

Armenia, Yerevan - 2019

VI Международная конференция по химии и химической технологии Ереван 2019

**ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАН РА**

**VI Международная конференция**

**«Химия и химическая технология»**

**Сборник материалов**

**23 - 27 сентября 2019**

**ЕРЕВАН - 2019**

**ՀՀ ԳԱԱ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԵՎ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ**

**VI Միջազգային գիտաժողով «Քիմիա և քիմիական տեխնոլոգիաներ»**

**Նյութերի ժողովածու**

**23-27 սեպտեմբեր 2019**

УДК 54:06

ББК 24

X- 465

Рецензенты: д.х.н. Н.О. Зулумян, д.х.н. А.И. Холькин, д.т.н. М.Г. Амамчян,  
к.т.н. А.К. Костанян, д.т.н. А.О. Овсепян, к.т.н. В.Г. Мартиросян,

X- 465

Химия и химическая технология : VI международная конференция: Сборник материалов /Ред.:  
Н.Б. Князян, К.Г. Григорян, Г.Г. Манукян, Л.А. Гаспарян, А.Р. Исаакян, А.Е. Костанян.  
-Ер.: Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики  
Армения (ИОНХ НАН РА), 2019. - 306с.

Научная тематика VI Международной конференции «Химия и химическая технология» охватывает новые направления развития химии и химической технологии в области синтеза неорганических соединений и комплексной переработки природного сырья и отходов производства, химии и технологии сверхтвердых материалов, получения нанокomпозиционных, стеклообразных, особо чистых и комплексных материалов, развитие аддитивных технологий, а также экологические задачи химической промышленности и химии окружающей среды.

В сборнике материалов VI Международной конференции «Химия и химическая технология» рассмотрены вопросы, отражающие современное состояние и перспективы развития теоретических и прикладных исследований, а также опыт практической реализации разработок в области химии и химической технологии.

Материалы сборника представляют интерес для ученых и специалистов институтов, вузов и предприятий.

VI Международная конференция «Химия и химическая технология» проводится при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА, Российского центра науки и культуры (РЦНК) в Ереване, при содействии Национальной академии наук РА, Отделения химии и наук о Земле НАН РА, Армянской химической ассоциации.

УДК 54:06  
ББК 24

ISBN 978-9939-1-0983-1

© Институт общей и неорганической химии НАН РА (ИОНХ НАН РА), 2019

ՀՏԴ 54:06

Ք 542

Ռեգենզ.: ք.գ.դ. Ն.Հ. Զուլուրյան, ք.գ.դ. Ա.Ի. Խոլլիկին, տ.գ.դ. Մ.Գ. Համամյան, տ.գ.թ. Ա.Վ. Կոստանյան, տ.գ.դ. Ա.Հ. Հովսեփյան, տ.գ.թ. Վ.Գ.Մարտիրոսյան

ԳՄԴ 24

Ք 542

Քիմիա և քիմիական տեխնոլոգիաներ: VI միջազգային գիտաժողով: Նյութերի ժողովածու/ Խմբագիր՝ Ն.Բ. Կնյազյան, Վ.Գ. Գրիգորյան, Գ.Գ. Մանուկյան, Լ.Ա. Գասպարյան, Ա.Ռ. Իսահակյան, Ա.Ե. Կոստանյան. - Եր.: Ընդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտ, 2019. - 306 էջ:

«Քիմիա և քիմիական տեխնոլոգիաներ» VI Միջազգային գիտաժողովի գիտական թեման ներառում է քիմիայի և քիմիական տեխնոլոգիաների զարգացման նոր ուղղություններ անօրգանական նյութերի սինթեզի, հանքանյութերի և արտադրական թափոնների համալիր վերամշակման տեխնոլոգիաների բնագավառում, նանոկոմպոզիտային, գերկարծր, հատուկ մաքրության, ապակեկերպ, ապակեբյուրեղային, կոմպլեքսային միացությունների, ադիտիվ տեխնոլոգիաների զարգացման, ինչպես նաև քիմիական արտադրությունների և շրջապատող միջավայրի էկոլոգիական խնդիրներ:

«Քիմիա և քիմիական տեխնոլոգիաներ» VI Միջազգային գիտաժողովի ժողովածույում ներառված են հարցեր, որոնք արտացոլում են տեսական և կիրառական հետազոտությունների ժամանակակից վիճակը և հեռանկարները, ինչպես նաև քիմիայի և քիմիական տեխնոլոգիաների ոլորտում վերամշակումների գործնական իրականացման փորձը:

Նյութերի ժողովածուն հետաքրքրական է ինստիտուտների, բուհերի և ձեռնարկությունների մասնագետների համար:

«Քիմիա և քիմիական տեխնոլոգիաներ» VI Միջազգային գիտաժողովն անցկացվում է ՀՀ ԿԳՆ Գիտության պետական կոմիտեի, Երևանում Ռուսաստանի գիտության և մշակույթի կենտրոնի ֆինանսական աջակցությամբ, ՀՀ Գիտությունների ազգային ակադեմիայի, ՀՀ ԳԱԱ Քիմիական և Երկրի մասին գիտությունների բաժանմունքի, Հայաստանի քիմիական ասոցիացիայի աջակցությամբ:

ՀՏԴ 54:06

ԳՄԴ 24

**2.2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА****Вардан Г.А.<sup>1</sup>, Карамян Г.Г.<sup>1</sup>, Казарян М.А.<sup>2</sup>, Мартоян Г.А.<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*ООО НПО «Экоатом», ул. Аданай 1, РА, Ереван 0082**E-mail: martoian@yahoo.com*<sup>2</sup>*ФИАИ, Ленинский проспект, 119991, РФ, Москва**E-mail: kazarmishik@yahoo.com*

Работа посвящена извлечению редкоземельных элементов из промышленного отхода – красного шлама, образуемого при производстве алюминия из бокситовых руд по методу Байера. Представлена технологическая схема извлечения компонентов и их глубокую очистку от посторонних примесей.

**Ключевые слова:** *красный шлам, редкоземельные элементы, электро-мембранные методы, скандий*

**EXTRACTION OF RARE EARTH ELEMENTS FROM RED MUD****Vardan G.A.<sup>1</sup>, Karamyan G.G.<sup>1</sup>, Kazaryan M.A.<sup>2</sup>, Martoyan G.A.<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*“Ecoatom” LLC, 1 Adanai, RA. Yerevan 0082,**E-mail: martoian@yahoo.com*<sup>2</sup>*Lebedev Physics Institute, 53 Leninskiy Prospekt, 119991, RF, Moscow**E-mail: kazarmishik@yahoo.com*

The work is devoted to the extraction of rare-earth elements from industrial waste: red mud formed in the production of aluminum from bauxite ores by the Bayer method. The technological scheme is presented for extracting components from red mud and their deep cleaning from impurities.

**Keywords:** *red mud, rare-earth elements, electro-membrane methods, scandium*

Разработано много вариантов использования красного шлама (КШ), приводящих к извлечению из них ценных металлов и использованию других отходов в качестве строительного материала. Однако ни на одном из предприятий не было проведено комплексной переработки КШ. Основными областями применения КШ являются производство цемента, дорожное строительство, производство чугуна и т.д. При этом теряется много ценных редких металлов, а также многие токсичные вещества попадают в строительные материалы, загрязняя окружающую среду.

Основной задачей исследователей является извлечение из КШ наиболее ценных металлов, например, скандия и остаточного алюминия и железа, а также токсичных веществ с использованием гидрометаллургических методов.

В результате нашего исследования было обнаружено, что гипохлорит натрия является эффективным реагентом для выщелачивания РЗМ, который, будучи щелочным, как и КШ, не вызывает дополнительных проблем и может быть получен непосредственно на месте использования.

В результате преработки КШ электро-мембранной технологией определенные группы металлов извлекаются в виде водных растворов, после чего целевые металлы избирательно разделяются стандартными методами, такими как седиментация, сорбция и экстракция. Таким образом, комплексная разработка КШ позволит использовать все компоненты, содержащиеся в этих отходах, включая железо и алюминий, и перевести токсичные отходы в продукты, пользующиеся высоким спросом.

Образцы красного шлама были взяты из отходов переработки глинозема по процессу Байера с завода Ирана. В табл.1 приведен средний химический состав основных и примесных металлов.

Анализ состава элементов был выполнен с помощью масс-спектрометра ELAN 9000 ICP и приведен в таблице 1 [1].

Таблица 1.

Состав основных компонентов красного шлама

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O
44 – 46	8–11	8–9,5	13–18	0,2–1,6	4–5	3,6	0,2–0,65	2,5–6,5

Содержание редких и редкоземельных элементов приведено в таблице 2.

Таблица 2.

*Состав примесных элементов в КШ Иранского завода*

Элемент	Содержание, г/кг	Элемент	Содержание, г/кг
Sc	0,019358	Cu	0,068480
Ti	24,298205	Zn	0,235932
V	0,277970	Ge	0,005525
Cr	0,151777	Ga	0,030868
Mn	2,974695	As	0,031339
Fe	78,037918	Y	0,001937
Co	0,078870	Mo	0,002424
Ni	0,303276	Cd	0,001026

Установка для переработки КШ (рис.1) состояла из различных реакторов, резервуаров, насосов, электрохимических аппаратов (электролизеров и электродиализаторов). Гипохлорит натрия производился из хлорида натрия на месте с применением метода электродиализа [2]. В некоторых исследованиях, чтобы повысить эффективность экстракции РЗМ, рекомендуется разделить раствор КР на тяжелую и легкую фракции, а затем выщелачивать только тяжелую фракцию. [3].

Доля полезных элементов в красном шламе значительно уменьшается после переработки, что означает, что большинство из них переходит в раствор, например, содержание скандия в КШ уменьшается почти в 150 раз.

Последующее разделение этих элементов на отдельные чистые металлы осуществляется с использованием стандартных методов, упомянутых выше, а также с помощью технологии электро-мембранных методов, а глубина очистки обеспечивается мембранным электролизом путем предварительного преобразования металлов в нерастворимые соли.

Следует отметить, что аналогичные результаты были получены после переработки КШ из уральского завода.

### **Выводы**

1. Разработан новый метод переработки КШ из отходов производства алюминия с извлечением ценных металлов и соединений.
2. Создана и апробирована экспериментальная установка, для осуществления предложенной технологии.

### **Литература**

1. G. Vartan, M. Kazaryan, G. Karamyan, G. Martoyan. Electro-Membrane Technology for Extraction of Valuable Compound sand Rare Earth Elements from the Red Mud. American Journal of Applied Chemistry. Vol. 6, No. 3, 2018, pp. 126-131. doi: 10.11648/j.ajac.20180603.15
2. ՀՀ արտոնագիր, N 3277A
3. Патент РФ 2147623

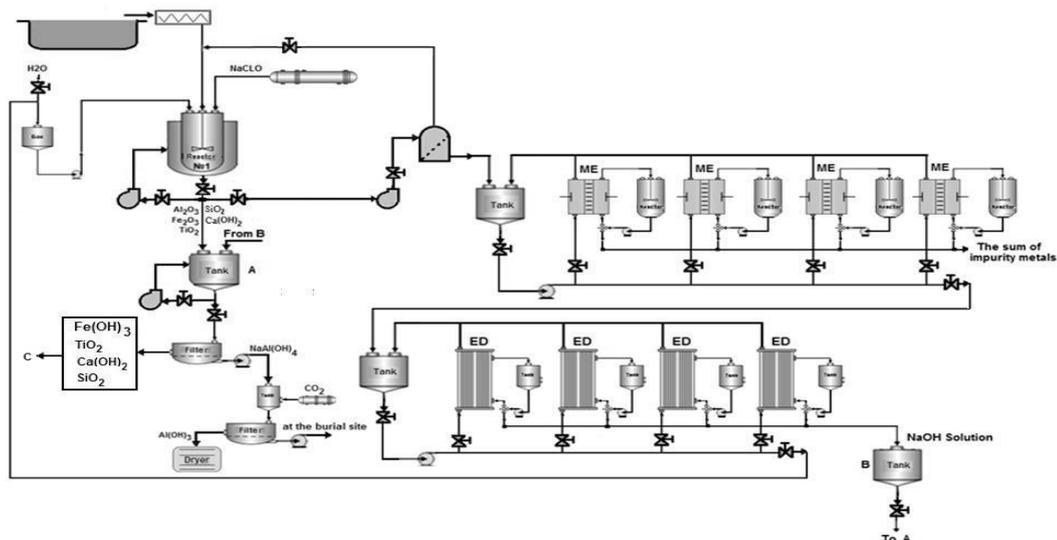


Рис. 1. Общая схема переработки красного шлама

### 2.3. ПОЛУЧЕНИЕ МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ИЗ ОСТАТКОВ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Касиков А.Г., Щелокова Е.А., Тимошик О.А.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук, 184209, Россия, г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок 26а, [cobaltag@yandex.ru](mailto:cobaltag@yandex.ru)*

В работе рассмотрена возможность получения мезопористого кремнезема с высокой удельной поверхностью из остатков солянокислотного выщелачивания металлургических шлаков. Изучено влияние концентрации и природы минеральной кислоты, pH осаждения, температуры процесса и продолжительности старения на удельную поверхность. Выбраны оптимальные условия процесса осаждения аморфного  $\text{SiO}_2$ , при которых образцы кремнезема характеризуются высокой удельной поверхностью  $\sim 680\text{-}750 \text{ м}^2/\text{г}$ .

**Ключевые слова:** шлак, соляная кислота, аморфный кремнезем, силикат натрия, осаждение, удельная поверхность.

### PREPARATION OF MESOPOROUS SILICON WITH HIGH SPECIFIC SURFACE AREA FROM RESIDUES AFTER HCl LEACHING OF METALLURGICAL SLAGS

Kasikov A.G., Shchelokova E.A., Timoshchik O.A.

*Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", 184209, Murmansk region, Apatity, "Academic town", 26a [cobaltag@yandex.ru](mailto:cobaltag@yandex.ru)*

The paper considers the possibility of obtaining a mesoporous silica with high specific surface area from residues after HCl leaching of metallurgical slags. The effect of pH precipitation, sulfuric acid concentration, temperature and duration of the process on the specific surface area were studied. The optimal conditions of the process of precipitation of  $\text{SiO}_2$  were selected, in which samples of silica are characterized by the highest specific surface area of  $\sim 680\text{-}750 \text{ м}^2/\text{г}$ .

**Keywords:** slag, hydrochloric acid, amorphous silica, sodium silicate, precipitation, specific surface area.

Кремний является одним из самых распространенных элементов в земной коре и представляет безусловный интерес как широко доступный элемент. Чаще всего в природе кремний встречается в виде кремнезема, силикатов и алюмосиликатов.

В связи с развитием технологий и промышленности увеличивается потребность в диоксиде кремния, причем широкое применение находит аморфный кремнезем, который используется в различных областях промышленности. Это связано с его свойствами (высокой термической стабильностью, механической прочностью, высокой удельной поверхностью) [1-4].

На данный момент известны следующие способы получения аморфного кремнезема: осаждением кремнезема из силикатов щелочных металлов минеральными кислотами, пропусканием углекислого газа через раствор жидкого стекла, гидролизом галогеновых соединений кремния, термическим разложением кремнийорганических соединений или четыреххлористого кремния [5]. Последний способ имеет недостаток: взрывоопасность и сложность оформления технологического процесса. Гидрохимические способы переработки кремнийсодержащего сырья более просты и требуют меньших затрат энергии.

Осажденный кремнезем получают при переработке различных горных пород и отходов производств [6-12]. Наиболее объемным видом металлургических отходов являются шлаки, количество которых на предприятиях цветной металлургии составляет сотни миллионов тонн.

Ранее нами были проведены исследования по получению кремнезема из отвальных шлаков Кольской ГМК путем их серноокислотной и солянокислотной обработки [12]. Несмотря на то, что при серноокислотной переработке шлаков удается получать кремнеземы, характеризующиеся высокой удельной поверхностью, данный способ не позволяет извлекать железо и цветные металлы. Более эффективной является солянокислотная переработка, обеспечивающая комплексную переработку шлаков с получением основных макрокомпонентов шлака (железа, магния и диоксида кремния) и концентратов цветных металлов. Однако получаемый по солянокислотной переработке кремнезем характеризуется высоким содержанием примесей и недостаточно высокой удельной поверхностью (~ 200-350 м<sup>2</sup>/г).

В данной работе рассмотрена возможность получения мезопористого кремнезема с высокой удельной поверхностью из кремнийсодержащих остатков от солянокислотного выщелачивания шлаков комбината «Печенганикель» Кольской ГМК и комбината «Южуралникель» (ЮУНК). Состав шлаков приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав шлаков

Шлак	Состав, %								
	SiO <sub>2</sub>	FeO	Ni	Co	Cu	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	S
ПН	37.50	38.50	0.24	0.09	0.18	7.94	6.76	2.90	1.28
ЮУНК	20.20	41.50	0.30	0.12	0.03	3.07	2.72	4.06	2.68

В результате солянокислотной переработки шлаков по способу, описанному в работе [11], были получены кремнийсодержащие остатки, химический состав которых представлен в таблице 2.

Таблица 2.

Химический состав остатков от солянокислотного выщелачивания шлаков

Шлак	Содержание в остатке, %								
	SiO <sub>2</sub>	Fe	Ni	Co	Cu	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	S
ПН	76.70	0.90	0.02	0.006	>0.001	0.02	9.5	-	1.10
ЮУН	71.20	1.90	0.015	0.016	>0.001	0.03	3.1	4.76	4.08

Исследования растворения остатков от солянокислотного выщелачивания шлаков в 1.8 N NaOH, показали, что при температуре 50 °С за 1.5 часа извлечение SiO<sub>2</sub> из остатков шлака ПН и ЮУНК составляет 94.2 и 76.9 %, соответственно. Растворы силиката натрия содержали, г/л: 48-65 SiO<sub>2</sub>, 0.06-0.38 Fe и 0.11-0.28 Al. Согласно данным РФА основу остатков после щелочной обработки составляют: сера, кварц и магнетит (ПН), алюминиевый авгит и сера (ЮУНК).

Для осаждения кремнезема растворы жидкого стекла обрабатывали соляной или серной кислотами. При использовании серной кислоты были получены образцы кремнезема с более высокой удельной поверхностью и поэтому в дальнейшем использовали только серную кислоту.

Изучение влияния pH осаждения кремнегеля на остаточное содержание диоксида кремния в растворе показало, что оно сильно зависит от кислотности раствора. Согласно полученным результатам максимальная степень извлечения SiO<sub>2</sub> из растворов наблюдается при pH = 2 и 7.

Изучение влияния pH осаждения и концентрации осадителя на свойства кремнезема показало, что образцы, полученные в кислой области, характеризуются меньшим размером частиц и объемом пор, а также большей удельной поверхностью. Образцы, выделенные в нейтральной области, имеют больший объем и размер пор и невысокую удельную поверхность. Установлено, что при нейтрализации раствора серной кислоты раствором силиката натрия до pH=2, предварительное обезвоживание кислого раствора, с последующей водной отмывкой от сульфатов и натрия, приводит к уменьшению размера частиц и росту удельной поверхности SiO<sub>2</sub>.

На основании данных термогравиметрического анализа образцов, полученных в кислой и нейтральной среде, было установлено, что убыль массы после нагревания образцов, осажденных в кислой области, до 1000 °С в 1.5-2.5 раз превышала соответствующую потерю массы образцов, полученных в нейтральной области

Было установлено, что с увеличением времени выдержки гидрогеля в маточном растворе при осаждении SiO<sub>2</sub> 35%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH раствора - 7 от 2 ч до 3 дней приводит к значительному уменьшению удельной поверхности SiO<sub>2</sub> от 383 до 100 м<sup>2</sup>/г.

Изучение влияния температуры процесса осаждения кремнезема на удельную поверхность и степень извлечения SiO<sub>2</sub> в осадок показало, что по мере увеличения температуры процесса осаждения от 20 до 80 °С удельная поверхность SiO<sub>2</sub> резко падает (с 386 до 80 м<sup>2</sup>/г) и снижается степень извлечения SiO<sub>2</sub> в осадок (с 98.5 до 23.5 %).

На основании полученных результатов выбраны оптимальные условия процесса осаждения кремнезема из растворов силиката натрия: температура процесса - 20 °С, концентрация осадителя - 35% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH осаждения - 2. В результате получены продукты, характеристика которых представлена в таблице 3. Данные образцы соответствуют по физико-химическим показателям продукту "белая сажа" по ГОСТу (БС-30).

Таблица 3.

Состав осадков SiO<sub>2</sub>, высушенных при - 200 °С.

Шлак	Компонент, мас. %					S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	
ПН	97.97	0.38	0.13	0.13	0.027	681.7
ЮУНК	99.67	0.07	0.026	0.084	0.026	754.2

Таким образом, исследования показали, что после дополнительной переработки остатков от солянокислотного выщелачивания металлургических шлаков из них могут быть получены достаточно чистые мезопористые кремнеземы с высокой удельной поверхностью.

### Литература

1. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции / Чуйко А.А., Ю.И. Горлов; Отв. ред. Чертов В.М.; АН Украины. Ин-т химии поверхности. Киев: Наук. думка, 1992. 248 с.
2. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. 172 с.
3. Модифицированные кремнезема в сорбции, катализе и хроматографии / Г.В. Лисичкин, Г.В. Кудрявцев, А.А. Сердан, С.М. Староверов. А.Я. Юффа; Отв. ред. Лисичкин Г.В. М.: Химия, 1986. 248 с.
4. Шабанова М.А. Коллоидная химия нанодисперсного кремнезема. Эл. изд. М.: Лаборатория знаний, 2016. 331 с.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 512 с.
6. Патент RU 2593861 C1 C01B 33/18 Габдуллин А.Н., Никоненко Е.А., Катышев С.Ф., Вайтнер В.В., Молодых А.С., Байкова Л.А., Косарева М.А. Способ получения высокодисперсного диоксида кремния Заявка 2015116785/05. 2015.04.30 Опубликовано 2016.08.10 Бюл. № 22.
7. RU 2394764 C1 C01I 33/12 B82B 1/00 Земнухова Л.А., Федорищева Г.А. Способ получения диоксида кремния. Заявка: 2009114380/15, 2009.04.15 Опубликовано: 2010.07.20.
8. RU 2625114 C1 C01B 33/18, C01B 33/193 Селяев В.П., Седова А.А., Куприяшкина Л.И., Осипов А.К., Селяев П.В. Способ получения тонкодисперсного аморфного микрокремнезема золь-гель методом. C01B 33/18 C01B 33/193 Заявка: 2016115956, 22.04.2016 Опубликовано 11.07.2017 Бюл. № 20.

9. Бочевская Е.Г., Каршигина З.Б., Саргелова Э.А., Абишева З.С. Осаждение аморфного диоксида кремния из силикатных растворов, полученных после переработки минеральной высококремнистой руды // Вестник науки и образования. 2017. Т. 1, № 12(36). С. 18-23.
10. Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Пирумян П.А., Бегларян А.А. Структурные особенности аморфных диоксидов кремния // Журнал физической химии. 2010. Т.84, №4. С.791-793.
11. Касиков, А.Г. Проблемы и перспективы вовлечения в хозяйственный оборот отвалных продуктов медно-никелевого производства // Север и Рынок: формирование экономического порядка. 2013. №1. С. 48-52.
12. Тюкавкина В.В., Касиков А.Г., Гуревич Б.И., Майорова Е.А. Получение аморфного кремнезема из шлаков цветной металлургии и его использование для магниезиальных вяжущих / Химическая технология. 2014, Т. 15, № 3. С. 167-172.

#### **2.4. РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА ИЗ ИЛЬМЕНИТОВОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

**Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А.**

*Институт химии Дальневосточного Отделения РАН, 690022, Россия, г. Владивосток, пр. Столетия Владивостока, 159, e-mail: medkov@ich.dvo.ru*

Изучено взаимодействие ильменитового концентрата с сульфатом аммония. Установлено, что реакции основных компонентов концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  начинаются при достижении температуры термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $300^\circ\text{C}$ ) и протекают с образованием смеси хорошо растворимых в воде двойных солей – сульфатов аммония и железа и сульфата аммония и титанила. Предложен способ разделения компонентов концентрата при таком способе переработки с получением товарных продуктов.

*Ключевые слова:* ильменитовый концентрат, сульфат аммония, двойной сульфат аммония и титанила, двойной сульфат аммония и железа, выщелачивание.

#### **DEVELOPMENT OF A NEW METHOD FOR PRODUCING OF TITANIUM COMPOUNDS FROM ILMENITE MINERAL RAW MATERIALS**

**Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A.**

*Institute of Chemistry of Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, 159, Prosp. 100-letya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia, e-mail: medkov@ich.dvo.ru*

The interaction of ilmenite concentrate with ammonium sulfate was studied. It has been established that the reactions of the main components of the concentrate with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  begin when the temperature of thermal decomposition of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $300^\circ\text{C}$ ) is reached and proceed with formation of a mixture of watersoluble double salts – ammonium-iron sulfates and ammonium-titanyl sulfate. A method is proposed for processing of ilmenite concentrate with ammonium sulfate to produce marketable products.

*Keywords:* ilmenite concentrate, ammonium sulfate, double ammonium-titanyl sulfate, double ammonium-iron sulfate, leaching.

В настоящее время в промышленности существуют две основные схемы переработки титансодержащих концентратов: сернокислотная и хлорная. Использование сернокислотной технологии связано с большим расходом концентрированной серной кислоты и, кроме того, приводит к существенному загрязнению окружающей среды, поскольку ежегодно сбрасываются сотни тысяч тонн сульфатсодержащих отходов в виде  $\text{CaSO}_4$ . Хлорный способ производства диоксида титана считается более благоприятным в экологическом отношении. Однако если хлорирование рутилового концентрата является сравнительно простым процессом, то непосредственное хлорирование ильменитового концентрата связано с рядом затруднений, вызываемых образованием больших количеств хлорного железа. Наиболее рациональным способом переработки железотитановых концентратов является восстановительная плавка в электропечах с получением легированного чугуна и шлака богатого титаном (80% и выше  $\text{TiO}_2$ ) с последующим

хлорированием последнего [1, 2]. Поэтому по-прежнему остается актуальным вопрос принципиально новых технологий переработки титансодержащего сырья.

В качестве альтернативной технологии переработки предлагался гидрофторидный способ вскрытия титансодержащего минерального сырья [3, 4].

В данной работе представлены результаты исследования возможности использования для вскрытия ильменитового концентрата твердого сульфатирующего реагента, в частности, сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , с получением двойных сульфатов аммония и элементов концентрата, которые затем могут быть удалены из концентрата путем водного выщелачивания.

Нагревание  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  квалификации «х.ч.» показало, что около  $300\text{ }^\circ\text{C}$  начинается термическое разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с выделением тепла и заканчивается эндотермическим эффектом при температуре  $\sim 415\text{ }^\circ\text{C}$  и практически полным переходом соединения в газовую фазу. Таким образом, в этом температурном интервале можно ожидать проявления сульфатом аммония свойств как сульфатирующего реагента.

Термогравиметрическое исследование смеси ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  показало, что при достижении температуры термического разложения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) начинается взаимодействие ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , протекающее с поглощением тепла и убылью массы (рис. 1).

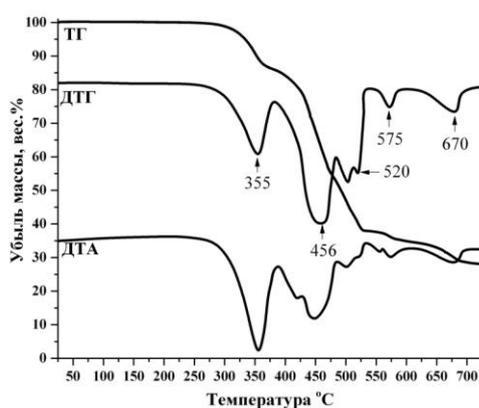


Рис. 1. Термограмма взаимодействия ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Продукт, выделенный при  $360\text{ }^\circ\text{C}$ , по данным рентгенофазового анализа преимущественно представлял собой смесь двойных солей – сульфата аммония и железа составов  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и сульфата аммония и титанила состава  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ . В зависимости от величины избыточного количества  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , взятого для исследования, в полученной смеси могли также присутствовать сульфат аммония и железа состава  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  или сульфаты аммония в виде смеси  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  или только  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .

Повышение температуры взаимодействия выше  $360\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается разложением образовавшихся двойных сульфатов аммония с титаном и железом. Так, на рентгенограмме продукта, полученного при нагревании шихты до  $410\text{ }^\circ\text{C}$ , помимо рефлексов двойных солей появлялись еще и рефлекс  $\text{TiOSO}_4$ , а на рентгенограмме продукта, полученного при нагревании шихты до  $480\text{ }^\circ\text{C}$ , рефлекс двойной соли сульфата аммония и титанила отсутствовали, и титановый продукт был представлен только  $\text{TiOSO}_4$ . Дальнейшее повышение температуры до  $580\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается разложением двойной соли аммония и железа до сульфата железа, а сульфата титанила до  $\text{TiO}_2$ .

При водном выщелачивании продукта обработки ильменитового концентрата сульфатом аммония при температуре  $360\text{ }^\circ\text{C}$  продукт практически полностью переходит в раствор (до 97 и 88 % титана и железа, соответственно) в форме хорошо растворимых в воде двойных солей, на дне остается лишь немного темного осадка, по данным рентгенофазового анализа представляющего собой окислы железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeOOH}$ .

При небольшом нагревании (до  $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ ) полученный раствор водного выщелачивания продукта обработки ильменитового концентрата сульфатом аммония мутнеет, и постепенно образуется белый мелкокристаллический осадок, который после охлаждения и отстаивания в течение 2-3 ч сравнительно легко отделяется фильтрованием через фильтр «синяя лента». Рентгенофазовый анализ полученного осадка указывает на протекание процесса термического гидролиза соли титана с образованием диоксида титана в форме анатаза. Фильтрат, выпаренный на воздухе до сухих солей, по данным рентгенофазового анализа представляет собой смесь  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .

Следует отметить, что при отстаивании осадок диоксида титана приобретает коричневатый цвет, что является следствием высокой адсорбционной способности образующихся при гидролизе частиц  $\text{TiO}_2$ ,

особенно по отношению к солям  $\text{Fe}^{3+}$ . Это указывает на то, что в оптимальных условиях термический гидролиз следует проводить в присутствии восстановителя для перевода трехвалентного железа в двухвалентное.

В данной работе в качестве восстановителя для перевода железа в двухвалентное состояние использовали щавелевую кислоту и сернистокислый натрий, растворы которых приливали к растворам выщелачивания и затем нагревали для проведения процесса термического гидролиза соли титана. Раствор сернистокислого натрия имеет щелочную реакцию, поэтому раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  предварительно подкисляли серной кислотой до  $\text{pH}=2$ . Осадки диоксида титана, полученные в присутствии восстановителя, имели белый цвет. Результаты рентгенофлуоресцентного определения содержания основных компонентов осажденного в различных условиях диоксида титана приведены в таблице.

Таблица.

Содержание основных компонентов диоксида титана (масс. %)

Условия осаждения диоксида титана	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Гидролиз без добавления восстановителя	84.9	9.2
Гидролиз в присутствии $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	96.9	2.3
Гидролиз в присутствии $\text{Na}_2\text{SO}_3$	98.2	1.6

В фильтрате, полученном после осаждения диоксида титана в присутствии восстановителя, по данным рентгенофазового анализа присутствуют  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При стоянии этого раствора через несколько дней на дне стакана выпадают кристаллы светло-зеленого цвета, которые согласно данным рентгенофазового анализа представляют собой  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, из этого раствора по известным методикам можно получать железный купорос.

По результатам проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема переработки ильменитового концентрата сульфатом аммония с получением товарных продуктов (рис. 2).



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема переработки ильменитового концентрата сульфатом аммония.

Таким образом, нагревание смеси ильменитового концентрата с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при температуре  $360\text{ }^\circ\text{C}$  позволяет вскрыть ильменит с получением двойных сульфатов аммония и элементов концентрата, которые затем могут быть удалены из концентрата путем водного выщелачивания продукта обработки и выделены из растворов водного выщелачивания с получением  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза с чистотой 98,2 %, соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или железного купороса  $\text{FeSO}_4$ . Полученный при кристаллизации соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  может быть направлен в оборот на стадию вскрытия концентрата.

### Литература

1. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга II. / Под ред. С.С. Коровина. – М.: МИСИС, 1996 г., – 461 с.
2. Герасимова Л.Г. Пигментные наполнители из природного и техногенного сырья и техногенных отходов. – Изд. КНЦ РАН – Апатиты, 2001. – 96 с.
3. Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002. 268 с.
4. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А., Николаев А.И. Комплексная переработка нетрадиционного титансодержащего минерального сырья по фторидной технологии // Журнал «Комплексное использование минерального сырья», 2016, Т. 460, № 2, С. 26-32.

## 2.5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ СЛАБОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА, ПОЛУЧАЮЩИХСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Локшин Э.П., Тареева О.А.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.  
И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты Мурманской обл., Россия.  
E-mail: [Lokshin.ep@gmail.com](mailto:Lokshin.ep@gmail.com)*

Проанализированы данные по сорбции металлов сульфокатионитом из получающихся при переработке редкоземельного сырья слабокислых растворов на основе азотной, серной, ортофосфорной, фтористоводородной кислот. Показано, что ряды эффективности сорбции лишь частично определяется ионными потенциалами катионов металлов. В большей степени они зависят от анионного состава и концентрации растворов.

**Ключевые слова:** сорбция, сульфокатионит, щелочные, щелочноземельные, редкоземельные металлы, алюминий, титан, железо, торий.

## REGULARITIES OF SORPTION OF METALS FROM WEAKLY ACID SOLUTIONS OF COMPLEX COMPOSITION OBTAINED DURING PROCESSING OF RARE EARTH RAW MATERIALS

Lokshin E.P, Tareeva O.A.

*I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

We have analyzed data on sorption of metals by sulfonic cation resin from solutions received while processing minerals containing rare earth elements. The solutions were based on nitric, sulfuric, orthophosphoric, hydrofluoric acids. It is proved that the sorption efficiency sequences only partly depend on the ionic potentials of the cations. To a greater degree they depend on anionic composition and concentration of the solutions.

**Key words:** sorption, sulphocationite, alkaline, alkaline earth, rare-earth metals, aluminium, titanium, iron, thorium.

Природное и техногенное редкоземельное сырьё имеет сложный состав. Кроме редкоземельных металлов (РЗМ) в его состав могут входить катионы щелочных и щелочноземельных металлов, Fe, Ti, Th, U и др., анионы, содержащие кремний, алюминий,  $\text{PO}_4^{3-}$ , F<sup>-</sup>,  $\text{CO}_3^{2-}$ , OH<sup>-</sup>. Большинство технологий его переработки использует кислотные методы разложения, при этом для многих видов редкоземельного сырья представляет интерес метод сорбционной конверсии [1]. Метод основан на взаимодействии составляющих концентрат минералов с растворами низкой кислотности в присутствии сильнокислого сорбента, как правило, сульфокатионита. Обычно целесообразно использовать сорбент в H<sup>+</sup> - форме. Переходящие в раствор катионы металлов поглощаются сорбентом, а из сорбента в раствор переходят катионы водорода. Поскольку катионы металлов поглощаются сорбентом не полностью, кислотность раствора постепенно

уменьшается. При оптимальном расходе сорбента она остаётся достаточной для завершения разложения минерального сырья.

Источником катиона водорода обычно является не столько минеральная кислота, сколько сульфокатионит. Это определяет кратное уменьшение количества в маточных растворах аниона кислоты и, как следствие, количества подлежащих утилизации жидких солевых отходов.

Показана перспективность применения метода сорбционной конверсии для переработки обогащённых РЗМ хибинского и ловозёрского апатитового концентрата [2], фосфатных и фтор-фосфатных концентратов РЗМ, получаемых при азотнокислотной или сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата [3-5], фторидного (иттрофлюорит) и фторкарбонатного (бастнезит) редкоземельного сырья [6,7], эвдиалитового концентрата (наши неопубликованные данные). В качестве кислотных сред использовались низко концентрированные растворы сильных азотной и серной кислот, слабой фтористоводородной кислоты, концентрированные растворы ортофосфорной кислоты.

В таблице обобщены величины коэффициенты распределения  $K_d$  сорбции компонентов, рассчитанные с использованием накопленных экспериментальных данных по уравнению:

$$K_d = \frac{m_c \cdot V_p}{m_p \cdot V_c},$$

где  $m_c$  и  $m_p$  – масса компонентов в равновесном сорбенте и растворе,  $V_c$  – объём сорбента,  $V_p$  – объём раствора.

Таблица 1.

*Зависимость  $K_d$  основных элементов редкоземельных концентратов от условий проведения сорбционной конверсии*

Среда	С, мас.%	t, °С	$K_d$										
			Na	K	Mg	Ca	Sr	Al	Ti	Fe	Th	U	$\Sigma$ Tr
Эвдиалитовый концентрат													
HNO <sub>3</sub>	2	80	3.8	41.1	500	50.4	45.3	697	40.9	1210	3289	341	1823
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	80	6.6	29.7	214	40.4	329	780	10.0	145	243	104	1516
Фторфосфатный редкоземельный концентрат*													
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	20	1.53	-	3.87	9.3	-	0.50	-	0.75	17.8	0.63	35.4
Фосфатный редкоземельный концентрат**													
HNO <sub>3</sub>	2	80	3.57	-	35.6	19.4	-	11.1	3.05	7.21	5.75	5.71	22.9
HNO <sub>3</sub>	2+3.3 г·л <sup>-1</sup> F	20	2.37	0.55	3.7	51.0	92	0.92	8.16	17.6	25.0	25.0	212
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	38	20	12	3.8	13	47	75	1.2	0.023	0.81	0.35	0.56	33
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	38+3.3 г·л <sup>-1</sup> F	20	2.2	4.7	0.09	18.3	37	0.43	0.006	0.02	0.29	0.42	14.2
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	38+15 г·л <sup>-1</sup> F	20	8.6	5.5	4.0	36	67	1.2	0.031	0.68	0.11	1.56	29
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	38+50 г·л <sup>-1</sup> F	20	3.0	0.51	6.9	38	62	0.9	0.016	0.62	0.09	0.09	29
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20	20	17.1	7.9	25.7	31	120	2.53	0.04	0.38	0.26	0.38	184
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20	40	64.2	18.7	27.4	103	192	3.53	0.19	1.47	2.04	1.10	278
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20	60	93.7	18.6	11.0	119	199	3.62	0.65	1.39	2.86	2.09	236
Апатитовый концентрат													
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5	20	10.4	15.2	30.3	142	237	1.64	3.51	3.28	3.23	0.62	714
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10	20	11.2	17.6	17.6	88.6	178	2.02	3.19	2.65	1.90	0.45	178
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	38	20	4.2	-	3.2	13.0	27.9	0.86	3.64	1.55	0.54	0.34	13.8
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	38	80	3.3	2.0	1.4	4.7	-	0.07	0.42	0.63	0.17	0.43	2.64
Иттрофлюоритовый концентрат													
HNO <sub>3</sub>	2.5	80	2.16	-	-	90.2	108	1.38	3.11	87.7	119	10.7	1040
HF	1	20	-	-	-	473	-	-	-	-	200	10.7	1217
HF	1	80	-	-	-	277	-	-	-	-	190	6.1	550

\*- осаждён введением фторидов в экстракционную фосфорную кислоту [8].

\*\* - получен при азотнокислотной переработке хибинского апатитового концентрата [9].

Данные таблицы 1 показывают, что при сорбции из растворов сложного состава, как правило,  $K_d$  редкоземельных металлов максимален, что открывает возможность их концентрирования с отделением части примесей уже на стадии кислотного разложения концентратов.

На величины  $K_d$  влияют кислотность раствора, его анионный и катионный состав, температура сорбции. Эффективность сорбции отдельных металлов часто не коррелирует с величинами их ионных

потенциалов  $z_{Me^{n+}} / r_{Me^{n+}}$ , где  $z$  и  $r$  – соответственно, величины заряда и радиуса катиона  $Me^{n+}$ , определяющими прочность связи сорбируемого катиона с функциональной группой сорбента (см. таблицы 1 и 2).

Таблица 2.

Ионные потенциалы катионов металлов

Ионный потенциал катионов $Me^{n+}$ , $\text{нм}^{-1}$								
$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ti}^{4+}$
10.2	7.5	25.6	18.8	15.8	52.5	23	44.7	62.4
$\text{Th}^{4+}$	$\text{U}^{4+}$	$\text{Y}^{3+}$	$\text{La}^{3+}$	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Pm}^{3+}$	$\text{Sm}^{3+}$
36.4	38.0	28.8	24.6	25.4	25.9	26.1	28.3	26.5
$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{Ho}^{3+}$	$\text{Er}^{3+}$	$\text{Tm}^{3+}$	$\text{Yb}^{3+}$	$\text{Lu}^{3+}$
26.5	27.0	27.5	28.0	28.6	28.8	28.8	30.0	30.3

В азотнокислой и сернокислой среде, не содержащей анионов фосфора и фтора (азотнокислое и сернокислое разложение эвдиалитового концентрата), как правило, величина  $K_d$  изменяется симбатно с величиной ионного потенциала, если учитывать, что сорбируются гидратированные катионы  $Me^{n+}$ , у которых при уменьшении  $r_{Me^{n+}}$  число гидратных оболочек может возрасти, влияя на величины фактических ионных радиусов гидратированных катионов. Однако, хотя кислотность раствора практически одинакова, ряды эффективности сорбции отличаются: например, при  $80^\circ\text{C}$  в растворе 2 мас.%  $\text{HNO}_3$   $K_d$  уменьшается в ряду  $\text{PЗМ} \approx \text{Th} > \text{Fe} > \text{Al} \approx \text{Mg} > \text{U} > \text{Sr} > \text{Ti} \approx \text{Ca} > \text{K} > \text{Na}$ , а в растворе 2 мас.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в ряду  $\text{PЗМ} > \text{Al} > \text{Th} \approx \text{Mg} > \text{Sr} > \text{Fe} \approx \text{U} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Ti} > \text{Na}$ . Изменение рядов эффективности сорбции определяется отличием прочности нитратных и сульфатных комплексов, особенно заметным у  $\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Th}$  и  $\text{U}$ .

В содержащих фосфатные лиганды азотнокислых и сернокислых растворах (азотнокислотное разложение фосфатного редкоземельного концентрата, сернокислотное разложение фторфосфатного редкоземельного концентрата) величины  $K_d$  трёхвалентных металлов, тория и урана значительно уменьшаются. Закономерности сорбции этих металлов не коррелируют с величинами их ионных потенциалов. Это указывает на существование в растворе, по крайней мере, этих металлов не в виде катионов  $Me^{n+}$ , а в виде фосфатных комплексов.

Наличие в растворе фтора при отсутствии фосфат-иона лишь незначительно влияет на эффективность сорбции РЗМ, щелочных и щелочноземельных металлов, но значительно снижает эффективность сорбции металлов – акцепторов фтора:  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Th}$  и  $\text{U}$ . При этом в чисто фторидной среде (разложение иттрофлюоритового концентрата)  $\text{Ca}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{U}$  и РЗЭ имели высокие значения  $K_d$ , что указывает на их существование в таком растворе в катионной форме.

Анализ данных по фосфорнокислому разложению фосфатного редкоземельного и апатитового концентратов показывает закономерное снижение величин  $K_d$  при увеличении концентрации фосфорной кислоты в растворе (разложение фосфатного редкоземельного и апатитового концентратов), которое определяется главным образом усилением образования фосфатных комплексов, в том числе несорбирующихся катионитом недиссоциированных молекул и анионных комплексов. Увеличение температуры при использовании 38 мас.%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с 20 до  $80^\circ\text{C}$  (разложение апатитового концентрата) приводило к снижению величин  $K_d$ , указывая на возрастание образования недиссоциированных молекул и/или анионных комплексов в концентрированном растворе, но из растворов 20 мас.%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (разложение фосфатного редкоземельного концентрата) увеличение температуры с 20 до  $40-60^\circ\text{C}$  увеличивало  $K_d$ , вероятно, в связи со снижением при нагревании устойчивости существующих недиссоциированных молекул и анионных комплексов в фосфорнокислом растворе меньшей концентрации.

Сравнение данных по разложению при  $20^\circ\text{C}$  38 мас.% раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$  фосфатного редкоземельного и апатитового концентратов показывает, что во втором случае  $K_d$  РЗМ в 3.5 раза меньше, что вызвано, прежде всего, сильной конкуренцией при сорбции большого количества кальция и стронция апатитового концентрата. При этом в процессе получения фосфатного редкоземельного концентрата фосфатные соединения  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Th}$  могут частично образовывать практически не сорбирующиеся пирофосфатные формы, что приводит к накоплению этих металлов в растворе и, как следствие, снижению величин их  $K_d$ .

Таким образом, исследование закономерностей сорбции металлов из слабокислых растворов сложного состава, получающихся при переработке редкоземельного сырья, позволило не только обосновать ряд перспективных технологий, но и качественно оценить особенности комплексообразования ряда металлов в фосфорнокислых, азотно-фосфорнокислых, серно-фосфорнокислых растворах.

Эти знания могут быть полезны при оценке перспективности разработки технологий новых видов минерального сырья с использованием метода сорбционной конверсии.

#### Литература

1. Локшин Э.П. Сорбционная конверсия – перспективный метод переработки редкоземельного сырья // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Выпуск 2. Часть 1. Апатиты: КНЦ РАН. 2018. № 1(9). С. 154-159.
2. Локшин Э.П., Тареева О.А., Седнева Т.А. Переработка апатитового концентрата методом сорбционной конверсии. Апатиты. ФИЦ КНЦ РАН, 2018. 64 с. DOI: 10.25702/KSC.978-5-91137-372-6.
3. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Переработка фторфосфатного редкоземельного концентрата // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 12. С. 1800-1806. 1792.
4. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Разделение редкоземельных элементов и тория в процессе сорбционной конверсии фосфатного редкоземельного концентрата азотнокислотной переработки хибинского апатитового концентрата // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 4. С. 423-428. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Elizarova I.R. Separation of Rare-Earth Elements and Thorium in Sorption Conversion of Phosphate Rare-Earth Concentrate Produced in Nitric Acid Processing of Khibiny Apatite Concentrate // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. V. 90. N. 4, P. 522–527. DOI: 10.1134/S107042721704005X.
5. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Исследование сорбционной конверсии фосфатного редкоземельного концентрата в фосфорнокислой среде // Химическая технология. 2019. № 1. С. 42-48 . DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-1-42-48.
6. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Обесфторивание фторсодержащего редкоземельного сырья // Химическая технология. 2019. Т. 20. № 2. С. 76-81. DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-2-76-81.
7. Локшин Э.П., Тареева О.А. Исследование переработки бастнезитового концентрата методом сорбционной конверсии // Химическая технология. 2019. Т. 20. В печати.
8. Патент 2509169 РФ, МПК C01F 17/00, C22B 59/00 (2009.01). Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, В.Т. Калинин; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН. - № 2013115544/02. Заявл. 05.04.13. Оpubл. 10.03.14, Бюл. № 7.
9. Патент 2458863 РФ. МКИ C01F 17/00 (2009.01). Способ извлечения редкоземельного концентрата из апатита / М.В. Таук, И.И. Николаева, А.В. Осьмак, Н.В. Горшкова, Л.В. Спахова; Открытое акционерное общество "Акрон". - 2011105109/02. Заявл. 14.02.2011. Оpubл. 20.08.2012. Бюл. № 23.