

ABSTRACT

This work is devoted to the investigation of the possibilities of processing oxidized copper ore and sulfide copper concentrate of the Aktogay deposit by pyrometallurgical methods at the operating metallurgical units of the largest copper producer in Kazakhstan, Kazakhmys Smelting Ltd. The chemical, phase compositions and thermal properties of the samples of the Aktogay ore and concentrate were investigated. To test the possibility of using oxidized copper ore of the Aktogay deposit as quartz flux for autogenous smelting in Vanyukov furnaces (VF) with copper sulphide concentrates laboratory experiments were carried out. They made it possible to establish that the replacement of quartz flux on the oxidized ore of the Aktogay deposit is entirely permissible in consideration of the satisfactory composition of slags and mattes obtained in the smelting, even when the content of silica in the ore is 64.56 %. With a higher content of silica in the ore, its use as a flux will be even more effective. The available capacities of the two Vanyukov furnaces are not sufficient for processing all available high-sulfur raw materials, including the Aktogay sulphide copper concentrate, using autogenous melting. Therefore, in the laboratory and in an industrial scale, a preliminary test was carried out on the possibility of processing a part of the copper poor and high-sulfur Aktogay concentrates on the electric furnaces of the Zhezkazgan Copper Smelting Plant (ZCS). The results of laboratory studies and preliminary industrial tests have shown the possibility of such processing with the production of mattes containing no less than 47 % of copper and suitable for converting on existing equipment of ZCS.

Keywords: oxidized copper ore, sulphide copper concentrate, quartz flux, autogenous smelting, electric smelting, slag, matte

Поступила 18.06.2018

УДК 661.865
МРНТИ 53.37.35
<https://doi.org/10.31643/2018/6445.18>

**Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2018.**

Н. Г. ЛОХОВА^{1,2}, М. А. НАЙМАНБАЕВ^{1}, Ж. А. БАЛТАБЕКОВА¹, К. К. КАСЫМЖАНОВ¹*

¹*Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан, *e-mail: madali_2011@inbox.ru*

²*Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан*

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ. ОБЗОР

Received: 21 May 2018 / Peer reviewed: 27 June 2018 / Accepted: 18 July 2018

Резюме. Проведен обзор способов сорбционного извлечения и концентрирования редкоземельных металлов (РЗМ) из растворов экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Сорбционное извлечение РЗМ представляется наиболее целесообразным на этапе первичного концентрирования, но проблемой является присутствие большого количества железа (III) и кальция, как наиболее мешающих примесей, как на стадии сорбции, так и на стадии десорбции. Приведены результаты исследований по сорбции трехвалентных ионов церия, лантана и железа на сульфокатионите КУ-2-8 и макропористом слабокислотном катионите Cybber CRX 300. Установлено, что катионит Cybber CRX 300 по обменной емкости по лантану и церию и кинетическим свойствам несколько уступает сульфокатиониту КУ-2-8 при сорбции из кислых растворов, но может быть использован для концентрирования и отделения РЗМ от железа. В обзоре представлены данные об испытаниях в опытно-промышленном масштабе технологии извлечения редкоземельных металлов из дигидратной экстракционной фосфорной кислоты (45 % P₂O₅) производства ОАО «ФосАгро-Череповец» (РФ). Приведены результаты испытаний сорбентов TP260, Purolite S957 (Monophos), сульфокатионит РРС 160 и сорбент АА03 при сорбции: из сернокислого раствора после разложения фосфатного сырья; из раствора гидролизной серной кислоты после осаждения диоксида титана; из сернокислых растворов после сорбции урана. Изучено распределение редкоземельных металлов при их сорбции сульфокатионитом КУ-2 из растворов фосфорной кислоты: дигидратной ЭФК, частично упаренной 43,69 мас. % P₂O₅, ОАО «Балаковские минеральные удобрения»; дигидратной ЭФК, неупаренной 26,09 мас. % P₂O₅, ОАО «Аммофос»; дигидратной ЭФК, упаренной 52,54 мас. % P₂O₅, ОАО «Аммофос». Получены коэффициенты распределения индивидуальных лантаноидов. Анализ литературных данных показал, что выбор сорбента является наиболее сложной задачей при разработке технологии сорбционного извлечения РЗМ из многокомпонентных растворов.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, сорбция, катиониты, экстракционная фосфорная кислота, концентрирование

Введение. Редкоземельные металлы (РЗМ) обладают уникальными свойствами, благодаря которым находят широкое применение в различных отраслях техники. В области производства авиационных материалов для изготовления деталей горячего тракта необходимо использование сплавов, работоспособных в экстремальных условиях (температуры, превышающие 1100 °С, высокие напряжения, агрессивная среда). Поэтому для повышения рабочих характеристик в состав сплава на основе Ni₃Al вводят микродобавки редкоземельных металлов, таких, как эрбий, празеодим и неодим [1]. РЗМ используются при создании новой высокотехнологичной военной техники и вооружений [2]. Разрабатываются энергоэффективные конструкции синхронного двигателя с постоянными магнитами, содержащими РЗМ, для электрических машин [3, 4]. РЗМ находят широкое применение в оптике, солнечных батареях, конденсаторах, спецсплавах (сверхкрепкие, жаропрочные, коррозион-нстойкие сплавы), полупроводниках, атомной отрасли и т. д. Область применения РЗМ и редких металлов постоянно расширяется. Перспективный прогнозируемый мировой рост потребления РЗМ составляет 8–11% в год [5].

Увеличение масштаба потребления редкоземельных металлов способствует развитию их производства из техногенного и вторичного сырья. Перспективным направлением является попутное извлечение РЗМ из комплексного минерального сырья.

Согласно проведенному анализу [6], затраты на производство зависят от содержания редкоземельных металлов в исходном сырье – чем ниже содержание, тем выше затраты. При этом стоимость 1 кг суммы РЗМ при ценах января-апреля 2014 г. находилась в интервале от 17 до 81 долл. США. Наибольшая стоимость составляет 70-80 долл. США и определяется содержанием дорогостоящих и наиболее дефицитных тяжелых РЗМ.

По данным [7], в феврале 2018 г. на рынке КНР стоимость легких редкоземельных металлов в долл. США за 1 кг составила от 5,8 и до 86, а тяжелых – от 265 до 640.

Следует отметить, что доля легкой группы РЗМ в основной части исходного сырья намного больше, чем тяжелой.

Поэтому одной из задач при разработке технологии извлечения редкоземельных металлов из сырья с небольшим их содержанием является уменьшение затрат за счет сокращения

количества операций и применения экологически выгодных способов.

Сорбционное извлечение и концентрирование. В технологиях извлечения редкоземельных металлов из техногенных образований и руд для первичной обработки наиболее часто используется кислотный способ, который обеспечивает максимальное извлечение РЗМ в раствор [8-10]. При этом получаемые растворы отличаются высоким солевым фоном и кислотностью.

В то же время в связи с вовлечением низкосортного и бедного по сумме РЗМ природного и техногенного сырья и присутствием сопутствующих компонентов (железо, алюминий, титан, цирконий) возникла необходимость в применении сорбционных процессов.

Сорбционное извлечение РЗМ представляется наиболее целесообразным на этапе первичного концентрирования.

Серьезной проблемой при сорбционном извлечении РЗМ из промышленных кислых растворов является присутствие большого количества железа (III) и кальция как наиболее мешающих примесей, как на стадии сорбции, так и на стадии десорбции.

Установлено [11, 12], что при сорбции из растворов, содержащих железо и кальций, сульфокатионитами ионы трехвалентного железа весьма успешно конкурируют с ионами РЗМ, а ионы кальция блокируют поверхность зерен ионита.

Очевидно, что выбор эффективных условий сорбции РЗМ из промышленных растворов должен основываться на результатах исследований основных физико-химических закономерностей сорбции РЗМ и примесных компонентов из модельных растворов.

Изучена сорбция редкоземельных металлов из растворов азотной, соляной и фосфорной кислот сульфокатионитом КУ-2. Определено, что равновесие достигается за 60 минут контакта ионита и раствора. Показано, что повышение температуры благоприятно сказывается на процессе сорбции ионов РЗМ с большими ионными радиусами, например, лантана с радиусом 1,22 Å, и несущественно влияет на сорбцию ионов с малым ионным радиусом, например, иттербия с радиусом 1,00 Å [13].

Необходимо отметить, что разрабатываемые технологии сорбционного извлечения редкоземельных металлов в большинстве своем основаны на использовании

сульфокатионитов, аналогичных КУ-2 [14-19]. Основной недостаток данных ионитов – высокая селективность к ионам Fe^{3+} . Полная обменная емкость КУ-2 очень высокая и составляет 1,6 ммоль/г [20].

С целью определения эффективного ионита для селективной сорбции РЗМ проведены сопоставительные исследования сорбции трехвалентных ионов церия, лантана и железа на сульфокатионите КУ-2-8 и макропористом слабокислотном катионите на основе сополимера стирола и дивинилбензола с хелатирующими функциональными группами на основе аминометилфосфоновой кислоты – Cybber CRX 300. Установлено, что катионит Cybber CRX 300 по обменной емкости по лантану и церию и кинетическим свойствам несколько уступает сульфокатиониту КУ-2-8 при сорбции из кислых растворов. Однако низкая сорбируемость железа (III) на катионите Cybber CRX 300 при хорошей сорбируемости редкоземельных металлов позволяет использовать его для концентрирования и отделения РЗМ от железа.

В процессе сернокислотной переработки апатитов и фосфоритов образуются продукты, являющиеся перспективным сырьем для попутного извлечения редкоземельных металлов: фосфогипс полугидратный и дигидратный, экстракционная фосфорная кислота, осадок, образующийся при получении упаренной фосфорной кислоты [21, 22].

В экстракционной фосфорной кислоте концентрируется от 30 % РЗМ, содержащихся в исходном концентрате [23].

Создана и испытана в опытно-промышленном масштабе технология извлечения редкоземельных металлов в процессе сернокислотной переработки хибинского апатитового концентрата [24]. В качестве сырьевого источника РЗМ выбрана дигидратная ЭФК (45 % P_2O_5) производства ОАО «ФосАгро-Череповец» (РФ). Содержание редкоземельных металлов в экстракционной фосфорной кислоте около 0,1 мас. %. Основные технологические операции включают: подачу исходной дигидратной ЭФК, сорбционное выделение РЗМ на ионообменной смоле, последующую их десорбцию, осаждение в виде труднорастворимых гидроксидов, растворение с приготовлением нитратного раствора РЗМ, очистку и разделительную экстракцию по линии Nd/Sm, осаждение РЗМ в виде карбонатов, фильтрацию осадка и получение товарных концентратов легкой и среднетяжелой групп.

Разнообразие сырьевых источников РЗМ обуславливает трудности создания экономически обоснованных технологий их переработки.

Актуальна разработка новых сорбентов, обладающих отличительными сорбционными характеристиками в отношении редкоземельных металлов и типичных примесей [25]. Все исследуемые сорбенты имеют функциональные группы, представляющие собой кислородные лиганды, в том числе фосфатные и аминные группы. Проводились исследования по сорбции: из растворов после разложения фосфатного сырья серной кислотой; гидролизной серной кислоты после осаждения диоксида титана; сернокислых маточных растворов после сорбции урана.

При сорбции сернокислых растворов после разложения фосфатного сырья использовали коммерческий аминфосфоновый сорбент Lewatit TP260 и опытный образец АА03. Установлено, что сорбент TP260 имеет преимущество в сорбционной емкости по всем группам РЗМ. Сорбент АА03 имеет выраженное сродство к тяжелым редкоземельным металлам.

В случае сорбции РЗМ из гидролизной серной кислоты после осаждения диоксида титана были испытаны следующие сорбенты: TP260, Purolite S957 (Monophos), сульфокатионит PPC 160 и сорбент АА03. Показано, что сульфокатионит PPC 160 сорбирует преимущественно элементы легкой группы редкоземельных металлов. Сорбент АА03 проявляет выраженную селективность к тяжелым РЗМ. Ионит Purolite S957 обладает более низкой селективностью к РЗМ относительно железа.

При сорбционном извлечении скандия из раствора гидролизной серной кислоты, образующейся после осаждения диоксида титана в сульфатном способе титанового производства, опробованы сорбенты TP260 и АА03. Сорбент АА03 в данной системе показал худшие результаты.

Для извлечения скандия из маточных растворов сорбции урана в производстве, использующем скважинное подземное выщелачивание руд, применяли иониты TP260 и АА03. Коэффициенты распределения скандия при сорбции из растворов для ионитов TP260 и АА03 составили 47 и 210, соответственно.

Изучено распределение редкоземельных металлов при их сорбции сульфокатионитом КУ-2 из растворов фосфорной кислоты дигидратной ЭФК, частично упаренной 43,69 мас. % P_2O_5 , ОАО «Балаковские

минеральные удобрения»; дигидратной ЭФК, неупаренной 26,09 мас. % P_2O_5 ОАО «Аммофос»; дигидратной ЭФК, упаренной 52,54 мас. % P_2O_5 ОАО «Аммофос» [13, 26].

Установлено, что для упаренных экстракционных фосфорных кислот коэффициент распределения индивидуальных лантаноидов уменьшается от лантана к гадолинию, затем возрастает, достигая максимума для тулия и вновь снижается при переходе к лютецию. Для неупаренной кислоты в области тяжелых лантаноидов максимума не наблюдается.

Полученные данные свидетельствуют о том, что, при прохождении различных технологических операций исходной смеси РЗМ, содержащейся в апатитовом концентрате, происходит перераспределение индивидуальных лантаноидов между различными промпродуктами. Необходимо учитывать это перераспределение для того, чтобы при организации извлечения РЗМ обеспечить полное выделение наиболее ценных тяжелых лантаноидов.

Выводы. Анализ научно-технической литературы показывает, что в настоящее время проводится большое количество исследований по разработке технологических схем сорбционного извлечения редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты, некоторые из которых доведены до стадии опытно-промышленных испытаний. Однако широкое внедрение ионообменной технологии в гидрометаллургию сдерживается сложным составом растворов, содержащих РЗМ. Выбор сорбента для практического решения задач является важным этапом, поскольку его модификация влияет на эффективность сорбции РЗМ. Поэтому современные научные исследования направлены на поиск новых сорбентов для создания конкурентоспособной технологии сорбционного извлечения редкоземельных металлов из технологических и производственных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

- Zhou P.J., Yu J.J., Sun X.F., Guan H.R., He X.M., Hu Z.Q. Influence of Y on stress rupture property of a Ni-based superalloy // *Materials Science and Engineering*. – 2012. – № 551. – P. 236-240.
- The Rare Earth magazine. [Электрон. ресурс] – 2016. – URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20170320/03031.html>. (дата обращения: 09.04.2018).
- Aries A., Carlos O., Jordi Z., Espina J., Pou J. Hybrid sensorless permanentmagnet synchronous machine four quadrant drive based on direct matrix converter // *Electrical Power and Energy Systems*. – 2013. – V. 45. № 1. – P. 78-86.
- Leonov S.V., Zhiganov A.N., Kerbel B.M., Fedorov D.F., Makaseev Y.N., Kremlev I.A. Analysis of the Influence of Permanent Magnet Geometry on the Energy Efficiency of Electromechanical Systems // *Russian Physics Journal*. – 2016. – V. 59. № 2. – P. 308-313. DOI:10.1007/s11182-016-0772-1.
- Твердов А.А. Редкие металлы Ловозерского массива. // *Редкие земли*. – 2017. - №1 (8). – С. 136-141.
- Петров И.М. Обзор проектов по освоению месторождений РЗМ в мире // *Актуальные вопросы получения и применения РЗМ: матер. междунар. научно-практ. конф.* – М., Россия, 2014. – С. 14-16.
- Цены мирового рынка на металлы и сырье. [Электрон. ресурс] – 2018. – URL: <http://www.infogeo.ru/metalls/worldprice/?act=rzm> (дата обращения: 09.04.2018).
- Бочевская Е.Г., Абишева З.С., Каршигина З.Б., Турдалиева Б.Д., Квятковская М.Н. Поведение редкоземельных элементов при азотнокислом выщелачивании шлака фосфорного производства // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2016. – №1. – С. 9-16.
- Gupta C.K., Krishnamurthy N. *Extractive metallurgy of Rare Earths* – Washington, D.C.: CRC Press, 2005. – P. 537.
- Лохова Н.Г., Найманбаев М.А., Балтабекова Ж.А., Султангазиева А.Н. Исследование системы $LaPO_4 - H_3PO_4 - H_2O$ // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2010. – №6. – С. 40-46.
- Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А., Ультаракова А.А., Джурканов Ж.К. Исследование по извлечению РЗЭ из отходов титано-магниевого производства // *Наука и новые технологии*. – 2014. – № 2. – С. 31-34.
- Ehrlich G.V., Lisichkin G.V. Sorption in the chemistry of rare earth elements. // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2017. – V. 87. №. 6. – P. 1001-1027. DOI: 10.1134/S1070363217060196.
- Папкина М.В., Конькова Т.В., Михайличенко А.И., Туманов В.В., Сайкина О.Ю. Сорбционное извлечение лантана, иттрия, иттербия из растворов минеральных кислот сульфокатионитом КУ-2 // *Сорбционные и хроматографические процессы* – 2015. – Т. 15. Вып. 4. – С. 515-522.
- Абдулвалиев Р.А., Ни Л.П., Райзман В.Л. Получение скандия из бокситового сырья. – Алма-Ата: Гылым, 1992. – С. 196.
- Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.Н. Скандий. – М.: *Металлургия*, 1987. – 184 с.
- Татарников А.В., Сахарова Л.И., Талтыкин С.Е. Сорбционные процессы извлечения РЗЭ при комплексной переработке органогенно-фосфатных руд способом кучного выщелачивания

// Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение: матер. междунар. конф. – М., Россия, 2012. – С. 147.

17 Пат. 2465207 РФ. Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты /Локшин Э.П., Тареева О.А.; опубл. 27.10.2012. Бюл. № 30.

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

19 Рычков В.Н., Кириллов Е.В. Сорбция ионов РЗМ ионами различных классов из растворов подземного выщелачивания урана // Перспективы добычи, производства и применения РЗМ: матер. 1-ой Всероссийской науч.-практ. конф. – Москва, Россия, 2011. – С. 26-27.

20 Аширов А. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. – М.: Наука, 1969. – 112 с.

21 Лохова Н.Г., Найманбаев М.А., Балтабекова Ж.А. Сорбционное извлечение редкоземельных элементов из технологических и производственных растворов // Вестник КазНАЕН. – 2015. – № 1. – С. 22-25.

22 Михайличенко А.И., Папкина М.В., Конькова Т.В., Туманов В.В. Сорбционное извлечение РЗЭ из растворов фосфорной кислоты // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ: матер. междунар. научно-практ. конф. – Москва, Россия, 2014. – С. 51-55.

23 Liangshi Wang, Zhiqi Long, Xiaowei Huang, Ying Yu, Dali Cui, Guocheng Zhang. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid // Hydrometallurgy. – 2010. – № 109. – P. 230–236. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.02.085

24 Сибилев А.С., Шестков С.В., Козырев А.Б., Нечаев А.В., Поляков Е.Г., Фальчик Ю.А., Шибнев А.В. Процесс извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты на ОАО «ФосАгро-Череповец» // Химическая технология. – 2015. – Т. 16. № 4. – С. 201-205.

25 Татарников А.В., Михайленко М.А. Отбор сорбентов для извлечения скандия и редкоземельных элементов из растворов сложного состава // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ: матер. междунар. науч.-практ. конф. – Москва, Россия, 2017. – С. 188-192.

26 Папкина М.В., Михайличенко А.И., Конькова Т.В. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов и других элементов из растворов фосфорной кислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. № 2. – С. 163-172.

REFERENCES

1 Zhou P.J., Yu J.J., Sun X.F., Guan H.R., He X.M., Hu Z.Q. Influence of Y on stress rupture property of a Ni-based superalloy. *Materials Science and Engineering*. **2012**. 551. 236-240. (in Eng.).

2 The Rare Earth magazine. [Electron resource] 2016. URL: <http://rare-earth.ru/ru/pub/20170320/03031.html>. (access date: 9.04.2018).

3 Aries A., Carlos O., Jordi Z., Espina J., Pou J. Hybrid sensorless permanentmagnet synchronous machine four quadrant drive based on direct matrix converter. *Electrical Power and Energy Systems*. **2013**. 45. 1. 78-86. (in Eng.).

4 Leonov S.V., Zhiganov A.N., Kerbel B.M., Fedorov D.F., Makaseev Y.N., Kremlev I.A. Analysis of the Influence of Permanent Magnet Geometry on the Energy Efficiency of Electromechanical. *Systems Russian Physics Journal*. **2016**. 59. 2. 308-313. DOI: 10.1007/s11182-016-0772-1. (in Eng.).

5 Tverdov A.A. *Redkiye metally Lovozerskogo massiva* (Rare Metals of Lovozero Massif). *Redkiye zemli = Rare earths*. **2017**. 1 (8). 136-141. (in Russ.).

6 Petrov I.M. *Obzor proyektov po osvoyeniuyu mestorozhdeniy RZM v mire* (Review of projects for the development of REM deposits in the world). *Aktualnyye voprosy polucheniya i primeneniya RZM: mater. mezhdunar. nauchno-prakt. konf.* (Topical issues of obtaining and applying REM and RM: proceedings of the Internation. Sci.-practical conf.). Moscow, Russia. **2014**. 14-16. (in Russ.).

7 *Tseny mirovogo rynka na metally i syr'ye* (World market prices for metals and raw materials). [Electron resource] **2018**. URL: <http://www.infogeo.ru/metalls/worldprice/?act=rzm> (access data: 9.04.2018). (in Russ.).

8 Bochevskaya E.G., Abisheva Z.S., Karshigina Z.B., Turdaliyeva B.D., Kvyatkovskaya M.N. *Povedeniye redkozemelnykh elementov pri azotnokislom vyshchelachivaniy shlaka fosfornogo proizvodstva* (Behavior of rare earth elements at the nitrate acid leaching of slag from phosphorus production). *Kompleksnoye ispolzovaniye mineral'nogo syr'ya = Complex Use of Mineral Resources*. **2016**. 1. 9-16. (in Russ.).

9 Gupta C.K., Krishnamurthy N. *Extractive metallurgy of Rare Earths*. Washington D.C.: CRC Press. **2005**, 537. (in Eng.).

10 Lokhova N.G., Naymanbayev M.A., Baltabekova Zh.A., Sultangaziyeva A.N. *Issledovaniye sistemy LaPO₄ – H₃PO₄ – H₂O* (The research of system LAPO₄ – H₃PO₄ – H₂O). *Kompleksnoye ispolzovaniye mineral'nogo syr'ya = Complex Use of Mineral Resources*. **2010**. 6. 40-46. (in Russ.).

11 Naymanbayev M.A., Lokhova N.G., Baltabekova Zh.A., Ultarakova A.A., Dzhurkanov Zh.K. *Issledovaniye po izvlecheniyu RZE iz otkhodov titanomagniyevogo proizvodstva* (A study on the recovery of REE from waste products of titanium-magnesium production). *Nauka i novyye tekhnologii = Science and new technologies*. **2014**. 2. 31-34. (in Russ.).

12 Ehrlich G.V., Lisichkin G.V. Sorption in the chemistry of rare earth elements. *Russian Journal of General Chemistry*. **2017**. 87. 6. 1001-1027. DOI: 10.1134/S1070363217060196. (in Eng.).

- 13 Papkova M.V., Konkova T.V., Mikhaylichenko A.I., Tumanov V.V., Saykina O.Yu. *Sorbtsionnoye izvlecheniye lantana. ittriya. itterbiya iz rastvorov mineralnykh kislot sulfokationitom KU-2* (Sorption extraction of lanthanum, yttrium, ytterbium from solutions of mineral acids with sulphocathionite KU-2). *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy = Sorption and chromatographic processes*. **2015**. 15. 4. 515-522. (in Russ.).
- 14 Abdulvaliyev R.A., Ni L.P., Rayzman V.L. Polucheniye skandiya iz boksitovogo syria (Obtaining scandium from bauxite raw materials). Alma-Ata: Gylym. **1992**. 196. (in Russ.).
- 15 Korshunov B.G., Reznik A.M., Semenov S.N. *Skandiy* (Scandium). Moscow: Metallurgy. **1987**. 184. (in Russ.).
- 16 Tatarnikov A.V., Sakharova L.I., Taltykin S.E. *Sorbtsionnyye protsessy izvlecheniya RZE pri kompleksnoy pererabotke organogenno-fosfatnykh rud sposobom kuchnogo vyshchelachivaniya* (Sorption processes of REE extraction during complex processing of organogenic phosphate ores by heap leaching method). *Redkozemelnyye elementy: geologiya. khimiya. proizvodstvo i primeneniye: mater. mezhdunar. konf.* (Rare earth elements: geology, chemistry, production and application: proceedings of the international conf.) Moscow, Russia. **2012**. 147. (in Russ.).
- 17 Pat. 2465207 RU. *Sposob izvlecheniya redkozemelnykh elementov iz ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty* (A method for extracting rare-earth elements from extraction phosphoric acid). Lokshin E.P., Tareyeva O.A. *Opubl.* 27.10.2012. 30. (in Russ.).
- 18 Smirnov D.I., Molchanova T.V., Vodolazov L.I. *Sorbtsionnoye izvlecheniye redkozemelnykh elementov. ittriya i alyuminiya iz krasnykh shlamov* (Sorption extraction of rare-earth elements, yttrium and aluminum from red sludge). *Tsvetnyye metally = Non-ferrous metals*. **2002**. 8. 64-69. (in Russ.).
- 19 Rychkov V.N., Kirillov E.V. *Sorbtsiya ionov RZM ionitami razlichnykh klassov iz rastvorov podzemnogo vyshchelachivaniya urana* (Sorption of REM ions by ionites of various classes from solutions of uranium underground leaching). *Perspektivy dobychi. proizvodstva i primeneniya RZM: mater. 1-oj Vserossiyskoy nauch.-prakt. konf.* (Prospects for the extraction, production and use of REM: proceedings of the 1st All-Russian sci.-practical conf.). Moscow, Russia. **2011**. 26-27. (in Russ.).
- 20 Ashirov A. *Fiziko-khimicheskiye svoystva karboksilnykh kationitov* (Physical-chemical properties of carboxyl cation exchangers). Moscow: Nauka. **1969**. 112. (in Russ.).
- 21 Lokhova N.G., Naymanbayev M.A., Baltabekova Zh.A. *Sorbtsionnoye izvlecheniye redkozemelnykh elementov iz tekhnologicheskikh i produktsionnykh rastvorov* (Sorption extraction of rare-earth elements from technological and production solutions). *Vestnik KazNAEN = Bulletin of KazNAEN*. **2015**. 1. 22-25. (in Russ.).
- 22 Mikhaylichenko A.I., Papkova M.V., Konkova T.V., Tumanov V.V. *Sorbtsionnoye izvlecheniye RZE iz rastvorov fosfornoj kisloty* (Sorption recovery of REE from solutions of phosphoric acid). *Aktualnyye voprosy polucheniya i primeneniya RZM: mater. mezhdunar. nauchno-prakt. konf.* (Topical issues of obtaining and applying REM and RM: proceedings of the International. Sci.-practical conf.). Moscow, Russia. **2014**. 51-55. (in Russ.).
- 23 Liangshi Wang, Zhiqi Long, Xiaowei Huang, Ying Yu, Dali Cui, Guocheng Zhang. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid. *Hydrometallurgy*. **2010**. 109. 230-236. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.02.085. (in Eng.).
- 24 Sibilev A.S., Shestkov S.V., Kozyrev A.B., Nechayev A.V., Polyakov E.G., Falchik Yu.A., Shibnev A.V. *Protsess izvlecheniya RZE iz ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty na OAO «FosAgro-Cherepovets»* (The process of extracting REE from extraction phosphoric acid at "PhosAgro-Cherepovets" JSC). *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical technology*. **2015**. 16. 4. 201- 205. (in Russ.).
- 25 Tatarnikov A.V., Mikhaylenko M.A. *Otbor sorbentov dlya izvlecheniya skandiya i redkozemelnykh elementov iz rastvorov slozhnogo sostava* (Selection of sorbents for extraction of scandium and rare earth elements from solutions of complex composition). *Aktualnyye voprosy polucheniya i primeneniya RZM i RM: mater. mezhdunar. nauchno-prakt. konf.* (Topical issues of obtaining and applying REM and RM: proceedings of the international. sci.-practical. conf.). Moscow, Russia. **2017**. 188-192. (in Russ.).
- 26 Papkova M.V., Mikhaylichenko A.I., Konkova T.V. *Sorbtsionnoye izvlecheniye redkozemelnykh metallov i drugikh elementov iz rastvorov fosfornoj kisloty* (Sorption extraction of rare-earth metals and other elements from solutions of phosphoric acid). *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy = Sorption and chromatographic processes*. **2016**. 16. 2. 163-172. (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Экстракциялық фосфор қышқылы (ЭФҚ) ерітінділерінен сирекжер металдарын (СЖМ) сорбциялық алу және концентрлеу әдістеріне шолу жүргізілген. Бастапқы концентрлеу этапы кезінде СЖМ сорбциялық алу ең тиімді болып есептелінеді. Дегенмен, сорбция кезеңінде және десорбция кезеңінде айрықша кедергі жасаушы қоспа темірдің (III) және кальцийдің көп мөлшерде болуы проблема болып табылады. Сирекжер металдарын сорбциялау үшін, үш валентті церий, лантан және темір иондарын КУ-2-8 сульфокатионитінде және Cybber CRX 300 макрокеуекті әлсіз қышқылды катионитінде сорбциялаудың салыстырмалы зерттеулері жүргізілген. Қышқылды ерітінділерден сорбция жүргізу кезінде Cybber CRX 300 катиониті лантан мен церийдің алмасу сыйымдылығы және кинетикалық қасиеттері бойынша КУ-2-8 сульфокатионитінен нашарлау болады, бірақ оны СЖМ концентрленгенде және темірден бөліп алғанда

қолдануға мүмкіндік бар. ОАО «ФосАгро-Череповец» (РФ) өндірірілген дигидратты экстракциондық фосфор қышқылынан (45% P_2O_5) сирекжер металдарын алу технологиясы тәжірибелік-өнеркәсіптік масштабта жасалынды және сыналды. Келесідей ерітінділер қатарына сорбцияның нәтижелері көрсетілген: фосфатты шикізаттын күкірт қышқылынан ыдырауынан кейін; титан диоксиді тұндырылғаннан кейінгі гидролизді күкірт қышқылы; уран сорбциясындағы күкіртқышқылды жатын. TP260, Purolite S957 (Monophos) сорбенттері, PPC 160 сульфокатиониті және AA03 сорбенті сыналды. Фосфор қышқылы ерітінділерін дигидратты ЭФК, ішінара буландырылған 43,69 мас. % P_2O_5 , ОАО «Балаковские минеральные удобрения»; дигидратты ЭФК, буландырылмаған 26,09 мас. % P_2O_5 , ОАО «Аммофас»; дигидратты ЭФК, буландырылған 52,54 мас. % P_2O_5 , ОАО «Аммофас» КУ-2 сульфокатионитімен сорбциялау кезіндегі сирекжер металдарының үлестірілімі зерттелінген. Индивидуальды лантаноидтардың үлестірілім коэффициенті алынды. Әдеби деректерді талдау, көп компонентті ерітіндіден СЖМ сорбционды алу технологиясын жасаудағы ең қиыны сорбентті таңдау мәселесі екенің көрсетті.

Түйін сөздер. Сирекжер металдары, экстракциялық фосфор қышқылы, сорбция, концентрлеу, ионит

ABSTRACT

The review covers the methods for sorption recovery and concentration of rare-earth metals (REM) from solutions of extraction phosphoric acid (EPA). Sorption extraction of the REM seems most appropriate at the stage of primary concentration, but a significant amount of iron (III) and calcium as the most interfering impurities are the problem, both at the stage of sorption and at the stage of desorption. The results of studies on the sorption of trivalent ions of cerium, lanthanum and iron on sulfonic cation-exchange resin KU-2-8 and macroporous weakly acidic cation exchange Cybber CRX 300, are presented. It is established that the cation exchanger Cybber CRX 300 by exchange capacity for lanthanum and cerium and kinetic properties is inferior somewhat to sulfonic cation-exchange resin KU-2-8 at sorption from acidic solutions, but can be used to concentrate and separate the REM from iron. The review presents data of the pilot trials of the technology for extracting rare-earth metals from dihydrate extraction phosphoric acid (45 % P_2O_5) produced by «PhosAgro-Cherepovets» JSC (RU). The results of tests of sorbents TP260, Purolite S957 (Monophos), sulfonic cation-exchange resin PPC 160 and sorbent AA03 at sorption: from sulphate solution after decomposition of phosphate raw materials; from a solution of hydrolysis sulfuric acid after precipitation of titanium dioxide; from sulfuric acid solutions after sorption of uranium are presented. The distribution of rare-earth metals during their sorption by KU-2 sulfonic cation-exchange resin from solutions of phosphoric acid, as follows: dihydrate EPA partially evaporated 43.69 wt. % P_2O_5 , «Balakovo Mineral Fertilizers» JSC; dihydrate EPA, without evaporation 26.09 wt. % P_2O_5 , OJSC «Ammofos»; dihydrate EPA, evaporated 52.54 wt. % P_2O_5 , «Ammofos» OJSC, was studied. The distribution coefficients of individual lanthanides are obtained. The analysis of literature data has shown that the choice of sorbent is the most difficult task when developing the technology for sorption extraction of REM from multicomponent solutions.

Key words: rare earth metals, sorption, ion exchanger, extraction phosphoric acid, concentration, cation-exchange resin

Поступила 21.05.2018.