

Найманбаев М.А., Кенжалиев Б.К., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А.

PUROSORB 140 КАТИОНИТТЕН СЕЙРЕК КЕЗДЕШҮҮЧҮ ЭЛЕМЕНТТЕРДИ АЛУУ ҮЧҮН ДЕСОРБЕНТИ ТАНДОО

Найманбаев М.А., Кенжалиев Б.К., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А.

ВЫБОР ДЕСОРБЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ КАТИОНИТА PUROSORB 140

M.A. Naimanbayev, B.K. Kenzhaliyev, N.G. Lokhova, Zh.A. Baltabekova

SELECTION OF DESORBENT FOR EXTRACTING RARE-EARTH ELEMENTS FROM CATIONITITE PUROSORB 140

УДК: 669.11

Purosorb 140 катиониттен сейрек кездешүүчү элементтерди (REE) алуу үчүн десорбент тандалган. Ар кандай десорбенттер сыналды: аммоний хлориди; аммоний сульфаты; аммоний нитраты мен азот кислотасынын аралашмасы; аммоний хлориди мен туз кислотасынын аралашмасы; аммоний сульфаты мен күкүрт кислотасынын аралашмасы. 30 г/дм³ H₂SO₄ + 300 г/дм³ (NH₄)₂SO₄ бар эритме өнөр жай дигидратты экстракция фосфор кислотасынан REE каныккан Purosorb 140 катиониттен сейрек кездешүүчү элементтерди десорбциялоо үчүн оптималдуу чечим болуп табылаары аныкталды. Катиониттин курамында калдык REE 0,89-дан 0,10% дейин төмөндөгөнү аммоний сульфаты концентрациясы 10-нан 400 г/дм³ дейин көтөрүлгөндө аныкталды. Purosorb 140 катиониттин реактивдик десорбциясынын тышкы чектөөчү стадиясы диффузия болуп табылды.

Негизги сөздөр: сейрек кездешүүчү, сорбция, катиониттер, экстракциялык фосфор кислотасы, десорбция.

Выбран десорбент для извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) из макропористого катионита Purosorb 140. Испытаны различные десорбенты: хлорид аммония; сульфат аммония; смесь азотной кислоты с нитратом аммония; смесь соляной кислоты с хлоридом аммония; смесь серной кислоты с сульфатом аммония. Определено, что раствор, содержащий 30 г/дм³ H₂SO₄ + 300 г/дм³ (NH₄)₂SO₄ является наиболее оптимальным десорбирующим раствором для десорбции РЗЭ из катионита Purosorb 140, который был насыщен РЗЭ из промышленной дигидратной экстракционной фосфорной кислоты. Установлено, что остаточное содержание РЗЭ в катионите снижается с 0,89 до 0,10 мас. % при увеличении концентрации сульфата аммония с 10 до 400 г/дм³. Сделан вывод, что лимитирующей стадией десорбции РЗЭ из катионита Purosorb 140 является внешняя диффузия.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, сорбция, катиониты, экстракционная фосфорная кислота, десорбция.

Desorbent for the extraction of rare-earth elements (REE) from the macroporous cation exchanger Purosorb 140 is selected. Various desorbents were tested: ammonium chloride; ammonium sulfate; a mixture of nitric acid with ammonium nitrate; a mixture of hydrochloric acid with ammonium chloride;

a mixture of sulfuric acid with ammonium sulfate. It was determined that a solution containing 30 g / dm³ H₂SO₄ + 300 g / dm³ (NH₄)₂SO₄ is the most optimal desorbing solution for desorption of REM from the cation exchanger Purosorb 140, which was saturated with REE from industrial dihydrate extraction phosphoric acid. It is established that the residual REE content in the cation exchanger decreases from 0.89 to 0.10 wt. % with an increase in the concentration of ammonium sulfate from 10 to 400 g / dm³. It is concluded that the limiting stage of the desorption of REE from the cation exchanger Purosorb 140 is external diffusion.

Key words: rare elements, sorption, cation exchangers, extraction phosphoric acid, desorption.

Введение. При переработке фосфоритов Каратау в экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) переходит до 30% РЗМ. Наиболее оптимальным способом их извлечения без нарушения основного производства является процесс сорбции. В настоящее время проводится исследование по разработке способов сорбционного извлечения редкоземельных металлов. Однако, широкое внедрение ионообменной технологии сдерживается сложным составом растворов.

Известные способы сорбционного извлечения РЗМ разработаны применительно к экстракционной фосфорной кислоте, полученной при переработке апатитов Кольского полуострова. На ТОО «Завод минеральных удобрений» (г. Тараз, РК) экстракционную фосфорную кислоту получают при переработке более сложного по составу сырья – высококремнистых фосфоритов Каратау. Как следствие, ЭФК имеет отличный и более сложный примесный состав и требует новых технологических решений. В научно-технической и патентной литературе отсутствуют сведения о способах извлечения РЗЭ из продукционной фосфорной кислоты, получаемой при сернокислотном вскрытии фосфоритов Каратау. Нами установлено, что макропористый сульфокатионит нового поколения Purosorb 140 является перспективным сорбентом для извлечения редкоземельных металлов из промышленной ЭФК, получаемой при переработке фосфоритов Каратау. При этом одной из задач эффективного проведения десорбции является выбор десорбента.

Десорбция редкоземельных металлов ионообменной смолы является важным процессом в технологии сорбционного извлечения лантаноидов из продукционных и технологических растворов.

Данные по использованию для десорбции редкоземельных металлов хелатов, например, этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУ) носят противоречивый характер. Так в работе [1] показано, что при элюировании раствором ЭДТУ наблюдалось выпадение осадка, представляющего собой свободную ЭДТУ и ее средние соли с РЗЭ. Снижение концентрации ЭДТУ и увеличение температуры ведения десорбции не привело к положительным результатам. Образующийся осадок не только забивает поры катионита, что существенно ухудшает его качество и делает непригодным для дальнейшего использования, но и приводит к потере целевых компонентов – редкоземельных элементов.

Согласно [2] получены удовлетворительные результаты десорбции РЗМ из сорбента, представляющего собой ионообменное волокно, полученное на основе поливинилового спирта с сильнокислотными сульфоновыми и слабокислотными карбоксильными группами в соотношении от 1:1 до 5:1, 0,5-3,0% водным раствором ЭДТУ при pH 6-9. В процессе элюации РЗМ выделяли в отдельные фракции, которые обрабатывали раствором соляной кислоты для регенерации ЭДТУ. Редкоземельные металлы осаждали щавелевой кислотой, осадки прокачивали с получением индивидуальных РЗМ.

Исследован процесс элюации неодима из сильнокислотного катионита КУ-2-8, содержащего сульфогруппу, растворами серной и азотной кислот [3]. Показано, что степень десорбции неодима раствором серной кислоты с концентрацией 200 г/дм³ составляет 97,5%, а при десорбции раствором с концентрацией 40 г/дм³ только 30,8%. Определенным недостатком является образование осадка сульфатов РЗЭ. При использовании в качестве элюента раствора азотной кислоты с концентрацией 150 г/дм³ степень десорбции неодима равна 76,8%. В этом варианте полученные элюаты могут применяться для дальнейшей очистки РЗЭ. В работе [4] приводятся результаты испытания синтезированного EDTA-сшитого биополимера β-циклодотетрина (EDTA-β-CD) для сорбции РЗМ из морской воды. Емкость EDTA-β-CD составила 0,343, 0,353 и 0,365 ммоль/г для лантана, церия и европия соответственно. Элюацию РЗМ проводили раствором азотной кислоты с концентрацией 70 г/дм³.

Предложено [5] количественно сорбировать лантан и использованием поли (добензо-18-крауна-6). Элюирование сорбированного лантана проводят раствором соляной кислоты с концентрацией 145 г/дм³

или раствором уксусной кислоты с концентрацией 270 г/дм³.

Исследование [6] десорбции РЗЭ с фазы сульфокатионита КУ-2 показало, что для проведения десорбции необходимо использовать более концентрированный раствор соляной кислоты - 1900 г/дм³.

В работе [7] приведены результаты исследований, проводимых с целью выбора наиболее эффективного десорбирующего раствора для десорбции редкоземельных элементов из сульфокатионита КУ-2-8н. Анализ представленных данных показал, что при условии равного остаточного содержания РЗЭ в ионите после десорбции – 0,02 мг/г по Ln₂O₃ расход десорбента состава 30 г/дм³ HNO₃ + 480 г/дм³ NH₄NO₃ V_{десорбента}: V_{иониты} = 1,2:1, а расход десорбирующей смеси 30 г/дм³ H₂SO₄ + 100 г/дм³ Na₂SO₄ – 1,6:1. При этом концентрация Ln₂O₃ в товарном десорбате в первом случае составляла 396, а во втором 384 мг/дм³. Показано, что при использовании кислотно-солевой смеси 30 г/дм³ HCl + 100 г/дм³ NaCl и раствора азотной кислоты с концентрацией 70 г/дм³ содержание суммы оксидов РЗЭ в товарном десорбате 262,8 и 113,8 г/дм³ соответственно. Достаточно высокие результаты достигнуты при десорбции РЗЭ раствором соляной кислоты с концентрацией 144 г/дм³.

Использование раствора нитрата аммония для десорбции редкоземельных металлов из сильнокислотного макропористого катионита Purolite C150 [8] позволило извлечь в десорбат 90,0% РЗМ.

При этом максимальная концентрация в пике элюирования 7,9 г/дм³.

В способе [9] предложено проводить сорбцию редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты при переработке хибинских апатитовых концентратов с использованием сильнокислотного макропористого катионита Purolite C150, десорбцию осуществлять раствором нитрата аммония с концентрацией в диапазоне 200-600 г/дм³, предпочтительно 450-550 г/дм³.

Проведены опытно-промышленные испытания технологического процесса извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса переработки апатита, включающего сорбцию, на ОАО «ФосАгро-Чероповец» с получением групповых концентратов РЗЭ. Согласно технологии, десорбцию с насыщенного РЗЭ катионита Purolite C150 проводили в противотоке раствором аммиачной селитры (~ 600 г/дм³) при объемном отношении Ж:Т = (0,5.1):1, скорость подачи десорбирующего раствора составляла ~ 700 г/дм³ [10].

Известен способ сорбционного извлечения редкоземельных металлов из нитрофосфатного раствора при азотнокислой переработке апатитового концент-

рата с использованием в качестве сорбирующего материала полифункционального катионита с комплексобразующими ионообменными группами, содержащими фосфорнокислые и сернокислые функциональные группы [11]. Десорбцию РЗМ проводят раствором состава, г/дм³: NH₄NO₃ 400-600 г/дм³, HNO₃ 50-100 г/дм³. Соотношение Ж : Т = (6-10) : 1, при этом степень десорбции составляет 90-97%.

Таким образом, анализ научно-технической и патентной литературы показал, что выбор десорбента в значительной степени зависит от физико-химических свойств катионита и состава поглощенных катионов. В связи с этим, для эффективного проведения десорбции необходим экспериментальный подбор десорбента с учетом индивидуальных особенностей катионита и состава поглощенных ионов.

Методы анализа. Химический анализ образцов выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV.

Материалы и аппаратура: Перемешивающее устройство (шейкер) LOIP LS-110. В экспериментах использовали: ионит Purosorb SAC 140, хлористый калий (ПАО «Уралкалий», РФ), сульфат аммония по ТУ 2181-060-00205311-2014 (ПАО "КуйбышевАзот", РФ), аммоний хлористый квалификации: имп. BASF, «ч», ГОСТ 3773-72 (Китай), серная кислота по ГОСТ 4204-77, «хч» (ООО «Сигматек», РФ), соляная кислота по ГОСТ 3118-77, «хч» (ООО «Сигматек», РФ), аммиачная селитра (АО «МХК «Еврохим», РФ), экстракционная фосфорная кислота ТОО «Завод минеральных удобрений» (г.Тараз) (таблицы 1,2).

Таблица 1

Содержание основных компонентов в ЭФК, г/дм³

Ca	Fe	P ₂ O ₅	H ₃ PO ₄	Плотность, г/см ³
3,33	7,15	196,23	270,5	1,165

Таблица 2

Содержание редкоземельных металлов в ЭФК

Элемент	Y ₂ O ₃	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
Содержание, мг/дм ³	56,61	171,06	152,93	25,42	97,31	16,61	4,28	18,19
Элемент	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	ΣРЗМ
Содержание, мг/дм ³	1,55	8,25	1,27	3,29	0,34	1,91	0,17	559,19

Методика эксперимента: Для исследования процесса десорбции катионит предварительно насыщали редкоземельными металлами, при этом навески катионита приводили в контакт с раствором экстракционной фосфорной кислоты. После достижения равновесия катионит отделяли от раствора и промывали водой. Раствор анализировали на остаточное содержание РЗМ.

Десорбцию изучали в статическом режиме, для этого навеску катионита 1,0 г в пересчете на массу воздушно-сухого катионита приводили в контакт с 50 мл десорбирующего раствора определенного состава, колбы помещали на столик шейкера. Скорость перемешивания платформы равно 160 об/мин. По истечении 2 ч катионит отделяли от растворов и проводили анализ на РЗМ. Каждая точка в таблице зависимости

степени десорбции от состава десорбирующего раствора получена из независимого эксперимента.

Количество поглощенных редкоземельных металлов определяли по разности концентраций в исходной ЭФК (C₀) и ЭФК после сорбции (C_i) по уравнению:

$$P = \frac{(C_0 - C_i)V}{m}$$

где V – объем ЭФК, см³, m – навеска воздушно-сухого катионита, г.

Установлено, что содержание суммы РЗМ в насыщенный катионите равно 1,5 мас. %.

Результаты опытов по влиянию природы и концентрации десорбирующих растворов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние природы и концентрации десорбирующего раствора на процесс десорбции

Десорбент	Концентрация, г/дм ³		Остаточное содержание ΣРЗМ в сорбенте, мас. %
	соли	кислоты	
1	2	3	4
NH ₄ NO ₃ + HNO ₃	100	30	1,13
	200	30	0,64
	250	30	0,51
	300	30	0,37
	400	30	0,17
	500	30	0,07

NH ₄ Cl	100	-	1,25
	200	-	1,11
	250	-	1,08
	300	-	1,05
NH ₄ Cl + HCl	100	30	1,27
	200	30	1,15
	250	30	0,98
	300	30	0,93
(NH ₄) ₂ SO ₄	100	-	1,10
	200	-	0,97
	250	-	0,87
	300	-	0,80
	400	-	0,77
(NH ₄) ₂ SO ₄ + H ₂ SO ₄	100	30	0,89
	200	30	0,59
	250	30	0,43
	300	30	0,29
	400	30	0,10

Данные, представленные в таблице 3, свидетельствуют, что наиболее эффективными десорбирующими растворами являются кислотно-солевые смеси с высокой концентрацией соли. Наилучшие результаты получены при использовании смеси сульфата аммония с серной кислотой. По эффективности десорбции смесь азотной кислоты с нитратом аммония несколько уступает сульфатно-сернокислой смеси, а смесь соляной кислоты с хлоридом аммония еще менее эффективно. Надо отметить, что с увеличением концентрации соли в десорбирующем растворе степень десорбции заметно возрастает, так как остаточное содержание РЗМ в катионите снижается с 0,89 до 0,10 мас. % при увеличении концентрации сульфата аммония с 10 до 400 г/дм³. Это позволяет сделать вывод, что в условиях проведения экспериментов лимитирующей стадией десорбции РЗМ из катионита Puorosorb 140 является внешняя диффузия.

Вывод: Таким образом, раствор, содержащий 30 г/дм³ H₂SO₄+300 г/дм³ (NH₄)₂SO₄ является наиболее оптимальным десорбирующим раствором для десорбции РЗМ из насыщенного катионита Puorosorb 140.

Литература:

1. Папкина М.В. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты: дис. канд. техн. наук. - М., 2016. - 113 с.
2. Pat. 4514367 US Method for separating rare earth metals / Asami Tadao, Suehiro Tetsuro, Ichijo Hisao, Yamauchi Aizo, Ogawa Shigeo, Suzuki Mitsu, Uzumaki Mitsutaka. Publ. 30.04.1985.
3. Стрпков А.В., Нарымбекова А.К., Байкенова Н.А. Селективная сорбция рзэ из сернокислых железосодержащих растворов // Комплексное использование минерального сырья. 1988. №1. - С. 62-66
4. Feiping Zhao, Eveliina Repo, Yong Meng, Xueting Wang, Dulin Yin, Mika Sillanpää. An EDTA- β -cyclodextrin material

for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater // Journal of Colloid and Interface Science.2016. V.465. - P.215-224. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.069>.

5. Sabale SR., Jadhav DV., Mohite BS. Lanthanum (III) sorption studies on poly [dibenzo-18-crown-6] and its separation from uranium (VI) and thorium (IV) in L-valine medium // Journal of Rare Earths. 2009. V. 27, Issue 5, - P. 825-829. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60343-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60343-9)
6. Папкина М.В., Сайкина О.Ю., Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Десорбция РЗЭ из сульфокатионита КУ-2 с помощью соляной кислоты и нитрата аммония // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т.19. №3.-С.83-85.
7. Смирнов Д.И., Молчанова Т.В., Водолазов Л.И., Пеганов В.А. Сорбционное извлечение редкоземельных элементов, иттрия и алюминия из красных шламов // Цветные металлы. 2002. №8. - С. 64-69
8. Фирсов А.В., Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Кочетков С.П. Сорбция редкоземельных металлов из неупаренной дигидратной экстракционной фосфорной кислоты на сильнокислотном макропористом катионите // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. - 2016. - Т. 59. - Вып.4. - С. 50-54.
9. Патент 2528692 РФ Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты при переработке хибинских апатитовых концентратов / Глушченко Ю.Г., Шестаков С.В., Нечаев А.В., Козырев А.Б., Сибилев А.С., Левин Б.В. Оpubл. 2014. Бюлл. №26.
10. Сибилев А.С., Шестаков С.В., Козырев А.Б., Нечаев А.В., Поляков Е.Г., Фальчик Ю.А., Шибнев А.В. Процесс извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты на ОАО «ФосАгро-Череповец» // Химическая технология. 2015. - Т. 16. - №4. - С. 201-205.
11. Пат. 2559476 РФ Способ извлечения редкоземельных металлов из нитрофосфатного раствора при азотнокислотной переработке апатитового концентрата / Базюкина Т.В., Осьмак А.В., Маклашина Е.А., Николаева И.И. Оpubл. 2015. Бюлл. №22.

ГЕОЛОГИЯГЕОЛОГИЯGEOLOGY*Нарбекова С.М.***ПОЛИМЕТАЛЛ КЕНДЕРДИН ФЛОТАЦИЯЛЫК
БАЙЫТУУ КӨРСӨТКҮЧТӨРҮНӨ ТУРБУЛЕНТТИК
МИКРОФЛОТАЦИЯНЫН ТИЙГИЗГЕН ТААСИРИ***Нарбекова С.М.***ВЛИЯНИЕ ТУРБУЛЕНТНОЙ МИКРОФЛОТАЦИИ
НА ПОКАЗАТЕЛИ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ
ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РУДЫ***S.M. Narbekova***EFFECT OF TURBULENT MICROFLOTATION
ON THE PARA-METERS OF FLOTATION ENRICHMENT
OF POLYMETALLIC ORE**

УДК: 622.765

Флотобөлүкчө көлөмү 25 микрон кем болсо, флотациялык байытуу процесинин натыйжалуулугу төмөндөйт. Бул маселени чечүү үчүн, флотация процесинде 50 микрон аз өлчөмү аба көбүкчөлөрүнүн колдонсо болот. Изилдөөлөрдү жүргүзүү үчүн Риддер-Сокольный полиметалл кени колдонулган. Бул макалада биз флотациялык байытуу натыйжаларына турбуленттик микрофлотациялык байытуу таасирин изилдеген. Рудадагы материалдык курамы табылган. Майдаланган кендин курамы табылган, пайдалуу компоненттердин 60 пайыздан көбүрөөк 0-40 микрон бөлүгүндө топтолуп турат экенин аныктаган. Коллективдүү, биркешкен схемасы кабыл алынган, ал жакка негизги байытуу, контролдук байытуу жана коллективдүү, бирикешкен концентраттин эки тазартуу процесси кирет. Комплекстүү изилдөөлөрдүн негизинде байытуу көрсөткүчтөрүндө турбуленттик микрофлотациянын тездетилген аракетин аныкталды, ал жамааттык концентраттардын сапатын жакшыртууга, концентратта түстүү металлдарды чыгарууну 20-25% га жогорулатууга мүмкүндүк берет.

Негизги сөздөр: байытуу, флотация, чийки зат, флотореагенттерди, микротурундогу, микрокөбүкчөлөрү.

Эффективность флотационного процесса существенно снижается, когда размер флотируемых частиц становится менее 25 мкм. Применение в процессе флотации пузырьков воздуха, размер которых не превышает 50 мкм, является одним из решений данной проблемы. Для проведения исследований была использована проба полиметаллической руды Риддер-Сокольного месторождения. В работе изучалось влияние турбулентной микрофлотации на пока-

затели флотационного обогащения руды с применением генератора микропузырьков ГВВМЭ. Изучен вещественный состав руды. Гранулометрический состав измельченной руды показывает, что более 60% полезных компонентов сосредоточена во фракции 0-40 мкм. Принята коллективная схема флотации, которая включает основную, контрольную коллективную флотации и две перемычки коллективного концентрата. На основе комплексных исследований установлено интенсифицирующее влияние турбулентной микрофлотации на показатели обогащения, позволяющее улучшить качество коллективного концентрата, повысить извлечение цветных металлов в концентрат на 20-25%.

Ключевые слова: обогащение, минеральное сырье, флотореагент, микроэмульсия, микропузырьки.

When the size of the flotation particles is less than 25 microns, the efficiency of the flotation process is significantly reduced. Application in the process of flotation of air bubbles smaller than 50 microns is one of the solutions to this problem. To conduct research, a sample of polymetallic ore of the Ridder-Sokolny Deposit was used. This paper studied the influence of turbulent microflotation on the performance of flotation concentration of ores with the use the generator of microbubble. The material composition of the ore is studied. The dispersion composition of the crushed ore shows that more than 60 % of the useful components are concentrated in the fraction of 0-40 microns. The collective scheme of flotation is adopted, which includes the main, control collective flotation and two cleaning operations of the collective concentrate. On the basis of research, it has been established that turbulent microflotation exerts an intensifying effect on the enrichment indices; it allows improving the quality of collective concentrate, increasing the recovery of non-ferrous metals in concentrate by 20-25%.