Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

hal

Кириллов Евгений Владимирович

РАЗРАБОТКА СОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УРАНА

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Рычков Владимир Николаевич

Екатеринбург – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Сорбция РЗЭ на сульфокатионитах	13
1.2 Сорбция РЗЭ на карбоксильных катионитах	24
1.3 Сорбция РЗЭ на фосфорнокислых катионитах	27
1.4 Сорбция РЗЭ на полифункциональных ионитах	35
1.5 Сорбция РЗЗ на анионитах	47
1.6 Извлечение РЗЭ на импрегнатах и твёрдых экстрагентах	48
1.6.1 Извлечение РЗЭ монодентантыми экстрагентами методом	
экстракционной хроматографии	49
1.6.1.1 Алкилсодержащие кислоты фосфора в экстракционно-	
хроматографическом извлечении РЗЭ	49
1.6.1.2 Амины и соли четвертичного аммония в экстракционно-	
хроматографическом извлечении РЗЭ	50
1.6.1.3 Монодентантые нейтральные экстрагенты в экстракционно-	
хроматографическом извлечении РЗЭ	52
1.6.2 Извлечение РЗЭ полидентантыми экстрагентами методом	
экстракционнойхроматографии	54
1.6.2.1 Полидентантные фосфорсодержащие экстрагенты в	
экстракционно-хроматографическом извлечении РЗЭ	54
1.6.2.2 Полидентантные азотсодержащие экстрагенты в	
экстракционно-хроматографическом извлечении РЗЭ	55
1.6.2.3 Краун-эфиры в экстракционно-хроматографическом	
извлечении РЗЭ	55
1.7 Выводы по главе 1, обоснование и постановка задачи	57
исследования	57
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И РАСТВОРЫ, МЕТОДЫ	
АНАЛИЗА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ	59
2.1 Иониты, экстрагенты методика их синтеза и свойства	59

2.1.1 Амфотерные иониты	59
2.1.2 Катиониты	61
2.1.3 Аниониты	62
2.1.4 Экстрагенты, ионные жидкости полимерные матрицы	63
2.2 Характеристика объектов исследования	66
2.3 Методики исследований	68
ГЛАВА З ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ	
УРАНА ИЗ РУД ДАЛМАТОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	73
3.1 Ионные формы РЗЭ в сульфатных растворах	73
3.2 Оценка состояния ионов РЗЭ в растворах ПВ урана	74
3.2.1 Входные данные	75
3.2.2 Реакции основных компонентов	76
3.2.3 Математическое описание модели	77
3.2.4 Расчёт состояния основных компонентов в растворе ПВ урана	78
3.3 Выщелачивание РЗЭ из руд Далматовского месторождения	80
3.4 Выводы по главе 3	84
ГЛАВА 4 СОРБЦИЯ ИОНОВ РЗЭ ИЗ РАСТВОРОВ ПВ УРАНА	
ИОНИТАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ	85
4.1 Сорбция РЗЭ из модельных сульфатных растворов	85
4.2 Сорбция РЗЭ из возвратных растворов ПВ урана	97
4.2.1. Сорбция в динамическом режиме	97
4.2.2 Отмывка сульфокатионита от примесей	99
4.3 Десорбция РЗЭ из сульфокатионита	102
4.4 Осаждение концентрата РЗЭ	105
4.5 Выводы по главе 4	106
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ	
СИСТЕМ, НА ОСНОВЕ НОВЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ	
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЗЭ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ	107
5.1 Исследование экстракционных систем для концентрирования	
РЗЭ из сульфатных растворов	107

5.1.1. Экстракционные системы на основе 2-	
фосфорилфеноксиуксусных кислот и их синергетических смесей с	
ионными жидкостями	107
5.1.2 Экстракционная систем на основе производных 2-	
фосфорилфенолов	115
5.1.3 Экстракционная система на основе диарилфосфиновых кислот	116
5.1.4 Экстракционная система на основе производных	
амилфосфоновой кислоты и ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты	118
5.1.5 Экстракционные системы на основе фосфорилподандов	
кислотного типа	120
5.2 Исследование импрегнатов для концентрирования и разделения	
РЗЭ из сульфатных растворов на основе перспективных	
экстрагентов	121
5.2.1 Изучение возможностей применения импрегнатов на основе	
фосфорилподандов кислотного типа для концентрирования РЗЭ из	
нитратных, хлоридных и сульфатных и растворов	121
5.2.2 Выделение РЗЭ из сернокислотных сред импрегнатом на основе	
октилового эфира пентилфосфоновой кислоты	130
5.2.3 Выделение РЗЭ из сернокислотных сред импрегнатом на основе	
смеси пара-, мета- и орто-изомеров ди(толил)фосфиновых кислот	131
5.2.4 Исследование бинарного импрегната для выделения РЗЭ	
сернокислотных сред	132
5.3 Выводы по главе 5	137
ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ	
СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗЭ ИЗ РАСТВОРОВ ПВ УРАНА	138
6.1 Испытание технологии получения концентрата РЗЭ	142
6.2 Радиохимическая характеристика исходных концентрата РЗЭ	148
6.3 Изучение дезактивации концентрата РЗЭ	153
6.3.1 Изучение возможности очистки концентрата РЗЭ с помощью	
ТВЭКСа TRU	153

6.3.2 Изучение возможности очистки концентрата РЗЭ с помощью	
ТВЭКСов Lewatit VP OC 1026 и Lewatit MAG 14011	154
6.4 Выводы по главе 6	161
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	162
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	164
Приложение Акт испытаний извлечения РЗЭ из раствора ПВ урана по	
разработанной технологии, на предприятии АО «Далур»	188

введение

Актуальность и степень разработанности темы

В связи с восстановлением производства редкоземельных элементов в России, большой интерес представляет поиск новых избирательных методов их извлечения из различных источников, содержащих РЗЭ.

Учитывая, что природные рудные источники РЗЭ на данный момент и ближайшую перспективу далеки от освоения, встает задача попутного извлечения РЗЭ на действующих производствах горно-металлургического и химического комплекса, а также переработки накопленных техногенных отходов, которые отличаются приемлемым, для промышленного освоения, содержанием РЗЭ. Широкое использование таких источников позволит повысить ресурсосбережение в огромных масштабах за счет экономии эксплуатационных и капитальных затрат на разведку и добычу минерального сырья, отчасти решит экологическую проблему и позволит в короткий срок запустить добычу РЗЭ.

Среди перспективных источников, богатых редкоземельными элементами, следует выделить промпродукты переработки урановых руд - растворы подземного выщелачивания (ПВ) урана.

К особенностям переработки растворов ПВ урана следует отнести, как правило, низкое содержание РЗЭ и сложный химический состав. В этой связи, многие отработанные промышленностью технологии концентрирования и извлечения РЗЭ оказываются непригодными и малопроизводительными.

Сорбционное извлечение РЗЭ представляются наиболее целесообразными на этапе первичного концентрирования.

Изучению сорбционных методов концентрирования РЗЭ из многокомпонентных растворов было посвящено много работ проводимых более 40 лет назад, в связи с решением проблем «ториевого цикла». Вторичный характер задач по концентрированию РЗЭ не мотивировал исследователей на полноценные, законченные исследования по этому вопросу. Поэтому, необходимо констатировать, что известные в настоящее время технологии выделения РЗЭ из высокоминерализированных растворов и пульп не отвечают совокупности требований, предъявляемых к современным

ресурсосберегающим технологиям, что делает актуальным проведение исследований по поиску и синтезу сорбентов с улучшенными характеристиками для эффективного решения таких технологических задач.

Цель работы заключается в разработке сорбционной технологии извлечения РЗЭ из растворов подземного выщелачивания урана.

В связи с поставленной целью основными задачами исследования являются:

- исследование различного класса ионитов для селективной сорбции РЗЭ из возвратных растворов ПВ урана;

- изучение экстракции РЗЭ фосфорсодержащими экстрагентами и импрегнатами на их основе;

- разработка сорбционной технологии извлечения редкоземельных элементов из растворов ПВ урана на основе установленых закономерностей;

- испытание разработанной технологии сорбционного извлечения РЗЭ из возвратных растворов ПВ урана в условиях действующего производства.

Научная новизна и теоретическая значимость:

1. Впервые показано, что использование макропористых сульфокатионитов с повышенным содержанием дивинилбензола, позволяет выделить РЗЭ из сульфатных растворов с высоким содержанием железа и алюминия.

2. Впервые синтезированы амиды 2-фосфорил-феноксиуксусных кислот. Установлено, что эффективность экстракции РЗЭ амидами 2-фосфорилфеноксиуксусных кислот резко увеличивается в присутствии ионной жидкости бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия.

3. Впервые синтезирован ряд импрегнатов на основе полимерного носителя и октилового эфира пентилфосфоновой кислоты, смеси пара-, мета- и орто-изомеров ди (толил)фосфиновых кислот и диалкилфосфата тетраалкиламмония для эффективного группового выделения РЗЭ из сульфатных растворов.

Практическая значимость работы:

1. Исследовано поведение РЗЭ при экстракции 2-фосфориламидами кислот, 2-фосфорилфенолами, амилфосфоновой феноксиуксусных кислотой И фосфорилподандами кислотного типа для концентрирования и разделения РЗЭ из сульфатных растворов. Показано, что по экстракционным и селективным свойствам по отношению РЗЭ, исследованные материалы не уступают, а целом ряде случаев превосходят Д2ЭГФК – хорошо известный эффективный экстрагент для РЗЭ.

2. Показана возможность отделения РЗЭ от породообразующих и радиоактивных элементов с использованием синтезированных импрегнатов и ТВЭКСов. Полученные закономерности использованы для дезактивации получаемого концентрата РЗЭ.

3. На основе полученных экспериментальных данных разработана и испытана в производственных условиях технология извлечения РЗЭ из возвратных растворов ПВ урана с получением не менее чем 50 % коллективного концентрата.

Методология и методы исследования

При выполнении диссертационной работы использовались классические методы синтеза, выделения и очистки органических веществ, современные инструментальные методы исследования с соответствующим программным обеспечением для характеристики полученных соединений и подтверждения их строения.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения сорбции ионов РЗЭ макропористым сульфокатионитом;

 результаты исследования экстракционных систем на основе 2фосфорилфеноксиуксусных кислот и их синергетических смесей с ионными жидкостями, производных 2-фосфорилфенолов, диарилфосфиновых кислот, амилфосфоновой кислоты, фосфорилподандов кислотного типа для концентрирования РЗЭ из сульфатных растворов;

- результаты исследования по очистке РЗЭ от примесей с использованием импрегнатов на основе октилового эфира пентилфосфоновой кислоты, смесьи пара-,

мета- и орто-изомеров ди(толил)фосфиновых кислот и диалкилфосфата тетраалкиламмония для сорбционного концентрирования и отделения РЗЭ от примесей;

- технология извлечения РЗЭ из возвратных растворов ПВ урана.

Степень достоверности полученных результатов

Степень достоверности результатов определяется сходимостью теоретических и экспериментальных данных, подтверждённых опытно-промышленными испытаниями, в непрерывном циклическом режиме.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на международной конференции "Благородные и редкие металлы" БРМ-2003 (Донецк, 2003), Второй международной конференция «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр» (Москва, 2003), 16-ом международном конгрессе CHISA (Прага, 2004), Х Международной конференции «Физико-Химические основы ионообменных процессов», 2004), IV Международной конференции «Экстракция органических (Воронеж, соединений», (Воронеж, 2010), VI Международной научно-практической конференции проблемы промышленности» 2010), III «Актуальные урановой (Алматы, Международном форуме по нанотехнологиям Rusnanotech 2010 (Москва, 2010), 1-ой Всероссийской научно-практической конференции «Перспективы добычи, производства и применения РЗМ» (Москва, 2010), 1-ой Международной Конференции « Методы и материалы для процессов разделения» (Кудова Сдрож, Польша, 2011), Международной конференции «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение» 2012), Всероссийской конференция по (Москва, редкоземельным материалам «Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России» (Томск, 2013), 2-ой Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение сорбции и экстракции», Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ (Москва, 2014), Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ (Москва, 2015).

Публикации

Основное содержание работы представлено в 8 статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 5 патентах на изобретение, 17 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав экспериментальной части, выводов, списка литературы из 223 наименований и приложения. Работа изложена на 189 страницах, содержит 102 рисунка и 42 таблицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 29.09.2014 г. № 14.581.21.0002 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58114X0002), в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы".

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

При подземном выщелачивании урана в продуктивные растворы переходит часть ценных сопутствующих элементов. Таким образом, урановые месторождения можно рассматривать не как мономинеральные, а как полиэлементные и соответственно этому положению осуществлять их изучение, как комплексных объектов.

Особую важность для оценки перспектив извлечения сопутствующих компонентов представляют данные об их содержаниях в технологических растворах. Накопленный практический опыт показывал, что на объектах сернокислотного ПВ уровни концентраций сопутствующих элементов находятся в следующих пределах: Re - 0,2÷0,5 мг/дм³; Sc - 0,15÷1,0 мг/дм³; V - 10÷40 мг/дм³; Li - 0,3÷1 мг/дм³; Rb - до 1 мг/дм³; Sr - до 10 мг/дм³; сумма иттрия и лантаноидов - 10÷50 мг/дм³ [1].

В соответствие с накопленными к концу 80-х годов прошлого столетия данными реальным представлялась попутная добыча при ПВ урана Re, Sc, P3Э и на отдельных объектах Мо. Работы по получению этих металлов при ПВ урана осуществлялась в СССР в опытно-промышленных масштабах. В подавляющем большинстве случаев в качестве способа для первичного концентрирования или селективного извлечения использовалась сорбция.

Сорбция - метод, основанный на распределении растворённого вещества между двумя несмешивающимися фазами. Обычно в практике применяют системы, в которых одной фазой является водный раствор, а второй – органический или неорганический твёрдый материал [2,3]. Наиболее мощный толчок в развитии сорбция получила в середине прошлого столетия в связи с работами в области ядерных технологий. Последующие интенсивные исследования привели к выяснению химизма большинства сорбционных процессов [4]. В настоящее время сорбция является наиболее распространенной гидрометаллургической технологией для промышленного выделения элементов с близкими химическими свойствами, что в полной мере относится к редкоземельным элементам (РЗЭ). Эффективность сорбционных процессов, главным образом, определяются химической структурой сорбента. Требования, предъявляемые к сорбентам, достаточно жестки и во многом противоречивы: высокая эффективность сорбции целевых элементов, химическая устойчивость, возможность проведения сорбции без дополнительной обработки технологических растворов, простота сорбции,

дешевизна, доступность и др.

С целью определения наиболее перспективных и эффективных сорбентов при концентрировании РЗЭ из кислых растворов, в настоящем обзоре рассмотрены химические структуры используемых сорбентов. Сорбенты, выбранные из литературных источников, разделены по типу координации с извлекаемым элементом на катиониты и аниониты.

Одним из подходов к повышению эффективности процессов концентрирования РЗЭ является применение сорбентов с комплексующими свойствами и специфической селективностью вследствие хелатного эффекта характерного, в том числе, для аминоалкилфосфорных и аминокарбоновых кислот. За счёт комплексообразования, вследствие диссоциации функциональных групп, данный класс амфолитов позволяет отделить РЗЭ от примесей щелочных, щелочноземельных металлов, алюминия, и ряда других катионов, что упрощает переработку первичных элюатов. Возможности использования хелатообразующих сорбентов для концентрирования РЗЭ приведены в соответствующем разделе настоящего обзора.

Известно, что одним из перспективных методов разделения и концентрирования различных элементов является экстракция. Следует отметить, что в реальных процессах выделения РЗЭ наибольшее распространение получили монодентантые соединения кислотного и нейтрального типа, прежде всего благодаря синтетической доступности. Однако, задачи по выделению ценных компонентов из растворов техногенного происхождения в настоящее время существенно усложнились (повысились требования к степени очистки извлекаемых компонентов, усложнился состав исходных растворов, снизилось содержание целевых компонентов и т.д.) и их успешное решение монодентатные экстрагенты обеспечить уже не могут. Но за последние два десятилетия фундаментальное развитие органического синтеза привело к получению целого ряда веществ полидентантного строения, обладающих высокой экстракционной способностью и избирательностью по отношению к ряду d и f- элементов. Тем не менее, по целому ряду причин свойства этих соединений не оптимизированы, не существует технологий их промышленного получения и, как следствие, технологий практического использования в качестве экстрагентов.

Одним из современных подходов к повышению эффективности процессов в экстракционной практике концентрирования и разделения органических и

неорганических соединений является использование ионных жидкостей (ИЖ) органических солей, жидких при комнатной температуре, - в качестве фазы не смешивающейся с водой. В отличие от традиционных органических растворителей ИЖ негорючи, нетоксичны, имеют пренебрежимо малое давление паров, обладают высокой Последнее обстоятельство электропроводностью. позволяет проводить электрохимическое определение экстрагированных соединений непосредственно в экстракте без добавления фонового электролита или реэкстракции. Существенной особенностью ИЖ является то, что их компоненты могут служить гидрофобными противоионами в процессе извлечения ионов из водных растворов. В большинстве опубликованных работ по экстракции ионов металлов в качестве ИЖ использовали в гексафторфосфаты И бис(трифторметансульфонил)имиды основном метилалкилимидазолия. Сведения об использовании ИЖ для концентрирования РЗЭ ограничены только данными по экстракции этих элементов из азотнокислых сред растворами моно и полидентатных фосфорорганических экстрагентов нейтрального и кислотного типа.

Возможности использования фосфорорганических экстрагентов нейтрального и кислотного типа, макропористых полимерных сорбентов, импрегнированных смесями бидентатных нейтральных фосфорорганических соединений, и ИЖ для концентрирования РЗЭ приведены в соответствующих разделах настоящего обзора.

1.1 Сорбция РЗЭ на сульфокатионитах

Способность сорбции того или иного иона можно рассматривать как конкуренцию между ионогенной группой, ионами раствора и молекулами воды. При этом большую роль играет природа сорбируемого иона (кристаллохимический радиус, заряд и электронная конфигурация иона). По сольватирующей способности фиксированных групп иониты можно расположить в ряд [5]:

$$RSO_{3}^{-} < RP(HO)O_{2}^{-} < RCO_{2}^{-} < RPO_{3}^{2-}$$

Из этого ряда следует, что сольватирующая способность сульфокатионитов крайне низка и при обмене ионов из разбавленных растворов значительную роль должна играть гидратация ионов, которые не дают устойчивых комплексов с анионами фазы раствора.

Поведение редкоземельных элементов можно сравнивать с поведением ионов, обладающих внешней электронной оболочкой благородного газа, так как 4*f*-электроны

13

экранируются от влияния внешних полей наружной оболочкой $5s^25p^6$ [6]. Поэтому для них предпочтительно использовать электростатические характеристики взаимодействия, т.к. ионы главных подгрупп, имеющие внешние электронные оболочки благородного газа, имеют устойчивые комплексы за счёт электростатических сил с аддендами: F⁻, OH⁻, O₂⁻, H₂O, SO₄²⁻.

В качестве такой электростатической характеристики в работе [7] использован ионный потенциал $\varphi = z/r$, где z – это заряд иона, а r кристаллографический радиус, Å.

Ионы побочных подгрупп образуют устойчивые комплексные соединения с анионами раствора, поэтому чем больше склонность иона к образованию комплексов, тем хуже он сорбируется. В средах, где комплексообразование отсутствует, картина будет обратной: чем большей величиной энергии присоединения обладает ион, тем лучше он должен сорбироваться.

Для оценки сорбируемости ионов в данной работе были взяты средние величины коэффициентов распределения (*D*), полученные разными авторами, но в одинаковых условиях на сульфокатионите [8, 9], рисунок 1 и 2.



Рисунок 1 – Зависимость коэффициентов распределения *D* и констант устойчивости комплексных сульфосоединений *pK* от ионного потенциала φ : a – lg*D* – lg $\varphi_{\text{гидр.}}$ в HCl; б, в - lg*D* – lg φ в HCl; г - lg*D* – lg φ в HClO₄ (С_{HClO4} = 0,11 моль/дм³); д – *pK* – lg φ . Концентрация соляной кислоты: I – 0,1; II – 0,2; III – 0,5 моль/дм³

Представленные данные показывают, что с увеличением ионного потенциала коэффициенты распределения уменьшаются. Это, по-видимому, объясняется гидратацией ионов, так как сольватирующая способность SO₃H - группы крайне низка. Сказанное подтверждает и зависимость коэффициентов распределения ионов I группы от ионного потенциала гидратированных ионов. При конкуренции за сольватацию иона, молекулы воды оказываются более реакционноспособными, чем ионообменные группы ионита. Более гидратированный ион имеет меньший коэффициент распределения

Следует отметить, что есть некоторая аналогия в поведении ионов РЗЭ в растворе и в фазе ионита. Об этом свидетельствует одинаковый характер зависимости констант нестойкости по первой ступени сульфатных комплексов и коэффициентов распределения элементов от величины ионного потенциала.



Рисунок 2 – Зависимость коэффициентов распределения D от энергии $E_{zudp.}$ и теплоты $H_{zudp.}$ гидратации: а – lgD – lg $\Delta H_{zudp.}$ в HCl; б, в - lgD – lg $\Delta E_{zudp.}$ в HCl; г - lgD – lg $\Delta H_{zudp.}$ в HClQ₄ (C_{HClO4} = 0,11 моль/дм³). Концентрация HCl: I – 0,1; II – 0,2; III – 0,5 моль/дм³

ионообменного Таким образом, интенсификации концентрирования И одновременного ОТ мешающих элементов при сорбции РЗЭ отделения на сульфокатионитах можно добиться при изменении условий проведения ионообменного процесса с целью увеличения различий в свойствах разделяемых ионов (их относительного сродства к иониту). Одним из возможных способов такого изменения свойств ионов является их гидролиз [10].

Одной из первых, указывающих на возможность интенсификации некоторых ионообменных разделений путём сорбции ионов в гидролизованном состоянии, была работа [11]. Было обращено внимание, что высокое значение pH в сульфокатионите при его промывке растворами солей приводит к гидролизу сорбированных ионов металлов. В результате гидролиза прочность связи сорбированного иона металла с функциональной группой сульфокатионита становилась на столько сильной, что их вымывание растворами солей промывке сульфокатионита становилась на столько сильной, что их вымывание растворами солей происходило совсем не так как растворами кислот. Было показано, что при промывке сульфокатионитов КУ-1 и КУ-2 неподкисленным 1М раствором хлористого аммония, сорбированные ионы металлов ведут себя различно. Одни из них вымываются полностью (ионы натрия, бария, лантана), причем быстрее чем 1М раствором соляной кислоты, другие - частично (ионы урана (VI)) и третьи практически не вымываются и лантана при промывании сульфокатионита раствором хлористого аммония было использовано авторами для отделения тория от лантана при высокой нагрузке ионообменной колонки.

Для решения вопросов создания «ториевого топливного цикла» в Советском Союзе стояла задача разделения тория и РЗЭ. Для этого необходимо было изучить оптимальные условия сорбции и вымывания гидролизованных ионов тория, поведения ионов РЗЭ в этих условиях, состав гидролизованных ионов тория сорбированных сульфокатионитами [12]. Однако следует отметить, что в этих исследованиях основной упор делался на получение тория, а РЗЭ относились к попутным продуктам и законченных технологических решений, как правило не было.

Эта тенденция сохранилась и впоследствии при разработке технологий извлечения урана из руд [13, 14]. В отраслевых институтах ВНИИХТ и ГИРЕДМЕТ был проведён огромный объём работ по изучению сорбции РЗЭ из различных растворов и пульп, получаемых в результате переработки урановых и других редкометальных руд. Необходимо отметить, что подавляющее число работ было проведено с сульфокатионитом КУ-2х8 как наиболее доступным и обладающим приемлемыми физическими показателями катионита данного класса. Были изучены равновесие и кинетика сорбции из различных растворов и пульп. Определены факторы влияющие на селективность сорбции. Проведены исследования по сорбционному выщелачиванию РЗЭ из концентратов [15-17].

На практике, технологии получения концентрата РЗЭ из полупродуктов добычи урана, реализовывались только в опытном масштабе. В работе [18] описана установка, работавшая на Прикаспийского горно-металлургическом комбинате, для извлечения РЗЭ из серно-азотнокислых маточников сорбции урана с применением катионита КУ-2х8. Установка содержала пять колонн типа ПСК (D-0,9 м, H-5 м) в которых последовательно проводилась сорбция, отмывка от исходного раствора, десорбция и отмывка от раствора десорбции. Промывные растворы, полученные при отмывке катионита от исходного и регенерационного растворов, смешивались с исходным раствором, что предотвращало потерю продукта. Удельная производительность колонн по раствору составляла 10-15 $M^3/(M^2 \cdot q)$.

Ha месторождениях, отрабатываемых способом скважинного подземного (ПB), продуктивных растворах было выщелачивания В установлено наличие редкоземельных элементов РЗЭ [20]. При достаточных объемах производства, несмотря на низкие концентрации в растворах, они представляют определенный промышленный интерес. Согласно полученным данным, концентрация суммы РЗЭ и иттрия в сернокислых растворах при рН ниже 3 на ряде объектов ПВ колебалась в пределах 10-40 г/м³, составляя в среднем 15-20 г/м³. Не явилось исключением и Далматовское месторождение, более того, концентрация РЗЭ в технологических растворах была отмечена выше средней, определенной для других объектов ПВ, и равна 30-50 г/м³. При этом зафиксировано, что данная концентрация устойчиво сохраняется на протяжении ряда лет. Все вышеизложенное явилось основанием для принятия решения об изучении возможности попутной добычи РЗЭ.

Исследования проводились на стадии выполнения геологоразведочных работ [161]. Предварительное изучение распределения РЗЭ в рудовмещающих породах и рудах было выполнено на керновом материале технологических скважин опытного участка. Для определения исходных средних содержаний РЗЭ из частных проб проницаемой части разреза были составлены групповые пробы, и затем общая групповая проба по участку в целом. На полученном таким образом представительном материале выполнены аналитические исследования. Как показали анализы основная масса (49,1%) РЗЭ концентрируется в глинистоалевролитовых классах при содержании до 270 г/т. В песчаных классах содержание суммы РЗМ колеблется в незначительных пределах (от 110 до 160 г/т).

В лаборатории ИМГРЭ выполнено раздельное определение РЗЭ в групповой пробе опытного участка, а также в продуктивных растворах опытно-промышленного участка. Результаты анализа приведены на, рисунок 3. Микроаналитическими исследованиями содержаний иттрия и суммы РЗЭ в урановых минералах. По отдельным определениям содержание иттрия и суммы РЗМ достигает в настуране 240-770 г/т и 550-1130 г/т соответственно, содержание иттрия в браннерите – 270 г/т, РЗМ – 580 г/т.



Рисунок 3 – Результаты раздельного определения РЗЭ в групповой пробе опытного участка АО «Далур» и продуктивных растворах

Проведенными работами установлено:

- содержание и состав в рудовмещающих породах близки к кларковым для подобного типа пород;

- в процессе выщелачивания происходит заметное изменение соотношений РЗМ в продуктивных растворах. Одной из основных причин этого изменения является избирательное растворение урановых минералов;

- в процессе сорбции урана на смолу АМП, изменений в содержании суммы РЗМ в растворе и соотношений редкоземельных элементов не происходит.

Разработка технологии извлечения РЗЭ из продуктивных растворов осуществлялась Центром МНТП, организованным при ВНИИХТ [20]. Основываясь, на анализе опыта работы ряда объектов ПВ, а также литературных данных выбрана сорбционная схема переработки с использованием катионита КУ-2х8. В результате проведенных лабораторных исследований и стендовых испытаний предложена технология извлечения РЗЭ из продуктивных растворов Далматовского месторождения:

1. Сорбция РЗЭ катионитом КУ-2х8. На сорбционную переработку поступают растворы, ориентировочно содержащие, г/м³: 40-50 редких земель, 500-700 железа, 1600-1650 алюминия, 4-5 кг/м³ серной кислоты.

2. Отмывка насыщенного катионита водой.

3. Замена влаги катионита. Выполняется частью товарного десорбата.

4. Десорбция РЗЭ. Десорбция осуществляется раствором, содержащим: сульфат натрия (аммония) и серную кислоту.

5. Отмывка регенерированного катионита водой.

6. Получение готовой продукции из десорбата. Осаждение комплексного концентрата осуществляется едким натром или кальцинированной содой при pH=7,5.

Полученный после осаждения концентрат содержит %: РЗЭ – 1; железо – 2,0-2,2; алюминий – 15-18; вода – 82.

Предложенная технология была реализована в виде опытно-промышленной установки на промплощадке ЗАО «Далур». В результате работы этой установки был получен редкоземельный концентрат: вес – 11154 кг; влажность – 61,2%; содержание РЗЭ (в пересчете на сухой) – 0,75%.

Другим примером переработки твердых отходов с целью извлечения из них РЗЭ является переработка красных шламов. Начиная с 1988 г. во ВНИИ химической технологии применительно к схеме Николаевского глиноземного завода (НГЗ) проводились исследования, на основе которых была разработана сорбционная схема

комплексного извлечения ценных компонентов ИЗ красных шламов. В полупромышленном масштабе опробована технология сорбционного сернокислотного выщелачивания скандия из этих отходов с использованием азотфосфорсодержащего амфолита АФИ. Исследование распределения элементов по этой схеме показало, что 96 % редкоземельных элементов (РЗЭ) остается в пульпе, выводимой после сорбции скандия. Отмечено, что в жидкую фазу пульпы переходит 45-50% РЗЭ (50-300 мг/дм³) и 35-40% оставшегося алюминия. Для выделения РЗЭ из пульпы исследовались карбоксильные катиониты КМ-2п, СГ-1м и КМД, сульфокислотные катиониты КУ-2х8, КУ-23, фосфорнокислые катиониты СФ-4 и СФ-5, а так же мицелиальные отходы от производства антибиотиков гентамицина и неомицина [21]. Наиболее оптимальным сорбентом для решения поставленных задач был признан катионит КУ-2х8. Извлечение РЗЭ, иттрия и алюминия из жидкой фазы сбросной пульпы составило 90, 86 и 70%, при этом извлечение из красных шламов достигает 48, 42 и 29% соответственно.

При переработке отходов ядерного горючего образуются растворы, содержащие стабильные и радиоактивные РЗЭ, трансплутониевые элементы (ТПЭ) и довольно большие количества азотной кислоты (2-3 моль/дм³). Извлечение и разделение РЗЭ и ТПЭ на катионите КУ-2х8 из таких растворов было изучено в цикле работ [22-24]. Так емкость катионита по европию из раствора, содержащего 2,0 моль/дм³ HNO₃ и 0,987 моль/дм³ европия, составляет 1,75 мг-экв/см³, что примерно равно ёмкости катионита по иону водорода (1,75 мг-экв/см³), при этом кажущаяся емкость катионита составляет 1,984 мг-экв/см³. Очевидно, что в этих условиях происходит сорбция положительно заряженных нитратных комплексов европия. Опираясь на эту закономерность, авторы сделали вывод о возможности извлечения РЗЭ и ТПЭ из достаточно кислых растворов, минуя операцию разбавления исходного раствора, что сокращает время проведения процесса и уменьшает количество объёмов отходов т.е. приводит к увеличению производительности процессов выделения РЗЭ и ТПЭ.

Сразу после выявления в СССР крупных урановорудных районов в Чу-Сарысуйской и Сырдарьинской депрессиях, параллельно с добычей урана были начаты работы по попутному извлечению редких и редкоземельных металлов [25,26].

Был исследован расширенный ряд ионитов: катиониты, аниониты, амфолиты, такие как КУ-2х8, СГ-1М, АМК-1, КМД, Ан-31, АФИ-22, АМ-п, ВП-1Ап, ВП-14Кр.

Наибольшая сорбционная емкость по РЗЭ была получена на катионите КУ-2х8, составившая 0,12% [27]. У остальных ионитов сорбционная емкость не превышала 0,01%.

Основные результаты опытно промышленных испытаний, как заключительный этап работ, проводимых на полигонах Средней Азии, по попутному извлечению РЗЭ из растворов ПВ урана отражены в работах [28-30]. Для первоначального концентрирования РЗЭ из растворов был исследован ряд катионитов, анионитов и амфолитов. Наибольшая сорбционная ёмкость по РЗЭ, составившая 0,12-0,14%, получена на катионите КУ-2х8. Коэффициент концентрирования составил 50. Для десорбции РЗЭ со смолы КУ-2х8 предложен раствор нитрата аммония концентрации не ниже 7 моль/дм³. При этом степень десорбции РЗЭ со смолы составила 80% при концентрации РЗЭ в десорбате более 0,25 г/дм³ и остаточной ёмкости ионита по РЗЭ 0,006-0,024%. Минимальный расход нитрата аммония составил около 230 кг/кг концентрата РЗЭ, однако в дальнейшем его снизили, применив конверсию ионита в исходную форму раствором азотной кислоты концентрации 240 г/дм³. Выполнен анализ работы опытно-промышленной установки по получению РЗЭ в цехе ПВ, действующей в течении девяти месяцев непрерывной работы. Готовым продуктом схемы на данном этапе являлась сумма гидроксидов РЗЭ при их содержании во влажном продукте не менее 20-25% в прокалённом при 850 °С - не менее 60-65%. Данная установка позволяла получать не менее 17 т/год в пересчёте на оксиды РЗЭ.

В последние несколько лет в связи с недостатком РЗЭ на мировом рынке, работы по извлечению РЗЭ из различных источников интенсифицировались. Основной упор опять же делается на первичное концентрирование РЗЭ на сульфокатионитах [31-39], но уже на более совершенных модификациях и на новой технологической базе.

В работе [40] для концентрирования РЗЭ из растворов был исследован катионит Д 5445 компании Purolite. Выполненные исследования по сорбционному концентрированию РЗЭ из растворов подземного скважинного выщелачивания урана показали перспективность применения данного катионита для попутного извлечения РЗЭ. Достигнутая емкость насыщения (4,57%) позволила получить товарный регенерат с содержанием суммы РЗЭ 14,8 г/дм³, то есть значительно улучшены показатели по сравнению с катионитом КУ-2х8. Извлечение РЗЭ в товарный регенерат составило 82,0%.

В связи с отсутствием известных промышленных образцов ионитов селективных к РЗЭ при извлечении из растворов СПВ, была проведена работа по выбору современных опытных и промышленных образцов катионитов, предназначенных для извлечения катионов тяжелых цветных металлов в условиях крайне низких содержаний ценных компонентов при сложном солевом составе – Amberlite IRC748, Lewatit TP207, Lewatit TP272, Purolite C100, Purolite C104, Purolite S930 Plus, D402-II, 001x8, Purolite S960, SA470, MC241 [41]. Установлено, что эффективное извлечение P3Э достигается при использовании сульфокатионитов Purolite C100 и китайских образцов 001x8 и MC241. Представляет интерес селективность смолы Lewatit TP272 к элементам иттриевой подгруппы P3Э – Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Насыщенный ионит 001x8 исследовался в динамическом режиме с использованием следующих десорбирующих растворов: 2M раствор серной кислоты; 1M раствор нитрата аммония при pH 2; 0,5 M раствор нитрата аммония при pH 1. В процессе исследований установлено, что раствор серной кислоты извлекает тяжелую подгруппу P3Э более эффективно, чем насыщенный раствор нитрата аммония.

Значительное число работ, в последнее десятилетие, было направлено на исследование попутного извлечения РЗЭ из апатита – основного доступного источника РЗЭ в России. [42]. При их переработке по сернокислой схеме часть РЗЭ переходит в экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), а другая часть в отвал – фосфогипс (ФГ). В зависимости от типа процесса получения ЭФК (дигидратный или полугидратный) распределение РЗЭ между продуктами переработки апатита различно [43]. И несмотря на то, что в обоих случаях, в фосфорной кислоте концентрируется значительно меньшее количество РЗЭ, чем в фосфогипсе и работы по сорбционному концентрированию РЗЭ на сульфокатионитах хорошо известны и фокусируются на извлечении из растворов сернокислого выщелачивания ФГ [44-46] или непосредственно из сернокислой пульпы ФГ [47,48], наиболее перспективным является попутное извлечение РЗЭ из ЭФК т.к. там концентрируются РЗЭ, наиболее дорогой, тяжёлой группы. Для оценки технологичности применения ионообменных смол в процессах извлечения РЗЭ из фосфорных кислот, были исследованы сульфокатиониты КУ-1, КУ-2х8, Lewatit S-1467 [49]. Согласно полученным данным, наилучшими сорбционными свойствами обладает катионит КУ-2х8, а достижимая статическая емкость составила около 1 % (масс.) ΣРЗЭ. При этом, содержание примесей в катионите не выше чем в ЭФК для железа и алюминия. Катионит практически не сорбирует фосфаты, фториды и титан. Достигнутая степень извлечения

РЗЭ из кислоты составила 90 %. Содержание РЗЭ в осадках находится на уровне 5-8 % масс. Температура слабо влияет на процесс извлечения РЗЭ из фосфорной кислоты [50]. Исследовав для сорбционного концентрирования РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) катиониты КУ-2х8, КУ-23 и сульфокатиониты компаний Purolite, Cyber, Tulsion, Axion, авторы пришли к выводу, что для этих целей перспективней использовать модификации сульфокатионитов. макропористые Лучшие результаты показал макропористый сульфокатионит Purolite C-150 с ёмкостью 17 кг/т сухого катионита, при этом получается концентрат РЗЭ, содержащий 38,4% РЗЭ, 2,73% Fe₂O₃ и 14,1% Al₂O₃ [51,52]. Для проведения укрупнённой проверки процесса сорбционного извлечения РЗЭ на катионите Purolite C-150, в условиях предприятия, была создана опытнопромышленная установка с производительностью 12 т/год. Процесс сорбции проводился на сорбционном каскаде одновременно с процессом регенерации смолы и получения товарного регенерата РЗЭ, что позволило наработать партию продукции объёмом 3 т [53].

В последнее время в ОАО «ВНИИХТ» разработан способ переработки фосфорных урансодержащих руд способом кучного выщелачивания (КВ) [54]. Технология включает последовательное сорбционное извлечение из продуктивного раствора (ПР) урана, никеля и кобальта, РЗЭ. Для концентрирования РЗЭ изучена сорбция РЗЭ сульфокатионитами различной структуры Purolite C-160 и PPC-160 и Amberlist 36 (Dowex). Катиониты имели примерно одинаковые характеристики по сорбции РЗЭ из ПР. В лабораторных колоночных опытах рабочая емкость катионитов составила 12-16 г/дм³ ∑РЗЭ при содержании ∑РЗЭ в ПР 300-400 мг/дм³ и остаточном содержании ∑РЗЭ в маточнике сорбции 1-3 мг/дм³. Для проведения укрупненных испытаний был выбран катионит РРС-160. Среднее содержание в ПР составило 380 мг/дм³, степень извлечения 70%, содержание РЗЭ в готовом продукте 4,5%.

Свойства сильнокислотных сульфокатионитов не позволяют, в некоторых случаях, проводить селективное извлечение РЗЭ. Повышение избирательности можно добиться, используя слабокислотные катиониты способные образовывать с ионами металлов ковалентные связи.

1.2 Сорбция РЗЭ на карбоксильных катионитах

Одной из первых, рассматривающих механизмы взаимодействия карбоксильных катионитов с РЗЭ в кислых и слабокислых растворах осложнённые гидролизом, была работа Казанцева Е.И. [55]. Изучение сорбции и десорбции элементов изучали на катионитах следующих марок:

$$\begin{bmatrix} -CH_{2} & & CH_{3} & & CH_{3} \\ I & CH_{2} - & CH_{2} - & I_{n} - \cdots & [-CH_{2} - & CH_{1} - & CH_{2} - & I_{n} - \cdots \\ I & I & I & I \\ COOH & HOOC & COOH & COOH & COOH \\ K\overline{D}-4 & & K\overline{D}-2 & C\Gamma-1 \end{bmatrix}$$

Рисунок 4 – Функциональные группы карбоксильных катионитов

Установлено, что сорбируемость элементов карбоксильными катионитами в водородной форме зависит от их способности к гидролизу, образованию комплексных соединений с катионитом, а также от проницаемости катионита. Установлено, что относительное сродство исследованных ионов к карбоксильным катионитам увеличивается с ростом pH раствора при сорбции уменьшается в ряду:

$$Fe^{3+} \ge Cu^{2+} \ge Th^{4+} > UO_2^{2+} \ge Be^{2+} > La^{3+} > Ni^{2+} = Ca^{2+}$$

Образование комплексных соединений с катионом у карбоксильных катионитов определяется методикой синтеза катионита.

$$\begin{bmatrix} -CH_2 - CH - CH - CH_2 -]_n - \cdots \\ HO - C & C = O \\ \parallel & \parallel \\ O & O \\ Me \end{bmatrix}$$

Рисунок 5 – Образование комплексного соединение в фазе катионита КБ-2

Так катиониты СГ-1 и КБ-4, синтезированные сополимеризацией эфиров метакриловай кислоты и дивинилбензола, имеют меньшую сорбируемость по лантану, чем синтезированный сополимеризацией эфира акриловой кислоты и дивинилбензола

катионит КБ-2, у которого карбоксильные группы расположены близко – «голова к голове», что может приводить к образованию прочного семичленного цикла [55].

Эта же закономерность отражена и в работе [57], где полиметакриловый карбоксильный катионит Amberlite IRC 50 показал меньшую селективность к РЗЭ, чем полиакриловый Amberlite XE. Тем не менее, при сорбции РЗЭ на карбоксильных катионитах, как правило, реализуется чисто ионная связь, т.е. образуются комплексные соединения состава LnA₃ [58]. Подтверждением этому стало потенциометрическое изучение комплексообразования ряда ионов РЗЭ с карбоксильным катионитом КБ-2х7 [56]. Было показано, что константы устойчивости комплексов РЗЭ (La, Ce, Sm, Dy, Yb) в смоле имеют такой же порядок, как и ацетатные комплексы в растворе, хотя комплексное соединение в смоле должно иметь хелатное строение. Этот факт был объяснен тем, что жёсткая структура сополимера препятствует ориентации карбоксильных групп вокруг многозарядного катиона и тем самым созданию оптимальной устойчивости. Различия в устойчивости исследованных РЗЭ в смоле, в отличии от ацетатного комплекса в растворе, невелики.

Влияние проницаемости карбоксильных катионитов на их сорбционные свойства, показано в работе [59], где в отличии от скандия, иттрий и лантан при любой проницаемости сорбируются катионитами КБ-2х7 и КБ-2х7П в виде негидролизованных ионов в интервале pH=2÷5. Вместе с тем, сорбируемость лантана на катионите КБ-2х7П при pH > 3 существенно превышает соответствующие значения для катионита КБ-2х7. Различия в величинах сорбируемости лантана на катионитах гелевой и макропористой структуры объясняются неодинаковой доступностью групп исследованных смол.

Макросетчатый карбоксильный катионит КБ-2Э, синтезированный Кемеровским ЗАО «Токем», отличается от катионита КБ-2 наличием длинноцепочечного сшивающего агента - дивинилового эфира диэтиленгликоля. Благодаря макросетчатой структуре КБ-2Э, увеличивается доступность активных групп ионита для участия в сорбционном процессе [60]. При исследовании физико-химических и сорбционных свойств макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Э была установлена его высокая ёмкость и избирательность к ионам РЗЭ [61]. Наложение магнитного поля при сорбции неодима и иттербия на катионите КБ-2Э привело к уменьшению ширины хроматографического фронта для обоих ионов, в среднем, на 20%. Изучение лимитирующей стадии процесса сорбции без и с наложением магнитного поля показало, что под действием постоянного магнитного поля увеличивается скорость поглощения ионов Nd³⁺ и Yb³⁺, при этом лимитирующей является смешанная диффузия в растворе и в катионите [62]. Это подтвердило, что процессы ионообменной сорбции катионов и анионов дают положительные отклики на внешнее воздействие магнитных полей [63].

Похожие данные по влиянию проницаемости карбоксильных катионитов были получены при сорбции Nd³⁺ и Yb³⁺ на макросетчатом, слабокислотном катионите КБС (сшитый сополимер метилметакрилата и дивинилсульфида) [64]. Показано, что в смешанно-диффузионном характере сорбции Nd³⁺ и Yb³⁺ соотношение внутри- и внешнедиффузионных стадий изменяется с концентрацией внешнего раствора и сшитостью сорбента.

Полученные теоретические закономерности сорбции РЗЭ на карбоксильных катионитах нашли подтверждение при разработке технологий извлечения РЗЭ из различных объектов. Анализ сравнения сорбции РЗЭ на сульфокатионитах (КУ-2х8, Amberlit) и карбоксильных катионитах (КБ-4, КБ-4П-2) из минерализованных растворов и пульп, показал, что карбоксильные катиониты обладают большей емкостью по РЗЭ, но только при проведении сорбции при pH ≥ 3,5. Изменение солевого фона с 10 до 300 г/л по NaCl приводит к уменьшению емкости катионита КБ-4П-2, по РЗЭ более чем в три раза [65, 66]. При сорбции РЗЭ из минерализованных железосодержащих растворов на карбоксильном катионите КБ-4, образование в слабокислых и нейтральных средах гидроксида железа (III) сопровождается соосаждением ионов РЗЭ на его поверхности, что снижает извлечение ионов РЗЭ в сорбент. При этом степень извлечения железа в органическую фазу ионита характеризуется очень низкими значениями и составляет менее 2,8 %. В результате исследований по варьированию концентрации хлорида аммония и ионов железа в технологических объектах, определены оптимальные условия сорбции ионов РЗЭ, отвечающие наибольшим значениям равновесных параметров. Данные условия достигаются при значении pH = 6,2, небольшой мольной доли железа в смеси ион РЗЭ - железо, при РЗЭ:Fe ~ 1:(3-10) и минерализации системы по Cl - иону более 3,1 моль/дм³. Способность, при установленных условиях карбоксильных катионитов типа КБ-4, проявлять селективные свойства по отношению к ионам РЗЭ было использовано для разработки технологии извлечения РЗЭ из красного шлама [67].

Специалистами ВНИИХТ в укрупненном масштабе проведены исследования по сорбционному извлечению РЗЭ в противоточном режиме с использованием каскада 9

последовательно соединенных пачуков карбоксильными катионитами КМ-2п и СГ-1м из растворов и пульп, полученных после выщелачивания руд и продуктов Актюз-Кутессайского месторождения РЗЭ (Киргизия). Исходным материалом служил спек с содержанием 5,64% РЗЭ, который выщелачивали концентрированным раствором HNO₃ при температуре 70-90°С. Для катионита КМ-2п получено устойчивое извлечение по сумме РЗМ не менее 98% с одновременной очисткой от примесей. На стадии сорбции достигнуты следующие коэффициенты очистки ΣРЗЭ от примесных элементов: Крзэ/ть=2,3; Крзэ/са~20; Крзэ/г=15; Крзэ/ге~40; Крзэ/р г~90. Показано $K_{P33/A1}=1,7;$ практически 100%-ное извлечение РЗЭ из жидкой фазы пульпы на катионите СГ-1м с более замедленной кинетикой сорбции. Емкость катионита СГ-1м по РЗЭ составила 2,22 мг-экв/г, что на 10% выше емкости КМ-2п, при этом содержание Th в 2,5 раза меньше, Zr в 6 раз меньше, чем на катионите КМ-2п. После регенерации насыщенных катионитов растворами 1,5-2,0 М HNO₃ выделены десорбаты с концентрацией 15-20 г/л РЗЭ. Коэффициенты очистки РЗМ от примесей в процессе десорбции 2М HNO₃ составили К_{РЗЭ/Аl}=2,5; К_{РЗЭ/Th}=0,5; К_{РЗЭ/Ca}=5,3; К_{РЗЭ/Zr}=5,6; К_{РЗЭ/Fe}=0,8. Степень регенерации по сумме РЗЭ достигнута ≥ 99% [68].

Нейтрализацией гидроксидом натрия раствора ПВ урана, при сорбции из него РЗЭ, до pH \approx 4,2, отделением выпадающего осадка на основе гидроксида железа и последующей сорбцией карбоксильным катионитом CYBBER LX 280, как показано в работе [69], может быть извлечено более 95% содержащихся в растворе РЗЭ.

Рассмотренные данные свидетельствуют о достаточно высокой эффективности использования карбоксильных катионитов для процессов сорбции РЗЭ из растворов и пульп сложного минерального состава, в связи с чем представляет интерес дальнейшее опробование подобных катионитов нового поколения.

1.3 Сорбция РЗЭ на фосфорнокислых катионитах

В литературе опубликовано значительное число работ, посвященных вопросам синтеза фосфорсодержащих сорбентов [70-72], их стойкости к различным воздействиям [73], изучению механизма и кинетики сорбции [74-76].

Ранние работы по сорбции РЗЭ на первых образцах фосфорсодержащих ионитов показали их высокую сорбционную способность. Омылением политриаллилфосфата был

получен сорбент со следующим рядом сродства элементов к его функциональным группам [77]:

Причём отмечено, что продукты омыления триаллилфосфатов значительно селективней к ионам тория, уранила и железа, чем продукты фосфорилирования сшитого полистирола [78].

В связи с многообразием ионитов с фосфорнокислыми группировками, хорошей их изученности, даны их общие описания. Такие иониты могут иметь разные функциональные группы, например:

, H	∠ OH	, OH
R - P - O	R - P = O	R - O - P = O
Ѷ ОН	` OH	` OH
фосфиновокислая	фосфоновокислая	фосфорнокислая

Рисунок 6 – Функциональные группы фосфорсодержащих катионитов:

Самый технологичный и отработанный способ получения фосфорнокислых катионитов состоит в первоначальном гидролизе полимера трёххлористым фосфором в присутствии катализатора – хлористого алюминия. В результате реакции получаются фосфиновокислые катиониты. Дальнейшее окисление полученных продуктов приводит к образованию фосфоновокислых катионитов. Установлено, что связь R – P является более химически стойкой, чем сложноэфирная связь R – O – P, поэтому фосфорсодержащие иониты с функциональными группами, непосредственно присоединёнными к полимерному каркасу, получили наибольшее распространение. Фосфорсодержащие катиониты с фосфатными связями R – O – P получают в основном фосфорилированием гидроксилсодержащих полимеров (целлюлоза, крахмал, поливиниловый спирт).

В работе [79], было изучено влияние типа функциональных групп, количества сшивающего агента и пористости фосфорнокислых катионитов, синтезированных на основе сополимера стирола и дивинилбензола, на сорбционные свойства по отношению к ионам РЗЭ, рисунок 7.



29

Рисунок 7 – Функциональные группы фосфорсодержащих катионитов

Установлено, что содержание сшивающего агента (дивинилбензола) на уровне 10% и добавление порогена в количестве 100% на смесь изомеров приводит к получению наиболее оптимальных, с эксплуатационной точки зрения, фосфорнокислых катионитов. Показано, что в интервале концентраций соляной кислоты от 0,1 до 1 М коэффициенты распределения лантаноидов увеличиваются в ряду RCSPO = RCSP < RSPO < RSP. Таким образом, окисление RSP до RSPO, т.е. перевод монофункционального фосфиновокислого катионита в фосфоновокислый приводит к снижению коэффициентов распределения РЗЭ. (RCSP), Использование бифункционального катионита полученного фосфорилированием хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола, снижает его емкость по РЗЭ. Его окисление до монофункционального фосфоновокислого катионита (RCSPO) не оказывает значительного влияния на ёмкость по РЗЭ. Коэффициенты распределения РЗЭ практически одинаковы для всех исследованных катионитов. Показано, что селективность, при сорбции РЗЭ на исследованных ионитах, растет с увеличением атомного номера РЗЭ. При этом, наблюдается плато для элементов от самария до гольмия. Для того, чтобы проиллюстрировать перспективность этих катионитов при разделении РЗЭ было выполнено хроматографическое разделение La, Nd и Sm с использованием колонки заполненной RCSP. После насыщения ионита указанные лантаноиды были успешно разделены при элюировании 0,5М раствором соляной кислоты без использования такого органического комплексообразующего реагента как ЭДТА.

Детальное изучению селективности фосфоновокислых катионитов к ионам металлов в минеральных кислотах было освещено в работах [80, 81]. Использовались катиониты с фосфоновокислыми группами, присоединёнными непосредственно к фенильной группе полимера и через метиленовый мостик, рисунок 8.



Рисунок 8 – Функциональные группы фосфорсодержащих катионитов

Для катионита Тип 1 ряд селективности, в целом, имеет следующий вид: Fe(III) ~ U(VI) ~ Mo(VI) > Bi(III) > AI(III) > Gd(III) > La(III) ~ V(V) > Pb(II) > Cd(II) > Cu(II) ~ Ca(II) ~ Ba(II) ~ Zn(II) > Mg(II) ~ Co(II) ~ Ni(II).

Для катионита Тип 2:

$$\begin{split} Mo(VI) \sim Fe(III) \sim U(VI) > Bi(III) \sim Lu(III) > Al(III) \sim Gd(III) > La(III) > Cr(III) > \\ Pb(II) > Mn(II) \sim Cd(II) \sim Cu(II) > Ca(II) \sim Co(II) \sim Cn(II) \sim Ba(II) \sim Sr(II) > Ni(II) \sim Mg(II) \end{split}$$

Тем не менее, для катионита Тип 2, изучение сорбируемости в минеральных кислотах показало, что ионы ряда Lu(III), Gd(III), La(III) могут быть эффективно сконцентрированы в присутствии ионов Mo(VI), Fe(III), U(VI) в растворах фосфорной кислоты, где наблюдается повышение емкости по РЗЭ и уменьшение ёмкости по Mo(VI), Fe(III), U(VI). Авторы объясняют это специфическим взаимодействием ионов Mo(VI), Fe(III), U(VI) с фосфорной кислотой, что уменьшает их сорбируемость.

За счёт оптимизации синтеза ионита Типа 2 путём фосфорилирования сополимера стирола и дивинилбензола не токсичным трёххлористым фосфором, а триэтилфосфитом и гидролиза не соляной кислотой, а бромистоводородной кислотой удалось получить

фосфоновокислый катионит, имеющий емкость по ионам европия (III) 122,5 мг/г. 100%я десорбция была достигнута при использовании 1М серной кислоты [82].

Исследования, проведённые по сорбции ионов РЗМ из азотнокислых растворов на фосфоновокислом катионите, показывают, что коэффициенты распределения трёхвалентных лантаноидов, довольно резко падают с ростом концентрации азотной, таблица 1.

Таблица 1 – Коэффициенты распределения при сорбции РЗЭ и некоторых элементов фосфорнокислым катионитом

Элемент	Концентрация кислоты, моль/дм ³					
	0,1	0,2	0,5	1	2	
Ce (IV)	2x10 ⁴	9000	1710	593	624	
Ce (III)	8200	865	48	7,6	2,7	
Eu (III)	-	761	55	7,7	0,8	
Gd (III)	-	825	65	12,1	2	
Sm (III)	-	1200	67	12,4	5,8	
Sc (III)	6330	6140	8650	11000	9750	

Для Се (IV) были определены также коэффициенты распределения при концентрациях азотной кислоты 4 и 6 моль/дм³, которые составили (I930) и (3050) соответственно. Таким образом, для Се (IV) наблюдается чётко выраженный минимум при концентрации азотной кислоты в районе 1 моль/дм³. Хотя следовало бы ожидать дальнейшее и, возможно, более резкое уменьшение сорбции, так как Се (IV) в растворах азотной кислоты высокой концентрации образует прочные отрицательно заряженные нитратные комплексы [83]. Такое поведение говорит о том, что сорбция здесь определяется не только ионным взаимодействием. Как было показано для ионов тяжёлых металлов (уранила, тория) [84, 85], сорбция их в значительной мере определяется координационным взаимодействием с фосфорильным кислородом функциональных групп.

Для зависимости сорбции Ce (IV) можно применить объяснение, предложенное Самоделовым и Пихлер [86] для аналогичного сорбционного поведения скандия (III) на фосфорсодержащих катионитах. Они предположили, что происходит замена OH⁻ ионов при фосфоре на NO₃⁻. Появление нитрогруппы увеличивает число атомов кислорода в

ионогенной группе, поэтому реакционная способность свободной пары электронов на фосфорильном кислороде возрастает, что увеличивает сольватационную способность ионита. А, как известно, избирательность сорбции различными катионитами из разбавленных растворов обуславливается в основном конкурентной сольватацией иона сорбируемого металла.

Сольватационную способность фосфорсодержащих ионитов можно так же повысить варьированием заместителей при атоме углерода метиленовой группы и фосфора фосфорильной группы. Так Мархол в работе [87] синтезировал фосфоновокислые иониты для изучения влияния селективности при присоединении различных кетоновых заместителей при фенильной группе полимера, рисунок 9.

Уменьшение обменной емкости полученных фосфоновокислых катионитов в ряду Тип 3 < Тип 2 < Тип 1 он объяснил увеличением молекулярного веса кетоновых заместителей. Было отмечено, что для ионитов Тип 1 и Тип 2 ряд селективности имеет следующую последовательность в широком интервале концентрации азотной кислоты: Sc > Fe > In > Ga > Al > La

При этом, для ионита с большим молекулярным весом кетоновой группы - Тип 3 наблюдается инверсия в ряду селективности до концентрации азотной кислоты 0,25 моль/дм³: In > La > Ga > Al > Fe > Sc.



Тип 3 Рисунок 9 – Функциональные группы фосфорсодержащих катионитов

Влиянии заместителей при атоме фосфора на сорбцию РЗЭ фосфорсодержащими ионитами показано в работе [88]. Было сделано предположение, что организация процесса при которой фрагменты фосфорсодержащих экстрагентов будут составлять функциональные группы ионитов, позволит осуществить концентрирование и разделение РЗЭ уже на стадии сорбции, за счёт более высокой удельной концентрации активных групп и необходимой порометрической структуры ионитов. В работе использовались монофункциональные производные полистиролфосфоновой кислоты с ионогенными группами полистиролалкилфосфиновой кислоты (I), и сложных моноэфиров полистиролфосфоновой кислоты (II).



Рисунок 10 – Функциональные группы фосфорсодержащих катионитов,

R - Et, Bu

По результатам исследований был сделан вывод, что катионообменные иониты с группами монофункциональных фосфоновых кислот по селективным свойствам, относительно извлечения РЗЭ, схожи с их растворимыми аналогами. Введение заместителя при атоме фосфора приводит к изменению электронной плотности на фосфорильном кислороде, что позволяет менять значения коэффициентов распределения и тем самым варьировать максимальное значение фактора разделения в хроматографических исследованиях.

Примером практической реализации синтеза фосфорсодержащих ионитов фосфатными связями R – O – P может служить работа [89]. Устойчивости фосфатной связи R – O – P удалось добиться путём сополимеризации диоксана, этиленгликоля и хлорметелированного сополимера стирола и дивинилбензола (ХМСДВБ) в присутствии гидрида натрия с последующим фосфорилированием диэтилхлорфосфатом в пиридине.



Рисунок 11 – Функциональные группы фосфорсодержащего катионита

По результатам сравнительной сорбции ионов золота и европия был сделан вывод о том, что фосфорильный кислород фосфорилированного этиленгликоля является «мягким» (т.е. поляризуемым) о чём говорит его большее сродство к Au (III) чем к Eu (III). Учитывая электронную структуру лантаноидов, сорбируемость лантаноидов может быть повышена за счёт синтеза данного типа ионитов, реализующих как ионообменную, так и координационную связь. Такая задача была решена путём синтеза селективных фосфорсодержащих ионитов для извлечения урана и РЗЭ из фосфорной кислоты, получаемой при переработке фосфоритов. ХМСДВБ обрабатывали этиленгликолем (pEG1) или триэтиленгликолем (pEG3) и далее фосфорилировали диэтилхлорфосфатом. Монопротонированные типы фосфорилированных этиленгликолей получались при предварительной обработке ХМСДВБ, перед фосфорилированием, раствором 4диметиламмоний пиридина.



Рисунок 12 – Функциональные группы фосфорсодержащих катионитов

Результаты сорбции U(VI), Lu(III), La(III), Al(III) и Fe(III) в интервале от 0,1 до 6 моль/дм³ H₃PO₄, показали, что сорбируемость всех указанных ионов падает с ростом

концентрации фосфорной кислоты для всех ионитов. Вместе с тем, если брать концентрацию фосфорной кислоты в технологическом процессе после растворения фосфоритов, то она составляет, в среднем, 3 моль/дм³ и для этой концентрации степень извлечения, например, La(III) изменяется в следующем ряду:

pEG1(3%) < pEG3(7%) < DPA(15%) < pEG1M(58%) < pEG3M(64%)

Изучение сорбции ионов РЗЭ на фосфорсодержащих ионитах расширяет наше понимание факторов влияюших селективность. Различные на кислотные фосфорсодержащие группировки оказывают разное влияние на селективность сорбции ионов РЗЭ. Кроме этого, эти группировки должны иметь возможность проявлять и координационное взаимодействие. Кислотные группировки взаимодействуют друг с другом с помощью водородных связей, что ограничивает их сродство к ионам металла. Чем сильнее образование водородных связей, тем больше ион металла должен приложить энергии что бы разорвать эти водородные связи. Это накладывает некоторые ограничения по селективности на данный тип ионитов. Увеличение селективности и ёмкости при сорбции РЗЭ может быть решено при использовании полифункциональных ионитов.

1.4 Сорбция РЗЭ на полифункциональных ионитах

Значительная часть полифункциональных ионитов относится к группе амфотерных смол или полиамфолитов, содержащих одновременно кислотные и основные группы. Введение в катионит основных групп вызвано тем, что атомы азота, образуя с ионами способствуют металлов дополнительные координационные связи, увеличению устойчивости сорбент-сорбат соединения В результате хелатообразования, a, следовательно, повышению селективности ионита.

Основные (аминокарбоксильные и аминофосфорнокислые) амфолиты получают путём аминирования ХМССДВБ аммиаком, органическими аминами, азотной кислотой, амидами с последующим карбоксилированием или фосфорилированием соответствующими агентами. Монофункциональные амфолиты можно получить путём обработки ХМССДВБ карбоновыми или фосфорсодержащими аминокислотами с их последующим омылением [91].

35



Рисунок 13 – Структурные формулы наиболее распространённых амфолитов, где R1, R2, R3, R4, R5 – H, Alk, Ar

В 1959 году компания Dow Chemical [92] вывела на рынок хелатную смолу Dowex A-1. С этого момента начинается новый этап в разработке методов получения и применения ионообменных материалов.

В соответствии с [92] смола Dowex A-1 обнаруживает приблизительно ту же последовательность в селективности ионов металлов, что и монофункциональная иминодиуксусная кислота:

$$\begin{split} Cr^{3+} > Fe^{3+} > Pd^{2+} > Hg^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > UO_2^{2+} > Ln^{3+} > Ga^{3+} > Al^{3+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} \end{split}$$

Вместе с тем, этот ряд устойчивости носит ориентировочный характер, т.к. при рассмотрении свойств смолы Dowex A-1 следует учитывать присутствие фиксированных групп следующих типов:



Рисунок 14 – Функциональные группы аминокарбоксильной смолы Dowex A-1
На данный момент монофункциональные иминодиуксусные смолы не производятся из-за своей дороговизны. Получение смол типа Dowex A-1 связано с использованием дешёвых реагентов, в частности для аминирования используется аммиак. Поэтому возможности использования смолы для концентрирования P3M будет определятся главным образом полифункциональностью фиксированных групп. Для изучения разделения P3M правильнее использовать монофункциональные смолы, т.к. только в этом случае возможна воспроизводимость результатов.

Так в Советском Союзе была разработана методика синтеза промышленного аминокарбоксильного ионита путем аминирования ХМССДВБ диэтаноламином с последующим окислением. При этом, этот ионит на ряду с иминодиацетатными группами мог содержать не окисленные и не полностью окисленные диэтаноламинные группы. Сравнение сорбции церия (III) и иттербия (III) на данном ионите и монофункциональном иминодиацетатном ионите показало, что наличие различных диэтаноламинных групп и их пространственное расположение в сетке сшитого полимера указывает на конформационных относительное возрастание наборов функциональных групп благоприятных для образования более прочных комплексных соединения с РЗЭ по сравнению с иминодиацетатными комплексами [93].

Для подбора ионита с целью концентрирования РЗЭ из растворов хлоридной переработки шламов нейтрализации медных рудников были изучены различные амфолиты [94, 95].

Исследования проводили с использованием аминофосфорнокислых амфолитов АНКФ-2Б, АНКФ-1, АНКФ-3Г, АНКФ-221, Purolite S-950, Lewatite TP 260, АНКФ-86, АНКФ-80 и аминокарбоксильных амфолитов АНКБ-1, АНКБ-7, АНКБ-10, АНКБ-50, Lewatite TP-207, АНКБ-35, Purolite S-930, АНКБ-2.

Сделано предположение, что сорбционные свойства исследуемых амфолитов вследствие слабокислотных свойств карбоксильных и фосфорнокислых групп и низкой основности аминных групп должны в значительной степени определяться pH среды. Влияние указанных факторов на сорбцию лантана показано на рисунках 15 и 16.

Для аминокарбоксильных амфолитов в интервале pH = 1÷2 сорбции лантана практически не происходит, что является следствием протонирования карбоксильных групп. Сорбируемость La на амфолите АНКБ-2 в кислой среде, связана с большей

37

устойчивостью пиколинатных комплексов РЗЭ по сравнению с иминодиацетатными. [96, 97].



Рисунок 15 – Сорбируемость ионов лантана из хлоридных растворов на аминокарбоксильных амфолитах (С_{La} – 1 г/дм³)



Рисунок 16 – Сорбируемость ионов лантана из хлоридных растворов на аминфосфорнокислых амфолитах (С_{La} – 1 г/дм³)

Для аминофосфорнокислых амфолитов большое значение будет иметь способность фосфорильного кислорода вступать в реакцию комплексообразования с ионами лантана и прочность образующихся при этом комплексов. В целом, емкость фосфорнокислых амфолитов по лантану значительно больше чем у аминокарбоксильных, особенно в сильнокислых средах. Этот факт хорошо согласуется с исследованиями устойчивости комплексных соединений РЗЭ в кислых средах с полиаминполифосфорными и полиаминполикарбоновыми кислотами [98].

себя Обращает на внимание незначительная емкость по лантану поликонденсационных амфолитов обоих классов. Причиной этому может служить неполное карбоксилирование и фосфорилирование аминогрупп анионитов-основы в процессе также сложная неоднородная структура синтеза, а матрицы поликонденсационных амфолитов не имеющая определенного стерического набора ионогенных групп. Эти причины не позволяют в процессе сорбции ионов лантана из хлоридных растворов образовывать устойчивые комплексные соединения.

Индийские исследователи предложили для концентрирования лантаноидов и актиноидов из продуктивных растворов от переработки монацита использовать иониты с улучшенными кинетическими характеристиками для замены экстрагентов [99], рисунок 17.



Рисунок 17 – Функциональные группы амино-фосфорсодержащего ионита

Этот ионит представляет собой полифункциональный полимер, содержащий группы дифосфоновой кислоты и диметиламиновую группу. Как предположили разработчики, фрагмент лиганда дифосфоновой кислоты будет способствовать селективности по отношению к актиноидам и лантаноидам даже в сильнокислых средах; гидрофильный диметиламиновый фрагмент будет снижать энергетический барьер перехода из фазы раствора в фазу матрицы ионита, тем самым значительно улучшая кинетику. При эксплуатации ионит показал достаточно быструю кинетику процесса (<5

мин 50% степень сорбции) и высокую способность к концентрированию с многократным использованием (более 20 циклов). Для десорбции актиноидов и лантаноидов предложено использовать раствор 1 М (NH₄)₂CO₃. Степень десорбции составила 99,5%.

Невозможность применения аминокарбоксильнх и аминофосфорнокислых амфолитов для концентрирования РЗЭ в присутствии макроколичеств ионов цветных металлов, железа(III), урана, тория и т.д. мотивировала исследователей на разработку ионитов с выраженной избирательностью к РЗЭ в сложносолевых растворах.

Для определения того, влияет ли совместное наличие карбоксильных и фосфорильных группировок в ионите на прочность комплексных соединений с ионами РЗЭ были синтезированы различные иониты путём обработки ХМССДВБ фосфоновыми кислотами содержащими различные кетоновые лиганды [100], рисунок 18.



Рисунок 18 – Функциональные группы ионитов с кетофосфоновыми группами

Результаты сорбции элементов сравнивали с монофункциональным фосфоновым катионитом. Показано, что при сорбции, порядок сродства исследованных ионитов к ионам Eu (III), выглядит так: α -кетофосфонат > β -кетофосфонат > γ -кетофосфонат > монофосфонат. Авторы сделали вывод, что внутрилигандное взаимодействие происходит между карбонильным и фосфорильным фрагментами функциональной группы, когда они разделены не более, чем одной метиленовой группой. В то же время, в работе [101], где фосфиновокислый с содержанием ДВБ 2% обрабатывали: катионит метилхлорформиатом, эфиром бромуксусной этил-2-ЭТИЛОВЫМ кислоты, бромпропионатом, этилакрилатом, этилметакрилатом, изменений по сорбции элементов не замечено. Синтезированные иониты, имеющие группу карбоновой кислоты в α , β и γ положении по отношению к фосфиновой группе были использованы для изучения сорбции Cu (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II) и Eu (III) из растворов азотной кислоты. В экспериментах с ионами Eu (III) из 0,1-1,0 М растворов азотной кислоты, где данные иониты, как предполагается, работают по координационному механизму, ни один из синтезированных ионитов не продемонстрировал более лучших результатов, чем монофункциональный фосфиновый катионит. Отмечено, что введение карбоксильной группы в ионит, содержащий фосфиновую группу не дает синергетический эффект при координации ионов металлов.

Оригинальным способом «настройки» селективности фосфорсодержащих ионитов может быть способ, предложенный группой исследователей под руководством Спироса Александратоса [102]. Было сделано предположение, что на селективность фосфорсодержащих ионитов, т.е. на электронную плотность фосфорильного кислорода могут оказывать влияния ОН группировки полимера. Для оценки этого предположения был синтезирован ряд ионитов путём прививки различных многоатомных спиртов к ХМССДВБ с последующим фосфорилированием, рисунок 19.



Рисунок 19 – Функциональные группы ионитов с кетофосфоновыми группами

Целью данного исследования было определить, могут ли вспомогательные OH группы изменять типичную закономерность в сродстве к трехвалентным ионам присущую фосфорсодержащим ионитам Fe (III)>Al (III)> La (III), Y (III), Eu (III), и Lu (III). Было установлено, что комплексообразование с функциональными группами ионитов увеличивается в ряду $5 > 3 > 6 > 4 > 2 \ge 1$. При этом, в интервале pH ≥ 2 , для ионитов 3, 5, и 6, наблюдается инверсия в ряду сродства Ln (III) > Al (III) > Fe (III).

Другое решение по увеличению сорбируемости и селективности РЗЭ и актиноидов было предложено в работе [103]. Предложенный подход был основан на том, что селективности при сорбции РЗЭ можно добиться, проводя процесс сорбции в сильнокислой области, при этом, для сорбции использовались фосфорсодержащие иониты. Добиться этого удалось путём синтеза ионитов, содержащих одновременно фосфорнокислые и сернокислые группировки: сернокислые группировки за счёт своей гидрофильности, ослабляли водородные связи, формирующие внутрилигандную «склейку» фосфорильных групп ионита в сильнокислой среде и, тем самым, уменьшали энергетические затраты при формировании комплексного соединения иона с фосфорильной группой.

Последующие практические исследования подтвердили данные предположения. В работе [104] фосфиновокислый ионит был модифицирован путем введения в его структуру лигандов сульфокислоты, рисунок 20. Полученный бифункциональный ионит продемонстрировал значительное увеличение сорбируемости ионов Eu (III) из 1М раствора HNO₃.



Рисунок 20 – Функциональная группа ионита, содержащего фосфиновую и сульфоновую группы

Монофункциональный фосфиновокислый катионит просорбировал 53% ионов Eu (III), тогда как для бифункционального катионита эта цифра составила более 99% при тех же условиях проведения эксперимента.

42

В дальнейшем данные исследования были расширены путем сравнения сорбируемости ионов Eu (III) на гелевых и макропористых монофункциональных фосфоновокислых катионитах с разным содержанием дивинилбензола с их бифункциональными аналогами, содержащими сульфоновые группы из 0,1 М и 1,0 М растворов HNO₃ [105], рисунок 21.



Рисунок 21 – Функциональная группа ионита, содержащего фосфоновую и сульфоновую группы

Степень извлечения ионов Eu (III) при использовании монофункциональных катионитов снизилась в заданном интервале кислотности с 91% до 3%. Такое же снижение было зафиксировано при увеличении содержания ДВБ с 5% до 20% при времени контакта 0,5 часа и кислотности 0,1 М HNO₃, тогда как бифункциональный катионит демонстрировал степень извлечения ионов Eu (III) 99% независимо от содержания ДВБ и кислотности за то же самое время контакта. Таким образом, введение сульфогруппы в фосфоновокислый катионит повышает доступность функциональных групп к обмену т.е. увеличивает кинетику процесса.

Сульфированные катиониты, содержащие остатки фосфоновоуксусной кислоты, рисунок 22, и кетометилфосфоновой кислоты, рисунок 23, были исследованы на их способность сорбировать ионы Cu (II), Pb (II) и Cd (II) в 0,10 М HNO₃ и Eu (III) в 1,0 М HNO₃ [106].



Рисунок 22 – Функциональная группа ионита, содержащего фосфонвооуксусную и сульфоновую группы



Рисунок 23 – Функциональная группа ионита, содержащего кетофосфоновую и сульфоновую группы

Монофункциональные иониты имели степень извлечения исследуемых ионов металлов в интервале с 22% до 91%, в то время как бифункциональный ионит показал степень извлечения более 90% для всех металлов для всех исследованных функциональных групп.

Открытие эффекта бифункциональности ионитов, содержащих сернокислые и фосфорнокислые функциональные группы являющегося важным средством повышения кинетики комплексообразования, привело к коммерческому внедрению новой ионообменной смолы: DiphonixTM [107].

зарубежной Впервые В российской практике сорбционный способ И концентрирования РЗЭ из растворов азотнокислой переработки апатита был реализован в ОАО «Акрон». Существенным недостатком, применяемых ранее, осадительных способов получения концентрата РЗЭ из азотнофосфорнокислых растворов переработки апатита, являлось загрязнение фосфатного редкоземельного концентрата (ФРЗК) примесями фосфатов других металлов, близких по свойствам к РЗЭ, что затрудняло получение индивидуальных РЗМ экстракционными методами. С целью получения более чистого концентрата и упрощения его дальнейшей очистки и разделения был реализован способ извлечения РЗЭ из азотнофосфорнокислых растворов на ионите, содержащем фосфорнокислые и сернокислые функциональные группы [108, 109]. Проверка показала, что азотная кислота и нитрат аммония по отдельности не позволяют добиться максимально полной десорбции РЗМ и регенерации катионита, что, очевидно, обусловлено наличием двух типов ионообменных групп. Десорбцию РЗМ производили десорбирующим раствором, имеющим состав: 400-600 г/дм³ NH₄NO₃ и 50-100 г/т HNO₃. Использование десорбирующего раствора указанного состава обеспечило необходимую степень десорбции РЗМ на уровне 97% и регенерацию ионообменной смолы.

Амиды являются альтернативой фосфорорганическим соединениям для разделения лантаноидов и актиноидов при переработке облученного ядерного горючего [110-112]. В работе [113] исследовалось сродство диамидов, содержащих иминный азот и кетоновую группу, закреплённых на полимерной матрице по отношению к ионам лантаноидов, рисунок 24.



Рисунок 24 – Структура ионита с функциональными группами N,N,N',N'-

тетраметилмалонамида

Сродство в ряду лантаноидов к данному иониту складывается из работы двух механизмов: ионного потенциала лантаноида т.е. энергии гидратации и плотности заряда на иминном азоте, т.е. работы электростатического притяжения. Доминирующая составляющая определяет ряд сродства и величину коэффициентов распределения. Электростатическое притяжение доминирует от La(III) до Tb(III), что отражается в увеличении коэффициентов распределения, тогда как эффект гидратации становится доминирующим после Tb.

Путем замены водорода на гидроксил ион, у амидов, возможно получить сильный хелатирующий агент - гидроксамовую кислоту. В работе [114] были изучены иониты на предмет разделения РЗЭ и отделение их от сопутствующих макроэлементов на основе полистирола с различными заместителями при атоме азота гидроксамовых групп: N-фенил, N-p-толил, N-p-хлор, и N-m-хлорфенил, рисунок 25.



Рисунок 25 – Структура ионита с функциональными группами производных гидроксамовой кислоты, где R: H, C₆H₅, p-Cl-C₆H₄, m-Cl-C₆H₄, p-CH₃-C₆H₄

Порядок сродства ионогенных групп ионитов содержащих различные заместители при азоте был следующим: H>m-хлорфенил>p-хлорфенил>фенил>p-толил. Ионит на основе незамещенной поли(стирол-p-гидроксамовой кислоты) имел самую большую емкость по РЗЭ и был выбран для дальнейших исследований. Из растворов при pH=6, удалось отделить Ce (IV) от La (III) и Ce (IV) от Nd (III) и Y (III). При pH=2 La (III) был отделен от Fe (III), AI (III), Cu (II) и Pb (II). При pH 4 La (II) был отделен от Be (II), Mg (II) и Ca (II).

Для разработки ионита с целью крупномасштабного практического применения для селективной адсорбции редкоземельных ионов металлов, в работе [115-117], авторы, сконцентрировали свои усилия на таком лиганде как диамид дигликолевой кислоты. В качестве носителя был выбран силикагель, из-за своей низкой стоимости, механической прочности и химической стабильности, рисунок 26.



Рисунок 26 – Структура ионита с функциональными группами диамида дигликолевой кислоты

Было обнаружено, что ионит селективно сорбирует РЗЭ из растворов с низким pH со значительным содержанием макрокомпонентов [118]. Высокая селективность по отношению к редкоземельным элементам была объяснена эффектом хелатирования с образованием тридентатного дигликола амидокислоты. С применением данного сорбента при элюировании 1М раствором серной кислоты удалось сконцентрировать в 10-30 раз тяжёлые РЗЭ из раствора сернокислотного растворения апатита [119].

Использование полифункциональных ионитов позволяет решать самые сложные задачи по концентрированию и разделению РЗЭ из различных, сложных по составу, промышленных объектов. Тем не менее наличие в структуре данного класса ионитов сложных лигандов или различных функциональных групп определяет их высокую цену, что сдерживает на данный момент их практическое применение.

1.5 Сорбция РЗЗ на анионитах

В работах иностранных авторов по изучению анионообменного равновесия иттрия, церия, тория, урана (6+) и ряда других элементов в широком диапазоне концентраций (от следовых до 0,04 М) с сильноосновным анионитом Дауэкс в среде соляной, азотной и серной кислот различных концентраций (от 0,1 Н до конц.) показано, что сорбируемость РЗЭ во всех изученных средах является незначительной [120].

Невысокая сорбируемость РЗЭ (3+) различными анионитами отечественного производства (ЭДЭ-10П, АН-2Ф, АН-22, АН-31, АМП, АВ-17) из солянокислых растворов отмечена в работе [121]. Показано, что характер зависимости количества сорбированного иона металла от концентрации HCl в основном совпадает с наблюдениями других авторов [120]. Так ионы Ce(III) сорбируются всеми анионитами примерно одинаково в количествах около 1-15% в интервале концентрации HCl 0,1-11 М.

противоположность трехвалентным РЗЭ сорбируемость церия (4+) на В сильноосновном анионите AB-17x6 в NO_3^- форме из его 0,05 M растворов (изменение кислотности среды от pH 9 до 11 M HNO₃) достигает значительной величины, проходит через максимум при 7-8 М HNO₃ и составляет 6,7 мг-экв/г [122]. Найденные закономерности сорбции и вымывания РЗЭ на сильноосновных анионитах использованы для отделения ионов церия (4+), сорбирующихся из растворов с концентрацией HNO₃>3M (оптимально 7-8 M), от целого ряда ионов, не сорбирующихся в этих условиях (трехвалентные РЗЭ, алюминий, медь, никель, железо, бериллий и др.), путем пропускания через колонку с анионитом смеси разделяемых ионов. Однако установлено, что ионы церия (4+) даже из концентрированных растворов HNO₃ восстанавливаются анионитом до трехвалентного состояния и в таком виде не могут быть отделены от других ионов на анионите из растворов HNO₃. Для предотвращения окисления церия (4+) колонка с анионитом перед сорбцией обрабатывалась окислителем. Из сильноосновных: анионитов Амберлит ИРА-400, Дауэкс - 1x10, АМП, АМ-10 ABC – Ix6, AB- 17x6 в NO₃форме минимальной восстанавливающей способностью по отношению к церию (4+) в 7-8 Н НNO₃ обладают три последних анионита.

Проведенный анализ закономерностей сорбции элементов, входящих в состав продуктивных растворов сернокислотного выщелачивания текущих и старогодних хвостов обогащения медно-колчеданных руд, на примере извлечения из сернокислых

47

растворов европия позволил сделать вывод, что наилучшей сорбционной способностью по отношению к лантаноидам характеризуется анионит AB-17-8. Кроме этого, этот анионит практически не сорбирует ионы и соединения железа и меди, а также кобальта и магния [123].

Другим примером практического применения анионитов для извлечения РЗЭ является работа, основанная на извлечении РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты с использованием метода удержания кислоты (Acid Retardation). Для осуществления метода через ионообменную колонну с плотным слоем сильноосновного анионита, предварительно приведённого в равновесие с перерабатываемым раствором, пропускали перерабатываемый раствор до достижения на выходе концентрации кислоты, равной концентрации кислоты в исходном растворе. Эффект метода состоит в том, что первые выходящие из колонны фракции раствора практически не содержат кислоты. Малорастворимые в таких условиях соли РЗЭ и некоторых других элементов выпадают в осадок на выходе из колонны и тем самым концентрируются. После растворения осадка РЗЭ в азотной кислоте, осаждения оксалатов и их прокаливания был получен продукт с величин, содержанием примесей ниже предельных регламентируемых ДЛЯ соответствующей продукции первого сорта в спецификации производителей, например, Соликамского магниевого завода [124].

Таким образом, несмотря на немногочисленность данных в литературе по изучению закономерностей сорбции РЗЭ анионитами, они представляют несомненный интерес для разработки ионообменных способов очистки растворов редкоземельных элементов от примесей других металлов (например, в соляно- и сернокислой средах, используя в определенных условиях незначительную сорбируемость РЗЭ и высокую сорбируемость анионов примесей), а также для разделения смесей редкоземельных элементов.

1.6 Извлечение РЗЭ на импрегнатах и твёрдых экстрагентах

Одним из перспективных методов разделения и концентрирования различных элементов является экстракция. Обычно в практике применяют системы, в которых одной фазой является водный раствор, а второй - органический растворитель [125, 126].

Импрегнированные сорбенты синтезируются нековалентным закреплением (импрегнированием) экстрагента в порах полимерного носителя [127], а твёрдые экстрагенты (ТВЭКСы) путем введения экстрагента в реакционную смесь на стадии полимеризации мономеров [128,129.].

1.6.1 Извлечение РЗЭ монодентантыми экстрагентами методом экстракционной хроматографии

1.6.1.1 Алкилсодержащие кислоты фосфора в экстракционно-хроматографическом извлечении РЗЭ

Экстракционный метод широко используется в технологии РЗЭ и скандия, а экстракция преимущественно проводится из хлоридных и нитратных растворов. Однако, в ряде производств образуются значительные количества сульфатных растворов, которые содержат РЗЭ и другие ценные компоненты. Трудности переработки таких растворов связаны с сильным комплексообразованием РЗЭ с сульфат-ионом. Известно, что в зависимости от состава среды РЗЭ образуют как катионные, так и анионные сульфатные комплексы [130]. Наиболее эффективными экстрагентами для РЗЭ являются алкилсодержащие кислоты фосфора, рисунок 27.

В литературе описаны многочисленные примеры весьма эффективного применения алкилсодержащих кислот фосфора для экстракционного извлечения РЗЭ из мультикомпонентных растворов [131].

Как уже отмечалось, в настоящее время в гидрометаллургии наметилась устойчивая тенденция замены технологий жидкостной экстракции более прогрессивными экстракционно-хроматографическими технологиями, для реализации которых необходимо располагать экстракционно-хроматографическими материалами (сорбентами).

Среди многообразия сорбентов наибольший интерес, прежде всего благодаря своей доступности, представляют комплексообразующие сорбенты, в которых в качестве неподвижной фазы используются эффективные комплексообразующие органические соединения, нековалентным образом закрепленные на поверхности полимерного носителя (так называемые импрегнированные сорбенты).





Д2ЭГФК

Дн-2-этилгексилфосфиновая кислота (P229)





О¹-2-этилгексил-2-этилгексилфосфоновая кислота (ЕНЕНРА, НЕНЕНР, Р507, РС88А)

Ди-2,4,4-триметилпентилфосфиновая кислота (Cyanex 272)

Рисунок 27 – Структурные формулы коммерческих экстрагентов

В основе процессов сорбционного концентрирования, выделения и очистки радионуклидов комплексообразующими сорбентами лежит эффект связывания «гостьхозяин». Выбор и оптимизация структуры комплексообразующего соединения, как правило, производится на основании предварительного исследования его комплексообразующей способности по отношению к широкому кругу элементов методами жидкостной экстракции. Достаточно высокие экстракционные свойства алкилсодержащих кислот фосфора в сочетании с синтетической доступностью определили перспективность применения соединений этого класса экстрагентов в качестве компонентов сорбентов импрегнированного типа. Вопросы, касающиеся особенностей получения сорбентов импрегнированного типа, изготовленных на основе алкилфосфорных кислот и их практического применения для селективного извлечения La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc и 147Pm достаточно подробно отражены в недавно опубликованных обзорах [132, 133].

1.6.1.2 Амины и соли четвертичного аммония в экстракционнохроматографическом извлечении РЗЭ Изучено экстракционное извлечение и отделение Th (IV) от РЗЭ с использованием раствора первичного амина N1923 в ионной жидкости - гексафторфосфата 1-октил-3метил имидазолия [C8mim]PF6], рисунок 28, при этом установлено, что существенное влияние на экстракцию оказывает наличие в растворе Na₂SO₄ в качестве высаливающего агента [134].



Рисунок 28 – Структура амина N1923 и гексафторфосфата 1-октил-3метилимидазолия

Сорбенты с химически привитыми фрагментами 1,3-диалкилимидазолия также нашли применение для выделения РЗЭ. В работе [135] описано получение сорбционного материала путем ковалентного закрепления гексафторфосфата 1,3-диалкилимидазолия на хлорметилированном полимере марки "Merrifield", рисунок 29.



Рисунок 29 – Схема получения сорбента с ковалентно закрепленным фрагментом гексафторфосфата 1,3-диалкилимидазолия

Применение ионных жидкостей в процессах экстракции РЗЭ достаточно полно отражено в недавно опубликованном обзоре [136].

С учётом концентрации экстрагента в фазе полимерного носителя Purolite, в цикле работ [137-140], был сделан вывод, что при использовании экстрагентов триалкилметиламмония и триалкиламина значения констант экстракции при разделении нитратов РЗЭ в присутствии NaNO₃ 1-5 моль/дм³ выше, чем при использовании, как данных экстрагентов с растворителем так и в случае использования полимерного сорбента на основе ТБФ.

1.6.1.3 Монодентантые нейтральные экстрагенты в экстракционнохроматографическом извлечении РЗЭ

Важнейшим представителем монодентантых экстрагентов нейтрального типа является трибутилфосфат (ТБФ), рисунок 30, который с момента внедрения в гидрометаллургические производства (50-е годы XX века) и до настоящего времени является основным реагентом для ценных компонентов из мультикомпонентных растворов в большинстве стран, включая Россию [141].



ΤБФ

C₈H₁₇ P C₈H₁₇ C₈H₁₇

Триоктилфосфиноксид



Диизооктилметилфосфонат (ДИОМФ)



ΦΟΡ

Рисунок 30 – Структуры фосфорилсодержащих экстрагентов нейтрального типа

ТБФ обладает достаточной экстракционной способностью для эффективного извлечения ряда промышленно важных элементов без применения высаливателей, а реэкстракция целевых элементов возможна лишь путем изменения кислотности раствора

и температуры в отсутствие других химических реагентов. Достоинствами ТБФ несомненно являются дешевизна и отработанность всех технологических стадий его использования. Недостатки ТБФ хорошо известны, но с ними до последнего времени приходилось мириться: это сравнительно невысокая экстракционная способность; плохая растворимость сольватов ТБФ с некоторыми элементами в углеводородных разбавителях, обычно используемых вместе с ТБФ, что приводит иногда к возникновению второй органической фазы и нарушению технологического процесса; высокая растворимость в воде (0,4 г/дм³), приводящая к потере экстрагента и загрязнению извлекаемых металлов фосфором; низкая гидро- и радиолитическая стабильность. Тем не менее использование импрегнированных сорбентов с ТБΦ И синергетическими смесями на основе ТБФ для выделения и разделения РЗЭ подробно изучено в работе [142].

ОТ B значительной степени вышеперечисленных недостатков свободны триалкилфосфаты с более длинными углеводородными радикалами (RO)₃P(O), где R=C₅-С8. При их использовании в экстракции вторая органическая фаза не образуется, они в 20-40 раз хуже растворимы в воде, чем ТБФ и гораздо более устойчивы (особенно фосфаты с разветвленными радикалами) к гидролизу и радиолизу. Коэффициенты распределения для высших фосфатов практически не отличаются от таковых для ТБФ. Хорошими экстракционными свойствами, значительно превосходящими свойства ТБФ, обладают эфиры алкилфосфоновых кислот R₁P(O)(OR)₂ - фосфонаты. Однако наиболее эффективными экстрагентами среди монодентатных фосфорорганических соединений являются фосфиноксиды R₃PO, например, триоктилфосфиноксид (n-Oct)₃PO [141]. Однако из-за высокой электронной плотности на кислороде Р=О группы они очень легко протонируются в кислых средах и перестают выполнять функцию экстрагентов. Практически их можно использовать лишь до концентрации кислоты 0.3 моль/л, т.е. при экстракции требуется нейтрализация растворов. Серьезным недостатком фосфиноксидов является сложность их синтеза и, следовательно, высокая цена. Комплексы, образуемые фосфиноксидами, весьма прочны, поэтому возникают трудности при реэкстракции.

Тем не менее показано, что раствор триалкилфосфиноксида (Cyanex 923, рисунок 30) в гептане может быть использован для экстракции Yb (III) из растворов серной кислоты. При этом, было установлено, что экстракция Yb (III) возрастает с ростом pH, концентрации сульфат иона и концентрации экстрагента [143]. Практическое

применение полимерных сорбентов на основе фосфиноксидов представлено в работах [144-146].

Таким образом, монодентантые экстрагенты кислотного и нейтрального типа и их смеси достаточно хорошо себя зарекомендовали и нашли практическое применение в технологиях концентрирования и выделения РЗЭ из мультикомпонентных растворов. Тем не менее, следует отметить, что в целом монодентантые соединения оказались малоселективными экстрагентами и не всегда пригодны для решения существующих технологических задач. Такая возможность появилась после получения и всестороннего изучения свойств новых полидентантых экстрагентов.

1.6.2 Извлечение РЗЭ полидентантыми экстрагентами методом экстракционной хроматографии

1.6.2.1 Полидентантные фосфорсодержащие экстрагенты в экстракционнохроматографическом извлечении РЗЭ

Полидентантые комплексообразующие соединения как потенциальные экстрагенты привлекают достаточно большое внимание исследователей. Типичными представителями полидентантых соединений являются диокиси дифосфинов, карбомоилфосфиноксиды, изомерные диарилфосфорилбензолы, краун-эфиры И ациклические аналоги краун-эфиров - поданды. В настоящее время синтез и исследование свойств новых полидентантых комплексообразующих органических соединений, способных избирательно связывать катионы металлов, является традиционным фундаментальным направлением научных исследований в области органической, координационой химии и экстракции. Наиболее детально изучены экстракционные свойства диоксидов метилендифосфинов [147]. В литературе описаны примеры применения этих соединений для выделения РЗЭ экстракционно хроматографическими методами. Например, в работе [148] бидентантая диокись тетрафенилметилендифосфина использовалась в качестве активного компонента импрегнированного сорбента при определении ряда РЗЭ в сталях в присутствии большого избытка железа. Было установлено, что увеличение длины алкиленового мостика в молекулах диоксидов тетрафенилалкилендифосфинов сопровождается снижением ИХ экстракционной

способности по отношению к Am(III) и легким РЗЭ(III), а также изменением порядка экстрагируемости в ряду РЗЭ(III), и приводит к изменению внутригрупповой селективности этих реагентов [149].

1.6.2.2 Полидентантные азотсодержащие экстрагенты в экстракционнохроматографическом извлечении РЗЭ

В качестве экстрагентов для РЗЭ, в последнее десятилетие, в практике используются диамиды дигликолевой кислоты [150], которые можно классифицировать как карбоксилсодержащие поданды. Эти соединения не содержат фосфора - состоят только из углерода, азота и кислорода, что считается несомненным достоинством с точки зрения дальнейшей переработки продуктов экстракции из высокорадиоактивных растворов. Среди экстрагентов этого класса наиболее полно изучен N,N,N'N'-тетраоктил-3-оксапентандиамид (ДГА), который является весьма эффективным экстрагентом для тяжелых РЗЭ [151], при этом установлено, что применение смеси ДГА с N,N,N',N'тетракис(2-пиридилметил)этилендиамином (ТПЭДА) позволяет провести селективное разделение практически всех РЗЭ, рисунок 31.



Рисунок 31 – Структуры экстрагентов нейтрального типа

На основе ДГА разработан сорбент импрегнированного типа, который весьма успешно применялся для селективного выделения трехвалентных актинидов и лантанидов из растворов HCl в присутствие большого избытка Fe(III) [152].

1.6.2.3 Краун-эфиры в экстракционно-хроматографическом извлечении РЗЭ

В работе [153] с целью выделения и разделения РЗЭ авторами исследовались краунэфиры. Было показано, что они не экстрагируют РЗЭ из растворов с концентрацией HNO₃ выше 1М. Значительные (на уровне 10) коэффициенты распределения могут быть достигнуты только для элементов цериевой подгруппы и только при наличии трихлоруксусной кислоты в качестве синергетической добавки. Элементы иттриевой подгруппы экстрагируются значительно хуже, однако в обеих подгруппах коэффициенты распределения плавно уменьшаются с ростом порядкового номера элемента. Подобная экстракционная система для отделения легких лантанидов от тяжелых предложена в [154]. Для того, чтобы совместить достоинства карбомоилфосфиноксидов и краун-эфиров были синтезированы фосфорилсодержащие аза- и диаза-краун-эфиры лариатного типа, рисунок 32, изучена их экстракционная способность по отношению к ряду РЗЭ [155]



Рисунок 32 – Структуры экстрагентов нейтрального типа

Установлено, что экстракционная способность соединений I-IV по отношению к РЗЭ практически не отличается от карбомоилфосфиноксидов не содержащих фрагментов краун-эфиров, при этом среди изученных веществ соединение IV обладает максимальной экстракционной способностью по отношению к РЗЭ [155]. В дальнейшем в работе [156] была изучена экстракция La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) и Y(III) из азотнокислых растворов в дихлорэтан. Показано, что добавление ионных жидкостей - (бис(трифторметил)сульфонилимида 1-бутил-3-метилимидалолия, и) к соединению IV существенно увеличивает извлечение РЗЭ. Ha краун-эфира IV основе И бис(трифторметил)сульфонилимида 1-бутил-3-метилимидалолия разработан сорбент импрегнированного типа, который показал высокую эффективность по выделению РЗЭ из азотнокислых сред.

За последние два десятилетия фундаментальное развитие органического синтеза привело к получению целого ряда полидентантых экстрагентов нейтрального и кислотного типа. Тем не менее, возможности их использования для извлечения РЗЭ исследовались недостаточно и, как правило, из азотнокислых и солянокислых сред.

Сведения по экстракции и экстракционной зроматографии РЗЭ из растворов серной кислоты практически отсутствуют, что, вероятно, связано с особенностями их извлечения которых ИЗ сернокислых растворов, В возможно достаточно сильное комплексообразование РЗЭ с гидрофильным сульфат-ионом. Предсказать особенности экстракции РЗЭ новыми полидентантыми экстрагентами из сернокислых сред невозможно, следовательно, основным подходом к созданию полидентантых эктрагентов для извлечения РЗЭ из сернокислых сред является наработка опытных образцов таких соединений и проведение первичного тестирования их экстракционных свойств. Из предварительного анализа существующих полидентантых экстрагентов можно выделить фосфорилсодержащие поданды кислотного типа.

1.7 Выводы по главе 1, обоснование и постановка задачи исследования

Монополия Китая на производство РЗЭ уже неоднократно вызывала опасение развитых стран. Например, в начале 2010 года страны Европы решили создать стратегические запасы РЗЭ, так как Китай объявил о значительном сокращении их добычи и производства и прекращении экспорта РЗЭ в ближайшие 5–10 лет.

Главной освоенной частью сырьевой базы России являются Ловозерское месторождение лопарита и апатитовые месторождения Хибинского региона (Мурманская область). В качестве промышленных источников используются в основном собственно РЗЭ-минералы: бастнезит (в нем 70-75% приходится на РЗЭ-оксиды), монацит (55-65%) и ксенотим (55-62%).

В лопарите концентрация РЗЭ-оксидов не превышает 33%. Кроме того, он радиоактивен и добывается в подземных рудниках (в отличие от открытых западных и ктайских месторождений), что сильно уменьшает его привлекательность. Апатит по содержанию РЗЭ-оксидов еще беднее лопарита - около 1%. Монацит, складированный в России в районе Красноуфимска в количестве 83 тыс. т., сильно радиоактивен из-за содержания в нем тория и его продуктов распада и пока не перерабатывается.

Учитывая, что природные рудные скопления РЗЭ на данный момент и ближайшую перспективу далеки от освоения, остро встает проблема эффективного и экономичного использования существующих производств, с попутным извлечением ценных компонентов, а также переработки накопленных техногенных отходов горнометаллургического и химического комплекса, которые отличаются приемлемым, для промышленного освоения, содержанием РЗЭ. Широкое использование таких источников позволит повысить ресурсосбережение в огромных масштабах за счет экономии эксплуатационных и капитальных затрат на разведку и добычу минерального сырья, отчасти решит экологическую проблему и позволит в короткий срок запустить добычу РЗЭ. Среди источников, богатых редкоземельными элементами, следует отметить промпродукты переработки урановых руд – возвратные растворы ПВ урана.

Сравнительный анализ литературных данных позволяет констатировать, что серьёзной проблемой, как при сорбционном, так и при экстракционном выделении РЗЭ из сернокислых продуктивных растворов будет являться присутствие в них большого количества макрокомпонентов - трёхвалентного железа и алюминия. Основные химические методы, основанные на осаждении малорастворимых соединений, для извлечения РЗЭ из продуктивных урановых растворов не приемлемы, т.к. они приводят к изменению химического состава растворов.

Таким образом, успешное решение проблемы селективного выделения РЗЭ из сернокислых минерализованных растворов ПВ урана, диктует исследование двух ключевых вопросов. Во-первых, синтез и изучение новых эффективных сорбционных и экстракционных систем, во-вторых, исследование физико-химических свойств раствор⇔сорбент (экстрагент), которые бы влияли на избирательность выделения РЗЭ.

Целью данной работы является:

Разработка сорбционной технологии извлечения и дезактивации РЗЭ из растворов подземного выщелачивания урана.

В соответствии с указанной целью предусматривалось решение следующих задач:

- исследование различного класса ионитов для селективной сорбции РЗЭ из возвратных растворов ПВ урана;

- изучение экстракции РЗЭ фосфорсодержащими экстрагентами и импрегнатами на их основе;

- разработка сорбционной технологии извлечения редкоземельных элементов из растворов ПВ урана на основе установленых закономерностей;

- испытание разработанной технологии сорбционного извлечения РЗЭ из возвратных растворов ПВ урана в условиях действующего производства.

58

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И РАСТВОРЫ, МЕТОДЫ АНАЛИЗА И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Иониты, экстрагенты методика их синтеза и свойства

2.1.1 Амфотерные иониты

	Duran and a second second	СОЕ, мг-экв/см ³			
Ионит	группы	0.1 н. NoOli	0.1 н		
		NaOH	HCI		
АМФ-2-7П	$ \begin{array}{c} \cdots - CH - CH_2 - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ C = 0 \\ I \\ NH \\ I \\ C_2H_4 \\ \cdots - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ N - (CH_2 - COOH)_2 \end{array} $	6,4	-		
АМФ-86-7П	$ \begin{array}{c} \cdots - CH \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ C = 0 \\ I \\ NH \\ I \\ (CH_2)_6 \\ \cdots - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ N - (CH_2 - COOH)_2 \end{array} $	6,95	-		
АНКБ-2	$ \begin{array}{c} \cdots - CH - CH_2 - CH - CH_2 - \cdots \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	3,7	5,1		
АНКБ-35, Purolite S-950	$ \begin{array}{c} \cdots - CH \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH - CH_2 - \cdots \\ \\ & & \\ $	4,8	5,0		

Продолжение таблицы 2 $CaCl_2$ ZnCl₂ \cdots - CH - CH₂ - CH - CH₂ - \cdots C = 0 NH АНКФ-80-7П 3,7 2,0 C_2H_4 \cdots $-CH - CH_2 - \cdots$ $NH - CH_2 - PO(OH)_2$ \cdots – CH – CH₂ – CH – CH₂ – \cdots C = 01 АНКФ-86-7П NH 3,6 1,3 $(CH_2)_6 \quad \cdots - CH - CH_2 - \cdots$ $N - (CH_2 - PO(OH)_2)_2$ C = N - OHАНКФ-87-7П 3,4 2,3 NH $\cdots - CH - CH_2 - \cdots$ $CH_2 - PO(OH)_2$ \cdots – CH — CH₂ — CH – CH₂ – \cdots АНКФ-221 2,8 2,2 $CH_2 \cdots -CH - CH_2 - \cdots$ $NH - C_2H_4 - NH - CH_2 - PO(OH)_2$ $\cdots - CH - CH_2 - CH - CH_2 - \cdots$ Lewatit 2,3 **TP-260** CH_2 $\cdots - CH - CH_2 - \cdots$ $NH - CH_2 - PO(OH)_2$

2.1.2 Катиониты

Ионит	Функциональные группы	СОЕ, мг-экв/см ³
Purolite C-100x4		1,8
Purolite C-100x8		2,0
Purolite C-100x10		2,2
Purolite C-100x16	[снсн]снсн	2,4
Purolite C-100x17,5		2,2
Purolite MN-502	CH CH CH2	1,0
Макропористый сульфокатионит, 8% ДВБ	I SO₃H In	2,0
Макропористый сульфокатионит, 12% ДВБ		2,4
Макропористый сульфокатионит, 16% ДВБ		2,6
КМ-2П	$\begin{bmatrix} - CH_2 - CH - CH_2 - CH_1 - I \\ I \\ COOH \\ I \\ - CH - CH_2 - \end{bmatrix}_n^n$	3,5
КФ-11	$ \begin{array}{c} \cdots - CH \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH - CH_2 - \cdots \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	3,6

Таблица 3 – Катиониты их функциональные группы и емкость

2.1.3 Аниониты

Ионит	Функциональные группы	СОЕ, мг-экв/см ³
Purolite A-500	$\begin{bmatrix} -CH - CH_2 CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ - CH - CH_2 - \cdots \\ I \\ - CH - CH_2 - \cdots \\ - CH$	1,15
Purolite A-500P	H_{1} CH_{2} CH_{2} CH_{2}	0,8
Purolite A-501P	$\begin{bmatrix} CH_2 \\ I \\ N(CH_3)_3 \bullet CO_3 \end{bmatrix}_n$	0,5
Purolite MN-400		0,8
АН-20-12П	$\begin{bmatrix} -CH - CH_2 - \\ I \\ CH_2 \\ I \\ NH_2 \bullet CO_3 \end{bmatrix} - CH - CH_2 - \cdots$	1,0
АН-18-12П	$\begin{bmatrix} -CH - CH_2 - \\ I \\ 0 \\ -CH_2 \\ -CH_2 \\ -CH_2 \\ -CH_3 \\ -CH_3 \\ -CH_2 \\ -CH$	1,4
АВ-29-12П	$\begin{bmatrix} -CH - CH_2 - \\ I \\ CH_2 \\ I \\ N(CH_3)_2 \bullet CO_3 \\ I \\ C_2H_4OH \end{bmatrix} - CH - CH_2 - \cdots$	1,3

Таблица 4 – Аниониты их функциональные группы и емкость

2.1.4 Экстрагенты, ионные жидкости полимерные матрицы

В настоящей работе в качестве экстрагентов для РЗЭ исследованы, как впервые синтезированные амиды 2-фосфорилфеноксиуксусных кислот, 2-фосфорилфенолы, диарилфосфиновые кислоты, производные амилфосфоновой кислоты, фосфорилподанды кислотного типа, так и некоторые традиционные экстрагенты – ди(2-этилгексил)фосфорная кислота и N, N, N', N' – тетра-н-октилдигликольамид (TODGA, ДГА).

В качестве компонентов экстракционных смесей в настоящей работе исследовались и ионные жидкости: хлорид метилтриоктиламмония, гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия и бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-(2-этилгексил)-3-метилимидазолия, таблица 5.



Таблица 5 – Структуры исследованных экстрагентов



В качестве матрицы для приготовления импрегнатов использовались носители различных марок, таблица 6. В работе использовались коммерчески доступные ТВЭКСы, таблица 7.

|--|

Марка	Основа	Площадь поверхности, м ² /г	Размер пор, Å	Объём пор, см ³ /г	Произво- дитель
MN-202	ССПС	1200	10-20(900)	1,1	Purolite
Таунит графит		100-130	50-100	-	000
					"НаноТехЦентр"
Силикагель		780	100-200	0,9	Acros Organics
«Эксклюзив»					
LPS-500 СДВБ		800	50-500	1,5	000
					«Техносорбент»

*данные представлены компаниями производителями; ССПС-сверхсшитый полистирол; СДВБ-сополимер стирола

и дивинилбензола.

Таблица 7 – ТВЭКСы

Царраниа	Активный	Структурная формула	Некоторые
пазвание	компонент	свойства	
Lewatit TEΦ	Трибутил фосфат	BuO P OBu BuO ТБФ	- 0,65÷1 Россия
Lewatit VP OC 1026	Ди2ЭГФК	Н ₃ С H ₃ С H ₃ C С С Н ₃ С С Н ₃ С О Р О Н О Р О Н О Р О Н О Р О Н О Р О О Н О Р О О Н О О Р О О Н О О Р О О Н О О Р О О Н О О Р О О Н О О О О Н О О О Н О О С Н О О О Н О О С Н О О Н О С Н О О Н О С Н О С Н О С Н О С Н О С Н О С Н О С Н О С Н О С Н О С Н О С Н О С Н О С Н О С Н О С Н О С Н О С Н О С Н О Н	- 0,65÷1 Lewatite
Lewatit TP 272	Cyanex 272	Н ₃ С , СН ₃ , СН ₃ , СН ₃ , СН ₃ , СН ₃ Ди-2,4,4-триметилпентилфосфиновая кислота (Cyanex 272)	0,65÷1 Lewatite
Lewatit MAG 14011	Cyanex 572	Смесь Cyanex 272 И H ₃ C (H ₃ C) (H ₃ C) (H ₃ C) (H ₃ C) (H ₃ C) (H ₃ C) (H ₃ C) (C) (C) (C) (C) (C) (C) (C) (C) (C) (0,65÷1 Lewatite

2.2 Характеристика объектов исследования

Далматовское урановое месторождение, отрабатываемое методом ПВ локализуются, как правило, в палеоаллювиальных осадках, представленных ритмично чередующимися гравийными песками, песчаниками и глинистыми алевролитами [161]. По содержанию основных петрогенных элементов руды относятся к алюмосиликатным (содержание кремнезёма 70÷86%, глинозёма 3,5÷18,5%) и практически не содержат карбонатов.

Урановая минерализация представлена настураном (в среднем 40÷60%) и коффинитом, развивающимися в межзерновом пространствах песчаных пород, иногда замещающими глинистый цемент.

Совместно с урановой минерализацией в рудах отмечаются повышенные содержания молибдена и селена (до 0,01÷0,2%).

Содержание скандия в водопроницаемых осадках по литологическим типам изменяется от 4,7 г/т до 10,42 г/т в среднем для проницаемой части разреза составляет 6 г/т.

Содержание лантаноидов изменяется от 123 г/т в гравелитах до 171÷222 г/т в песчаниках, достигая максимальных значений в глинистых разностях (до 447 г/т) в безрудных породах рудовмещающего горизонта.

Железо тесно связано с сульфидной серой, его концентрация изменяется от 0,4% до 2÷2,8%. Содержание сульфатов, представленных марказитом, пиритом, иордизитом, в среднем составляет 2÷2,5%, при среднем содержании сульфатной серы 0,95%.

В работе использованы возвратные растворы подземного выщелачивания урана ЗАО «Далур», после сорбции урана, представляющие собой слабокислые растворы зелёного цвета. Распределение РЗЭ в образцах, отобранных в период с 2003 по 2015 годы, представлен в таблице 8. Так, pH образцов возвратных растворов имел величину 1,5 – 1,7 и практически не менялся. Все пробы подвергали длительному отстаиванию и осветлению декантацией. После этого проводили их химический анализ методами масс – спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Содержание основных компонентов приведено в таблице 8.

Элемент	Содержание, мг/дм ³	Элемент	Содержание, мг/дм ³
Медь	0,63	Церий	9,66
Цинк	23	Празеодим	1,77
Железо	692	Неодим	6,25
Кальций	339	Самарий	1,24
Магний	252	Европий	0,34
Алюминий	1111	Гадолиний	1,03
Бериллий	0,56	Тербий	0,13
Молибден	0,23	Диспрозий	0,93
Рений	0,005	Гольмий	0,16
Марганец	15	Эрбий	0,46
Кадмий	0,1	Туллий	0,075
Хром	16	Иттербий	0,51
Бор	24,6	Лютеций	0,073
Барий	0,044	Гафний	0.014
Индий	0,009	Скандий	1,18
Иттрий	4,68	Торий	11,7
Лантан	2,10	Уран	5,7

Таблица 8 – Состав возвратных растворов, использовавшихся в экспериментах

Расчётное содержание РЗЭ в продуктивных растворах непостоянно и в период отработки залежей с 2003 по 2015 год менялось, таблица 9.

Таблица 9 – Содержание РЗЭ в продуктивных раствор, мг/дм³

Год	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Но	La	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y	Yb	Lu	Σ
2003	14,2	1,44	0,96	0,51	1,83	0,28	3,30	9,1	1,89	2,0	1,8	0,59	0,05	5,70	0,76	0,07	44,5
2005	9,69	1,15	0,76	0,36	1,39	0,21	2,47	6,45	1,32	1,8	1,22	0,35	0,07	4,71	0,55	0,06	32,6
2010	8,1	1,1	0,6	0,38	1,1	0,29	3,7	6,9	1,6	0,82	1,5	0,34	0,05	5,69	0,6	0,06	32,7
2015	13,9	1,2	0,6	0,4	1,6	0,2	3,8	7,7	1,7	0,82	1,6	0,21	0,09	5,7	0,5	0,08	40,1

Точный анионный состав продуктивных растворов не устанавливался. Среднее содержание составляло:

- Сульфат-ион 10÷15 г/дм³;
- Хлор-ион 0,5÷1,2 г/дм³;
- Серная кислота 4÷5 (до10) г/дм³;
- Механические взвеси до 30 мг/дм³.

2.3 Методики исследований

Изучение поведения ионов металлов в процессе сорбции из растворов ПВ урана проводили как в статических, так и динамических условиях. Организация эксперимента в статических условиях для определения статической обменной ёмкости и изучения десорбции предусматривала перемешивание изучаемой системы в полиэтиленовых колбах с накручивающимися крышками при различном массовом соотношении ионит:раствор ПВ урана, в течение 36 часов. Для перемешивания системы использовали шейкер с орбитальным ходом платформы. Концентрация ионов металлов в экспериментах по определению статической сорбционной обменной ёмкости и степени извлечения, в модельных растворах, составляла 1 г/дм³.



Рисунок 33 – Установка для определения статической емкости ионитов и ТВЭКСов

После завершения эксперимента ионит отделялся от маточного раствора на керамических ситах. Расчёт статической обменной ёмкости, степени сорбции или десорбции проводили одновременно, как по разности концентраций РЗЭ в растворе до и после эксперимента, так и по результатам десорбции. Разность результатов не превышала 5%. Во всех статических опытах использовался абсолютно сухие иониты в H⁺ -, NH₄⁺ - формах.

Равновесную статическую обменную емкость абсолютно-сухого ионита по РЗЭ (на элемент), рассчитанную по остаточному содержанию РЗЭ в растворе, определили по формуле:

$$E_{COE} = \frac{(C_1 - C_2) \times V_p}{m_c},\tag{1}$$

где, *C*₁- концентрация РЗЭ в исходном растворе, г/дм³; *C*₂- концентрация РЗЭ в растворе после сорбции, г/дм³; *Vp* – объём раствора взятый для испытаний, дм³;

 m_c – масса навески абсолютно сухого ионита в (H⁺/ NH₄⁺ форме), г.

Для изучения процесса в динамике, абсолютно сухой ионит/импрегнат/ТВЭКС в (H⁺/ NH₄⁺ форме) замачивался в дистиллированной воде, после чего помещался в пластиковые колонки диаметром 8 мм. Через слой ионита пропускали растворы до равенства концентраций на входе и на выходе из колонки. При контролируемой скорости протекания, раствор на выходе из колонки, фракционно, отбирали на анализ с использованием автоматического коллектора фракций. Скорость пропускания, как в процессе сорбции, так и в процессе десорбции задавалась с помощью перистальтического насоса. Объём ионита в динамических опытах – 5 см³.



Рисунок 34 – Установка для определения динамической емкости ионитов и ТВЭКСов

Полную динамическую обменную ёмкость абсолютно-сухого ионита по РЗЭ (на элемент), рассчитанную по результатам десорбции, определили по формуле:

$$E_{\text{ДOE}} = \frac{C \times V_p}{V_{\text{ионита}}} \times V_{\text{уд.}},\tag{2}$$

где, *С* - концентрация РЗЭ в десорбирующем растворе, мг/см³;

Vp – объём десорбирующего раствора, см³;

 $V_{\text{ионита}} =$ объём ионита взятый для испытаний, см³;

 V_{yo} = удельный объём ионита, см³/г.

Для изучения влияния температуры на статическую обменную ёмкость, стакан с реакционной смесью помещался в термостат. Перемешивание производилось с помощью верхнеприводной мешалки.

В случае с изучением влияния температуры на динамическую обменную ёмкость в термостат помещалась колонка, заполненная ионитом. Уровень нагревательной жидкости в термостате подбирался таким, чтобы полностью скрыть уровень ионита. Кроме того, элюирующий раствор, так же находился в термостате и подавался в колонку с помощью перистальтического насоса. Степень десорбции определяли путём разности концентраций РЗЭ в насыщенном ионите и ионите после десорбции. Концентрацию РЗЭ в ионите определяли путём растворения ионита в кипящей азотной концентрированной кислоте и анализа полученного раствора.

Растворы анализировали атомно – эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Optima 4300DV фирмы Perkin Elmer, масс-спектрометрическим методом на спектрометре Elan 9000.

Твёрдые осадки анализировали волновым рентгенофлуоресцентным методом с использованием спектрометра ARL ADVANT'X 4200W (Termo Scientific, Швейцария). ИК спектры были записаны на спектрометре Vertex-70 (Bruker).

Влияние различных параметров (температуры, кислотность, время, соотношение Т:Ж), на степень сорбции РЗЭ и полноту осаждения концентратов РЗЭ, проводили на специальном исследовательском комплексе Atlas Calorimeter фирмы Syrris, рисунок 36. Для подавления экзо- и эндотермических реакций использовали циркуляционный жидкостный термостат, который фиксировал изменение температуры и восстанавливают температурный баланс. Поддержание необходимого уровня рН проводилось автоматически. Дозирование реагентов задавалось автоматически и фиксировалось как гравиметрическим, так и волюметрическим способом.



Рисунок 35 – Исследовательский комплекс Atlas Calorimeter фирмы Syrris

Спектрометрические и радиометрические измерения всех образцов были выполнены на следующем оборудовании:

1. Гамма-бета-спектрометр МКС-АТ 1315 («Атомтех», Беларусь). Размер сцинтилляционного детектора 63х63 мм. Относительная погрешность измерений – 30 %.

Радиометр для измерения малых активностей УМФ-2000 с детектором 450 кв.
мм («Доза», Россия). Площадь детектора 450 мм². Относительная погрешность измерений – 15 %

3. Альфа-спектрометр с полупроводниковым поверхностно-барьерным детектором Мультирад-АС (НТЦ «Амплитуда», Россия). Относительная погрешность измерений – 15 %

Сорбционно-хроматографические характеристики импрегнатов исследовали в динамических условиях на автоматизированной хроматографической установке Smartline фирмы «Knauer» в фронтальном и элютивном режиме, рисунок 37. Исследуемые сорбенты набивались в колонку «сухим методом», которую промывали раствором соответствующих кислот (HNO₃, HCl или H₂SO₄) до полного удаления воздуха. Затем в колонку вводили пробу анализируемого раствора и снова промывали колонку элюирующим раствором кислот заданной концентрации. Детектирование РЗЭ производили с использованием цветной реакции с арсеназо М.



Рисунок 36 – Атоматизированная хроматографическая установка Smartline производства фирмы Knauer

Опыты по экстракции проводили в пробирках с притертыми пробками при температуре 20±2° С и соотношении объемов органической и водной фаз 1:1. Контакт фаз осуществляли на аппарате для перемешивания со скоростью вращения 60 об/мин в течение 1 часа. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения РЗЭ (D_{Ln}).
ГЛАВА З ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ УРАНА ИЗ РУД ДАЛМАТОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

3.1 Ионные формы РЗЭ в сульфатных растворах

Результаты многочисленных и экспериментальных работ нахождению ионов РЗЭ в различных средах обобщены в монографии [162].

Для ионов РЗЭ в водных растворах характерны процессы гидратации, гидролиза, полимеризации и комплексообразования с SO₄²⁻ группами. Особенности их состояния определяются размером ионного радиуса и координационными возможностями ионов. Взаимосвязь протекающих процессов, сочетающихся с изменением размерного фактора ионов, приводит к их различному проявлению в ряду РЗМ в зависимости от концентрации катионов и анионов.

Ионы РЗЭ в водных сернокислых растворах образуют комплексы состава $Ln(SO_4)_n^{3-2n}$ (n=1-3). При низких концентрациях [SO₄²⁻] (<0,1 моль/дм³) преобладают катионы $LnSO_4^+$, хотя в тех же условиях могут и образовываться и анионные комплексы. Из температурной зависимости термодинамических констант устойчивости, полученных на основании данных по растворимости и электропроводности, рассчитаны термодинамические характеристики. Положительные и высокие изменения энтропии дают возможность предполагать, что моносульфатные комплексы $LnSO_4^+$ являются смесью внешних и внутрисферных комплексов, причем количество внутрисферных комплексов.

Это предположение подтверждено исследованиями по энергии комплексообразования ионов Ce³⁺ с сульфатными ионами. Найдено, что - Δ F для этой реакции равно 2,6 кКал/моль, в то время как соответствующая величина образования ионной пары Ce₂(SO₄)·M₂SO₄ (М-щелочной металл) составляет ~ 0,4 кКал/моль. При образовании сульфатных комплексов с участием Sm, Eu, Tm и Ho наблюдается перенос заряда от лиганда к центральному иону. Сравнительную устойчивость монокомплексов P3M с различными лигандами можно представить следующим рядом: Cl[≈] NO₃ <SCN< S₂O₃[≈] SO₄ <F< CO₃< PO₄. При избытке сульфатных ионов в растворе трехвалентные P3Э и Ce⁴⁺ образуют относительно устойчивые анионные комплексы. Образование отрицательно заряженных сульфатных комплексов P3Э объясняет факты повышения

растворимости некоторых солей РЗЭ в растворах сульфатов щелочных металлов (иодатов, оксалатов и др.), а также сорбцию на анионитах. Для элементов иттриевой подгруппы анионные сульфатные комплексы более устойчивы, чем для элементов цериевой подгруппы.

3.2 Оценка состояния ионов РЗЭ в растворах ПВ урана

В качестве метода вычисления был использован метод минимизации энергии Гиббса [163]. При использовании данного метода для расчета химического равновесия, нужны не константы равновесия, а исходные термодинамические данные для получения химических потенциалов (парциальная молярная энергия Гиббса) химических соединений, которые появляются в системе, описанной в стехиометрической матице модели.

Вычисление ионного состояния РЗЭ в растворах ПВ урана проводилась с использованием программы ChemSheet [164]. Данная программа представляет собой самостоятельную базу электронных таблицы, основанную на программной библиотеке ChemApp [165], которая позволяет сформулировать и выполнить расчеты многофазного химического процесса из интерфейса электронных таблиц MS Excel. Пример использования ChemSheet схематически приведен на рисунке 37.



Рисунок 37 – Блок-схема организации работы программного продукта ChemSheet

3.2.1 Входные данные

Входные данные для моделирования должны быть представлены химическим составом технологических растворов выщелачивания и количественным описанием состава рудного тела с точки зрения термодинамически-различимых фаз или, в качестве альтернативы, элементным или ионным составом раствора, таблица 10.

Элемент	AO «X	иагда»	АО «Далур»								
	Продуктивный	Возвратный	Продуктивный	Возвратный							
	раствор	раствор	раствор	раствор							
		Концентрация, мг/дм ³									
Na	258,00	256,20	1598,02	1568,20							
К	84,20	82,20	125,30	122,40							
Са	420,20	418,50	498,01	487,44							
М	(50.40	C10 10	410.50	410 50							

|--|

	раствор	раствор	раствор	раствор		
		Концентр	оация, мг/дм ³			
Na	258,00	256,20	1598,02	1568,20		
К	84,20	82,20	125,30	122,40		
Ca	420,20	418,50	498,01	487,44		
Mg	650,40	649,10	410,58	412,58		
Al	2564,71	2403,58	1211,26	1191,26		
Мо	3,10	1,56	1,45	1,20		
Fe	670,50	664,50	1125,30	1110,20		
V	4,05	4,00	4,00 21,45			
Sc	0,45	0,44	0,85	0,74		
Y	7,85	7,89	7,64	7,32		
La	11,87	11,98	3,17	3,77		
Се	20,60	21,21	9,73	9,82		
Pr	1,91	1,89	1,53	1,49		
Nd	7,48	8,76	6,95	6,69		
Sm	1,18	1,17	1,48	1,45		
Eu	0,18	0,17	0,37	0,38		
Gd	4,97	4,78	1,65	1,59		
Tb	1,36	1,32	0,23	0,21		
Dy	0,17	0,17	1,33	1,19		
Но	0,22	0,21	0,25	0,21		

Продолжение таблицы 10										
Er	0,80	0,77	0,73	0,62						
Tm	0,10	0,10	0,10	0,09						
Yb	0,81	0,75	0,65	0,54						
Lu	0,11	0,10	0,10	0,08						
U	80,35	0,50	32,01	1,42						
Th	1,20	1,14	1,96	1,69						
Р	78,00	75,00	6,25	4,86						
S	6845,10	6756,20	9006,20	8996,25						
H ₂ SO ₄	~5(000	~75	500						
Si	82,30	80,40	98,56	95,25						
рН	1,5-	-1,6	1,3-1,4							

3.2.2 Реакции основных компонентов

Выбор основных реакций целевых компонентов в процессе подземного выщелачивания, для моделирования, был взят из работы [166], где рассчитано моделирование геохимических процессов Сеноманского яруса в Чешской республике, таблица 11.

Таблица 11 – Реакции основных компонентов при ПВ урановой руды

Вмещающая	Реакция	Log Kd	Степень
порода			протекания
			реакции*
Кварц	$SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4$	-3.98	46 %
Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ = 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4$	7.435	100 %
	+ H ₂ O		
Мусковит	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 10H^+ = K^+ + 3Al^{3+}$	12.703	100 %
	$+3H_4SiO_4$		
Пирит	$FeS_2 + 2H^+ + 2e^- = Fe^{2+} + 2HS^-$	-18.479	49 %
Сидерит	$FeCO_3 = Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	-10.89	100%
Уранинит	$UO_2 + 4H^+ = U^{4+} + 2H_2O$	-4.8	100%

3.2.3 Математическое описание модели

экспериментальному измерению констант Данные по устойчивости для образования неорганических комплексов РЗЭ доступны в литературе для широкого спектра лигандов при 25°С и давлении 1 бар [167, 168]. Данные по термодинамическим свойствам и растворимостям для гидроксидов РЗЭ и для их солей, таких как сульфаты и фосфаты, позволяют рассмотреть, как геохимические, так и модельные растворы. Таким имеется сравнительно большой массив данных по моделированию образом, многокомпонентных растворов. Однако, главную сложность при формировании данных по гидролизу и растворимости будут представлять геохимические условия. Поэтому изучение комплексообразования в технологических растворах, таких как серная кислота, описано недостаточно широко [166, 169, 170].

Обозначения и общая описательная методология в расчётах взяты из работы [171]. Константы равновесия и произведения растворимости для реакций комплексообразования могут быть обозначены β_{Ln}, и затем приведены к n-ному порядку реакции комплексообразования:

$$M^{X} + nL^{Y} \rightarrow ML_{n}^{X-(nY)}, \qquad (3)$$

, где M^{X} , L^{Y} and $L_{n}^{X-(nY)}$ обозначают катион металла, лиганд и комплекс, соответственно, при этом индекс п обозначает число лигандов. Стандартная парциальная молярная энергия Гиббса для реакции комплексообразования связана с β_{n}^{L} :

$$\Delta_r G_m^{\circ} = -2.303 \, RT \, \log \beta_n^L, \tag{4}$$

Стандартная парциальная молярная энергия Гиббса для комплексных ионов получит вид:

$$\Delta G_{m,\mathrm{ML}_{n}^{X-(nY)}}^{\circ} = \Delta_{r} G_{m}^{\circ} + \Delta G_{m,\mathrm{M}^{X}}^{\circ} + n \Delta G_{m,\mathrm{L}^{Y}}^{\circ}, \qquad (5)$$

Где $\Delta G_{m,M^X}^{\circ}$ and $\Delta G_{m,L^Y}^{\circ}$ обозначают стандартную парциальную молярную энергию Гиббса катиона и аниона соответственно.

Коэффициенты активности были, оценены по модели Питцера [172]. Однако, в

настоящей работе параметры, требуемые для точных вычислений, неизвестны. Выбор формы уравнений Питцера, в случае, когда специфичные параметры недоступны, как правило, дает не самое лучшее приближение для возможного широкого диапазона концентраций в водно-солевой среде. Как следствие, в будущих работах по моделированию, возможно будет использовано другое уравнение активности ионов. При исследованиях процессов комплексообразования [168, 171, 173], как правило, для вычисления коэффициентов активности, пользуются расширенным уравнением Дебая-Хюккеля:

$$ln\gamma_i = -\frac{z_i^2 A\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} + CI \ \left(+f(I)\right),\tag{6}$$

, где *I* – ионная сила раствора, *z_i* – заряд иона. Описанная методика расчёта [174] позволяет установить коэффициенты активности на основании заряда иона и известной ионной силы раствора.

3.2.4 Расчёт состояния основных компонентов в растворе ПВ урана

Источники данных были выбраны следующим образом. База данных, основанная на расширенной исправленной НКГ-модели [171], разработанная Шоком и др., была использована по возможности для гидроксионов и их комплексов. Данные для негидратированных форм ионов [175] и для гидроксидов, сульфатных комплексов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu взяты из [176]. Данные также дополнены из базы данных SUPCRT98 которые используются для расчетов геотермального выщелачивания РЗЭ (3,0 <pH <7,2) [177, 178, 179, 180] с использованием российского геохимического алгоритма HCh. Данные для моноядерных гидроксокомплексов У взяты [176]. Ланные для многоядерных комплексов (справедливо ИЗ лишь лля концентрированных растворов) взяты из [171].

Растворимость Nd(OH)₃ использована из [181]. Растворимости гидроксидов Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu взяты из [182].

Растворимости сульфатов Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu приняты из [183], и приведенных в них ссылок, хотя предварительно полученные термодинамические величины растворимости очень зависят от оценочной активности.

На рисунках 38, 39 приведены примеры расчёта ионных состояний La и Fe для возвратного раствора ПВ урана АО «Далур».



Рисунок 38 – Диаграмма долевого распределения в системе La^{3+} - SO_4^{2-}



Рисунок 39 – Диаграмма долевого распределения в системе Fe³⁺ - SO₄²⁻

Анализ зависимостей, представленных на рисунке 38, свидетельствует, что существующий избыток сульфат ионов в системе лантан - серная кислота во всём

диапазоне pH определяет нахождение лантана (РЗЭ) в виде положительно заряженных или нейтральных комплексов, которые, очевидно, будут играть главенствующую роль в процессах сорбции или экстракции. С уменьшением pH устойчивость отрицательно заряженных комплексов лантана увеличивается.

3.3 Выщелачивание РЗЭ из руд Далматовского месторождения

Основной целью проведения лабораторных исследований по выщелачиванию урана и основных попутных элементов являлось определение оптимальных режимов для максимального попутного извлечения РЗЭ.

Для решения этой задачи была проведена серия лабораторных испытаний с использованием рудного материала Усть-Уксянской залежи Далматовского месторождения, таблица 12.

Таблица 12 – Содержание основных элементов в пробах руды Далматовского месторождения используемой в экспериментах

Содержание, %										
U	Sc	∑Ln	Y Mo V							
0,12	0,0004	0,021	0,0038	0,040	0,008					

Исследования проводились как в статическом, так и в фильтрационном режиме. Для исследования руд в фильтрационном режиме сначала осуществлялось вскрытие проб из кернов. Проба была высушена и из неё отсеяна фракция меньше 0,1 мм и больше 1 мм. Полученный материал (400 г) был забит в пластиковую колонку, через которую пропускался раствор серной кислоты с концентрацией 10 г/дм³, соответствующей кислотности раствора выщелачивания.

Опыт с фильтрационным выщелачиванием был прекращен при достижении соотношения твёрдого к жидкому - Т:Ж = 4,84, рисунок 40. При этом было достигнуто извлечение урана на уровне 81%, иттрия – 38%, суммы лантаноидов – 26%. Среднее содержание РЗЭ (сумма лантаноидов и иттрия) в общем объёме раствора выщелачивания составило до 15 мг/дм³, рисунок 41.



Рисунок 40 – Зависимость выщелачивания компонентов от соотношения Т:Ж



Рисунок 41 – Зависимость концентрации компонентов руды от соотношения Т:Ж

Анализ результатов показывает, что используемая технология ПВ урана на Далматовском месторождении предполагающая применение раствора выщелачивания с содержанием свободной серной кислоты до 10 г/дм³ и объёмным расходом раствора выщелачивания до полной отработки блока, в среднем, до соотношения Т:Ж = 1:5, позволит извлечь не более 20-25% РЗЭ. Средняя концентрация РЗЭ в растворах ПВ урана Далматовского месторождения на уровне 30-40 г/дм³ связана с его текущим оборотом при введении в эксплуатацию новых блоков. Очевидно, что при выведении отработанных блоков и истощении текущих, средняя концентрация РЗЭ в растворах ПВ будет падать.

Для выяснения состава РЗЭ в растворах выщелачивания и оценки качества будущей готовой продукции была проведена серия анализов растворов, полученных при лабораторных испытаниях в фильтрационном режиме. Представленные данные показывают, что в процессе сернокислотного выщелачивания происходит преимущественно выщелачивание среднетяжёлой группы РЗЭ, рисунок 42.



Рисунок 42 – Зависимость степени выщелачивания некоторых лантаноидов от соотношения Т:Ж

Повышенное содержания тяжёлых РЗЭ и иттрия в растворах выщелачивания урановых руд Далматовского месторождения может свидетельствовать о некоторой связи тяжёлых РЗЭ с урановым оруднением [184]. Тем не менее, редкоземельные элементы, по данным той же работы, в основной массе своей находятся в рудах Далматовского месторождения в рассеянном состоянии, закономерно обогащая тонкозернистые классы рудовмещающих пород, представленных глинистыми минералами и трудно вскрываемыми акцессорными минералами.

Так как основными реагентопоглощающими минералами являются минералы глин, то для повышения извлечения потребуется большой расход кислоты. При этом наличие окислителя в растворе выщелачивания не должно сказываться на эффективности выщелачивания РЗЭ. Данные предположения были подтверждены при проведении серии опытов в статическом режиме, рисунок 43, 44.

Полученные данные свидетельствуют о том, что для интенсификации извлечения РЗЭ, при существующем режиме отработки скважин необходимо увеличивать

концентрацию выщелачивающего раствора. При увеличении серной кислоты в растворе выщелачивания с 10 до 50 г/дм³ удается, при Т:Ж = 1:5, повысить степень выщелачивания РЗЭ почти в 3 раза.



Рисунок 43 – Зависимость степени выщелачивания U, Sc, Y, Mo, V, ∑Ln от соотношения Т:Ж, в статических условиях. Концентрация H₂SO₄ 10 г/дм³



Рисунок 44 – Зависимость степени выщелачивания ∑Ln от соотношения Т:Ж (H₂SO₄:1-10 г/дм³, 2-30 г/дм³, 3-50 г/ дм³), в статических условиях

Добавка в раствор выщелачивания окислителей, традиционно применяющихся в технологии ПВ не приводит к увеличению степени выщелачивания РЗЭ. Добавка азотной кислоты приводит к общему увеличению кислотности раствора и соответственно к увеличению степени выщелачивания РЗЭ, таблица 13.

Окислитель	Степень выщелачивания РЗЭ, %											
		при концентрации, г/дм ³										
	0	0,1	0,5	1	2	5	10					
NaNO ₂	21	20	21	22	27	25	24					
HNO ₃	20	25	27	33	32	40	55					
H ₂ O ₂	24	23	20	23	25	26	28					

Таблица 13 – Зависимость степени выщелачивания РЗЭ от концентрации добавок в раствор выщелачивания (H₂SO₄ – 10 г/дм³, Т:Ж = 1:5)

3.4 Выводы по главе 3

С ChemSheet использованием программы была сформирована модель многокомпонентного раствора и растворимости для расчета равновесных условий системы ПВ. Расчётные данные свидетельствует, что существующий избыток сульфат ионов в системе РЗЭ - серная кислота во всём диапазоне рН определяет нахождение лантана в виде положительно заряженных или нейтральных комплексов, которые, очевидно, будут играть главенствующую роль в процессах сорбции или экстракции. С pН устойчивость РЗЭ уменьшением отрицательно заряженных комплексов увеличивается.

Извлечение РЗЭ из руды Далматовского месторождения не превышает 20-25% при существующем режиме отработки скважин. При выведении отработанных блоков и истощении текущих, средняя концентрация РЗЭ в растворах ПВ должна будет падать с 30-40 мг/дм³ до 10-20 мг/дм³.

При сернокислотном выщелачивании происходит изменение соотношений РЗЭ по сравнению с соотношениями в исходной руде в сторону увеличения доли наиболее ценных элементов иттриевой группы.

ГЛАВА 4 СОРБЦИЯ ИОНОВ РЗЭ ИЗ РАСТВОРОВ ПВ УРАНА ИОНИТАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

4.1 Сорбция РЗЭ из модельных сульфатных растворов

Для разработки технологии сорбционного концентрирования редкоземельных металлов из растворов от подземного выщелачивания урана нами были изучены условия сорбции лантана в зависимости от кислотности среды и типов ионитов. Были исследованы сорбционные характеристики карбоксильного катионита КМ-2П, КΦ-11, фосфорнокислого катионита сульфокатионита КУ-2. И также а аминокарбоксильных и аминофосфорнокислых амфолитов отечественных и зарубежных марок, рисунок 45.



Рисунок 45 – Влияние pH сульфатного раствора на сорбируемость ионов лантана(III) катионитами

Ниже приведены данные по сорбции ионов лантана на аминокарбоксильных и аминофосфорнокислых амфолитах отечественных и зарубежных марок в зависимости от рН сульфатного раствора.

Полученные зависимости сорбируемости лантана из сульфатных растворов хорошо согласуются с литературными данными [4]. Видно, что карбоксильные и фосфорнокислые катиониты обладают малой ёмкостью в области pH=1÷2 соответствующей кислотности возвратных растворов от подземного выщелачивания урана. Сорбция на карбоксильном катионите начинается при pH = 3÷3,5 с началом

диссоциации карбоксильных групп. Сорбция фосфорнокислым катионитом КФ-11 проявляется уже при pH=1,5, что является следствием комплексообразования ионов лантана с фосфорильным кислородом фосфорнокислой группы катионита.



Рисунок – 46 Сорбируемость ионов лантана из сульфатных растворов на аминфосфорнокислых амфолитах





Исследованные амфолиты, рисунок 46, 47, так же демонстрируют значительное сродство к ионам лантана. Максимальная статическая ёмкость достигает в среднем 10% от массы сухого сорбента в интервале pH = 3÷5 [185].

Известно, что РЗЭ хорошо сорбируются сульфокислотными катионообменниками из растворов сильных минеральных кислот, вплоть до ~ 0,5 н концентрации, таблица 14. Таблица 14 – Коэффициенты распределения D при сорбции ионов на гелевом сульфокатионите из сульфатных растворов [8, 9]

Элемент		Концент	грация серной к	ислоты	
	0,2 н.	0,5 н.	1 н.	2 н.	4н.
Al	8300	540	126	28	4,7
Cu	505	130	41	13	3,7
Fe(III)	2050	255	58	13,5	1,8
Fe(II)	410	105	35	10	1
La	104	1860	330	68	12
Mg	480	120	41	13	3,4
Mn	610	165	59	17	5,5
Th	3900	260	52	9	1,8
U	118	29	10	3,2	1,8
Zn	550	135	43	12	4
Zr	474	98	5	1,4	1

Основываясь на данных таблицы 14 можно сделать вывод, что, принимая во внимание химический состав возвратных растворов ПВ урана, наибольшее влияние на сорбцию РЗЭ сульфокатионитом будут оказывать железо(III) и алюминий. Вместе с тем, высокое сродство сульфокатионитов к РЗЭ, позволяют предполагать возможность их концентрирования РЗЭ из растворов от подземного выщелачивания урана с их количественным извлечением.

Целесообразно, поэтому, рассмотреть возможность проведения ионообменных разделений на сульфокатионитах при таких условиях, при которых различия в прочности связи ионов с ионитом проявлялись бы в достаточной степени. Одним из таких условий является сорбция гидролизованных ионов на сульфокатионитах с разным содержанием дивинилбензола (ДВБ).

С одной стороны, сорбция гидролизованных ионов определяет повышенную сорбируемость гидроксокомплексов на достаточно проницаемых сульфокатионитах, высокую прочность связи сорбированных ионов с ионогенными группами катионитов.

С другой стороны, использование слабопроницаемых сульфокатионитов позволяет, в ряде случаев, проводить отделение сильногидролизующихся ионов металлов от сопутствующих им слабогидролизующихся [7].

Рассматривая в ряду трёхвалентных металлов, установлено [186], что селективность при сорбции на сульфокатионитах растет:

- при увеличении радиуса негидратированного иона;
- при уменьшении радиуса гидратированного иона;
- при уменьшении энергии гидратации ионов;
- при уменьшении степени гидратации, соответствующей моноформы ионита.

Для изучения строения акваионов используются методы нейтронной и рентгеновской дифракции, по которым имеются исчерпывающие обзоры [187,188]. В таблице 15 приведены данные средних радиусов гидратированных ионов для растворов электролитов в диапазоне до 1М. Установлено, что увеличение концентрации электролита до 3М, приводит к уменьшению радиусов гидратированных ионов. Скажем, для ионов лантаноидов от 4,6÷5Å для 1М до 3,6÷4Å для 3М.

Таблица 15 – Средние радиусы гидратированных ионов

Элемент	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg^{2+}	Al ³⁺	Fe ³⁺	Sc ³⁺	Y ³⁺	La ³⁺
r, Å	2,73	3,1	3,81	4,22	7,59	9,12	8,43	4,80	4,61

Для гелевых сульфокатионитов, методом рентгеноструктурной дифракции установлено, что при содержании дивинилбензола в количестве 8%, ионогенная группа совместно с бензольным кольцом рассматривается как элементарное молекулярное образование, которое находится на расстоянии 6,7Å от аналогичных образований [189]. Увеличение содержания дивинилбензола не приводит к изменению строения сополимера, а повышает плотность глобулярного образования (геля), за счёт дополнительного переплетения цепей сополимеров. При этом так же уменьшается расстояние между глобулярными молекулярными образованиями с 30Å до 10Å (8%ДВБ—20%ДВБ) для сухого катионита.

Из представленных данных видно, что увеличение содержания ДВБ в сульфокатионите будет оказывать значительное влияние на селективность сорбции РЗЭ из растворов ПВ урана.

Селективность сорбции на сульфокатионитах с энергетической точки зрения будет определяться модулярной суммой вкладов следующих процессов:

- разность концентраций в фазе смолы и в объёме раствора;
- энергией электростатического взаимодействия с функциональной группой;
- энергией дегидратации акваионов.

На рисунке 48 представлены данные по сорбции некоторых РЗЭ и основных примесей из сульфатных модельных растворов на сульфокатионитах Purolite C-100 с разным содержанием ДВБ.



Рисунок 48 – Зависимость степени извлечения индивидуальных ионов металлов из сульфатных растворов при сорбции на сульфокатионите Purolite C-100 с разным содержанием ДВБ в зависимости от pH

Представленные данные подтверждают, что величина сорбции для ионов РЗЭ слабо зависит от содержания ДВБ во всём исследованном интервале рН. Более выраженное уменьшение величины сорбции при увеличении рН можно наблюдать при рассмотрении сорбции ионов алюминия и железа(III).

Таким образом, если рассматривать процесс сорбции из сульфатных растворов при pH=1÷2, то переход из такого раствора ионов РЗЭ в сульфокатионит сопровождается меньшей затратой энергии на его частичную дегидратацию по сравнению с более гидратированными ионами железа(III) и алюминия и наибольшим выделением энергии при электростатическом взаимодействии с функциональной группой. Смещение равновесия при переходе из фазы сорбента в раствор сильнее гидратированных ионов железа(III) и алюминия сопровождается меньшей затратой энергии на преодоление электростатического взаимодействия и выделением ее при дополнительной гидратации иона в растворе.

Следует отметить, что для железа(III) величина сорбции проходит через пик (pH = 1,6÷1,9), что связано со сверхэквивалентным поглощением гидролизованных ионов состава $Fe[(OH_2Fe]_n^{(3+n)+}$ образуемых в результате [11]:

$$Fe^{3+} + H_2 0 \leftrightarrow Fe0H^{2+} + H^+, \tag{7}$$

и реакции димеризации

$$2FeOH^{2+} \leftrightarrow Fe(OH)_2Fe^{4+}, \tag{8}$$

Для сульфокатионитов с содержанием ДВБ < 8%, как более проницаемых, возможно поглощение железа в виде гидролизованных ионов с n = 2, 3. [187].

При увеличении содержания ДВБ общая величина сорбции, как для железа(III), так и для алюминия падает, что связано с недостаточной проницаемостью сульфокатионитов с содержанием DVB > 10% для крупных гидролизованных ионов состава $Fe[(OH_2Fe]_n^{(3+n)+}$ и $Al[(OH_2Al]_n^{(3+n)+}]$.

Отмечено, что при сорбции ионов *Me*³⁺ на сульфокатионитах вблизи pH их начала осаждения, дальнейшая десорбция нейтральными солями щелочных металлов проходит

сложнее, чем при сорбции слабогидролизованных их состояний [11, 190]. Более высокий заряд гидролизованных ионов будет способствовать образованию более прочных связей с функциональной группой сульфокатионита. Этот факт так же будет вносить трудности в дальнейшее отделение железа(III) и A1 от РЗЭ на стадии десорбции. Интересно было выяснить меняется ли сила связи железа(III), сорбированного при различном pH, и сульфокатионита в зависимости от содержания ДВБ.

На рисунках 49 и 50 показаны ИК-спектры сульфокатионита С-100 в зависимости от ионной формы, pH и содержания ДВБ. К колебаниям сульфогруппы относятся следующие полосы поглощения [191, 192]: 1230-1170 см⁻¹ антисимметричные валентные колебания связи S–O; 1040-1030 см⁻¹ симметричные валентные колебания. Из представленных данных видно, что с увеличением pH сорбции железа частота антисимметричных валентных колебаний связи S–O понижается. Это связано с искажением симметрии сульфогруппы. Искажение тетраэдрической сульфогруппы увеличивается с ростом валентности сорбируемого металла [193].

ДВБ 4%



Рисунок 49 – ИК спектры сульфокатионита Purolite C-100х4

При взаимодействии сульфогруппы с одновалентным металлом, последний связывается с одним ионом кислорода и оказывает незначительное влияние на две оставшиеся связи S–O. Поливалентный катион влияет уже и на две другие группы связи

S–O, потому, что он начинает взаимодействовать с неподелённой парой электронов атомов кислорода этих связей и ещё сильнее искажает тетраэдрическую сульфогруппу.



Рисунок 50 – ИК спектры сульфокатионита Purolite C-100x16

Анализ ИК-спектров сульфокатионита показывает, что варьирование числа поперечных связей в сулфокатионите т.е. содержание ДВБ не влияет на электронное состояние функциональной группировки и соответственно не оказывает влияние на характер связи гидролизованных ионов железа(III) и сульфокатионита.

Данные представленные на рисунке 51 дополнительно подтверждают, что при сорбции РЗЭ из растворов с большим содержанием ионов железа(III) и Al лучше использовать сульфокатиониты с большим содержанием ДВБ. Так при увеличении содержания ДВБ с 4 до 16%, в исследованном интервале pH, при соотношении Me^{3+} :La = 5, степень извлечения La увеличивается от 2 до 20 раз [194].

Процесс сорбции РЗЭ на сульфокатионитах хорошо изучен. Однако, несмотря на то, что обычно применяемые сульфокатиониты не селективны на этапе первичного концентрирования РЗЭ из сложных объектов, использование изученного класса сорбентов, на данный момент, безальтернативно. Это обусловлено большим сродством сульфогрупп к ионам РЗЭ и относительной дешевизной и распространённостью сульфокатионитов.



Рисунок 51 – Зависимость степени извлечения ионов La от соотношения *Me*³⁺:La из сульфокатионите Purolite C-100 с разным содержанием ДВБ в зависимости от pH

93

В этой связи, для повышения эффективности, этапа первичного концентрирования необходимо проводить изучение структуры сульфокатионитов для увеличения их селективности к РЗЭ.

Из практики известно, что увеличение содержания ДВБ до 20% в гелевых сульфокатионитах, приводит к резкому уменьшению кинетики процесса, поэтому иониты с такими параметрами не нашли широкого промышленного применения, а используются небольшими партиями в тонких аналитических методиках [195].

Очевидно, что повысить кинетику с сохранением параметров избирательности, можно используя сульфокатиониты макропористой структуры. При их синтезе исходят из того, что с повышением содержание ДВБ происходит переплетение и таким образом глобулярных первичных структур (геля), межглобулярное сжатие расстояние уменьшается, при равном количестве полистирола. Это межглобулярное расстояние, в пределе, пытаются увеличить и закрепить путём введения порогена – летучее органическое вещество, удаляемое после сополимеризации. Из сказанного следует, что введённого количества ДВБ, после которого существует предел прочность межглобулярных связей при оптимальном количестве порогена, будет уменьшаться с получением структурно-нестабильных хрупких образований.

Авторы [196] одновременно определяя удельную поверхность полимерных матриц и сульфокатионитов на их основе, насыпной вес, суммарный объем пор, распределение объема пор по размерам и средний радиус пор показали:

- с увеличением количества ДВБ от 12 до 40% при полимеризации удельная поверхность сорбентов возрастает, рисунок 52. Удельная поверхность сульфокатионитов составляет 50-80% от удельной поверхности исходного сополимера;
- насыпной вес уменьшается;
- объем пор сульфокатионитов увеличивается от 0,2 (4% ДВБ) до 1,55 (40% ДВБ) см³/г и достигает максимальной величины 1,6 см³/г для 30% ДВБ, а затем начинает несколько уменьшаться.

Результаты ртутно-порометрических измерений выявили, что с изменением количества сшивающего агента ДВБ при полимеризации в присутствии 100% инертного разбавителя сравнительно мало меняется распределение объема пор по эффективным радиусам. Основное содержание (85÷90% от общего объема пор) составляют достаточно

крупные поры с эффективным радиусом 100÷10000Å. Средний радиус пор сополимеров 130÷640Å [197, 198]. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам показывают широкое распределение пор по радиусам, т. е. геометрическую неоднородность сорбентов, рисунок 53.



Рисунок 52 – Зависимость удельной поверхности макропористого сульфокатионита от



Рисунок 53 – Распределение объема пор по эффективным радиусам в сополимерах в зависимости от содержания ДВБ 1-10%, 2-20%, 3-30%

Практическое применение макропористых сульфокатионитов в процессах разделения ионов выявило следующее:

- хорошую эксплуатационную устойчивость имеют макропористые сульфокатиониты с содержанием ДВБ не более 20%. Катиониты с большим содержанием ДВБ используются в некоторых методах аналитической хроматографии;
- порометрические характеристики промышленных сульфокатионитов позволяют эффективно отделять за счёт ситового эффекта ионы способные полимеризоваться в растворе (Fe, Mo, W, Zr, Ti);

Всё вышеотмеченное, проявилось при сравнении сульфокатионитов с различным содержанием ДВБ и различной структурой матрицы. Были проведены исследования в статическом режиме по сорбции ионов La (0,05 г/дм³) из сульфатного раствора в присутствии ионов железа(III) (1 г/дм³) и алюминия (2 г/дм³) при pH -1,6÷1,7, таблица 16. Таблица 16 – Емкостные характеристики сульфокатионитов

					Сульф	окатиони	ІТЫ			
	P	urolite	C-100 (гелевы	e)	Макропористые				
		Содержание ДВБ, %								
	4	8	10	16	17,5	8	12	16	MIN-502	
Соотношение $\sum La/$ \sum (Fe + Al) в катионите, %	3,23	4,90	6,08	6,69	6,09	6,48	7,31	7,56	10,30	
Емкость, мг/см ³	0,90	1,67	1,94	2,2	1,71	2,12	2,45	2,63	1,1	

Так, в целом, при увеличении содержание ДВБ для всех типов сульфокатионитов при сорбции РЗЭ из растворов, содержащих в значительных количествах ионы железа(III) и алюминия растёт емкость по РЗЭ и падает емкость по железу(III) и алюминию.

Макропористые сульфокатиониты с аналогичным содержанием ДВБ обладают большей ёмкостью и избирательностью по РЗЭ в условиях проведения эксперимента.

Сульфокатионит на основе сверхсшитого полистирола отличается большей избирательностью к РЗЭ, при этом емкость данного сульфокатионита меньше, что может быть связано с микропористой структурой его матрицы [199]. Микропористая структура за счёт стерических затруднений может оказывать влияние на эффективность сульфирования.

4.2 Сорбция РЗЭ из возвратных растворов ПВ урана

4.2.1. Сорбция в динамическом режиме

Макропористые катиониты за счёт развитой внутренней поверхности и большого количества пор обладают большей избирательностью при сорбции РЗЭ по сравнению с их гелевыми аналогами. Это было подтверждено нами при сорбции элементов из реальных растворов ПВ урана, рисунок 54 и 55.



Рисунок 54 – Выходные кривые сорбции на сульфокатионите Purolite C-100х8, 5 уд. объёма/час



Рисунок 55 – Выходные кривые сорбции на макропористом сульфокатионите 16 % ДВБ, 5 уд. объёма/час

В следующей серии опытов исследована удельная нагрузка ионообменной колонки по раствору ПВ урана. Определение оптимальной удельной нагрузки позволяет, в будущем, рассчитать оптимальные габариты ионообменной колонны для заданных условий по проскоку и степени извлечения РЗЭ. Результаты испытаний представлены на рисунке 56 и 57.



Рисунок 56 – Выходные кривые сорбции на макропористом сульфокатионите 16 % ДВБ, 2,5 уд. объёма/час



Рисунок 57 – Выходные кривые сорбции на макропористом сульфокатионите 16 % ДВБ, 10 уд. объёмов/час

Из представленных данных видно, что увеличение нагрузки на колонку по раствору в четыре раза значительно влияет на емкостные свойства макропористого сульфокатионита 16% ДВБ. Оптимальная нагрузка на колонну должна составлять не более 5 объёмов раствора на 1 объём катионита в час.

4.2.2 Отмывка сульфокатионита от примесей

Как уже было сказано ранее, функциональные группы сильнокислотных катионитов прочно удерживают ионы РЗЭ в широком интервале концентраций серной кислоты. В связи с этим, появляется возможность разделения сорбированных компонентов серной кислотой в зависимости от их коэффициентов распределения.

Для исследования этого вопроса были проведены опыты по отмывке макропористого сульфокатионита 16% ДВБ насыщенного из раствора ПВ урана серной кислотой различных концентраций. Исследования проводились в статическом и динамическом режиме. В статике соотношение раствор отмывки:ионит составляло 5, время отмывки 1 час. В динамике скорость пропускания раствора отмывки составляла 2,5 объёма на 1 объём макропористого сульфокатионита 16% ДВБ в час. Результаты представлены в таблице 17, 18 и на рисунке 58.

Концентрация	10	25	50	75	100	125	150	200				
H ₂ SO ₄ , г/дм ³												
		Отмывка, %										
Al	9,02	24,40	42,99	56,18	60,37	73,93	77,40	91,20				
Са	11,85	20,28	27,28	34,95	44,85	53,92	56,17	68,31				
Fe	13,24	17,55	51,07	70,55	74,36	76,06	81,75	85,48				
Y	2,19	4,20	10,39	17,31	17,84	27,64	30,22	48,76				
La	1,82	1,81	4,52	8,16	7,65	12,87	14,16	27,45				
Nd	1,53	2,05	5,32	9,52	8,84	14,68	15,76	29,56				
Dy	1,29	2,23	5,92	10,56	9,86	15,74	16,88	30,88				
Th	7,09	3,95	9,42	14,39	25,19	38,39	45,26	93,08				
U	32,81	39,73	60,33	75,15	73,43	81,55	80,91	88,62				
ΣΡ3Э	1,65	2,28	5,82	10,21	14,89	16,20	17,53	32,38				

Таблица 17 – Данные отмывки сульфокатионита от примесей в статических условиях

		г/дм ³							г/дм ³					
Конц. H ₂ SO ₄	75	75	75	75	75	75	75	Конц. H ₂ SO ₄	75	75	75	75	75	75
Конц. (NH4)2SO4	0	1	2	5	10	15	20	Конц. Na ₂ SO ₄	0	2	5	10	15	20
Элемент			(Этмывка,	, %			Элемент			Отмы	івка, %		
Al	56,18	59,86	65,92	67,71	66,55	77,57	85,53	Al	56,18	64,49	59,98	73,66	72,70	85,60
Ca	34,95	37,42	40,87	42,29	42,05	49,12	54,80	Ca	34,95	40,42	38,23	48,00	48,18	55,76
Sc	38,12	48,23	51,97	60,85	61,47	83,03	99,90	Sc	76,23	47,72	42,47	64,25	20,81	92,52
Fe	70,55	75,62	77,23	78,38	75,39	81,70	87,19	Fe	70,55	77,07	72,00	83,31	80,79	92,17
Y	17,31	20,16	22,39	24,16	25,94	33,63	39,78	Y	17,31	21,65	20,08	27,21	28,69	36,68
La	8,16	9,52	10,36	11,69	13,02	17,28	21,25	La	8,16	10,22	9,29	13,10	14,12	18,72
Ce	8,54	10,36	11,46	12,65	14,11	19,09	28,04	Ce	8,54	10,69	10,08	14,21	15,55	20,02
Pr	8,84	10,58	11,85	13,12	14,47	19,73	23,99	Pr	8,84	11,10	10,43	14,73	16,04	20,66
Nd	9,52	11,43	12,69	13,97	15,52	21,12	25,19	Nd	9,52	11,84	11,16	16,00	17,09	22,23
Sm	10,56	12,34	13,64	15,01	16,55	22,08	27,05	Sm	10,56	12,87	12,00	17,06	18,25	23,57
Eu	20,27	24,73	26,93	29,17	32,63	43,44	52,94	Eu	20,27	24,36	23,38	33,30	35,40	45,45
Dy	10,56	12,80	14,27	15,43	17,04	22,71	27,45	Dy	10,56	13,06	12,38	17,49	18,30	24,13
Gd	11,41	13,69	15,25	16,70	18,13	24,12	29,17	Gd	11,41	13,79	13,35	18,74	19,98	26,12
Tb	13,13	15,55	17,11	19,04	20,55	27,29	32,21	Tb	13,13	15,88	15,18	20,89	21,95	28,51
Но	16,42	19,28	20,90	23,06	24,91	32,31	38,04	Но	16,42	20,54	18,96	25,25	26,24	33,60
Er	17,56	20,41	22,05	24,37	26,06	34,31	39,96	Er	17,56	22,10	20,05	26,46	27,86	34,70
Tm	19,94	24,01	25,61	28,25	29,96	37,95	44,73	Tm	19,94	24,44	22,43	30,46	30,80	39,93
Yb	19,94	23,93	25,69	27,87	29,06	37,04	43,51	Yb	19,94	23,98	22,49	29,80	30,96	39,80
Lu	21,52	25,37	28,26	29,89	31,65	39,58	47,01	Lu	21,52	26,94	24,71	32,22	33,82	42,10
Th	14,39	24,17	19,65	22,44	26,37	38,58	51,61	Th	14,39	16,58	15,61	23,91	26,41	37,84
U	75,15	82,34	84,68	84,93	77,31	85,59	93,97	U	75,15	82,59	74,89	86,86	81,85	94,55
Сумма РЗЭ	10,21	12,20	13,48	14,84	16,36	21,92	28,11	Сумма РЗЭ	10,21	12,71	11,91	16,73	17,96	23,25

Таблица 18 – Данные отмывки сульфокатионита от примесей в статических условиях



Рисунок 58 – Выходные кривые отмывки макропористого сульфокатионита при удельной нагрузке 2,5 V_{p-pa}/V в час, концентрация серной кислоты 75 г/дм³.

Из представленных данных видно, что оптимальная концентрация серной кислоты для промывного раствора является 75 г/дм³. При данной концентрации удаётся отмыться от ионов железа на 70%, от ионов алюминия на 58%, от ионов кальция на 35%, от ионов тория на 14% от ионов урана на 75% при этом потери РЗЭ составляют около 10%. Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты в промывном растворе до 100 г/дм³ позволяет увеличить степень отмывки по макропримесям на 3-5%, вместе с тем потери РЗЭ увеличиваютмя в полтора раза. Увеличить эффективность промывки за счёт введение в промывной раствор дополнительных сульфат ионов не удалось, т.к. на ряду с увеличением десорбции примесных элементов увеличивается и десорбция ионов РЗЭ. Необходимо учитывать, что раствор отмывки должен направляться в «голову» процесса, поэтому потери РЗЭ можно считать условными.

Оптимальная нагрузка на колонну при промывке составляет 5 объёмов раствора на 1 объём катионита в час.

	Элемент						
	Fe	Al	Ca	ΣРЗЭ	Th		
Концентрация, мг/дм ³	742,00	2027,50	429,10	59,70	0,40		

Таблица 19 – Средний состав элюата отмывки макропористого сульфокатионита

4.3 Десорбция РЗЭ из сульфокатионита

Десорбцию осуществляли раствором сульфата аммония. Выбор данного реагента был продиктован тем, что в дальнейшем переработка элюатов с целью осаждения концентратов РЗЭ, будет предполагать использование применяемых на основном производстве аммиака и аммиачных солей.

Кроме того, ионы аммония проявляют наибольшую десорбирующую способность вследствие большего сродства к функциональным группам сернокислотного катионита [23].

В следующей серии опытов изучали концентрацию сульфата аммония на степень десорбции и скорость пропускания сульфата аммония после отмывки макропористого сульфокатионита. Результаты представлены на рисунках 59-63.



Рисунок 59 – Выходные кривые десорбции РЗЭ из макропористого сульфокатионита раствором (NH₄)₂SO₄ 200 г/дм³, 5 уд.об.час



Рисунок 60 – Выходные кривые десорбции РЗЭ из макропористого сульфокатионита раствором (NH₄)₂SO₄ 300 г/дм³, 5 уд.об.час



Рисунок 61 – Выходные кривые десорбции РЗЭ из макропористого сульфокатионита раствором (NH₄)₂SO₄ 400 г/дм³, 5 уд.об.час



Рисунок 62 – Выходные кривые десорбции РЗЭ из макропористого сульфокатионита раствором (NH₄)₂SO₄ 300 г/дм³, 10 уд.об.час



Рисунок 63 – Выходные кривые десорбции РЗЭ из макропористого сульфокатионита раствором (NH₄)₂SO₄ 300 г/дм³, 2,5 уд.об.час

Из представленных данных видно, что в интервале концентраций 200-400 г/дм³ сульфата аммония десорбция проходит одинаково эффективно. Рекомендованная 300 г/дм³. концентрация сульфата аммония _ Изменение скорости подачи динамику десорбирующего раствора не значительно влияет на десорбции. Рекомендованная скорость подачи десорбирующего раствора 5 уд.об.час.

4.4 Осаждение концентрата РЗЭ

Раствор десорбции перед осаждением концентрата карбонатов РЗЭ обрабатывали раствором 10% NH₄OH. Предварительная нейтрализация избыточной кислотности аммиаком необходима, во-первых, для уменьшения расхода УАС, а, во-вторых, для осаждения гидроксидов примесных металлов Fe^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+} ..., попутно сорбирующихся с РЗЭ. Осаждение вели до pH = 3,5-4, рисунок 64, этот интервал характеризует конец осаждения гидроксидов всех вышеописанных металлов. В то же время, соосаждение РЗЭ с осадком не превышает 15%.



Рисунок 64 – Совместный гидролиз ионов РЗМ, Fe, Al, Ca, Mg, Th, Sc из сульфатного раствора десорбции

Осаждение карбонатов РЗМ хорошо изученный процесс. Осаждение проводится раствором углеаммонийной соли – УАС (130-150 г/дм³). При осаждении карбонатов РЗМ

следует избегать избытка осадителя и условий, способствующих гидролизу карбонатов, которому особенно подвержены элементы иттриевой подгруппы. Полнота осаждения наблюдается при достижении pH = 6,4-6,6, таблица 20.

	Элемент						
	Fe	Al	Ca	ΣΡ3Μ	Th		
Концентрация, в маточнике мг/дм ³	17,20	2,00	319,60	11,00	0,10		
Содержание в осадке, %	0,13	9,02	0,11	32,89	0,01		

Таблица 20 – Средний состав осадка концентрата РЗЭ и маточника осаждения

4.5 Выводы по главе 4

Проведённые исследования показали, что при сорбции РЗЭ из растворов с большим содержанием ионов железа(III) и А1 лучше использовать сульфокатиониты с большим содержанием ДВБ. Так при увеличении содержания ДВБ с 4 до 16%, в исследованном интервале pH, при соотношении Me^{3+} :La = 5, степень извлечения La увеличивается от 2 до 20 раз раз.

При увеличении содержание ДВБ для макропористых сульфокатионитов при сорбции РЗЭ из растворов, содержащих в значительных количествах ионы железа(III) и алюминия растёт емкость по РЗЭ и падает емкость по железу(III) и алюминию. Сульфокатионит на основе сверхсшитого полистирола отличается большей избирательностью к РЗЭ, при этом емкость данного сульфокатионита меньше, что может быть связано с диффузионными затруднениями при его сульфировании.

Сорбцию РЗЭ из растворов ПВ урана следует вести на макропористом сульфокатионите 16% ДВБ. Оптимальная нагрузка на колонну должна составлять не более 5 объёмов раствора на 1 объём катионита в час. Промывку насыщенного сорбента необходимо вести раствором H₂SO₄ -75 г/дм³; десорбцию (NH₄)₂SO₄ -300 г/дм³.

При проведении промывки насыщенного макропористого сульфокатионита 16% ДВБ, последующей десорбции и дробном осаждении карбонатов РЗЭ удается получить концентрат с содержанием РЗЭ не менее 30%. Основной примесью является алюминий.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ, НА ОСНОВЕ НОВЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЗЭ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

5.1 Исследование экстракционных систем для концентрирования РЗЭ из сульфатных растворов

5.1.1. Экстракционные системы на основе 2-фосфорилфеноксиуксусных кислот и их синергетических смесей с ионными жидкостями

Строения амидов 2-фосфорил- феноксиуксусных кислот **I-VII** представлено на рисунке 65.



I, R=Et, $R_1=R_2=Oct$; II, R=Et, $R_1=Ph$, $R_2=CH_2Ph$; III, R=Et, $R_1=H$, $R=C_9H_{19}$; IV, R=Et, $R_1=H$, $R_2=CH_2Ph$; V, $R_1=H$, $R_2=Ph$; VI, R=H, $R_1=Ph$, $R_2=Ph$;

Рисунок 65 – Структуры амидов 2-фосфорилфеноксиуксусных кислот I-VII

Соединения **I-VII** синтезированы впервые и различаются природой заместителей при атомах азота и фосфора и являются карбоксильными аналогами диоксида тетрафенил(*o*-фениленоксиметилен)дифосфина (**VIII**) [200].

Ионные жидкости - гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (C₄mimPF₆), *бис*[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия (C₄mimTf₂N) и 1-(2этилгексил)-3-метилимидазолия (C₈mimTf₂N) получены и очищены по известной методике [200]. В качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан марки "х.ч." без дополнительной очистки. Растворы экстрагентов в органических растворителях готовили по точным навескам. Исходные водные растворы с содержанием каждого из РЗЭ 1 ·10⁻⁵ моль/л готовили растворением соответствующих нитратов в воде с последующим добавлением раствора HNO₃ или NH₄NO₃ до требуемой концентрации. Используемые реактивы соответствовали марки «х.ч.».

При экстракции РЗЭ 0,05 M раствором соединения I в 1,2-дихлорэтане из 4 M раствора NH4NO₃ наблюдаются довольно низкие значения коэффициента распределения D_{Ln} , рисунок 66, а величина коэффициента разделения Lu и La ($\beta_{Lu/La} = D_{Lu}/D_{La}$) составляет 2,6. Соединения II – VII в этих условиях практически не экстрагируют РЗЭ ($lgD_{Ln} < -2.5$) [150]. Бисфосфорильный аналог соединения I – поданд VIII в аналогичных условиях экстрагирует РЗЭ значительно более эффективно и селективно: при экстракции 0.01 M раствором соединения VIII в 1,2-дихлорэтане из 4 M раствора NH4NO₃ величины D_{Ln} в ряду РЗЭ(III) возрастают от 2,9(La) до 447(Lu) [150]. Это указывает на то, что замена фосфорильной группы в молекуле поданда VIII на группу –C(O)NOct₂ приводит к резкому снижению экстракционной способности реагента.



Рисунок 66 – Экстракция РЗЭ и Y из водных растворов 4 M NH₄NO₃ (*1-4*) и 3 M HNO₃ (*5*) 0.05 M растворами соединения **I** в дихлорэтане (*4*,*5*) и в дихлорэтане, содержащим 0.05 M C₄mimTf₂N (*1*), C₄mimPF₆ (*2*) и C₈mimTf₂N (*3*)
Извлечение РЗЭ в органическую фазу соединением **I** снижается при экстракции из растворов HNO₃, что связано со значительной соэкстракцией HNO₃, приводящей к снижению концентрации свободного экстрагента в органической фазе, рисунок 66.

Экстракция РЗЭ соединением I резко возрастает в присутствии ИЖ в органической фазе, рисунок 66, тогда как сами ИЖ практически не экстрагируют РЗЭ³⁺ в этих условиях ($D_{Ln} < 10^{-3}$). Проявление синергетического эффекта в системах с ИЖ может быть связано с вхождением гидрофобных анионов ИЖ в состав экстрагируемых сольватов LnL_sA₃ (L - нейтральный экстрагент, A - анион ИЖ), приводящим к увеличению гидрофобности экстрагируемых комплексов [201, 202]. Аналогичный эффект наблюдался так же при экстракции РЗЭ³⁺ смесями ИЖ с диоксидом тетрафенилметилендифосфина, оксидами дифенил- и диалкил(диалкилкарбамоилметил)фосфинов, 2-[2' (метоксидифенилфосфорил) фенилдиазенил]-4-трет бутилфенолом, фосфорилсодержащими краун-эфирами и дигликольамидными экстрагентами [203-206].

Природа ИЖ оказывает существенное влияние на эффективность экстракции РЗЭ соединением **I**. Для ИЖ с одинаковым катионом увеличение гидрофобности аниона Tf_2N^- по сравнению с PF_6^- приводит к увеличению экстракции РЗЭ, рисунок 66. Аналогичное влияние природы аниона ИЖ отмечалось при экстракции Sr^{2+} растворами краун-эфиров в ИЖ [197], а также при экстракции $P3Э^{3+}$ растворами нейтральных экстрагентов в традиционных органических растворителях в присутствии ИЖ [203-207].

Ранее было показано, что увеличение эффективности экстракции ионов металлов нейтральными экстрагентами в присутствии ИЖ связана с переходом анионов ИЖ в водную фазу [205]. Поэтому для ИЖ с одинаковым анионом увеличение гидрофобности катионного компонента приводит к снижению D_{Ln} при экстракции в присутствии $C_8 mimTf_2N$, рисунок 66. По этой же причине при экстракции Sr(II) растворами краунэфиров в ИЖ на основе аниона Tf_2N ⁻ наблюдалось снижение величины D_{Sr} по мере увеличения длины алкильной цепочки в катионе алкилметилимидазолия [208].

Для извлечения РЗЭ смесями **I** и ИЖ не требуется избытка иона NO₃⁻ в водной фазе. Данные, представленные на рисунке 67 указывают на проявление эффекта синергизма при экстракции Eu³⁺ из слабокислых растворов. Отметим, что в этих условиях сами **I** и C₄mimTf₂N не экстрагируют Eu³⁺ (lgD_{Eu} < -2). Максимальное извлечение Eu³⁺ в органическую фазу наблюдается при мольном соотношении **I**:C₄mimTf₂N. = 1:1, рисунок 67. Природа аниона в исходном растворе РЗЭ не оказывает существенного влияния на эффективность экстракции смесями **I** и ИЖ. Так при экстракции Tb^{3+} смесью 0,05 М **I** и 0,05 М C₄mimTf₂N в 1,2-дихлорэтане из растворов HCl, HNO₃, H₂SO₄ и HClO₄ при pH=1 величины D_{Tb} составляют 56.2, 39.8, 40.3 и 46.2 соответственно.



Рисунок 67 – Экстракция Eu³⁺ из 0,1 М растворов HNO₃ изомолярными смесями соединения I и C₄mimTf₂N в дихлорэтане в зависимости от их исходного мольного соотношения в органической фазе. [I] + [C₄mimTf₂N] = 0,1 М.

Стехиометрическое соотношение металл:экстрагент в экстрагируемых комплексах Ln^{3+} , определенное методом разбавления, составляет 1 : 3, рисунок 68. Аналогичным образом показано, что соотношение металл: $Tf_2N^- = 1:3$, рисунок 69, что соответствует экстракции Ln^{3+} в виде сольватов $LnL_3(Tf_2N)_3$. Данные рисунков 68 и 69 указывают на то, что Sc^{3+} экстрагируется существенно более эффективно, чем РЗЭ, что может быть использовано для разделения этих элементов.



Рисунок 68 – Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации соединения I в дихлорэтане, содержащем 0,05 М С4mimTf₂N, при экстракции из 0,01 М растворов HNO₃



Рисунок 69 – Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации C4mimTf₂N в дихлорэтане, содержащем 0,05 М соединения **I**, при экстракции из 0,01 М растворов HNO₃

Рассмотрено влияние концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе на экстракцию P3Э растворами соединения I в присутствии C₄mimTf₂N. При постоянных исходных концентрациях I и C₄mimTf₂N в органической фазе увеличение концентрации HNO₃ сопровождается снижением D_{Ln} , рисунок 70. Подобный характер зависимости D – [HNO₃] наблюдался ранее при экстракции P3Э смесями нейтральными экстрагентами в присутствии ИЖ [203-209]. По-видимому, это связано со снижением концентрации свободного экстрагента в органической фазе и аниона Tf₂N⁻ в водной вследствие соэкстракции HNO₃ и HTf₂N по мере увеличения [H⁺] в водной фазе. При этом HTf₂N экстрагируется донорноактивными соединениями значительно более эффективно, чем HNO₃ [210]. Поэтому при постоянной концентрации H⁺ увеличение концентрации аниона NO₃⁻ не приводит к значительному снижению D_{Ln}.



Рисунок 70 – Зависимость коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации HNO₃ в водном растворе при экстракции 0,05 M раствором соединения **I** в дихлорэтане, содержащем 0,05 M C₄mimTf₂N

Влияние строения реагентов **I-VII** на эффективность экстракции РЗЭ рассмотрено путем сопоставления величин D_{Ln}, определенных в одинаковых экспериментальных условиях, рисунок 71.



Рисунок 71 – Экстракция РЗЭ и Y³⁺ из водных растворов 0,01 М HNO₃ 0.05 М растворами соединений II-VII в дихлорэтане, содержащем 0,1 М C₄mimTf₂N и 0,05 М раствором I содержащим 0,05 М C₄mimTf₂N

Замена фенильных радикалов при атоме фосфора в соединении **II** на более электроотрицательные этоксильные радикалы (соединение **VII**) приводит к уменьшению D_{Ln} , что может быть связано с уменьшением координирующей способности фосфорильных атомов кислорода. Природа заместителей при атоме азота оказывает существенное влияние на эффективность экстракции РЗЭ. Увеличение величин D_{Ln} в ряду соединений V < IV < III < VI < II < I связано, по-видимому, с уменьшением электроотрицательности заместителей при атоме азота, сопровождающимся увеличением основности реагента и ростом его комплексообразующей способности, таблица 21.

Экстрагент	lgD _{Eu}
$C_{2}H_{5}$	-0,32
$C_{2}H_{5}$ Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph	-0,75
$C_{2}H_{5} \xrightarrow{Ph} P \xrightarrow{Ph} P_{Ph}^{O}$	< - 3
$C_{2}H_{5}$	< -3
$C_{2}H_{5}$ Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph	< -3
$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array} \\ Ph \\ I \\ \end{array} \\ Ph \\ \hline \end{array} \\ Ph \\ Ph \\ Ph \\ Ph \\ Ph \\ \hline \end{array} \\ Ph \\ \hline \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ Ph \\ Ph \\ Ph \\ Ph \\ \hline \end{array} \\ Ph \\ Ph \\ Ph \\ Ph \\ \hline \end{array} \\ Ph \\ Ph \\ Ph \\ Ph \\ Ph \\ Ph \\ \hline \end{array} \\ Ph \\ Ph$	-2,3
$ \begin{array}{c} $	< -3

Таблица 21 – Экстракция Eu³⁺ из водных растворов 0.01 М HNO₃ 0.01 М растворами соединений **I-VII** в дихлорэтане, содержащем 0.05 М C₄mimTf₂N

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Замена фосфорильной группы в молекуле диоксида тетрафенил(*о*фениленоксиметилен)дифосфина на группу –С(O)NRR' приводит к резкому снижению экстракционной способности соединений **I-VI** по отношению к РЗЭ.

2. Эффективность экстракции РЗЭ резко увеличивается в присутствии ионной жидкости бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия, что может использовано для извлечения и концентрирования этих элементов из слабокислых растворов.

3. При pH=1 природа кислоты в исходном растворе P3Э не оказывает существенного влияния на эффективность экстракции смесями **I** и ИЖ. в 1,2-дихлорэтане.

5.1.2 Экстракционная система на основе производных 2-фосфорилфенолов

Синтез производных 2-фосфорилфенолов **IX**-XI описан ранее [211], рисунок 72.



Рисунок 72 – Структурные формулы 2-фосфорилфенолов

Соединение **IX** является одноосновным кислым эфиром фосфоновой кислоты, соединение **X** - двухосновной фосфоновой кислотой, а **XI** –двухосновным производным фосфорной кислоты, соответственно кислотные свойства возрастают в ряду **IX** < **X** < **XI**.

При экстракции La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺, Lu³⁺ из 0,01 M растворов H₂SO₄ 0,01 M растворами соединений **IX**-XI в дихлорэтане (ДХЭ) наблюдается рост коэффициентов распределения в ряду La³⁺< Nd³⁺< Eu³⁺< Ho³⁺< Tm³⁺< Lu³⁺, при этом значения D возрастают в ряду **IX**< X< XI, в соответствии с ростом кислотности экстрагентов. Повидимому, соединения **IX**-XI в 0,01 M растворах H₂SO₄ в значительной мере существуют в диссоциированной форме, которая, несомненно, участвует в координации с катионами P3Э, таблица 22.

Одной из причин ограничений применения соединений **IX**-XI в качестве экстрагентов, следует отметить достаточно сложный и многостадийный синтез и невысокую растворимость в большинстве органических растворителях.

Таблица 22 – Экстракция La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺, Lu³⁺ из растворов 0,01 M H₂SO₄ 0,01 M растворами соединений **IX**-X**I** и Д2ЭГФК в ДХЭ

Структура экстрагента	0.01 М раствор L в ДХЭ// 0.01Н Н ₂ SO ₄								
(L)	lgD _{La}	lgD _{Nd}	lgD _{Eu}	lgD _{Ho}	lgD _{Tm}	lgD _{Lu}			
eto ^O Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph Ph I Ph Ph I Ph I Ph I Ph	-	-	-0,70	-0,14	0,65	1,35			
HO PEOH X	-0,14	0,29	0,7	1,69	2,47	2,74			
O P O P O H O H O H O H O H O H O H O H	-0,52	-0,09	0,31	1,27	2,17	2,37			
СН ₃ Н ₃ С О О СН ₃ Д 2 ЭГФК	<-2	-1,00	-0,60	0,72	1,66	2,06			

5.1.3 Экстракционная система на основе диарилфосфиновых кислот

Синтез дифенилфосфиновой кислоты **XII** и ди(п-толил)фосфиновой кислоты **XIII** описан в работе [212].

Соединения XII, XIII является одноосновным фосфоновыми кислотами.

При экстракции La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺, Lu³⁺ из 0,01 M растворов H₂SO₄ 0,01 M растворами соединений **XII**, **XIII** в дихлорэтане наблюдается достаточно высокие

значения коэффициентов распределения изученных РЗЭ, которые возрастают в ряду $La^{3+} < Nd^{3+} < Eu^{3+} < Ho^{3+} < Tm^{3+} < Lu^{3+}$, при этом, значения lgD всех изученных РЗЭ ди(п-толил)фосфиновой кислоты XIII, несколько выше для чем И для дифенилфосфиновой кислоты XII, таблица 23. При этом растворимость XIII в дихлорэтане существенно выше, чем кислоты **XII.** Следует отметить, что синтетически доступная смесь пара-, мета- и орто-изомеров ди(толил)фосфиновых кислот по своей экстракционной способность и по отношению к РЗЭ практически не отличается от ди(птолил)фосфиновой кислоты XIII.

Таблица 23 – Экстракция La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺, Lu³⁺ из растворов 0,01 M H₂SO₄ 0,01 M растворами соединений **XII**-XIII и XIIIа в ДХЭ

Структура экстрагента	0,01 М раствор L в ДХЭ// 0,01Н H ₂ SO ₄						
(L)	lgD _{La}	lgD _{Nd}	lgD _{Eu}	lgD _{Ho}	lgD _{Tm}	lgD _{Lu}	
	-0,70	0,10	1,30	2,53	2,60	2,55	
ХП							
$H_{3}C \longrightarrow \begin{matrix} O \\ P \\ I \\ OH \end{matrix} \longrightarrow CH_{3}$	-0,95	0,12	1,18	2,61	2,70	2,46	
XIII							
H ₃ C O CH ₃	-0,80	0,12	1,58	2,71	2,79	2,76	
XIIIa							
H ₃ C O O	<-2,00	-1,00	-0,60	0,72	1,66	2,06	
H ₃ C OH CH ₃							
Д2ЭГФК							

Данные соединения можно рекомендовать в качестве экстрагентов для группового извлечения РЗЭ из сульфатных растворов [213, 214].

5.1.4 Экстракционная система на основе производных амилфосфоновой кислоты и ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты

Производные алкилфосфоновых кислот рассматриваются как весьма перспективные экстрагенты для концентрирования, выделения и очистки ряда промышленно значимых элементов из мультикомпонентных растворов. Так, в частности, О,О'-диамиламилфосфонат рабочим является компонентом экстракционнохроматографического UTEVA **«TRISKEM** материала (производитель INTERNATIONAL»), применяется в основном для выделения урана и четырехвалентных актиноидов, таких как Np, Th и Pu. При этом отмечено, что данный материал эффективно разделяет эти элементы, как из растворов серной, так и фосфорной кислот. Однако систематизированные данные по извлечению РЗЭ из растворов серной кислоты в литературе отсутствуют.

Анализируя данные по экстракции La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ и Lu³⁺ из растворов 0,01 M H₂SO₄ 0,01 M растворами соединений **XIV**-X**IX** в ДХЭ, таблица 4, можно сделать следующие выводы.

Амилфосфоновая кислота **XIV** практически не извлекает РЗЭ в данной экстракционной системе, вероятно, сказывается большая растворимость **XIV** 0,01 M растворе H₂SO₄, O,O' диамиламилфосфонат **XV**, хотя и не растворим в водной фазе, также не извлекает РЗЭ (lg D \leq -2). При переходе к липофильному кислому эфиру амилфосфоновой кислоты **XVI**, экстракция РЗЭ существенно возрастает, при этом значения lg D для Ho³⁺, Tm³⁺, Lu³⁺ существенно выше, чем для La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺.

Еще более эффективными экстрагентами РЗЭ являются кислые амиды первичных аминов **XVII** и **XVIII** – в данной экстракционной системе практически количественно экстрагируются как РЗЭ. Следует отметить, что в данных условиях, кислые амиды первичных аминов **XVII** и **XVIII** по экстракционной способности по отношению к РЗЭ превышают такой известный экстрагент, как ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) **XIX**, таблица 24.

Таблица 24 – Экстракция La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺, Lu³⁺ из растворов 0,01 M H₂SO₄ 0,01 M растворами соединений **XIV**-X**IX** в ДХЭ

Структура экстрагента	0.01 М раствор L в ДХЭ// 0,01Н Н ₂ SO ₄							
(L)	lgD _{La}	lgD _{Nd}	lgD _{Eu}	lgD _{Ho}	lgD _{Tm}	lgD _{Lu}		
$C_{5}H_{11} \xrightarrow{P} OH OH OH OH XIV$	≤-2	≤-2	≤-2	≤-2	≤-2	≤-2		
$C_{5}H_{11} \xrightarrow{P} OC_{5}H_{11}$ $OC_{5}H_{11}$ XV	≤-2	≤-2	≤-2	≤-2	≤-2	≤-2		
$C_{5}H_{11} - P OH OC_{8}H_{17}$ XVI	-0,63	-0,36	0,12	1,36	2,27	2,50		
$C_{5}H_{11} - P OH$ $NHC_{9}H_{19}$ $XVII$	2,15	2,57	2,53	2,64	2,63	2,66		
$C_{5}H_{11} - P $ $NHC_{8}H_{17}$ $XVIII$	2,09	2,60	2,50	2,59	2,69	2,55		
H ₃ C H ₃ C H ₃ C CH ₃ CH ₃ XIX	-	-1,00	-0,60	0,72	1,66	2,06		

5.1.5 Экстракционные системы на основе фосфорилподандов кислотного типа

Фосфорилсодержащие поданды кислотного типа XX-XXII относятся К дифосфоновым кислотам, в которых два фосфоновых фрагмента –P(O)(OR)(OH) соединены полиэфирной цепочкой, в качестве концевых групп которой использованы офенильные заместители. Несмотря на то, что первые фосфорилподанды кислотного типа давно, данные об их координационных синтезированы достаточно свойствах немногочисленны, а экстракционные свойства стали изучаться только в последнее время. Однако, уже первые результаты показали высокую эффективность некоторых из них для избирательного извлечения Th(IV) в ряду U(VI) и La(III) из азотнокислых сред [215, 216].

Соединения **XX-XXII** различаются строением полиэфирной цепи: в **XX** полиэфирная цепь является фрагментом диэтиленгликоля, а в полиэфирную цепь **XXI** и **XXII** встроены фрагменты пиридина и N-окиси пиридина.

Таблица 25 – Экстракция La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺, Lu³⁺ из растворов 0,01 M H₂SO₄ 0,01 M растворами соединений **XX-XXII** в ДХЭ

Структура экстрагента	0,01 М раствор L в ДХЭ// 0,01Н H ₂ SO ₄							
(L)	lgD _{La}	lgD _{Nd}	lgD _{Eu}	lgD _{Ho}	lgD _{Tm}	lgD _{Lu}		
$C_{2}H_{5}$	-0,17	0,36	0,91	1,54	2,03	2,36		
C ₂ H ₅ Eto OH HO OEt C ₂ H ₅ XXI	≤-2	≤-2	-0,35	0,86	2,02	2,34		
$C_{2H_{5}} \xrightarrow{O} O \bigoplus O \bigoplus O \bigoplus O \bigoplus C_{2H_{5}} C_{2H_{5}}$ EtO OH HO OEt XXII	≤-2	≤-2	≤-2	≤-2	≤-2	-0,90		

Установлено, что соединение **XX** достаточно эффективно экстрагирует Ho³⁺, Tm³⁺, Lu³⁺, а извлечение La³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺значительно хуже, таблица 25. Эта тенденция проявляется еще в большей степени для пиридин-содержащего фосфорилподанда **XXI** – он достаточно эффективно экстрагирует только Tm³⁺и Lu³⁺. N-окись пиридина **XXII** практически P3Э не экстрагирует – максимальное значение lgD = -0,9 получено для лютеция, таблица 25.

5.2 Исследование импрегнатов для концентрирования и разделения РЗЭ из сульфатных растворов на основе перспективных экстрагентов

Основываясь на анализе литературных данных и данных исследований, представленных в разделе 5.1. настоящей работы, в качестве экстрагентов РЗЭ, для синтеза импрегнатов, были выбраны фосфорилподанды кислотного типа, дитолилфосфиновые кислоты, производные амилфосфоновой кислоты. На их основе были получены опытные партии сорбционных материалов импрегнированного типа, различающихся своим составом и используемым полимерным носителем. Сорбционные характеристики этих материалов, по отношению к РЗЭ, исследовались в статическом и динамическом режимах из сульфатных растворов и при различных значениях pH.

5.2.1 Изучение возможностей применения импрегнатов на основе фосфорилподандов кислотного типа для концентрирования РЗЭ из нитратных, хлоридных и сульфатных и растворов

Структуры фосфорилподандов кислотного типа используемые в экспериментах приведены на рисунке 73.

OH HO'OR

XXa, R=Et, R₁=OEt **XXb**, R=Et, R₁=OC₄H₉ **XXc**, R=Et, R₁=OC₈H₁₇

Рисунок 73 – Структуры фосфорилподандов кислотного типа

Приготовление растворов. Азотнокислые растворы La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ готовили путем растворения точных навесок нитратов этих металлов в растворах азотной кислоты соответствующих концентраций. Растворы азотной, соляной и серной кислот готовили путем разбавления концентрированных кислот. Концентрации полученных разбавленных растворов кислоты определяли с помощью титрования стандартным раствором NaOH в присутствии индикатора бромтимолового синего. Растворы арсеназо М готовили путем растворения точных навесок этого реагента в дистиллированной воде.

Синтез импрегнатов вели следующим образом. Навеску комплексообразующего соединения растворяли в хлороформе, затем прибавляли к суспензии макропористого носителя в хлороформе. Смесь перемешивали в течение 1 часа и оставляли медленно сушиться на воздухе до постоянного веса. В качестве матрицы использовались сферический гранулированный сополимер стирола с ДВБ марки LPS-500.

На первом этапе исследований был проведен «холостой» эксперимент по разделению La^{3+} -Nd³⁺-Sm³⁺ на чистом полимере LPS-500, установлено, что эти РЗЭ практически не сорбируются на полимере LPS-500, как в 0,08 HNO₃, так и в 0,08 M H₂SO₄ и вымываются практически с фронтом элюента, рисунок 74.



Рисунок 74 – Разделение La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ на LPS-500

Расчет динамических коэффициентов распределения La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺ и Sm³⁺ (K_d) проводили на основании обработки фронтальных выходных кривых, полученных при непрерывном пропускании раствора РЗЭ через колонку, заполненную импрегнатом. Концентрацию РЗЭ в элюатах определяли фотометрическим методом с арсеназо М.

Значения динамических коэффициентов распределения K_d рассчитывали по формуле:

$$K_d = V_{0.5C0}/M_{\mathfrak{H}} \tag{9}$$

где V_{0,5C0} – объем раствора до половинного проскока, мл;

Со – исходная концентрация РЗЭ в водном растворе, мг/л;

мэ – масса импрегната в колонке, г

V_{0,5C0} определяли по фронтальным выходным кривым, рисунок 75 [217].



Рисунок 75 – Принцип обработки фронтальных выходных кривых

Для выбора оптимальных условий разделения La^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} были получены зависимости значений динамических коэффициентов распределения (K_d) этих элементов от концентрации соответствующих кислот HNO₃, HCl и H₂SO₄, на импрегнате содержащем **XXa**, рисунок 76.



Рисунок 76 – Зависимость динамических коэффициентов распределения La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} от концентрации H_2SO_4 на импрегнате содержащем **XXa**

Из представленных данных следует, что наибольший фактор разделения La³⁺, Nd³⁺ и Sm³⁺ достигается в нейтральных и слабокислых средах. При этом коэффициенты распределения Nd³⁺ и Sm³⁺ в нейтральной среде составляют 7500 и 23000 соответственно, что говорит о сильном удерживании этих элементов сорбентом в этих условиях. Следует отметить, значения K_d увеличиваются в ряду HNO₃< HCl < H₂SO₄, при этом с повышением концентрации кислоты коэффициенты распределения P3Э резко уменьшаются, что находится в согласии с данными по жидкостной экстракции этих элементов фосфорилподандами кислотного типа. Существенное увеличение значений K_d в ряду HNO₃< HCl < H₂SO₄ подтверждается и анализом элютивных выходных кривых, рисунок 77.



Рисунок 77 – Разделение Ce³⁺/ Nd³⁺ / Sm³⁺ при элюировании 0,08 М растворами HNO₃, HCl и H₂SO₄ на импрегнате содержащем **XXa**

В частности, Sm³⁺ полностью отделяется от Ce³⁺ и Nd³⁺ при элюировании колонки 0,08 M HNO₃ при пропускании 130 мл элюента, в то время как при элюировании колонки 0,08M раствором HCl выход смеси Ce³⁺ и Nd³⁺ начинается только при пропускании 180 мл элюента. При элюировании колонки раствором 0,08M H₂SO₄ при пропускании 200 мл элюента выхода разделяемых элементов не наблюдается.

Обобщенные данные по разделению пробы, содержащей La^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} в присутствии 0,08 M HNO₃ HCl или H₂SO₄ представлены на рисунке 78. Эти данные показывают, что при элюировании колонки 0,08 M растворами HNO₃ HCl или H₂SO₄ La^{3+} , Nd³⁺ и Sm³⁺ полностью отделяются друг от друга. При этом средние значения факторов разделения в 0,08 M растворе HNO₃ пар Nd³⁺/La³⁺ и Sm³⁺/Nd³⁺ составляют 2,5 и 2,3 соответственно, таблица 26. Таким образом, экспериментально установлено, что использование импрегната, изготовленного на основе фосфорилподанда **XXa** позволяет полностью разделить такие P3Э, как La^{3+} , Sm³⁺, Nd³⁺ при использовании в качестве элюента 0,08 M растворами HNO₃, HCl или H₂SO₄, однако, при переходе от HNO₃ к H₂SO₄ существенно возрастает (в 3 раза) время проведения эксперимента по разделению P3Э.



Рисунок 78 – Разделение La³⁺, Nd³⁺и Sm³⁺ на импрегнате содержащем **XXa** при элюировании: 0,08 М HNO₃ (a), HCl (б) и H₂SO₄ (в)

Принимая во внимание как влияние особенностей реакции детектирования РЗЭ с арсеназо М в различных кислотах, так и рекомендации изготовителя автоматизированной хроматографической установки по проведению исследований динамических характеристик импрегнатов, дальнейшие эксперименты проводились при использовании в качестве элюента растворов HNO₃.

Оценка воспроизводимости разделения La, ³⁺ Nd³⁺ и Sm³⁺ в 0,08 М HNO₃ показала, что несмотря на некоторое смещение пиков металлов влево, коэффициенты разделения пар Nd³⁺/La³⁺ и Sm³⁺/Nd³⁺ меняются незначительно, при этом все компоненты пробы полностью отделяются друг от друга, таблица 26.

Номер эксперимента	Коэффициент разделения	Коэффициент разделения
	Nd ³⁺ /La ³⁺	Sm^{3+}/Nd^{3+}
1	2,46	2,25
2	2,35	2,20
3	2,23	2,12

Таблица 26 – Значения коэффициентов разделения пар Nd^{3+}/La^{3+} и Sm^{3+}/Nd^{3+}

Известно, что количество экстрагента в импрегнате оказывает существенное влияние на его сорбционные характеристики. С целью оптимизации количества фосфорилподанда в сорбенте изучено разделение La³⁺, Nd³⁺ и Sm³⁺ на сорбентах с различным содержанием поланда **XXa**, рисунок 79.



Рисунок 79 – Влияние процентного содержания поданда **XXa** на разделение La³⁺/Nd³⁺/Sm³⁺ при элюировании 0,08 M HNO₃

Для повышения коэффициентов разделения La³⁺, Nd³⁺ и Sm³⁺ было исследовано влияние структуры фосфорилподандов кислотного типа на коэффициенты разделения этих металлов, рисунок 80.



Рисунок 80 – Разделение La³⁺/Nd³⁺/Sm³⁺ при элюировании 0,08 М HNO₃ на сорбентах с разными подандами, 33%

На рисунке 81 видно, что наилучшее разделение La^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} достигается при использовании импрегната на основе соединения **XXa**. В то же время импрегнат, содержащий 33% соединения **XXb** может быть использован для ускоренного лабораторного разделения La^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} . Замена в соединении **XXa** этильных заместителей в бензольном кольце на октильные (соединение **XXc**) приводит к ухудшению разделения выбранных РЗЭ.

Исследована сорбция Nd³⁺ из 0,2 моль/л растворов H₂SO₄ импрегнатами с одинаковым содержанием (33%) фосфорилподанда **XXa** и различными носителями синтетического и природного происхождения. При этом наибольшие значения K_d получены при использовании в качестве носителя сополимера стирола с дивинилбензолом марки LPS-500, дополнительными преимуществами которого являются

химическая стойкость в растворах щелочей и кислот, механическая прочность и низкое гидравлическое сопротивление, таблица 27.

Таблица 27 – Коэффициенты распределения Nd³⁺, полученные на сорбентах с различными носителями

Носитель	Коэффициент распределения Nd ³⁺			
Таунит	500			
Гидрофобизированный силикагель	9500			
«Эксклюзив»				
LPS-500	10000			
MN-202	10350			

Наиболее близким аналогом разрабатываемых нами импрегнатов, применяемых для разделения РЗЭ, является описанный во многих работах импрегнат на основе Д2ЭГФК. Нами был приготовлен аналог импортного импрегната фирмы TRISKEM, содержащий 33% Д2ЭГФК. Проведено сравнение импрегнатов на основе Д2ЭГФК и соединения **XXa** при разделении La³⁺, Nd³⁺ и Sm³⁺ в 0,08 M HNO₃, рисунок 81.



Рисунок 81 – Разделение La³⁺, Nd³⁺ и Sm³⁺ при элюировании 0,08 М HNO₃ на сорбентах, содержащих 33% Д2ЭГФК и 33% соединения **XXa**. Сорбент: носитель LPS-500

Данные, приведенные на рисунке 82, показывают, что на импрегнате, содержащем 33% соединения **XXa** достигается количественное разделение La³⁺. Nd³⁺ и Sm³⁺. В то время как в этих же условиях импрегнат на основе Д2ЭГФК для разделения выбранных РЗЭ оказался неэффективным.

Аналогичным образом проведено сравнение сорбента, изготовленного на основе фосфорилподанда **XXa** и сополимера стирола с дивинилбензолом с его аналогом, изготовленным на основе N, N, N', N'– тетра-н-октилдигликольамида (ДГА), рисунок 82.



Рисунок 82 – Разделение La³⁺, Nd³⁺ и Sm³⁺ при элюировании 0,08 М HNO₃ на сорбентах, содержащих 33% ДГА и 33% соединения **XXa**.

5.2.2 Выделение РЗЭ из сернокислотных сред импрегнатом на основе октилового эфира пентилфосфоновой кислоты

В эксперименте использовали импрегнат, содержащий 50% октилового эфира пентилфосфоновой кислоты **XVI**, нанесенного на сополимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500 с размером частиц 150-250 мкм. Состав исходного раствора приведён в таблице 28.

Методика эксперимента. Навеску импрегната засыпали в хроматографическую колонку, снабжённую фриттом из полиэтилена с диаметром пор 30 мкм. Сверху импрегната помещали такой же фритт, затем колонку промывали 50 см³ 0,04 моль/дм³ раствора H₂SO₄. Затем через колонку пропускали 100 мл модельного раствора и

проводили элюирование 0.04 моль/дм³ раствором H₂SO₄, при скорости пропускания растворов 0,5 см³/ мин.

Установлено, что в этих условиях алюминий, магний и кальций плохо сорбируются и сходят с колонки с первыми 8-10 мл элюата, при этом проскока РЗЭ не наблюдали. Основное количество (90%) ионов железа вымывается с колонки при пропускании 5-75 мл 0.08 н раствора H₂SO₄. Элюирование суммы РЗЭ и остатков (до 10%) железа осуществили, путем промывки колонки 150 мл 0,25 н HCl. Технологический выход РЗЭ составил 86%, содержание примесей в элюате приведено в таблице 28. Таблица 28 – Состав исходного раствора и элюата РЗЭ

	Fe^{2+}/Fe^{3+}	Al ³⁺ г/дм ³	Mg ²⁺ г/дм ³	Ca ²⁺	$\sum Eu^{3+}$, Er^{3+} и
	г/дм ³			г/дм ³	Sm^{3+} г/дм 3
Исходный	0,500	0,500	0,500	0,500	0,060
раствор (0,08 М					
H ₂ SO ₄)					
Элюат РЗЭ	0,050	0,002	0,005	0,002	0,052

5.2.3 Выделение РЗЭ из сернокислотных сред импрегнатом на основе смеси пара-, мета- и орто-изомеров ди(толил)фосфиновых кислот

В эксперименте использовали импрегнат, содержащий 50% смеси пара-, мета- и орто-изомеров ди(толил)фосфиновых кислот **XIIIa**, нанесенных на сополимер стирола с дивинилбензолом марки LPS-500 с размером частиц 150-250 мкм). Состав исходного раствора приведён в таблице 29.

Методика эксперимента. Навеску импрегната засыпали в хроматографическую колонку снабжённую фриттом из полиэтилена с диаметром пор 30 мкм. Сверху импрегната помещали такой же фритт, затем колонку промывали 50 мл 0,08 н раствора H₂SO₄. Затем на колонку наносили 100 мл модельного раствора. Элюирование проводили 0,08 н раствором H₂SO₄, при скорости пропускания растворов 0,5 мл/ мин.

Установлено, что в этих условиях алюминий, магний, кальций и железо плохо сорбируются и смываются с колонки с первыми 8-25 мл элюата, при этом проскока РЗЭ не наблюдали. Основное количество (96%) ионов железа вымывается с колонки при пропускании 5-75 мл 0,08 н раствора H₂SO₄. Элюирование суммы РЗЭ и остатков (до

10%) железа осуществили, путем промывки колонки 150 мл 0,25 н HCl. Технологический выход РЗЭ составил 91%, содержание примесей в элюате приведено в таблице 29. Таблица 29 – Состав исходного раствора и элюата РЗЭ

	Fe^{2+}/Fe^{3+}	Al ³⁺ г/л	Mg ²⁺ г/л	Са ²⁺ г/л	$\sum Eu^{3+}, Er^{3+}$
	г/л				и Sm ³⁺ г/л
Исходный	0,500	0,500	0,500	0,500	0,060
раствор (0,08 М					
H ₂ SO ₄)					
Элюат РЗЭ	0,030	0,003	0,004	0,001	0,054

5.2.4 Исследование бинарного импрегната для выделения РЗЭ сернокислотных сред

Другой способ увеличения экстракционной способности, в некоторых случаях, даёт использование бинарных экстрагентов получаемых сочетанием различных органических катионов и анионов [218]. В работе [219] изучена экстракция солей лантаноидов(III) диалкилфосфатами тетраалкиламмониевых солей и показано, что в этих системах достигаются более высокие коэффициенты распределения по сравнению с исходной системой с диалкилфосфорной кислотой, а также возможна реэкстракция солей РЗЭ водой.

Принцип бинарной экстракции – использование в качестве реагентов солей органических кислот и органических оснований пригоден так же для систем «жидкостьтвёрдое» [220]. В частности, разработан способ извлечения меди из железосодержащих растворов с помощью бинарных сорбентов на основе диалкилдитиофосфорных кислот [221].

Использование бинарных сорбентов на основе высокопористых анионитов («активных» пористых носителей органической фазы) и алкилфосфорных кислот для извлечения РЗЭ из сульфатных растворов ранее не изучалось. В данной работе в качестве матрицы для приготовления импрегнированного сорбента использовали макропористые аниониты различной основности.

Адсорбционные свойства анионита будут зависеть от совокупности его структурных и химических характеристик; к первым относятся величина удельной

площади поверхности, размер пор, распределение пор по размеру, суммарный объем пор, ко вторым - гидрофильность поверхности, тип функциональных групп, таблица 30.

Для приготовления бинарных импрегнатов навеску Ди2ЭГФК растворяли в толуоле, затем прибавляли к суспензии соответствующего макропористого анионита (0,25-0,5 мм) в толуоле. Смесь перемешивали в течение 1 часа и оставляли медленно сушиться на воздухе до постоянного веса. Затем высушенную смолу промывали большим количеством серной кислоты (5 г/дм³) в делительной экстракционной воронке с дренажем из ваты. Промытую смолу смывали на бумажный фильтр и оставляли высыхать до постоянного веса. Сухую смолу взвешивали.

Таблица 30 – Содержание Ди2ЭГФК в полученных бинарных импрегнатах

	Анионит							
	MN-400	A-500	A-500P	A-501P	AH-20	AH-18	AB-29	
Ди2ЭГФК, %	48	26	46	20	20	22	18	

Структурные параметры сорбента определяются степенью сшивки его полимерного каркаса и использованием определенных порогенов в процессе синтеза. Таким образом, для одного и того же ионита удельная ёмкость по импрегнату будет повышаться с уменьшением размера частиц, рисунок 83.



Рисунок 83 – Влияние среднего размера гранул анионита A-500P(OH⁻) на массу импрегнированной ди2-этилгексилфосфорной кислоты

Представленные данные показывают уменьшение ёмкости анионита по ди2этилгексилфосфорной кислоте при увеличении среднего радиуса частиц. Необходимо отметить, что при окончательном выборе размера частиц анионита следует принимать во внимание и увеличение гидродинамического сопротивления в колонке при уменьшении среднего радиуса частиц.

Химическая ёмкость анионита будет зависеть от сродства его функциональной группы к органическим и неорганическим анионам, рисунок 84.



Рисунок 84 – Влияние соотношения органическая кислота-анионит А-500Р на массу импрегнированной ди2-этилгексилфосфорной кислоты

Можно предположить, что импрегнирование сорбента на основе триметиламмониевого анионита и ди2-этилгексилфосфорной кислоты будет протекать согласно следующим реакциям:

$$R_4 NOH_{(O)} + HA_{(O)} \leftrightarrow R_4 NA_{(O)} + H_2 O_{(B)}$$

$$\tag{10}$$

$$(R_4N)_2SO_4_{(O)} + 2HA_{(O)} \leftrightarrow 2R_4NA_{(O)} + SO_4^{2-}_{(B)} + 2H^+_{(B)}$$
(11)

Меньшая ёмкость по Ди2ЭГФК анионита в сульфатной форме объясняется конкурирующим действием высвобождающихся сульфат ионов, которые смещают равновесие уравнения (11) влево.

Остаточная концентрация фосфорорганической кислоты в анионите должна в каждом конкретном случае определяться промывкой анионита растворами, соответствующими циклам сорбция-десорбция. В нашем случае при сорбции

использовали раствор H₂SO₄ с концентрацией 5 г/дм³, при десорбции десорбции раствор H₂SO₄ с концентрацией 100 г/дм³. Результаты исследований приведены в таблица 31. Таблица 31 – Влияние количества актов «сорбция – десорбция» на вымывание Ди2ЭГФК из фазы анионитов

Ионит		Остаточное содержание Ди2ЭГФК в % от первоначального										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
MN-400	94	93	92	92	92	92	92	92	91	91		
A-500	76	75	74	74	74	74	74	74	74	74		
A-500P	80	79	79	78	77	75	74	72	70	68		
A-501P	60	58	55	54	54	54	54	53	51	49		

Из данных таблицы 31 следует, что остаточная концентрация Ди2ЭГФК в анионитах после 10 циклов сорбция-десорбция уменьшается в ряду MN-400> A-500 > A-500P > A-501P, что соответствует увеличению среднего радиуса пор анионитов. Можно предположить, что вся химически-связанная с функциональными группами органическая кислота вытесняется в раствор сульфат ионами. Оставшаяся же кислота соответствует адсорбционной, т.е. физически закреплённой на поверхности. Из чего следует, что чем больше площадь поверхности и меньше эффективный радиус пор представленных смол, тем, соответственно, больше и дольше удерживается органическая кислота в фазе ионита. Это явление описывали некоторые авторы, объясняя связь адсорбционной органической кислоты с инертной поверхностью матрицы за счёт реализации π - π взаимодействия между экстрагентом и компонентами, входящими в состав полимера [222]. Большая ёмкость анионита MN-400 по Ди2ЭГФК, для исследуемых условий, объясняется пространственной структурой его сверхсшитого полистирола.

Для сравнения характеристик полученных импрегнированных сорбентов был использован промышленно выпускающийся твёрдый экстрагент (ТВЭКС) Lewatit VPOC 1026 фирмы LANXESS полученный в результате введения Ди2ЭГФК непосредственно в процессе формирования сополимера. Были наработаны партии импрегнатов на основе анионитов и Ди2ЭГФК с содержанием импрегната (масс.%): 26%(A-500), 46%(A-500P), 20%(A-501P), 48%(MN-400). Фракционный состав испытываемых импрегнатов подбирался в интервале 0,25÷0,5 мм. Сорбцию проводили в статическом режиме (импрегнат:раствор=1:500, t-24 часа), рисунок 85.





Из полученных зависимостей видно, что экстрагируемость металлов увеличивается в ряду La³⁺<Ce³⁺<Nd³⁺<Y³⁺, который в основном совпадает с катионообменным экстракционным рядом для Ди2ЭГФК при экстракции металлов из сульфатных растворов. Ёмкость импрегната на основе анионита А-500Р в среднем в два раза больше ёмкости ТВЭКС VP OC 1026, что является следствием синергетического влияния функциональных групп анионита на экстракцию РЗЭ импрегнированной алкилфосфорной кислотой в сравнении с алкилфосфорной кислотой, импрегнированной в инертную матрицу.

В заключении можно отметить, что одним из перспективных методов синтеза импрегнатов является модификация существующих универсальных макропористых

136

ионитов, как «активных носителей», путём введения в их состав комплексообразующих групп. Импрегнирование органическими кислотами и основаниями существующих универсальных ионитов позволяет достаточно просто получать трёхмерные полимерные сорбенты, содержащие наряду с ионогенными группами исходного ионита, так же группы, сообщающие им способность к комплексообразованию или дополнительному хелатированию.

5.3 Выводы по главе 5

Изучено межфазное распределение ионов РЗЭ между водными растворами их солей в разбавленных кислотах (HCl, HNO₃, H₂SO₄ и HClO₄) и растворами амидов 2фосфорил- феноксиуксусных кислот в дихлорэтане, содержащем ионную жидкость – бис[(трифторметил)сульфонил]имид 1-бутил-3-метилимидазолия. Установлено, что эффективность экстракции РЗЭ резко увеличивается в присутствии ионной жидкости бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия, что может использовано для извлечения и концентрирования РЗЭ из слабокислых растворов;

Проведено исследование новых экстракционных систем на основе производных 2фосфорилфенолов, амилфосфоновой кислоты и фосфорилподандов кислотного типа для концентрирования и разделения РЗЭ из сульфатных растворов. Установлено, что по экстракционным и селективным свойствам по отношению РЗЭ, исследованные соединения не уступают, а целом ряде случаев превосходят Д2ЭГФК – хорошо известный эффективный экстрагент для РЗЭ.

Синтезирован ряд импрегнатов как для эффективного группового выделения, так и для разделения РЗЭ из сульфатных растворов. Изучено выделение РЗЭ из модельного сернокислого раствора импрегнатами на основе октилового эфира пентилфосфоновой кислоты, смесью пара-, мета- и орто-изомеров ди (толил)фосфиновых кислот и диалкилфосфата тетраалкиламмония Показана возможность отделения РЗЭ от основных породообразующих элементов.

ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗЭ ИЗ РАСТВОРОВ ПВ УРАНА

Изучение поведения ионов металлов в процессе сорбции из растворов ПВ урана проводили в динамических условиях с использованием оборудования специально созданной исследовательской установки. Оборудование было смонтировано непосредственно в цехе добычи урана АО «Далур». Все работы проводились на реальных растворах ПВ урана. Использовались реактивы технической чистоты. Сорбенты были заказаны непосредственно у производителей.

Испытания проводились в непрерывном циклическом режиме в течении 17 месяцев.

Вид установки, характеристика, принципиальные аппаратурные схемы оборудования и технологических потоков для извлечения РЗЭ из растворов СПВ урана, представлены в таблице 32 на рисунке 86, 87 и 88.



Рисунок 86 – Вид исследовательской установки по извлечению РЗЭ из растворов ПВ урана

Таблица 32 – Характеристики установки

N⁰	Наименование	Кол-во	Характеристики
1	Сорбционная колонна для сорбции РЗЭ	1	V - 40 дм ³ ;
			материал –
			полиэтилен
2	Сорбционная колонна для десорбции РЗЭ	2	V - 10 дм ³ ;
			материал –
			оргстекло
3	Реактор приготовления раствора отмывки	1	V – 0,5 м ³ ;
	сульфокатионита		материал –
			полипропилен
4	Насос дозирующий химический	2	Q – 250 дм ³ /час
5	Реактор осаждения концентрата примесей	1	V – 1,0 м ³ ;
	(Fe-Al)		материал –
			полипропилен
6	Реактор приготовления раствора десорбции	1	V – 0,5 м ³ ;
			материал –
			полипропилен
7	Нутч-фильтр	2	V _{сусп} – 100 дм ³ ;
			V _{фильтр} – 100 дм ³ ;
			S _{фильтр} -0,25 м ² ;
			материал –
			полипропилен;
			V _{сусп} – 50 дм ³ ;
			V _{фильтр} – 30 дм ³ ;
			$S_{\phi ильтр} - 0,05 \text{ м}^2;$
			материал –
			полипропилен.
8	Насос химический центробежный	2	Q - 250 дм ³ /час
9	Реактор осаждения концентрата РЗЭ	1	V – 0,1 м ³ ;
			материал –
			полипропилен
10	Реактор приготовления раствора осаждения	1	V – 0,05 м ³ ;
			материал –
			полипропилен
11	Насос дозирующий химический	1	Q – 250 дм ³ /час



Рисунок 87 – Принципиальная технологическая схема получения концентрата РЗЭ



Рисунок 88 – Аппаратурно-технологическая схема получения концентрата РЗЭ

6.1 Испытание технологии извлечения РЗЭ из растворов

По установленным ранее значениям была проведена серия опытов в укрупнённом масштабе с использованием оборудования исследовательской установки. На рисунке 90 приведены выходные кривые сорбции РЗЭ на макропористом сульфокатионите. Скорость подачи возвратного раствора ПВ урана составляла 5 колоночных объёмов в час. Из представленных на рисунке 89 зависимостей видно, что насыщение сорбента проходит после пропускания через сорбционную колонну порядка 150-170 колоночных объёмов раствора. Кроме того, т.к. как видно из представленной зависимости, происходит постепенное вымывание тяжёлой группы РЗЭ, что указывает на то, что сорбент проявляет большее сродство к лёгкой группе РЗЭ. В дальнейшем, имеет смысл построить сорбционный цикл таким образом, чтобы возвращать часть раствора после сорбционной колонны, обогащённого тяжёлой группой РЗЭ, на его дополнительную обработку с целью концентрирования тяжёлых РЗЭ.



Рисунок 89 – Выходная кривая сорбции РЗЭ полученная на исследовательской

установке

Для оценки возможности 90% извлечения и для сбора информации для дальнейшего проектирования процесса непрерывной сорбции были проведены анализы выходного раствора после пропускания первых двух колоночных объёмов раствора (ВР) после колонны. Результаты представлены в таблице 33.

Таблица 33 – Анализ ВР после пропускания первых двух колоночных объёмов раствора сорбции РЗЭ

Элемент	Исходный ВР	ВР цикл №1	ВР цикл №2	ВР цикл №3
	Концентрация мг/дм ³			
Al	2415,98	2054,84	2020,11	1375,99
Са	438,67	201,57	221,14	167,90
V	20,21	19,43	19,05	13,41
Fe	1122,13	964,95	939,56	818,10
Y	4,64	1,39	1,59	0,81
Мо	1,30	0,98	1,11	0,51
La	2,84	0,07	0,12	0,05
Ce	9,52	0,38	0,62	0,22
Pr	1,60	0,08	0,13	0,04
Nd	7,03	0,45	0,69	0,24
Sm	1,43	0,13	0,19	0,07
Eu	0,33	0,04	0,05	0,02
Dy	1,36	0,14	0,19	0,06
Gd	1,37	0,17	0,23	0,09
Tb	0,20	0,03	0,04	0,02
Но	0,22	0,06	0,07	0,03
Er	0,62	0,18	0,22	0,11
Tm	0,08	0,02	0,03	0,01
Yb	0,52	0,18	0,20	0,10
Lu	0,07	0,02	0,03	0,01
Th	1,79	0,004	0,10	0,01
U	1,87	0,34	0,85	0,01
Сумма РЗЭ	31,92	3,42	4,45	1,94

Из таблицы 32 видно, что 90% извлечения РЗЭ можно добиться при пропускании двух колоночных объёмов раствора.

По установленным ранее значениям промывка насыщенного сорбента проводилась раствором серной кислоты с концентрацией 75 г/дм³. Результаты представлены в таблице 34, 35.

Элемент	Отмывка H ₂ SO ₄ первая фракция	Отмывка H ₂ SO ₄ вторая фракция
	2,5 удельных объёма	2,5 удельных объёма
	Концентрация мг/дм ³	
Al	2027,53	271,83
Ca	629,17	316,20
V	5,32	0,15
Fe	741,97	41,08
Y	7,55	3,25
Мо	0,27	0,05
Th	0,43	0,10
U	0,92	0,07
Сумма РЗЭ	59,69	27,01

Таблица 34 – Анализ раствора отмывки макропористого сульфокатионита

Таблица 35 – Анализ ёмкости макропористого сульфокатионита

	Емкость насыщенной смолы, мг/г	Емкость после отмывки, мг/г	Отмывка от примесей, %
Al	14,20	1,81	87,23
Ca	7,70	3,11	59,64
Fe	6,84	0,50	92,66
Y	0,14	0,07	48,01
Zr	0,01	0,002	65,28
Мо	0,01	0,004	51,72
U	0,02	0,003	79,31
Ti	0,04	0,04	9,32
Сумма РЗЭ	2,33	1,95	16,06

При пропускании 5 удельный объёмов промывного раствора удаётся отмыться от железа более чем на 90%, от алюминия более чем на 80% от кальция более чем на 50%, тория более чем на 50%. При этом, потери РЗЭ составляют 10-20%.

Десорбция проводилась раствором сульфата аммония с концентрацией 300 г/дм³, 5-ю колоночными объёмами. Результаты представлены в таблице 36.

тиолици 50 типилиз риствори десороции микропористого сульфокатионит	Таблица 36 – Ана	лиз раствора дес	сорбции макроп	ористого суль	фокатионита
---	------------------	------------------	----------------	---------------	-------------

Элемент	Десорбция С(NH ₄) ₂ SO ₄ =300 г/дм ³ Концентрация мг/дм ³				
	цикл №1	цикл №2	цикл №3		
Al	130,03	188,04	188,69		
Продолжение таблицы 36					
------------------------	--------	--------	--------	--	--
Ca	389,08	374,85	404,93		
Sc	0,04	0,05	0,07		
V	0,13	0,08	0,07		
Fe	39,27	34,20	32,77		
Y	9,76	9,80	10,33		
Мо	0,08	0,10	0,12		
La	40,34	36,0	40,27		
Ce	112,57	101,87	112,15		
Pr	16,21	12,27	16,16		
Nd	51,29	46,73	51,17		
Sm	8,77	8,11	8,90		
Eu	1,81	1,70	1,85		
Dy	9,24	8,46	9,22		
Gd	7,17	6,69	7,28		
Tb	0,80	0,76	0,83		
Но	0,56	0,54	0,58		
Er	1,40	1,31	1,42		
Tm	0,16	0,16	0,17		
Yb	0,95	0,93	1,00		
Lu	0,14	0,12	0,13		
Th	0,47	0,85	0,45		
U	0,42	0,06	0,02		
Сумма РЗЭ	261,24	235,53	261,53		

Из данных представленных в таблице видно, что концентрирование РЗЭ при выбранных параметрах сорбции, промывки и десорбции происходит практически в десять раз. При этом концентрация макропримесей уменьшатся, например, для алюминия, практически в 20 раз для железа более чем в 25 раз. Основная часть РЗЭ (более 80 %) вымывается при пропускании уже 1,5-2 колоночных объёма раствора десорбции. Это в дальнейшем следует учитывать для работы с более богатой фракцией с целью уменьшения издержек на получение концентрата РЗЭ.

Полученный раствор десорбции был обработан раствором углеаммонийной соли с концентрацией 100 г/дм³ до pH = 6,2-6,4. Выпавший осадок был отфильтрован, высушен и проанализирован на содержание основных компонентов.

Полученные данные по двум параллелям представлены в таблице 37.

Элемент	Содержание элементов в концентрате, %		
	цикл №1	цикл №2	
Al ₂ O ₃	29,36	34,86	
CaO	1,10	0,70	
Fe ₂ O ₃	0,84	0,83	
Y ₂ O ₃	1,06	0,67	
ZrO	0,00	0,00	
La ₂ O ₃	3,32	2,69	
Ce ₂ O ₃	9,87	8,62	
Pr ₂ O3	1,56	1,37	
Nd ₂ O ₃	4,92	4,36	
Sm ₂ O ₃	0,89	0,85	
Eu ₂ O ₃	0,18	0,17	
Dy ₂ O ₃	0,81	0,73	
Gd ₂ O ₃	0,67	0,59	
Tb ₂ O ₃	0,08	0,06	
Ho ₂ O ₃	0,05	0,04	
Er ₂ O ₃	0,11	0,10	
Tm ₂ O ₃	0,01	0,01	
Yb ₂ O ₃	0,08	0,08	
Lu ₂ O ₃	0,01	0,01	
ThO ₂	0,13	0,09	
UO ₂	0,00	0,00	
ΣLn_2O_3	23,56	20,30	

Таблица 37 – Анализ различных партий концентрата РЗЭ

Содержание оксидов РЗЭ удалось достичь на уровне 20%, при этом основной примесью является алюминий и его содержание доходит до 30%. Содержание железа на уровне 1 %.

Для получения более чистого концентрата РЗЭ, согласно разработанной технологической схеме, было проведено произвести отделение от алюминия путём их предварительного осаждения. Для этого, был исследован совместный гидролиз компонентов полученного раствора десорбции, рисунок 90.



Рисунок 90 – Совместный гидролиз компонентов раствора десорбции РЗЭ

Из данных рисунка 90 следует, что для более полного отделения РЗЭ от алюминия, в условиях проведения эксперимента, осаждение алюминия следует вести в интервале до pH =5-5,5. Полученные результаты отличаются от лабораторных, что связано с изменением состава продуктивных элюатов используемых в большом количестве циклов.

В результате, свежая, богатая порция раствора десорбции далее была обработана 25% аммиачной водой сначала до pH =5-5,5, а затем раствором углеаммонийной соли с концентрацией 100 г/дм³ до pH = 6,2-6,4. Выпавшие осадки были отфильтрованы, высушены и проанализированы на содержание основных компонентов. Данные представлены таблице 38.

Элемент	Маточник осаждения Al	Маточник осаждения РЗЭ	Концентрат Fe- Al	Концентрат РЗЭ
	мг/дм ³	мг/дм ³	%	%
Al	33,70	7,7	30,91	0,14
Ca	545,65	519,76	6,21	0,69
Fe	3,41	2,78	1,61	0,03
Th	0,03	0,002	0,086	0,001
U	0,06	0,003	0,038	0,003
Сумма РЗЭ	694,6	3,07	2,25	51,82

Таблица 38 – Анализ концентратов и полупродуктов перечистки концентрата РЗЭ

В результате проведения серии опытов по перечистке были получены концентраты карбонатов с содержанием РЗЭ 50-55%, суммы примесей не более 1%.

6.2 Радиохимическая характеристика исходных концентрата РЗЭ

В качестве исходных концентратов взяты карбонат суммы РЗЭ непосредственно после извлечения из продуктивных растворов (концентрат РЗЭ I), карбонат суммы РЗЭ после очистки от алюминия (концентрат РЗЭ II). Радиометрические и спектрометрические измерения исходных концентратов проводили через 2 недели после их получения. Альфа-бета-активности полученных исходных концентратов были измерены на альфа-бета-радиометре УМФ-2000 в тонком слое; результаты измерений представлены в таблице 39.

Таблица 39 – Удельные альфа- и бета-активности исходных концентратов РЗЭ

№	Проба	Удельная активность, Бк/кг		Суммарная
		альфа	бета	удельная
				активность проб,
				Бк/кг
1	Концентрат РЗЭ І	$(1,0\pm0,15)\cdot10^6$	$(1,0\pm0,15)\cdot10^6$	$(2,0\pm0,3)\cdot10^{6}$
2	Концентрат РЗЭ II	$(4,0\pm0,6)\cdot10^{6}$	$(1,8\pm0,3)\cdot10^{6}$	$(5,8\pm0,9)\cdot10^{6}$

Очевидно, что по удельной активности первичные концентраты РЗЭ не удовлетворяют требованиям, известного ТУ 1767-009-00545484-2000 (до 10³ Бк/кг) и требуют дальнейшей очистки от радионуклидов с коэффициентами очистки не менее 6·10³. Большая удельная активность (в 2 – 4 раза) концентрата РЗЭ II по сравнению с концентратом РЗЭ I обусловлена тем, что в процессе очистки от алюминия происходит снижение массы концентрата без отделения от активности.

Для разработки технологии дезактивации РЗЭ потребовалось установление изотопного состава полученных концентратов. Определение изотопного состава проводили методами гамма-спектрометрии и альфа-спектрометрии.

На рисунках 91, 92 представлены гамма-спектры первичных концентратов РЗЭ, полученные на сцинтилляционном гамма-спектрометре Атомтех МКС-АТ 1315.



Рисунок 91 – Гамма-спектр концентрата РЗЭ I



Рисунок 92 – Гамма-спектр концентрата РЗЭ II

Для сравнения были также получены гамма-спектры Ra-226 и Th-232, рисунки 93 и 94, находящихся в равновесии с их короткоживущими дочерними продуктами распада.



Рисунок 93 – Гамма-спектр эталона Ra-226 с ДПР



Рисунок 94 – Гамма-спектр эталона Th-232 с ДПР

Результаты гамма-спектрометрических исследований показали, что:

- во всех пробах не обнаружено линий Pb-214 (295 кэВ), Bi-214 (609 кэВ), Pb-212 (239 кэВ) и Tl-208 (585 и 2614 кэВ), что указывает на отсутствие изотопов радия (Ra-226, Ra-224) в исходных концентратах. Таким образом, технология сорбционного выделения P3Э из растворов ПВ урана позволяет сразу избавиться от изотопов радия и, как следствие, от их короткоживущих продуктов распада, в т.ч. Rn-222 и Rn-220;

- в спектрах концентратов РЗЭ отмечено присутствие пиков от Th-227 и Ra-227, являющихся дочерними продуктами распада Ac-227 (дочерний продукт распада U-235). Согласно литературным данным, линия 81 кэВ является собственной гамма-линией Ac-227.

Для уточнения радионуклидного состава были получены альфа-спектры концентратов РЗЭ. Ввиду того, что удельная альфа-активность концентрата РЗЭ была незначительной, качественный тонкослойный источник непосредственно на основе концентрата РЗЭ приготовить не удалось, поэтому прямая идентификация альфа-излучателей в составе концентрата РЗЭ оказалась невозможной. На рисунке 95 представлен альфа-спектр толстослойного источника, полученного непосредственной фильтрацией концентрата РЗЭ.



Рисунок 95 – Альфа-спектр толстослойного источника, полученного из концентрата РЗЭ

Был проведен анализ содержания изотопов радия в концентрате РЗЭ для подтверждения предположения о присутствии в нем Ac-227 (по дочернему изотопу Ra-

151

223), а также для проверки возможности присутствия других изотопов радия, в частности, Ra-226 и Ra-224. Для этого концентрат РЗЭ растворяли в разбавленной соляной кислоте, доводили раствор до pH = 6 - 7, после чего выдерживали в полученном растворе диск из триацетатцеллюлозы с тонкослойным покрытием из диоксида марганца. Диоксид марганца является известным селективным сорбентом для изотопов радия, а малая толщина покрытия обеспечивает достаточно хорошее энергетическое разрешение получаемого альфа-спектра. Полученный альфа-спектр представлен на рисунке 96.



Рисунок 96 – Альфа-спектр радиевой фракции из концентрата РЗЭ

В альфа-спектре присутствуют следующие пики, соответствующие изотопу Ra-223 и его дочерним короткоживущим продуктам распада: 5,60 – 5,71 МэВ (Ra-223), 6,63 МэВ (Bi-211), 6,82 МэВ (Rn-219), 7,4 МэВ (Po-215). Другие дочерние альфа-излучающие изотопы Ra-223 (At-215 и Po-211) не были обнаружены в связи с их низким выходом в цепочке распада (2,5·10⁻⁴% и 0,32% соответственно).

Таким образом, результаты альфа-спектрометрии подтверждают факт, что активность концентрата РЗЭ обусловлена присутствием Ac-227. Концентрирование актиния совместно с фракцией РЗЭ легко объясняется близостью их химических свойств. Ввиду того, что в продуктивных растворах находится также Th-232, следует ожидать также загрязнения фракции РЗЭ его дочерним изотопом Ac-228, однако ввиду его малого периода полураспада (6,13 часа) его обнаружение в концентрате после выдержки в

течение 2 недель невозможно. К тому же Ac-228 не создает помех с технологической точки зрения, поскольку полностью распадается в течение 3 – 4 суток. Очистка концентрата РЗЭ от Ac-227 является, безусловно, необходимой, т.к. его период полураспада составляет 21,7 года, а равновесие с его дочерними короткоживущими продуктами распада достигается всего за 2 – 3 месяца.

6.3 Изучение дезактивации концентрата РЗЭ

6.3.1 Изучение возможности очистки концентрата РЗЭ с помощью ТВЭКСа TRU

ТВЭКС TRU (производство TrisKem, Франция) содержит синергетическую смесь **CMPO** (октилфенил-N,N-ди-изобутил экстрагентов карбамоилфосфиноксид) И трибутилфосфата (ТБФ). ТВЭКС TRU применяется для выделения трех-И четырехвалентных трансурановых элементов, в т.ч. америция, однако способна извлекать и актиний. Здесь и далее для изучения отделения ионов РЗЭ от актиния использовали раствор РЗЭ полученный после растворения концентрата РЗЭ до концентрации суммы РЗЭ 1 г/дм³ в серной кислоте. Через 2-мл колонку со смолой TRU пропускали, полученный раствор, отбирая фракции выходного раствора по 10 мл.



Рисунок 97 – Выходные хроматографические кривые бета-активности

Суммарную альфа- и бета-активность исходного и выходных растворов измеряли на альфа-бета-радиометре УМФ-2000. Выходные кривые представлены на рисунках 97 и 98.



Рисунок 98 – Выходные хроматографические кривые альфа-активности растворов.

Полученные результаты показали, что пропускание раствора РЗЭ через смолу TRU позволяет снизить суммарную альфа-активность раствора в среднем на 27,7%, а суммарную бета-активность раствора – в среднем на 16,4%.

В связи с тем, что требуемый коэффициент очистки РЗЭ от Ac-227 и его дочерних радионуклидов должен составлять не менее 6·10³, применение ТВЭКСа TRU было признано не сперспективным.

6.3.2 Изучение возможности очистки концентрата РЗЭ с помощью ТВЭКСов Lewatit VP OC 1026 и Lewatit MAG 14011

Применение ТВЭКСов на основе фосфорсодержащих экстрагентов широко используется в практике разделения РЗЭ [223]. Поэтому, имело смысл изучение поведения актиния, элемента близкого по свойствам к лантану, на этих смолах. При проведении исследований исходили из задачи полной сорбции РЗЭ на ТВЭКС с минимальным «захватом» актиния. Были получены зависимости степени сорбции

актиния на выбранных ТВЭКСах от pH (в сернокислой и в солянокислой среде), а также от соотношения объема раствора и массы ТВЭКСа (Ж:Т).

Исследования проводили в статических условиях, время контакта фаз составляло 36 часов. Активность актиния определяли методом гамма-спектрометрии по его собственной линии 81 кэВ.

На рисунках 99, 100 представлены зависимости степени извлечения актиния из сернокислых растворов на ТВЭКСе Lewatit VP OC 1026 от рН при Ж:Т при фиксированном значении pH = 1,0.



Рисунок 99 – Зависимости сорбции актиния из сернокислых растворов на Lewatit VP OC 1026 от pH



Рисунок 100 – Зависимости сорбции актиния из сернокислых растворов на Lewatit VP ОС 1026 от соотношения Ж:Т при pH = 1,0

Результаты показали, что в целом степени сорбции актиния высоки и составляют в среднем порядка 80% во всем изученном диапазоне Ж:Т. При увеличении pH от 1,0 до 2 происходит незначительное уменьшение степени сорбции с 83 до 75%, что совершенно недостаточно для дезактивации получаемой продукции.

Аналогичные исследования были проведены для случая растворения концентрата РЗЭ в соляной кислоте и сорбции РЗЭ из солянокислой среды, результаты представлены на рисунке 101.



Рисунок 101 – Зависимости сорбции актиния из солянокислых растворов на Lewatit VP ОС 1026 от pH при Ж:Т = 20 (а) и соотношения Ж:Т при pH = 1,0 (б)

Результаты показали, что степень сорбции актиния из солянокислой среды существенно ниже и практически не зависит от pH в диапазоне от 1 до 1,75, составляя в среднем 17,6%. При очистке концентрата РЗЭ таким методом, ожидаемый коэффициент очистки составит 5 – 6; это существенно выше, чем в случае использования сернокислой среды.

Аналогичные зависимости были получены для случая Lewatit MAG 14011, результаты представлены на рисунке 102.



Рисунок 102 – Зависимости сорбции актиния на Lewatit MAG 14011от pH из солянокислого раствора при \mathcal{K} :T = 20(a) и соотношения \mathcal{K} :T при pH = 1,8 (б)

Результаты показали, что степень сорбции актиния ТВЭКСом Lewatit MAG 14011 из солянокислой среды заметно ниже, чем из сернокислой, поэтому зависимость степени

сорбции от pH были получены для солянокислой среды. Также было установлено, что степень сорбции актиния из солянокислых растворов резко снижается при pH > 1,2; минимальное значение (23,5%) было получено при pH = 1,8. В целом, степень сорбции актиния из солянокислых растворов ТВЭКСом Lewatit MAG 14011 оказались выше, чем для ТВЭКСа Lewatit VP OC 1026.

Таким образом, были установлены оптимальные условия для первичной очистки концентрата РЗЭ: ТВЭКС Lewatit VP OC 1026, солянокислая среда, pH = 1,0. При этом ожидаемый коэффициент очистки концентрата РЗЭ от актиния составит около 100.

Для подтверждения сделанных в лаборатории выводов были проведены укрупнённые исследования по изучению дезактивации концентрата РЗЭ. Для этого в реактор 100 дм³ заливали солянокислый раствор от растворения концентрата РЗЭ. Концентрация РЗЭ в растворе составляла 1 г/дм³. pH раствора, после проведения цикла испытаний, было решено поддерживать на уровне 0,8-1. Далее в реактор добавляли порцию ТВЭКС Lewatit VP OC 1026 в количестве 10 дм³. Систему выдерживали при перемешивании в течении 1 часа. После чего ТВЭКС отделяли от раствора, возвращали в реактор, для контактирования с новой порцией раствора. В итоге ТВЭКС контактировал с тремя порциями раствора, полученного путём растворения концентрата РЗЭ. Насыщенный таким образом ТВЭКС помещали в колонку из оргстекла объёмом 10 дм³ и подвергали десорбции раствором 4М HCl. Из элюата десорбции осаждали концентрат РЗЭ и анализировали на содержание элементов и удельную активность, таблица 40, 41, 42

% извлечения 3 ступень 2 ступень Элемент 1 ступень Al 0.00 0.00 0.00 Ca 0.00 0.00 0.00 Fe 65,25 50,85 20,64 99.65 92.97 Y 13,88 Zr 57,49 39,43 77.61 Mo 94,55 97,84 82,20 5,20 1,54 0,44 La 7.04 Ce 26,58 0,67 11,61 57,64 2,27 Pr Nd 60,05 1,23 11,86

Таблица 40 – Степень извлечения элементов из растворов растворения концентрата РЗЭ после контакта с ТВЭКС Lewatit VP OC 1026

Продолжение таблицы 40						
Sm	94,84	49,53	5,06			
Eu	97,55	58,20	7,82			
Dy	97,20	77,52	9,34			
Gd	84,31	44,81	4,99			
Tb	92,71	62,30	6,41			
Но	99,47	86,69	10,95			
Er	99,46	93,49	16,32			
Tm	99,63	98,63	27,94			
Yb	99,55	96,14	44,65			
Lu	99,61	96,78	57,18			
Th	70,10	83,75	88,07			
U	98,52	96,25	85,10			
Ti	96,51	94,07	81,64			

Таблица 41 – Содержание основных элементов в концентрате карбонатов РЗЭ после проведения операции дезактивации

Элемент	Содержание в концентрате карбонатов
Al	1,346
Са	0,238
Fe	0,593
Y	8,647
Zr	0,002
Мо	0,001
La	0,300
Се	6,025
Pr	3,181
Nd	20,060
Sm	3,458
Eu	0,778
Dy	1,840
Gd	2,201
Tb	0,834
Но	0,527
Er	1,202
Tm	0,085
Yb	0,348
Lu	0,043
Th	0,000
U	0,001
Ti	0,018

N⁰	Проба			Удельная активность, Бк/кг		Суммарная
			альфа	бета	удельная	
						активность проб,
						Бк/кг
1	Концентрат	РЗЭ	после	$(2,7\pm0,2)\cdot10^4$	$(1,1\pm0,15)\cdot10^4$	$(3,7\pm0,35)\cdot10^4$
	дезактивации					

Таблица 42 – Удельные альфа- и бета-активности концентрата РЗЭ после проведения операции дезактивации

Из данных таблиц 40-42 следует, что за три стадии контакта ТВЭКСа Lewatit VP OC 1026 с раствором растворения концентрата РЗЭ удается снизить удельную активность концентрата практически в 100 раз. В соответствии с п. 3.8.2 ОСПОРБ-99/2010 (в ред. от 16.09.2013), такая активность соответствует III классу работ с радиоактивными веществами в открытом виде. При этом, происходит обогащение концентрата по среднетяжёлой группе РЗЭ и практически полная потеря лантана и значительная потеря церия.

Следует признать перспективным такой путь применения дезактивации концентрата РЗЭ, т.к. лантан и церий отличаются низкой стоимостью и не представляют на данный момент коммерческой ценности. Кроме того, реализация дезактивации концентрата РЗЭ на АО «Далур» возможна только при такой организации процесса. Использование экстракционной схемы с применением ди2-этилгексилфосфорной кислоты – активного компонента ТВЭКС Lewatit VP OC 1026 не возможна, т.к. при экстракции будет происходить потеря органической фазы, что может сказаться на эффективности основного производства – добычи урана. Процесс дезактивации рекомендуется проводить в непрерывном режиме в каскаде аппаратов со взвешенным слоем сорбента, в 3-4 стадии.

Дальнейшая дезактивация суммы РЗЭ представляется нецелесообразной, т.к. при последующем выделении индивидуальных РЗЭ будет происходить неравномерное распределение актиния по различным фракциям. Так, следует ожидать, что большая часть актиния сконцентрируется в группе легких РЗЭ, тогда как более дорогие тяжелые РЗЭ, возможно, будут удовлетворять требованиям НРБ по удельной активности без дополнительной очистки.

6.4 Выводы по главе 6

Проведение укрупнённых испытаний технологии извлечения РЗЭ из растворов ПВ урана подтвердило основные закономерности, установленные в лабораторных экспериментах. В результате проведения серии опытов получены концентраты карбонатов с содержанием РЗЭ 50-55%, с содержанием суммы примесей не более 1%.

По удельной активности концентраты РЗЭ не удовлетворяют требованиям ТУ 1767-009-00545484-2000 (до 10³ Бк/кг) и требуют дальнейшей очистки от радионуклидов с коэффициентами очистки не менее 6·10³.

Активность концентрата РЗЭ обусловлена преимущественно Ac-227 и короткоживущими дочерними продуктами его распада. Во всех исследуемых пробах не обнаружены изотопы Ra-226 и Ra-224 и короткоживущие продукты их распада.

Для первичной дезактивации концентрата РЗЭ предлагаются следующие условия: Сорбция РЗЭ из раствора растворения концентрата РЗЭ на ТВЭКСе Lewatit VP OC 1026, солянокислая среда, pH = 0,8-1. При этом коэффициент очистки концентрата РЗЭ от актиния составил не менее 100.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Расчётные данные свидетельствует, что существующий избыток сульфат ионов в возвратных растворах ПВ урана определяет нахождение РЗЭ в виде положительно заряженных или нейтральных комплексов, которые, будут играть главенствующую роль в процессах первичного концентрирования. С уменьшением pH устойчивость отрицательно заряженных комплексов РЗЭ увеличивается.

2. РЗЭ из Исследования по выщелачиванию руды Далматовского месторождения показали, что степень извлечения РЗЭ в продуктивный раствор не превышает 20-25% при существующем режиме отработки скважин. При выведении отработанных блоков и истощении текущих, средняя концентрация РЗЭ в растворах ПВ должна будет падать с 30-40 мг/дм³ до 10-20 мг/дм³. При сернокислотном выщелачивании происходит изменение соотношений РЗЭ по сравнению С соотношениями в исходной руде в сторону увеличения доли наиболее ценных элементов иттриевой группы.

3. Высокой эффективности при первичном концентрировании РЗЭ из растворов ПВ урана можно добиться с использованием макропористых сульфокатионитов с повышенным содержанием дивинилбензола. При проведении сорбции РЗЭ из растворов ПВ урана на макропористом сульфокатионите 16% ДВБ, его последующей промывки раствором H₂SO₄-75 г/дм³, десорбциии раствором (NH₄)₂SO₄-300 г/дм³ и осаждении карбонатов РЗЭ из элюатов десорбции, удается получить концентрат с содержанием РЗЭ не менее 50%.

4. По удельной активности концентраты РЗЭ не удовлетворяют требованиям ТУ 1767-009-00545484-2000 (до 10³ Бк/кг) и требуют дальнейшей очистки от радионуклидов с коэффициентами очистки не менее 6·10³. Активность концентрата РЗЭ обусловлена преимущественно Ac-227 и короткоживущими дочерними продуктами его распада. Во всех исследуемых пробах не обнаружены изотопы Ra-226 и Ra-224 и короткоживущие продукты их распада.

5. Исследование новых экстрагентов для первичного извлечения РЗЭ в данной работе позволило выделить наиболее перспективные: амиды 2-фосфорилфеноксиуксусных кислот, производные 2-фосфорилфенолов, амилфосфоновая кислота и фосфорилподанды кислотного типа. Установлено, что по экстракционным и селективным свойствам по отношению РЗЭ, исследованные соединения не уступают, а целом ряде случаев превосходят Д2ЭГФК – хорошо известный эффективный экстрагент для РЗЭ.

6. Синтезирован ряд импрегнатов как для эффективного группового выделения, так и для разделения РЗЭ из сульфатных растворов. Изучено выделение РЗЭ импрегнатами на основе октилового эфира пентилфосфоновой кислоты, смесью пара-, мета- и орто-изомеров ди (толил)фосфиновых кислот и диалкилфосфата РЗЭ Показана тетраалкиламмония возможность отделения от основных породообразующих элементов. На практике использование данного типа сорбционных материалов удалось реализовать для дезактивации концентрата РЗЭ путём его растворения в соляной кислоте и селективной сорбции РЗЭ на ТВЭКСе Lewatit VP OC 1026 при рН = 0,8-1. При этом актиний остается в растворе, а ожидаемый коэффициент очистки концентрата РЗЭ от актиния составит 100.

7. Проведение укрупнённых испытаний технологии извлечения РЗЭ из растворов ПВ урана подтвердило основные закономерности, установленные в лабораторных экспериментах. В результате предварительного осаждения примесей из элюатов десорбции удалось получить концентраты карбонатов с содержанием примесей не более 1%.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Разработка темы исследования связана с дальнейшей оптимизацией химических структур экстрагентов и методов получения наиболее эффективных экстрагентов и сорбционных материалов на их основе для концентрирования и разделения РЗЭ, с точки зрения минимизации производственных затрат: увеличение выхода целевых соединений, применение химических реактивов и растворителей отечественного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нестеров Ю.В. Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания. – М.: ООО «ЮНИКОР-ИЗДАТ», 2007. – 480 с.

2. Синявский, В.Г. Селективные иониты / В.Г. Синявский – Киев.: «Техніка», 1967. – 165 с.

3. Мархол, М. Ионообменники в аналитической химии: В двух частях. Ч. 1. Пер с англ / М. Мархол – М: Мир, 1985. – 264 с.

4. Лебедев, К.Б. Иониты в цветной металлургии / К.Б. Лебедев, Е.И. Казанцев, В.М. Розманов, В.С. Пахолков, В.А. Чемезов – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.

5. Даймонд, Р.М. Ионный обмен / Р.М. Даймонд, Д.К. Уитней – М: Мир, 1968. – С. 174-219.

6. Казанцев, Е.И. Курбатова Л.Д. Влияние природы ионов на их сорбируемость монофункциональными сульфокатионитами / Е.И. Казанцев, Л.Д. Курбатова // Журнал Физической Химии. – 1973. – Т.47, №2. – С. 358-362.

7. Казанцев, Е.И. Общие закономерности взаимодействия гидролизованных и полимеризованных ионов с ионитами. В сб. «Гидрометаллургия Автоклавное выщелачивание сорбция экстракция» / Е.И. Казанцев – М.: «Наука», 1976. – С. 97-101

8. Myers, G.E. A Thermodynamic Calculation of Cation Exchange Selectivity's /
G.E. Myers, G.E. Boyd // Journal of Physical Chemistry. – 1956. – Vol.60, №5. – P. 521529.

 Bonner, O.D. A Selectivity Scale for Some Divalent Cations on Dowex 50 / O.D.
 Bonner, Linda Lou Smith // Journal of Physical Chemistry. – 1956. – Vol.61, №3. – P. 326-329.

10. Кудрявский, Ю.П. Исследование взаимодействия ионов скандия, иттрия и лантана с катионитами. 1. Сорбция Sc, Y и La катионитом КУ-2х8 / Ю.П., Кудрявский, Е.А. Казанцев, Е.И. Казанцев // Журнал Физической Химии. – 1975. – Т.49, №6. – С. 1524-1528.

11. Жуков, А.И. Сорбция гидролизованных ионов на ионообменных смолах. 1. Вымывание ионов натрия, бария, лантана, урана(VI), тория и урана(IV) из колонок со

смолами КУ-1 и КУ-2 соляной кислотой и раствором хлористого аммония / А.И. Жуков, И.В. Марков // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1961. – Т.4, №2. – С. 247-252.

12. Оносов, В.Н. Сорбция катионитами тория и редкоземельных элементов, их вымывание и разделение : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.02 / Оносов Вадим Николаевич Свердловск, 1970. – 131 с.

13. Вакс, Г.Л. Извлечение редкоземельных металлов из промышленных сточных вод методом ионного обмена в «кипящем» слое / Г.Л. Вакс, В.А. Кожемякин, Н.П. Торопацкая // Научные труды Гиредмета. – 1979. – Т.83. – С. 147-150.

14. Бурмина, Т.Н. Извлечение редкоземельных элементов из разбавленных растворов методом ионного обмена / Т.Н. Бурмина, Р.Г. Бокова // Труды института металлургии и обогащения Академии наук Каз.ССР. – 1966. – Т.27. – С. 44-52.

15. Цылов, Ю.А. Селективное извлечение лантана / Ю.А. Цылов, Е.Б. Михлин // Научные труды Гиредмета. – 1974. – Т.52. – С. 56-60.

16. Никонов, В.Н. Исследования сорбции РЗЭ из серно- и солянокислых сред /
В.Н. Никонов, Е.Б. Михлин, Т.М. Норина, Т.А. Афонина // Научные труды Гиредмета.
– 1978. – Т.83. – С. 556-560.

17. Бреденфельд, Н.В. Селективная сорбция ионов РЗЭ катионитом КУ-2 из растворов сложного солевого состава / Н.В. Бреденфельд, И.Н. Земская // Научные труды Гиредмета. – 1978. – Т.83. – С. 556-560.

18. Карпачева, С.М. Пульсационная аппаратура в химической технологии / С.М. Карпачева, Б.В. Рябчиков – М.: Химия, 1983. – 224 с.

19. Кротков, В.В. Горно-химическая технология добычи урана / В.В. Кротков, Д.П. Лобанов, Ю.В. Нестеров, И.Г. Абдульманов – М.: ГЕОС, 2001. – 368 с.

20. Логвиненко, И.А. О возможности попутного извлечения скандия и редкоземельных элементов из продуктивных растворов подземного выщелачивания на Далматовском месторождении // Подземное выщелачивание урана, золота и других металлов: 2 т. Т. 1. Уран / под ред. М.И. Фазлуллина. – М.: Руда и металлы, 2005 г. – С. 199-208.

21. Смирнов, Д.И. Сорбционное извлечение редкоземельных элементов, иттрия и алюминия из красных шламов / Д.И. Смирнов, Т.В. Молчанова, Л.И. Водолазов, В.А. Пеганов //Цветные металлы. – 2002. – №8. – С.64-69.

22. Чувелёва, Э.А. Сорбция РЗЭ и ТПЭ на сильнокислотном сульфокатионите КУ-2 из азотнокислых растворов / Э.А. Чувелёва, О.В. Харитонов, Л.А. Фирсова // Радиохимия. – 1994. – Т.36, №5. – С. 410-413.

23. Чувелёва, Э.А. Влияние температуры на сорбцию РЗЭ и ТПЭ сульфокатионитами из азотнокислых растворов / Э.А. Чувелёва, О.В. Харитонов, Л.А. Фирсова // Радиохимия. – 1994. – Т.36, №5. – С. 414-416.

24. Чувелёва Э.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А Сорбция РЗЭ и ТПЭ на сильнокислотном сульфокатионите КУ-2 из многокомпонентных азотнокислых растворов / Э.А. Чувелёва, О.В. Харитонов, Л.А. Фирсова // Радиохимия. – 1994. – Т.36, №5. – С. 417-421.

25. Бахуров, В.Г., Вечеркин С.Г., Луценко И.К. Подземное выщелачивание урановых руд / В.Г.Бахуров, С.Г. Вечеркин, И.К. Луценко – М.: Атомиздат, 1969 - 240 с.

26.Стрепков, А.В. Селективная сорбция РЗЭ из сернокислых железосодержащих растворов методом ионного обмена / А.В. Стрепков, А.К. Нарембекова, Н.А. Баженова // Комплексное использование минерального сырья. – 1988. – №1. – С. 17-22

27. Савченко, Г.А. Отчет «Разработка технологии получения коллективного концентрата РЗЭ из растворов ПВ» / Г.А. Савченко, Л.А. Фролова, Л.И. Евтеева – Карабалты: Фонды ЦНИЛ ОАО «КГРК», 1993.

28. Зинченко, В.М. Комплексное извлечение редкоземельных элементов из растворов подземного выщелачивания и использование их оксидов для получения керамики : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.11 / Зинченко Владимир Михайлович. – Томск-Таукент, 1999. – 200 с.

29. Нестеров, Ю.В. Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания / Ю.В. Нестеров. – М.: ООО «ЮНИКОР-ИЗДАТ», 2007. - 480 с.

30. Шмариович, Е.М. Изучение распределения попутных полезных компонентов в рудах эксплуатируемых месторождений Чу-Сарысуйской провинции в связи с проблемой их комплексной отработки / Е.М. Шмариович, В.П. Щеточкин, Я.М. Кисляков. – М: Фонды ВИМС. – 1989.

31. Шереметьев, М.Ф. Разработка сорбционной технологии и эффективного оборудования для комплексной переработки продуктивных растворов подземного и

кучного выщелачивания урановых руд с попутным получением скандия, молибдена, рения, ванадия, редких земель / М.Ф. Шереметьев, В.В. Шаталов, Л.И. Сахарова, Л.В. Коноплева, Т.Е. Голубева // Материалы научно-практической конференции «Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции». – Санкт-Петербург, 2009. – С. 45-49.

32. Шереметьев, М.Ф. Разработка сорбционной технологии комплексной переработки продуктивных растворов подземного выщелачивания урановых руд с получением скандия, молибдена, ванадия и редких земель / М.Ф. Шереметьев, В.В. Шаталов // Там же. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 50-53.

33. Салдаева, Г. В. Сорбционное извлечение лантана из сульфатных растворов сложного состава / Г. В. Салдаева, А.А. Блохин, Ю.В. Мурашкин, М.А. Михайленко, А.А. Копырин // Там же. – Санкт-Петербург, 2009. – С. 88-92.

34. Глущенко, Ю.Г. Извлечение РЗЭ из сульфатных растворов сложного состава / Ю.Г. Глущенко, С.В. Шестаков, А.Б. Козырев, М.В. Маслова // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов». – Апатиты, 2010. – С. 32-33.

35. Локшин, Э.П. Сорбция редкоземельных элементов из сульфатных и фосфатных растворов / Э.П. Локшин, В.И. Иваненко, Р.И. Корнейков, О.А. Тареева // Там же. – Апатиты, 2010. – С. 54-57.

36. Бектурганов, С.Н. Физико-химическое исследование карбонатных урансодержащих руд и перспективы извлечения из них редкоземельных элементов / С.Н. Бектурганов, Т.Ю. Суркова, С.Б. Юлусов, А.Б. Павлов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009, №6. – С. 4-8.

37. Суркова, Т.Ю. О попутном извлечении редкоземельных элементов из руд северной урановой провинции Казахстана / Т.Ю. Суркова, А.С. Мукушева, С.Б. Юлусов, А.П. Дуленин, А.П. Гущин // Материалы научно-практической конференции «І-ая Международная Российско-Казахстанская конференция по химии и химической технологии». – Томск, 2009. – С. 172-175.

38. Суркова, Т.Ю. Извлечение редкоземельных элементов из растворов кучного выщелачивания урановых руд / Т.Ю. Суркова, С.Б. Юлусов, А.В. Павлов // Материалы международной научной конференции «Наука и образование – ведущий фактор

стратегии «Казахстан – 2030». – Караганда, 2010. – С. 135-137.

39. Бектурганов, Н.С. Извлечение редкоземельных элементов из промпродуктов урансодержащего сырья / Н.С. Бектурганов, Т.Ю. Суркова, С.Б. Юлусов, А.В. Павлов // Материалы международной научной конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург, 2010. – С. 25-28.

40. Евтеева, Л.И. Исследования по сорбционному концентрированию РЗЭ из растворов подземного скважинного выщелачивания урана / Л.И. Евтеева, Г.А. Савченко // Материалы научной конференции «Физико-химическая геотехнология». – Москва, 2013. – С. 33-35.

41. Кожахметов, С.К. Выявление эффективных ионитов для извлечения РЗМ из технологических растворов ПСВ урана / С.К. Кожахметов, М.П. Копбаева, Е.П. Панова, Н.М. Шокобаев, В.А. Борисенко, Б.Ж. Токсанбаев // Материалы международной конференции «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение». – Москва, 2013. – С. 80-82.

42. Левин, Б.П. Фундаментальное долгосрочное изменение рынка редкоземельных элементов и новые возможности промышленного их получения из апатитового концентрата // Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений. – М.: НИУИФ, 2011. – С. 94-125.

43. Бушуев, Н.Н. Основы новой технологии выделения редких элементов из ЭФК / Н.Н. Бушуев, Б.В. Левин // Химия и технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов. – 2013. – С. 52-58.

44. Hammas-Nasri, I. Rare earths concentration from phosphogypsum waste by twostep leaching method / Ines Hammas-Nasri, KarimaHorchani-Naifer, Mokhtar Férid, Donatella Barca // International Journal of Mineral Processing. – 2016. – №49. – P. 78-83.

45. Kowalczyk, J., Sorpcja I Wimiana Jonova w Mineralurgii Pierwiastkow Rzadkich / J. Kowalczyk, C. Mazanek // Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii. – 1988. – №20. – P. 229-238.

46. Lokshin, E.P. Processing of Phosphodihydrate to Separate Rare-Earth Elements and Obtain Gypsum Free from Phosphates and Fluorides / E.P. Lokshin, O.A. Tareeva, I.P. Elizarova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – Vol.84, №9. – P. 1461-1469.

47. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса: пат. 2473708

Рос. Федерация: МПК: C22B 59/00, C22B 3/08, C22B 3/24 / Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л., Язев В.А., Иванько В.А. ; заявитель и патентообладатель УрФУ. – 2011133281/02 ; заявл. 09.08.2011 ; опубл. 27.01.2013, Бюл. №3. – 6с.

48. Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса : пат. 2462523 Рос. Федерация: МПК: С22В 59/00, С22В 3/04, С22В 3/24 / Колясников С.В., Борисом М.М., Кириллов Е.В., Рыбина М.Л ; заявитель и патентообладатель ООО «Научнопроизводственное предприятие Уралхим». – 2011146510/02; заявл. 16.11.2011 ; опубл. 27.12.2012, Бюл. №36. – 7с.

49. Артамонов, А.В. Исследование ионообменного способа извлечения редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты / А.В. Артамонов, А.В. Фирсов // Материалы научной конференции «Череповецкие научные чтения – 2012». – Череповец, 2012. – С. 13-14.

50. Папкова, М.В. Извлечение редкоземельных элементов из фосфорной кислоты / М.В. Папкова, Т.В. Конькова, А.И. Михайличенко // Труды МХТИ. Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т.27, №7. – С. 96-102

51. Шестаков, С.В. Сорбционное извлечение РЗЭ из низкоконцентрированного сырья – продуктов переработки апатитового концентрата / С.В. Шестаков, А.Б. Козырев, Б.В. Левин, А.В. Нечаев, А.С. Сибилев // Материалы 2-й научной конференции «Новые подходы в химической технологии минерального сырья». – Санкт-Петербург, 2013. – С. 173-174.

52. Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты при переработке хибинских апатитовых концентратов : пат. 252869 Рос. Федерация: МПК: C01F17/00, C22B59/00 / Глущенко Ю.Г., Шестаков С.В., Нечаев А.В., Козырев А.Б., Сибилев А.С., Левин Б.В. ; заявитель и патентообладатель ООО "Русредмет технологии и оборудование", ОАО "Аммофос". – 2011147560/05; заявл. 24.11.2011 ; опубл. 27.05.2013, Бюл. №15. – 6с.

53. Нечаев, А.В. Опыт эксплуатации опытно-промышленной установки извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты на ОАО «Фосагро-Череповец» / А.В. Нечаев, А.С. Сибилев, Б.В. Левин, Ю.А. Фальчик // Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ - 2015». – Москва, 2015. – С. 101-103.

54. Авдонин Г.И. О возможности добычи редкоземельных элементов из

органогенно-фосфатных руд способом кучного выщелачивания / Авдонин Г.И., Кольцов В.Ю., Салтыков А.С. // Материалы всероссийской конференция по редкоземельным материалам «РЗМ-2013». - Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2013. – С. 32.

55. Казанцев, Е.И. Сорбция некоторых элементов карбоксильными катионитами
/ Е.И. Казанцев, А.Н. Денисов // Журнал Неорганической Химии. – 1963. – Т.8. – №9.
- С. 2198-2204.

56. Казанцев, Е.И. Комплексообразование ионов РЗЭ с карбоксильным катионитом КБ-2-7 / Е.И. Казанцев, В.В. Фисенко, Г.И. Мальцев // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 1974. – Т.17, № 9. – С. 1304-1306.

57. Arnold, R. Selectivity of carboxylic ion-exchange resin for lanthanide ions / R. Arnold, L. Hing, B. Son // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. – 1967. – P. 306-308

58. Чувелёва, Э.А. Изучение механизма сорбции ионов металлов на карбоксильных смолах. VII. Сорбция празеодима смолой СГ-1 / Э.А. Чувелёва, П.П. Назаров, К.В. Чмутов // Журнал Физической Химии. – 1970. – №4. – С. 966-969.

59. Кудрявский, Ю.П. Исследование взаимодействия ионов скандия, иттрия и лантана с катионитами. 2. Сорбция Sc, Y и La катионитами КБ-2х7 и КБ-2х7п / Ю.П. Кудрявский, Е.И. Казанцев, Е.А. Казанцев // Журнал Физической Химии. – 1975. – Т.49, №9. – С. 2355-2358.

60. Бобкова, Л.А. Полифункциональные химические материалы и технологии: сб. ст. Т.2. / Л.А. Бобкова, Т.В. Односторонцева, О.Ф. Якшибаева. – Томск, 2007. – С. 201-204.

61. Чащина, О.В. Сорбция ионов РЗЭ макросетчатыми карбоксильными катионитами / О.В. Чащина, Л.А. Бобкова // Материалы VI всесоюзной конференции «Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии». Воронеж: ВГУ, 1986. Ч.2. – С. 74-75.

62. Бобкова, Л.А. Динамика сорбции ионов неодима и иттербия макросетчатыми карбоксильными катионитами КБ-2Э / Л.А. Бобкова, О.В. Чащина, Т.Г. Горюнова // Журнал Физической Химии. – 1989. – Т.63, №7. – С. 1936-1938.

63. Цитович, И.К. О влиянии магнитной обработки на ионную сорбцию / И.К. Цитович // Химия и химическая технология. – 1970. – Т.13, №9. – С. 1290-1293.

64. Бобкова, Л.А. Кинетика поглощения ионов неодима и иттербия макросетчатыми карбоксильными катионитами / Л.А. Бобкова, О.В. Чащина, А.К. Светлов // Журнал Физической Химии. – 1986. – Т.60, №5. – С. 1289-1290.

65. Мурсалимова, М.JI. Особенности сорбции иттрия на карбоксильных и сульфокатионитах / М.JI. Мурсалимова, Е.В. Сальникова // Вестник ОГУ. – 2004. – №6. – С. 130-134.

66. Мурсалимова М.Л. Определение равновесных параметров сорбции ионов иттрия и лантана из минерализованных растворов и железосодержащих пульп на карбоксильный катионит КБ-4 гелевого типа / М.Л. Мурсалимова, Э.В. Строева // Вестник ОГУ. – 2006. – №5. – С. 85-90.

67. Мурсалимова, М.Л. Физико-химическое обоснование сорбционного извлечения РЗЭ на карбоксильных катионитах из минерализованных растворов и отходов глиноземного производства Уральского региона : дис. ... канд. техн. наук : Мурсалимова Марина Леонидовна. – Москва, 2009. – 155 с.

68. Косынкин, В.Д. Сорбция из пульп – перспективный метод в технологии редкоземельных элементов / Косынкин В.Д., Молчанова Т.В., Пеганов В.А. // Материалы всероссийской конференция по редкоземельным материалам «РЗМ-2013». - Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2013. – С. 38-39.

69. Локшин, Э.П. Исследование сорбции редкоземельных элементов из сбросных растворов выщелачивания урана / Э.П. Локшин, В.И. Иваненко, О.А. Тареева, Р.И. Корнейков // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т.86, №3. – С. 482-484.

70. Marhol, M. New developments in ion-exchange materials, with special emphasis on ion exchangers containing phosphorus, arsenic or antimony in the functional group / M. Marhol // Atomic Energy Revive. – 1966. – Vol.4, N_{23} . – P. 63-156.

71. Лейнин, Д.А. Синтез и свойства фосфорсодержащих сорбентов / Д.А Лейнин, В.С. Ратайчак // Итоги науки, серия Химия. Химия и технология высокомолекулярных соединений. – 1971. – Т.3. – С. 66-137.

72. Bogoczek, Romuald Synthesis of phosphorus-containing Wofatit cation exchangers and their affinity toward selected cations /Romuald Bogoczek, Joanna Surowiec // Journal of Applied Polymer Science. – 1981. – Vol.26, №12. – P. 4161-4173.

73. Тулупов, П.Е. Стойкость ионообменных материалов / П.Е. Тулупов. - М.,

Химия, 1981. – 232 с.

74. Копылова, В.Д. Исследование сорбции ионов 3d металлов фосфорсодержащими ионитами / В.Д. Копылова, А.И. Вальдман, Э.Т. Бойко и др. // Журнал Физической Химии. – 1984. – Т.58, №1. – С. 167-171.

75. Пахолков, В.С. Динамика обмена двухзарядных катионов во фторсодержащих растворах на фосфорнокислом катионите / В.С. Пахолков, Л.А. Пимнева, Г.С. Качалова и др. // Журнал прикладной химии. – 1991. –№ 12. – С. 2613-2618.

76. Копылова, В.Д., Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди(II) фосфорсодержащими ионитами / В.Д. Копылова, А.И. Вальдман, Э.Т. Бойко и др. // Журнал Физической Химии – 1962. – Т.56, №4. – С. 899-902.

77. Kennedy, J. The separation of uranium from heavy metals with phosphonic acid chelating resins / J. Kennedy, R.V. Davis // Chemistry and industry. – 1956. – Vol.12. – P. 378-385.

78. Kennedy, J. The extraction of inorganic salts from organic solvents by non-ionic phosphorylated polymers / Kennedy J. // Journal of Applied Chemistry. – 1959. – Vol.9, №1.
– P. 26-32.

79. Egawa, H. Studies on selective adsorption resins. XXXIII. Behavior of macroreticular chelating resins containing phosphinic and/or phosphonic acid groups in the adsorption of trivalent lanthanides / Hiroaki Egawa, Kazunori Yamabe, Akinori Jyo // Journal of applied polymer science. – 1994. – Vol.52. – P. 1153-1164.

80. Jyo, A. Metal ion selectivity of a macroreticular styrene-divinylbenzene copolymer-based methylenephosphonic acid resin / Akinori Jyo, Hiroaki Egawa, Kazunori Yamabe // Separation Science and Technology. – 1997. – Vol.32, №6. – P. 1099-1105.

81. Yamabe, K. Metal ion selectivity of macroreticular chelating cation exchange resins with phosphonic acid groups attached to phenyl groups of a styrene-divinylbenzene copolymer matrix / Kazunori Yamabe, Toshihiro Ihara, Akinori Jyo // Separation Science and Technology. -2001. - Vol.36, No15. - P. 3511-3528.

82. Abderrahim, O. A new sorbent for europium nitrate extraction: phosphonic acid grafted on polystyrene resin / Omar Abderrahim, Nacer Ferrah, Mohamed Amine Didi, Didier Villemin // Journal of Radioanalitical and Nuclear Chemistry. – 2011. – №290. – P. 267-275.

83. Разбаш, А.А. Изучение ионообменного поведения церия (IV) и лантана (III)
в азотнокислых растворах / А.А. Разбаш, С.Г. Севастьянов, Л.С. Волкова, В.Е. Павлихин. – М.: Препринт ФЭИ, 1984. – С. 1628.

84. Парамонова, В.И. Изучение сорбции ионов тяжёлых металлов методом инфракрасной спектроскопии. П. Спектры фосфорнокислых сорбентов, насыщенных ураном / В.И. Парамонова, Г.Н. Никитина, Г.А. Акопов // Радиохимия. – 1968. – Т.10, №6. – С. 646-650.

85. Чувелёва, Э.А. Исследование механизма сорбции ионов металлов на комплексообразующих смолах методом инфракрасной спектроскопии / Э.А. Чувелёва, Н.К. Юфрякова, П.П. Назаров, К.В. Чмутов // Журнал Физической Химии. – 1972. – Т.46, №1. – С. 93-96.

86. Самоделов, А.П. Сорбция скандия фосфорнокислыми ионитами / А.П.
Самоделов, Г.Т. Пихлер // Бюллетень научно-технической информации. – 1964. – №4.
– С. 47-54.

87. Marhol, M. Selective ion-exchangers containing phosphorus in their functional groups 1. Sorption and separation of some bivalent and trivalent ions / M. Marhol, H. Beranov, K. L. Cheng // Journal of Radioanalytical Chemistry. – 1974. – Vol.21. – P.177-186.

88. Miklishanskii, A. Z. Investigation of the sorption of the rare-earth Elements and uranium by phosphorus-containing Cation-exchange resins / A. Z. Miklishanskii, Yn. V. Yakovlev, A. Z. Miklishanskii, Yu. V. Yakovlev, N. N. Dogadkin, Yu. A. Leikin, and A. B. Davankov // Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya. – 1968. – №7. – P. 1457-1461.

89. Zhu, X. The role of polarizability in determining metal ion affinities in polymersupported reagents: Phosphorylated ethylene glycol / Xiaoping Zhu, Spiro D. Alexandratos // Reactive and Functional Polymers. – 2014. –Vol.81. – P. 77-81.

90. Zhu, X. Development of a new ion-exchange/coordinating phosphate ligand for the sorption of U(VI) and trivalent ions from phosphoric acid solutions / Xiaoping Zhu, Spiro D. Alexandratos // Chemical Engineering Science. – 2015. – Vol.127. – P. 126-132.

91. Зубакова Л.Б. Синтетические ионообменные материалы / Л.Б. Зубакова, А.С. Тевлина, А.Б. Даванков. – М.: Химия, 1978. – 184 с.

92. Dow Chemical Co., "Dowex Chelating Resin A-1". – Midland, Michigan, 1959.

93. Моторина, Н.Н. Изучение сорбционных свойств иминодиацетатных ионитов.
VI. Поглощение редкоземельных элементов амфотерным ионитом АНКБ-10 / Н.Н.
Моторина, С.М. Кагиянц, О.В. Крючкова, К.В. Чмутов // Журнал Физической Химии.
– 1978. – Т.52, №8. – С. 2005-2008.

94. Рычков, В.Н. Сорбция ионов лантана из солянокислых растворов аминокарбоксильными и аминофосфорнокислыми амфолитами / В.Н. Рычков, Е.В. Кириллов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т.4, №6. – С. 739-743.

95. Рычков, В.Н. Кинетика сорбции ионов лантана из солянокислых растворов аминокарбоксильными и аминофосфорнокислыми амфолитами/ В.Н. Рычков, Е.В. Кириллов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т.4, №4. – С. 469-474.

96. Шепетюк, Л.В. Изучение сорбционных свойств винилпиридинового амфолита АНКБ-2. II. Поглощение редкоземельных элементов / Л.В. Шепетюк, Н.Н. Маторина, Т.И. Бакаева, К.В. Чмутов // Журнал Физической Химии. – 1978. – Т.52, №7. – С. 1739-1743.

97. Табакова, С.В. Исследование комплексообразования ионов стронция, празеодима и никеля на амфолите ВПК / С.В. Табакова, Е.Д. Киселева, К.В. Чмутов // Журнал Физической Химии. – 1978. – Т.52, №9. – С. 2361-2365

98. Шлефер, Г.Л. Комплексообразование в растворах / Г.Л. Шлефер. – Москва.: Химия, 1965. – 315 с.

99. Raju, Ch.S.K. DAPPA grafted polymer: an efficient solid phase extractant for U(VI), Th(IV) and La(III) from acidic waste streams and environmental samples / Ch. Siva Kesava Raju, M.S. Subramanian // Talanta. – 2005. – N267. – P. 81-89

100. Alexandratos, S.D. Synthesis of alpha-ketophosphonate, beta-ketophosphonate, and gamma-ketophosphonate polymer-supported reagents - the role of intra-ligand cooperation in the complexation of metal-ions / S.D. Alexandratos, L.A. Hussain // Macromolecules. – 1998. – Vol.31, N 10. – P. 3235-3238.

101. Trochimczuk, A.W. Synthesis of functionalized phenylphosphinic acid resins through Michael reaction and their ion-exchange properties / A.W. Trochimczuk // Reactive and Functional Polymers. – 2000. – Vol.44. – P. 9-19.

102. Xiaoping, Zhu. Polyols as Scaffolds in the Development of Ion-Selective

Polymer-Supported Reagents: The Effect of Auxiliary Groups on the Mechanism of Metal Ion Complexation / Spiro D. Alexandratos, Xiaoping Zhu // Inorganic Chemistry. – 2008. – Vol.47. – №7. – P. 2831-2836.

103. Trochimczuk, A.W. Synthesis of Bifunctional Ion-Exchange Resins through the Arbusov Reaction: Effect on Selectivity and Kinetics / A.W. Trochimczuk, S.D. Alexandratos // Journal of Applied Polymer Science. – 1994. – Vol.52. – P. 1273-1277.

104. Alexandratos, S.D. Intraligand Cooperation in Metal-Ion Binding by Immobilized Ligands: The Effect of Bifunctionality / S.D. Alexandratos, D. Stephanie // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol.91. – P. 463-468.

105. Alexandratos, S.D. Bifunctionality as a Means of Enhancing Complexation Kinetics in Selective Ion Exchange Resins / S. D. Alexandratos, L. A. Hussain // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1995. – Vol.34, №1. – P. 251-254.

106. Alexandratos, S.D. Ion-selective polymer-supported reagents: the principle of bifunctionality / S.D. Alexandratos, Subramanian Natesan // European Polymer Journal. – 1999. – Vol.35, №3. – P. 431-436.

107. Horwitz, E.P. Uptake of metal ions by a new chelating ion-exchange resin. Part 1: acid dependencies of actinide ions / E. P. Horwitz, R. Chiarizia, H. Diamond, R. C. Gatrone, S. D. Alexandratos, A. Q. Trochimczuk, W. Crick // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1993. – Vol.11, №5. – P. 943-966.

108. Способ извлечения редкоземельных металлов из нитрофосфатного раствора при азотнокислотной переработке апатитового концентрата : пат. 2559476 Рос. Федерация: МПК: C22B 59/00, C01F17/00 / Осьмак А.В., Николаева И.И., Базюкина Т.В., Маклашина Е.А. ; заявитель и патентообладатель ОАО "Акрон". – 2014122464/05 ; заявл. 04.06.2014 ; опубл. 10.08.2015, Бюл. № 22. – 12 с.

109. Проведение испытаний по отработке технологии сорбционного извлечения редкоземельных элементов из азотно-фосфорнокислой пульпы ОАО «Акрон» : отчёт о НИР / Рычков В.Н. – Екатеринбург : УрФУ, 2013. – 64 с.

110. Gupta, K.K. Solvent extraction studies on U(VI), Pu(IV), and fission products using N, N-dihexyloctanamide / K.K. Gupta, V.K. Manchanda, M.S. Subramanian, R.K. Singh, // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2000. – N 18. – P. 273-292.

111. Mahajan, G.R. Substituted malonamides as extractants for partitioning of actinides from nuclear waste solutions / G.R. Mahajan, D.R. Prabhu, V.K. Manchanda, L.P.

Badheka, // Waste Management. – 1998. – №18. – P. 125-133.

112. Manchanda, V.K. Amides and diamides as promising extractants in the back end of the nuclear fuel cycle: an overview / V.K. Manchanda, P.N. Pathak // Separation and purification technology. -2004. -Vol.35, No2. -P. 85-103.

113. Yang, Y. Mechanism of Ionic Recognition by Polymer-Supported Reagents:
Immobilized Tetramethylmalonamide and the Complexation of Lanthanide Ions / Yijia
Yang, S.D. Alexandratos // Inorganic Chemistry. – 2010. – №49. – P. 1008-1016.

114. Agrawal, Y.K Poly(styrene-p-hydroxamic acids): synthesis, and ion exchange separation of rare earths / Y.K Agrawal, H Kaur, S.K Menon // Reactive and Functional Polymers. – 1999. – Vol.39, №2. – P. 155-164.

115. Милютин, В.В. Сорбция ионов РЗЭ(III), Th(IV) и U(VI) из азотнокислых растворов сорбентами на основе тетраоктилдигликольамида / В.В. Милютин, В.М. Гелис, Н.А. Некрасова, Л.А. Фирсова, О.В. Харитонов, В.Е. Баулин // Радиохимия. – 2015. – Т.57, №5. – С. 438-441.

116. Ogata, T. Immobilization of diglycol amic acid on silica gel for selective recovery of rare earth elements / T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka // Chemistry Letters. – 2014. – №43.
– P. 1414-1416.

117. Ogata, T. Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid / T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka // Hydrometallurgy. – 2015. – №152. – P. 178-182.

118. Ogata, T. Rapid and selective recovery of heavy rare earths by using an adsorbent with diglycol amic acid group / T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka // Hydrometallurgy. – 2015. – $N_{2}155. - P. 105-109.$

119. Ogata, Takeshi Selective recovery of heavy rare earth elements from apatite with an adsorbent bearing immobilized tridentate amido ligands / Takeshi Ogata, Hirokazu Narita, Mikiya Tanaka, Mihoko Hoshino, Yoshiaki Kon, Yasushi Watanabe // Separation and Purification Technology. -2016. $-N_{2}159$. -P. 157-160.

120. Морачесвкий, Ю.В. Сборник «Хроматография» / Ю.В. Морачесвкий, М.Н. Зверева, В.С. Пчелина. – Ленинград.: Изд-во ЛГУ, 1956. – С. 80.

121. Казанцев, Е.И. Исследование сорбции и разделения ионов некоторых металлов с помощью анионитов из солянокислых растворов / Е.И. Казанцев, К.В. Соколова, Л.В. Сосновских // Химия редких элементов. Труды Уральского

Политехнического Института имени С.М. Кирова. – 1966. – №148. – С. 87-92.

122. Металлургия цветных металлов. М.: Металлургия (УПИ, Сб. №55), 1967. – 155 с.

123. Матюшенко, Г.А. Разработка технологии формирования и комплексного освоения техногенных месторождений на основе отходов переработки медно-колчеданных руд : дис. ... канд. техн. наук : 25.00.22 / Матюшенко Глеб Александрович. – Магнитогорск, 2006. – 179 с.

124. Хамизов, Р.Х. Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из Экстракционной фосфорной кислоты / Р.Х. Хамизов, А.Н. Крачак, А.Н. Груздева и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т.12, №1. – С. 29-39.

125. Золотов, Ю.А. Концентрирование микроэлементов / Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. – М.: Химия, 1982. – 284 с.

126. Kentish, S.E. Innovations in separations technology for the recycling and re-use of liquid waste streams / S.E. Kentish, G.W. Stevens // Chemical Engineering Journal. – $2001. - N_{2}84. - P. 149-159.$

127. Warshawsky, A. Extraction with Solvent-Impregnated Resins / A. Warshawsky // Ion Exchange and Solvent Extraction. – 1981. – №8. – P. 229-310.

128. Коровин, В.Ю. Синтез, свойства и применение твёрдых экстрагентов
(Обзор) / В.Ю. Коровин, С.Б. Рандаревич // Химическая технология. – 1991. – №5. – С.
3-13.

129. Барсукова, К.В. Использование твердых экстрагентов (ТВЭКСов) в радиохимии / К.В. Барсукова, Н.Ю. Кремлякова, Б.Ф. Мясоедов // Радиохимия. – 1989. – Т.31. – №3. – С. 1-8.

130. Шевчук, А.И. Экстракция высокозарядных сульфатных ацидокомплексов лантана, иттрия и скандия / А.И. Шевчук, Ж.М. Иванова, Л.Н. Степанова // Журнал неорганической химии. – 1969. – №10. – С. 2859-2862.

131. Xie, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions / Feng Xie, Ting An Zhang, David Dreisinger, Fiona Doyle // Minerals Engineering. -2014. - №56. - P. 10-28

132. Horwitz, E.P. Extraction Chromatography Versus Solvent Extraction: How Similar Are They? / E. P. Horwitz, Daniel R. McAlister, Mark L. Dietz // Separation Science and Technology. – 2006. – Vol.41, №10. – P. 2163-2182.

133. Kabay, N. Solvent-impregnated resins (SIRs)–methods of preparation and their applications / Nalan Kabay, Jose Luis Cortina, Andrzej Trochimczuk, Michael Streat // Reactive and Functional Polymers. – 2010. – Vol.70. – P. 484-496.

134. Zuo, Y. Reversed micellar solubilization extraction and separation of thorium(IV) from rare earth(III) by primary amine N1923 in ionic liquid / Yong Zuo, Ji Chen, Deqian Li //Separation and Purification Technology. – 2008. – Vol.63. – P. 684-690.

135. Liu, Y. Application and Perspective of Ionic Liquids on Rare Earths Green Separation/ Yinghui Liu, Ji Chen, and Deqian Li // Separation Science and Technology. – 2012. – Vol.47. – P. 223-232.

136. Zhu, L. Extraction of scandium(III) using ionic liquids functionalized solvent impregnated resins / Lili Zhu, Yinghui Liu, Ji Chen, Wanfa Liu // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Vol.120. – P. 3284–3290.

137. Пяртман, А.К. Экстракция нитратов редкоземельных металлов(III) композиционным материалом на основе полимерного носителя и нитрата триалкилметиламмония / А.К. Пяртман, В. А. Кескинов, М.А. Михаиленко, Н.В. Никитин, В.В. Лищук // Радиохимия. – 2004. – Т.46, №3. – С. 243-245.

138. Пяртман, А.К. Экстракция нитратов редкоземельных металлов(III) композиционным материалом на основе полимерного носителя и триалкиламина / А.К. Пяртман, В.А. Кескинов, М.А. Михаиленко, Н.В. Никитин, В.В. Лищук // Радиохимия. – 2004. – Т.46, №3. – С. 240-242.

139. Пяртман, А.К. Экстракция нитратов уранила, La(III) и Y(III) композиционным материалом на основе полимерного носителя и нитрата триалкилметиламмония / А.К. Пяртман, В.А. Кескинов, В.В. Лищук, А.В. Константинова, В.В. Белова // Радиохимия. – 2007. – Т.49, № 3. – С. 237-240.

140. Пяртман, А.К. Экстракция нитратов уранила, La(III) и Y(III) композиционным материалом на основе полимерного носителя и триалкиламина / А.К. Пяртман, В.В. Лищук, В.А. Кескинов // Радиохимия. – 2007. – Т.49, № 3. – С. 241-243.

141. Choppin, G.R. Complexation of Metal Ions in Principles of Solvent Extraction / G.R. Choppin, Eds. J. Rydberg, C. Musikas. – New York: M. Dekker., 1992. – p.71-100.

142. Пяртман, А.К. Экстракция нитратов редкоземельных металлов(III) композиционным материалом на основе полимерного носителя и три-н.-бутилфосфата / А.К. Пяртман, В.А. Кескинов, М.А. Михайленко, Н.В. Никитин, В.В. Лищук //

Радиохимия. - 2004. - Т.46, №3. - С. 236 - 239.

143. Weiwei, W. Extraction and Stripping of Ytterbium (III) from H2SO4 Medium by Cyanex 923 / Wang Weiwei, Wang Xianglan, Meng Shulan, Li Hongfei, Li Deqian // Journal of Rare Earth. – 2006. – Vol.24. – P. 685-689.

144. Зайцев, Б.Н. Извлечение европия и железа(III) из азотнокислых растворов с помощью ТВЭКСа на основе разнорадикального фосфиноксида / Б.Н. Зайцев, И.Б. Квасницкий, В.П. Попик и др. // Радиохимия. – 1982. – Т.24, № 4. – С. 536-538.

145. Зайцев, Б.Н. Разделение трехвалентных трансплутониевых редкоземельных элементов с использованием ФОР-твекса / Б.Н. Зайцев, И.Б. Квасницкий, В.А. Королев и др. // Радиохимия. – 1985. – Т.27, №4. – С. 445-450.

146. Максимова, А.М. Применение ФОР-ТВЭКСа для радиохимического выделения иттрия-90 / А.М. Максимова, И.Б. Квасницкий // Радиохимия. – 1987. – Т.29, №3. – С. 428-429.

147. Ласкорин, Б.Н. Химия процессов экстракции / Б.Н. Ласкорин, М.И. Кабачник, Л.Э. Бертина и др. – М.: Наука, 1972. – С. 81.

148. Karandashev, V.K. Extraction chromatographic separation of Y, REE, Bi, Th, and U from the matrix suitable for their determination in pure iron and Low-Alloyed steels by ICP-MS and ICP-AES / V.K. Karandashev, A.N. Turanov, H.M. Kub, I. Kumpmann, L.V. Zadnepruk ,V.E. Baulin // Microchimica Acta. – 1998. – Vol.130. – P. 47-54.

149. Turanov, A.N. Extraction of Lanthanides(III) from Aqueous Nitrate Media with Tetra-(p-tolyl)[(o-Phenylene)Oxymethylene] Diphosphine Dioxide / A.N.Turanov, V.K. Karandashev, V.E. Baulin et al. // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2009. – Vol.27, N_{2} 4. – P. 551-578.

150. Turanov, A.N. Effect of Anions on the Extraction of Lanthanides (III) by N, N'-Dimethyl-N, N'-Diphenyl-3-Oxapentanediamide / A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.E. Baulin // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2008. – Vol.22, №46. – P. 77-93.

151. Shimojo, K. Highly Efficient Extraction Separation of Lanthanides Using a Diglycolamic Acid Extractant / Kojiro Shimojo, Noboru Aoyagi, Takumi Saito et. all // Analytical Sciences. – 2014. – Vol.30. – P. 263-269.

152. Horwitz, P.E. Synergistic Enhancement of the Extraction of Trivalent Lanthanides and Actinides by Tetra-(n-Octyl)Diglycolamide from Chloride Media / P.E. Horwitz, D. R. McAlister A. H. Thakkar // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2008. –

Vol.26. – P.12-24.

153. Демин, С.В. Экстракция редкоземельных элементов из кислых растворов краун-эфирами с использованием 1,1,7-тригидрододекафторгептанола в качестве растворителя / С.В. Демин, В.И. Жилов, А.Ю. Цивадзе, В.В. Якшин, О.М Вилкова // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т.54, №3. – С. 432-435.

154. Samy, T.M. Solvent extraction of lanthanoid(III) with 18-crown-6 from aqueous trichloroacetate solutions to 1,2-dichloroethane / T.M. Samy, H. Imura, N. Suzuki // Journal of Radioanalitical and Nuclear Chemistry Letters. – 1988. – Vol.126, №2. – P. 153-158.

155. Turanov, A.N. Extractive properties of phosphoryl-substituted aza- and diazacrown ethers towards rare-earth metal ions / A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.E. Baulin // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2001. – Vol.19, №46. – P.597-618.

156. Turanov, A.N. Extraction of Lanthanides(III) with N, N'-Bis(Diphenylphosphinyl-Methylcarbonyl) Diaza-18-Crown-6 in the Presence of Ionic Liquids / A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.E. Baulin // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2012. – Vol.30. – P. 244-261.

157. Дрейпа, Е.Ф. Сорбция урана (VI) из сернокислых растворов аминофосфорнокислыми амфолитами / Е.Ф. Дрейпа, В.С. Похолков, В.М. Балакин, А.Г. Теслер // Радиохимия. – 1978. – №2. – С. 181-188.

158. Похолков, В.С. Сорбция урана (VI) из сернокислых растворов аминокарбоксильными амфолитами // В.С. Похолков, Е.Ф. Дрейпа // Радиохимия. – 1980. – №4. – С. 534-540.

159. Соколова, Ю.В. Сорбция скандия из сернокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок / Ю.В. Соколова, К.Ю. Пироженко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т.15, №4. – С. 534-540.

160. Смирнов, А.Л. Сорбционное извлечение скандия фосфорсодержащими ионитами / А.Л. Смирнов, С.М. Титова, В.Н. Рычков, Е.В. Кириллов, Н.А. Попонин, И.А. Свирский // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т.16. №4. – С. 439-445.

161. Отчёт о детальной разведке Далматовского месторождения с подсчётом запасов по состоянию на 01.01.1994 года / Попонина Г.Ю. – Екатеринбург : Зеленогорское государственное геологическое предприятие, 1994. – 176 с.
162. Комиссарова, Л.Д. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллураты, хроматы / Л.Д. Комиссарова, В.М. Шацкий, Г.Я. Пушкина и др. – М.: Наука, 1986. – 366 с.

163. Pajarre, R. 2014. Modeling of the aqueous in-situ leaching processes I. Methods and data requirements / R. Pajarre, K. Penttilä & Blomberg. – Espoo: VTT-Report, VTT-CR-05805-14, 2014. – 17 p.

164. Koukkari, P. CHEMSHEET – An Efficient Worksheet Tool for Thermodynamic Process Simulation / P. Koukkari, K. Penttilä, K. Hack, S. Petersen // Microstructures Mechanical Properties and Processes. – Weinheim: Wiley-VCH, 2000. – P.300-323.

165. Petersen, S. The thermochemistry library ChemApp and its applications / S. Petersen, K. Hack // International Journal of Materials Research. – 2007. – Vol.98, №10. – P. 935-945.

166. McCarn, D.W. Natural attenuation processes in Cenomanian sediments following acid in situ leach mining of uranium, Stráž pod Ralskem, Northern Bohemia, Czech Republic. In: Developments in Uranium Resources, Production, Demand and the Environment. IAEA TECDOC 1425 / D.W. McCarn. – Vienna: IAEA, 2005. – P. 171-179.

167. Diakonov, I.I. Standard thermodynamic properties and heat capacity equations of rare earth hydroxides: II. Ce(III)-, Pr-, Sm-, Eu(III)-, Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, and Y-hydroxides. Comparison of thermochemical and solubility data / I.I. Diakonov, K.V. Ragnarsdottir, B.R. Tagirov // Chemical Geology. – 1998. – Vol.151, №1/4. – P. 327-347.

168. Cetiner, Z.S. The aqueous geochemistry of the rare earth elements. Part XIV.
The solubility of rare earth element phosphates from 23 to 150 °C / Z.S. Cetiner, S.A.Wood,
C.H. Gammons // Chemical Geology. 2005. – V.ol217, №1/2. – P. 147-169.

169. Rand, M. Thorium oxygen and hydrogen compounds and complexes. In: OECD/NEA, Chemical Thermodynamics of Thorium / M. Rand et al. – Paris: OECD Publishing, 2008. – P. 111-194.

170. Kim, R. Behaviour of anions in association with metal ions under hydrometallurgical environments, Part I — OH- effect on various cations / R. Kim, H. Cho, K. Han // Minerals & Metallurgical Processing. $-2014. - N_{2}31. - P. 34-39.$

171. Baes, C. The Hydrolysis of Cations / C. Baes, R. Mesmer. – Malaber: Krieger, 1986. – 489 p.

172. Harvie, C.E. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-

K-Mg-Ca-H-Cl-SO4-OH-HCO3-CO3-CO2- H2O system to high ionic strengths at 25°C / C.E. Harvie, N.W. Moller // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1984. – Vol.48, №4. – P. 723-751.

173. Shock, E.L. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C / E.L. Shock, H.C. Helgeson // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1988. – Vol.52, N8. – P. 2009-2036.

174. Koukkari, P.S. The combination of transformed and constrained Gibbs energies
/ P.S. Koukkari, Blomberg P. B. A. // Mathematical Biosciences. – 2009. – Vol.220, №2. –
P. 81-86.

175. Shock, E.L. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes / E.L. Shock, D.C. Sassani, M. Willis, D.A. Sverjensky // Geochimica et Cosmochimica Acta. –1997. – Vol.61, №5. – P. 907-950.

176. Haas, J.R. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures / J.R. Haas, E.L. Shock, D.C. Sassani // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – Vol.59, №21. – P. 4329-4350.

177. Kolonin, G. Thermodynamic Model of REE Leaching from monazite by hydrothermal fluids / G. Kolonin, G. Shironosova // Doklady Earth Sciences. – 2008. – Vol423A, №9. – P. 1396-1399.

178. Stepanchikova, S. An experimental study of hydroxo complex formation in basic and near-neutral solutions of rare-earth elements and yttrium at 25 °C / S. Stepanchikova, R. Biteikina, G. Shironosova, G. Kolonin // Russian Geology and Geophysics. -2014. $-N_{2}55$. -P. 941-944.

179. Shvarov, Y. Algorithmization of the numeric equilibrium modeling of dynamic geochemical processes / Y. Shvarov // Geochemistry International. – 1999. – №37. – P. 571-576.

180. Shironosova, G. Thermodynamic modelling of REE Partitioning between monazite, fluorite and apatite / G. Shironosova, G. Kolonin // Doklady Akademii Nauk. – 2013. – V.450. – №4. – P. 455-459.

181. Wood, S.A. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium.

Part XI. The solubility of Nd(OH)3 and hydrolysis of Nd3+ from 30 to 290°C at saturated water vapor pressure with in-situ pHm measurement. In: R. Hellmann & S. A. Wood, eds. Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry / S.A. Wood, D.A. Palmer, D.J. Wesolowski, P. Bénézeth. – St. Louis: The Geochemical Society, 2002. – P. 229-256.

182. Diakonov, I.I. Standard Thermodynamic Properties and Heat Capacity Equations for Rare Earth Element Hydroxides. I . La(OH)3(s) and Nd(OH)3(s). Comparison of Thermochemical and Solubility Data / I.I. Diakonov, B.R. Tagirov, K.V. Ragnarsdottir // Radiochimica Acta. – 1998. – Vol.81, №2. – P. 107-116.

183. Rard, J.A. Aqueous solubilities of praseodymium, europium, and lutetium sulfates / J.A. Rard // Journal of Solution Chemistry. – 1988. – Vol.17, №6. – P. 399-517.

184. Волков, Н.И. Минеральный состав и технологические свойства руд Долматовского месторождения / Н.И. Волков, З.А. Некрасова, О.В. Полканова, Р.Х. Садыков. – Москва: ВНИИХТ, 1987. – 153 с.

185. Способ извлечения суммы редкоземельных элементов из технологических и продуктивных растворов и пульп: пат. 2484162 Рос. Федерация: МПК: С22В 59/00, С22В 17/00, С22В 3/24 / Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л., Дементьев А.А., Попонин Н.А. ; заявитель и патентообладатель УрФУ. – 2010154345/02; заявл. 29.12.2010 ; опубл. 10.07.2012, Бюл. №16. – 7с.

186. Кокотов, Ю.А Иониты и ионный обмен / Ю.А. Кокотов. – Л.: Химия, 1980.
– 152 с.

187. Lincoln, S.F. State of inorganic ions in aqueous solution / S.F. Lincoln // Inorganic and bioinorganic mechanisms. – 1986. – Vol.4. – P. 217-235.

188. Nestor, G.W. Recent advances in studies of electrolytes solutions / G.W. Nestor, J.E. Enderby // Advances in Inorganic Chemistry. – 1989. – Vol.34. – P. 195-218.

189. Николаев, А.В. Рентгенография органических ионитов / А.В. Николаев,
В.С. Яхин, Г.С. Юрьев, В.Л. Богатырёв // Тория и практика сорбционных процессов. –
1978. – №12. – С. 9-14.

190. Жуков, А.И. Сорбция гидролизованных ионов элементов VII и VIII групп катионообменными смолами / А.И. Жуков, В.Н. Музгин // Журнал неорганической химии. – 1962. – Т.7, №7. – С. 1730-1735.

191. Zundel, G. Folien aus Polystyrolsulfonsauren und ihren Salzen. II. IR-

Untersuchungen über Hydratation / G. Zundel, G. Schwab, H. Noller // Z. Elektrochem. – 1962. – №66. – P. 122-129.

192. Zundel, G. Folien aus Polystyrol Sulfonsäure und ihren Salzen. III. Mitteilung:
Zum Verständnis der Natur des Hydronium-Ions / G. Zundel, G. Schwab, H. Noller // Z.
Elektrochem. – 1962. – №66. – Р. 129-140.

193. Selbin, J. Metallic Complexes of Dimethylsulfoxide / J. Selbin, W.E Bulland., L.H. Holmes //Journal of Inorganic Chemistry. - 1961. - Vol.16. - P. 219-223.

194. Способ извлечения суммы редкоземельных элементов из растворов: пат. 2457266 Рос. Федерация: МПК: С22В 59/00, С22В 17/00, С22В 3/24 / Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л., Дементьев А.А., Попонин Н.А. ; заявитель и патентообладатель УрФУ. – 2010154361/02; заявл. 29.12.2010 ; опубл. 27.07.2012, Бюл. №21. – 7с.

195. Бруцкус, Т.К. Исследование пористой структуры сульфокатионитов на основе сополимеров стирола и дивинилбензола / Т.К. Бруцкус, К.М. Салдадзе, Э.А. Уварова, Е.И. Люстгартен // Коллоидный журнал. – 1973. – Т.35, №3. – С. 445-449.

196. Сакодынский, К.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии / К.И. Сакодынский, Л.И. Панина. – М.: Наука, 1977. – 168 с.

197. Gas chromatographic determination of combustible carbon in an inert matrix / L. Fanter, C J. Wolf // Anal. Chem., 1973, 45 (3), pp 565–567

198. Trowell, J. M. Reaction of Nitrogen Dioxide With Porapak Q / J. M. Trowell // Journal of Chromatographic Science Volume 9, Issue 4Pp. 253-254.

199. Способ извлечения суммы редкоземельных элементов из технологических и продуктивных растворов : пат. 2462523 Рос. Федерация: МПК: С22В 59/00, С22В 3/24 / Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л., Дементьев А.А., Попонин Н.А. ; заявитель и патентообладатель УрФУ. – 2010154353/02; заявл. 29.12.2010 ; опубл. 27.09.2012, Бюл. №27. – 7с.

200. Туранов, А.Н. Экстракция редкоземельных элементов и скандия амидами 2фосфорилфеноксиуксусных кислот в присутствии ионной жидкости / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин, И.П. Калашникова, Е.В. Кириллов, С.В. Кириллов, В.Н. Рычков, А.Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т.61, №3. – С. 396-402.

201. Turanov, A.N. Extraction of Rare Earth Elements with Functionalized Ionic

Liquid, 1,11-Bis(1-methylimidazol-3-yl)-3,6,9-Trioxaundecane Bis(hexafluorophosphate) / A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.E. Baulin, E.V. Kirillov, S.V. Kirillov, V.N. Rychkov, A.Yu. Tsivadze // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol.61, №.10. – P. 1203-1206.

202. Bonhote, P. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts / A.P. Dias, N. Papageorgiou et al. // Journal of Inorganic Chemistry. – 1996. – Vol.35. – P. 1168-1178.

203. Туранов, А.Н. Влияние ионных жидкостей на экстракцию редкоземельных элементов из хлоридных растворов бидентатными нейтральными фосфорорганическими соединениями / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин // Журнал неорганической химии. – 2008 – Т.53, №6. – С. 1045-1049.

204. Туранов, А.Н. Экстракция редкоземельных элементов из азотнокислых растворов бидентатными нейтральными фосфорорганическими соединениями в присутствии гексафторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин // Радиохимия. – 2008. – Т.50, №3. – С. 229-234.

205. Shimojo, K. Extraction behavior of lanthanides using a diglycolamide derivative TODGA in ionic liquids / K. Shimojo, K. Kurahashi, H. Naganawa // Dalton Transactions. – 2008. – №37. – P. 5083-5088.

206. Turanov, A.N. Effect of anions on the extraction of lanthanides(III) by N,N'dimethyl-N,N'-diphenyl-3-oxapentanediamide / A.N. Turanov, V.K. Karandashev, V.E. Baulin // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2008. – Vol.26, №2. – P. 77-81.

207. Туранов, А.Н. Экстракция редкоземельных элементов 2-[2'-(метоксидифенилфосфорил)фенилдиазенил]-4-трет бутилфенолом в присутствии пикратов 1-бутил-3-метилимидазолия и триоктилметиламмония // А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин, Е.В. Кириллов, С.В. Кириллов, В.Н. Рычков, А.Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т.61, №11. – С. 1-4.

208. Dietz, M.L. Ion-Exchange as a Mode of Cation Transfer into Room Temperature Ionic Liquids Containing Crown Ethers: Implications for the "Greenness" of Ionic Liquids as Diluents in Liquid-Liquid Extraction / M.L. Dietz, J.A. Dzielawa // Chemistry Communications. – 2001. – Vol.2001. – P. 2124-2125.

209. Dietz, M.L. Influence of Solvent Structural Variations on the Mechanism of Facilitated Ion Transfer into Room-Temperature Ionic Liquids / M.L. Dietz, J.A. Dzielawa,

I. Laszak, B.A. Young, M.P. Jensen // Green Chemistry. – 2003. – Vol.5, №6. – P. 682-685.

210. Туранов, А.Н. Экстракция редкоземельных элементов фосфорилсодержащим лариатным краун-эфиром в присутствии ионных жидкостей / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин // Журнал неорганической химии. – 2012 – Т.57, №2. – С. 339-343.

211. Сафиулина, А.М. Экстракция лантанидов и актинидов нейтральными и кислотными тетразамещенными (о-фениленоксиметилен)дифосфинами из азотнокислых сред / А.М. Сафиулина, О.А. Синегрибова, В.Е. Баулин, И.Г. Тананаев, А. Ю. Цивадзе // Цветные металлы. – 2012. – №3. – С. 43-45.

212. Crofts, P.C. The reaction of pyrophosphoryl chloride with grignard reagents / P.C. Crofts, I.M. Downie, K. Williamson // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1964. – P. 1240-1244.

213. B.E. Комплексные Nd. Er. Eu 1.6-Баулин. соединения с Бис(дифенилфосфорил)-2,5-диоксагексаном (L). Кристаллическая структура [Nd2(NO3)6L3] / В.Е. Баулин, И.С. Иванова, И.Н. Полякова, Е.Н. Пятова, В.Н. Рычков, Е.В. Кириллов, С.В. Кириллов, А.Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии. – 2015. - T.60, №7. - C. 929-933.

214. Туранов, А.Н. Экстракция РЗЭ(III) из азотнокислых растворов бис(диарилфосфорилметил)бензолами // А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, В.Е. Баулин, Е.В. Кириллов, С.В. Кириллов, В.Н. Рычков, А.Ю. Цивадзе // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т.60, №8. – С. 1117-1123.

215. 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентан в качестве лиганда для избирательного извлечения тория (IV) в ряду урана (VI) и лантана(III) из азотнокислых сред : пат. 2391349 Рос. Федерация: МПК: С07F9/40, С07F5/00 / А.Ю. Цивадзе, В.Е. Баулин, Д.В. Баулин, И.Г. Тананаев, А.М. Сафиулина. ; заявитель и патентообладатель ИФХЭРАН. – 2008147592/04; заявл. 03.12.2008 ; опубл. 10.06.2010, Бюл. №16. – 5с.

216. 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(трет-бутил)фенокси]-3-оксапентан в качестве лиганда для избирательного извлечения тория (IV) в ряду урана (VI) и лантана (III) из азотнокислых сред : пат. 2352576 Рос. Федерация: МПК: С07F9/40, С07F5/00 / А.Ю. Цивадзе, В.Е. Баулин, Д.В. Баулин, И.Г. Тананаев, А.М. Сафиулина. ; заявитель и патентообладатель ИФХЭ РАН. – 2008101642/04; заявл. 23.01.2008 ; опубл.

20.04.2009, Бюл. №11. – 6с.

217. Браун, Т. Экстракционная хроматография / Т. Браун, Г. Герсини. – М.: Мир, 1978. – 630 с.

218. Холькин, А.И. Бинарная экстракция / А.И. Холькин, В.И. Кузьмин, Н.В. Протасова // Журнал неорганической химии. – 1982. – Т.27, №2. – С. 2070-2074.

219. Егорова, Н.С. Экстракция хлоридных солей лантаноидов бинарными экстрагентами на основе производных алкилфосфиновых кислот / Н.С. Егорова, В.В. Белова, А.А. Вошкин, В.И. Жилов, А.И. Холькин // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т.50, №11. – С. 1902-1905.

220. Warshawsky, A. Solvent-impregnated resins via acid-base interaction of poly(4-vinylpyridine) resin and di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid / A. Warshawsky, A.G. Strikovsky, K. Jerabek, J.L. Cortina // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1997 – Vol.15, No. – P. 259-283.

221. Кузьмин, В.И. Получение бинарных сорбентов на основе анионитов и ди(2этилгексил) дитиофосфорной кислоты и исследование их свойств / В.И. Кузьмин, А.И. Холькин, В.Н. Кузьмина // Химическая технология. – 2009. – №10. – С. 604-607.

222. Jerabek, K. Solvent impregnated resins: relation between impregnation process and polymer support morphology: I. Di-(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid / K. Jerabek, L. Hankova, A.G. Strikovsky, A. Warshawsky // Reactiv and Functional Polymers. – 1995. – Vol.28, №2. – P. 201-207.

223. Kondo, K. Adsorptive separation of La, Ce and Pr using microcapsules containing 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester / Kazuo Kondo, Tomohiro Matsuo, Michiaki Matsumoto // Hydrometallurgy. – 2015. – №152. – P. 204-213.

Приложение

Акт испытаний извлечения РЗЭ из раствора ПВ урана по разработанной технологии на, предприятии АО «Далур».



проведения опытных испытаний сорбционной технологии извлечения редкоземельных элементов из растворов подземного выщелачивания урана

Настоящий акт составлен в том, что в период с 20.01.2015 г. по 20.06.2016 г. на АО «Далур» проводились опытные испытания сорбционной технологии извлечения редкоземельных элементов из растворов подземного выщелачивания урана.

Изучение поведения ионов металлов в процессе сорбции из растворов ПВ урана проводили с использованием оборудования специально созданной исследовательской установки. Оборудование было смонтировано непосредственно в цехе добычи урана АО «Далур». Все работы проводились на реальных растворах ПВ урана. Использовались реактивы технической чистоты.

В результате непрерывной работы исследовательской установки удалось выйти на стабильное получение концентрата карбонатов с содержанием редкоземельных элементов не менее 50%.

С использованием оборудования исследовательской установки был выполнен цикл исследований по очистке концентрата карбонатов редкоземельных элементов. Коэффициент очистки от актиния составил не менее 100. Средняя удельная активность концентрата редкоземельных элементов 10⁴ Бк/кг.

Директор ФТИ УрФУ Начальник рудника АО «Далур» М.н.с. кафедры РМиН ФТИ УрФУ Рычков В.Н.

Смышляев В.Ю.

Кириллов Е.В.