воды для регенерации сорбентов. В последние годы в ГЕОХИ РАН разработан новый вариант этого метода с организацией процессов в сорбционных колоннах, свободный объем которых заполнен несмешиваемой с водой органической жидкостью, что позволило практически исключить фактор концентрационного размывания фронтов на границах концентрированный раствор — вода, сдерживающий применение метода.

Целью настоящей работы является изучение поведения компонентов и оценка применимости метода удерживания кислоты в обоих его вариантах для разделения редких и редкоземельных металлов из поликомпонентных азотнокислых растворов.

В качестве объекта исследования были выбраны растворы, моделирующие получаемые при разложении эвдиалитового концентрата азотной кислотой. Эвдиалит представляет собой перспективный источник циркония и редкоземельных металлов. Существующие сейчас технологии переработки эвдиалитовых руд включают в себя кислотное разложение с последующей нейтрализацией и требуют высокого расхода кислот. Использование колоночных технологий переработки редкометалльного сырья, в частности, сорбционного метода удерживания кислоты, позволит обеспечить возврат значительной части кислоты в голову процесса.

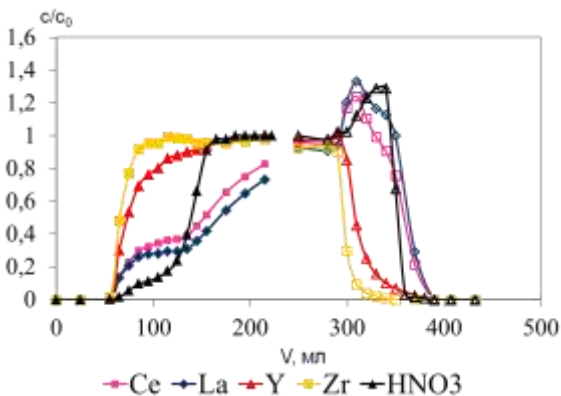
Содержание компонентов в модельном растворе, г/л:

Al	Ca	Ce	Fe	La	Sr	Y	Zr	HNO <sub>3</sub> , моль/л
1,98	12,13	0,87	23,13	0,26	5,25	0,74	9,55	1,40

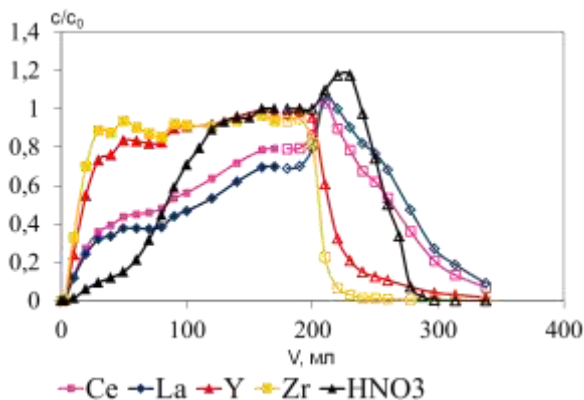
Эксперименты по оценке эффективности метода удерживания кислоты, как с органической фазой, так и без неё, проводили в стеклянной колонке объемом 156 мл, заполненной промышленно выпускаемым сильноосновным анионитом АВ-17 в нитратной форме, скорость пропускания растворов составляла 2 мл/мин. В качестве органической

фазы использовали додекан. Концентрации кислоты и металлов в фильтрате определяли, используя титриметрические методы, измерение pH и ИСП-АС.

На рисунке 1 представлены примеры выходных кривых сорбции и десорбции изучаемого азотнокислого модельного раствора при разделении в системе с одной жидкой фазой, на рисунке 2 – с двумя жидкими фазами.



**Рис. 1.** Выходные кривые HNO<sub>3</sub>, Zr, Y, La и Ce при сорбции (закрашенные точки) и регенерации деионированной водой (прозрачные точки). Свободный объем – 50 мл.



**Рис. 2.** Выходные кривые HNO<sub>3</sub>, Zr, Y, La и Ce при сорбции (закрашенные точки) и регенерации деионированной водой (прозрачные точки). Свободный объем заполнен додеканом..

Поскольку кислота сильнее удерживается на ионите, при пропускании через систему исследуемого раствора первыми из нее выходят соли металлов в виде слабокислого или нейтрального раствора. Концентрация кислоты начинает расти только после того, как концентрации большинства металлов практически достигнут содержаний в исходном растворе. На стадии десорбции при промывании колонки деионированной водой наблюдается хорошо выраженный пик концентрирования азотной кислоты при резком снижении концентраций солей. Результаты параллельных опытов хорошо воспроизводятся. Несмотря на сходство поведения компонентов, выходные кривые кислоты в системе с двумя жидкими фазами имеют более пологий вид. Мы предполагаем, что это обусловлено увеличением линейной скорости течения разделяемого раствора в случае заполнения свободного объема органической жидкостью.

Интересно, что редкоземельные элементы в обеих стадиях процесса ведут себя различно. Поведение Y, Zr аналогично остальным металлам, таким как Ca, Fe, Al. Выходные кривые для данных компонентов характеризуются резкими фронтами. Сорбция и десорбция La и Ce начинается в то же время, что и для остальных металлов, но происходит медленнее, поэтому фронты имеют более пологий вид. На стадии регенерации наблюдается хорошо выраженный пик концентрирования Ce и, особенно, La. Это позволяет на стадии регенерации получить фракцию сконцентрированной кислоты, очищенной от металлов, но обогащенной La и Ce. Данное явление обнаружено впервые и требует дальнейшего изучения, но уже сейчас может рассматриваться как полезное свойство, позволяющее проводить частичное разделение целевых компонентов уже на стадии отделения кислоты.

Таким образом, экспериментально показана возможность разделения редких и редкоземельных металлов в растворах азотнокислого разложения эвдиалитового концентрата методом удерживания кислоты на анионите АВ-17 в NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-форме. Метод имеет сравнимую эффективность в обоих вариантах, но преимуществом использования системы с двумя жидкими фазами является отсутствие больших объемов оборотных растворов.

### Список основных публикаций за последние 3 года:

1. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н., Болотоков А.А., Хамизов С.Х., Смирнов А.Н., Жигулева Т.И. Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2012, Вып.1, С. 29.
2. Зайцев В.А., Груздева А.Н., Старшинова Н.П. Хамизов Р.Х., Когарко Л.Н. (2012) О кремнеземистом геле, образующемся при разложении эвдиалитового концентрата. Вестник ОНЗ РАН, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG
3. Власовских Н.С., Хамизов С.Х., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н., Цикин М.Н., Долгов В.В. Извлечение примесей РЗМ и других металлов из фосфорной кислоты. // Сорбционные и хроматографические процессы, 2013, Вып.5, С. 605.
4. А. А. Болотоков, А. Н. Груздева, Р. Х. Хамизов, М. А. Кумахов О возможности рентгенофлуоресцентного микроанализа растворов с предварительным концентрированием. // Журнал аналитической химии, 2014, том 69, № 8, С. 801.
5. Патент РФ 2 484 452(13), Способ рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов предварительным их концентрированием из сверхмалых проб воды и водных растворов, ИРО и ГЕОХИ РАН, Болотоков А.А., Кумахов М.А., Груздева А.Н., Хамизов Р.Х. , 10.06.2013 Бюл. № 16
6. Груздева А.Н., Болотоков А.А., Хамизов Р.Х., Кумахов М.А. Способ рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов с предварительным их концентрированием из сверхмалых проб воды и водных растворов. / Труды VI всероссийской конференции "ФАГРАН-2012". Воронеж. 2012. С. 404.
7. Груздева А.Н., Зайцев В.А., Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Когарко Л.Н. Новый метод сорбционного извлечения редких металлов из многокомпонентных растворов выщелачивания рудных концентратов комплексных редкометальных месторождений. / Материалы 2-ой Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья: Применение экстракции и сорбции», часть 1. С. 137.
8. Бастрыкина Н.С., Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., Хамизов С.Х., Цикин М.Н., Долгов В.В. Выделение примесей металлов из фосфорной кислоты на ионитных колоннах методом удерживания кислоты. / Материалы 2-ой Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья: Применение экстракции и сорбции», часть 2. С. 11.
9. Груздева А.Н., Зайцев В.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Когарко Л.Н. Сорбционное извлечение редких металлов из многокомпонентных растворов выщелачивания эвдиалита методом «удерживания кислоты» в системах с двумя жидкими фазами. / Тезисы докладов Второго съезда аналитиков России (<http://www.wssanalytchem.org/car2013/doc/Abstracts-CRusAn2013.pdf>), Москва. 2013. С. 420.
10. Груздева А.Н., Зайцев В.А., Громяк И.Н., Хамизов Р.Х. Сорбционное выделение редких и редкоземельных металлов из азотнокислых растворов методом «удерживания кислоты» в системах с двумя жидкими фазами. // Тезисы докладов Второго Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Кинетика и динамика обменных процессов». С. 125.

**ФИО:** Груздева Александра Николаевна.

**Дата рождения:** 20.11.1981.

**Стаж работы в ГЕОХИ РАН:** 10 лет.

**Должность:** и.о. старшего научного сотрудника.

**Область научных интересов:** сорбционное концентрирование, кинетика процессов сорбции и десорбции на полимерных сорбентах, рентгенофлуоресцентный анализ, поликапиллярная (рентгеновская) оптика.