Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Лукьянцева Елена Сергеевна

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЁЛЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ АПАТИТОВЫХ РУД

Специальность 2.6.7. Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Черемисина О.В.

Санкт-Петербург - 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ 13

1.1 Классификация и физико-химические свойства редкоземельных элементов . 13

1.2 Стратегическая значимость, рынок, сырьевая база 15

1.2.1 Области применения РЗЭ 15

1.2.2 Динамика и современная структура мирового рынка РЗЭ 20

1.2.3 Минерально-сырьевая база РЗЭ: основные промышленные типы руд и перспективные источники 23

1.2.4 Редкоземельная промышленность России 27

1.3 Апатитовое сырье как крупнотоннажный источник РЗЭ 29

1.3.1 Распределение РЗЭ в апатитовых рудах Хибинского месторождения 29

1.3.2 Сернокислотная технология переработки апатита 31

1.3.3 Состав и специфика экстракционной фосфорной кислоты как объекта химико-технологического извлечения РЗЭ 32

1.4 Методы концентрирования и разделения редкоземельных элементов 33

1.4.1 Осадительный метод 33

1.4.2 Сорбционный метод 35

1.4.3 Экстракционный метод 37

1.5 Экстракционные системы для извлечения РЗЭ из кислых сред: механизмы и селективность 44

1.5.1 Классификация и механизм действия экстрагентов для РЗЭ 44

1.5.2 Влияние природы и свойств разбавителя на эффективность и кинетику экстракционного процесса 45

1.5.3 Селективная экстракция РЗЭ в присутствии примесей 46

1.6 Кинетические аспекты и методы исследования экстракции редкоземельных элементов 49

1.6.1 Теоретические основы кинетики экстракции 49

1.6.2 Кинетические модели и механизмы жидкофазной экстракции 50

1.6.3 Кинетические модели и механизмы твердофазной экстракции 52
1.6.4 Использование кинетических закономерностей в отделения примесей РЗЭ 55
1.6.5 Методы исследования кинетики экстракции 56
1.7 Выводы по главе 1 59
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 62
2.1 Химический состав фосфорнокислых технологических растворов 62
2.2 Используемые реактивы 63
2.3 Аналитический контроль и оборудование 65
2.4 Методика проведения эксперимента 67
2.4.1 Методика жидкостной экстракции 67
2.4.2 Методика твердофазной экстракции 68
2.5 Выводы по главе 2 69
ГЛАВА 3 КИНЕТИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ 71
3.1 Жидкостная экстракция 71
3.1.1 Определение состава экстрагируемой смеси 71
3.1.2 Кинетика жидкостной экстракции 81
3.1.3 Кинетика жидкостной реэкстракции 86
3.2 Твердофазная экстракция 90
3.2.1 Кинетика твердофазной экстракции 90
3.2.2 Определение условий твердофазной реэкстракции 96
3.3 Выводы по главе 3 98
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ АЛЮМИНИЯ 100
4.1 Влияние алюминия на извлечение РЗЭ 100
4.2 Кинетика экстракции алюминия 101
4.3 Очистка экстракта РЗЭ от алюминия 105
4.4 Выводы по главе 4 108
ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ТЯЖЁЛОЙ ПОДГРУППЫ РЗЭ 110
5.1 Аппаратурное оформление процесса жидкостной экстракции 110

5.1.2 Очистка экстракта от примесей алюминия, железа(III) и титана(IV) 114
5.1.3 Реэкстракционное разделение РЗЭ..... 114
5.1.4 Осаждение карбонатов РЗЭ..... 116
5.1.5 Регенерация щавелевой кислоты..... 116
5.2 Материальный баланс..... 117
5.3 Технико-экономическая оценка..... 123
5.4 Выводы по главе 5..... 126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... 127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... 129
ПРИЛОЖЕНИЕ А Сокращённая принципиальная технологическая схема экстракции и очистки РЗЭ и подготовки реагентов..... 148
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт внедрения..... 150
ПРИЛОЖЕНИЕ В Патент на изобретение 151

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Редкоземельные элементы (РЗЭ) являются стратегически важным сырьём для высокотехнологичных отраслей, однако Россия, занимая четвёртое место в мире по количеству их запасов, обеспечивает менее 0,5 % глобального производства. Основным источником РЗЭ в России служат апатит-нефелиновые руды Хибинского месторождения, отличающиеся повышенным содержанием тяжёлой подгруппы. Редкоземельные элементы переходят в экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) при сернокислотной переработке апатитового концентрата в низких концентрациях (0,07–0,10 %), что в сочетании с высокой кислотностью среды и присутствием конкурирующих катионов Fe^{3+} и Al^{3+} существенно затрудняет их извлечение и разделение.

Таким образом, разработка эффективной технологии попутного селективного извлечения РЗЭ из технологических растворов переработки апатита является актуальной научно-технической задачей, решение которой внесёт вклад в обеспечение сырьевой безопасности Российской Федерации.

Степень разработанности темы

Фундаментальные основы теории экстракционных процессов и кинетики извлечения металлов заложены в трудах Зеликмана А.Н., Гиндина Л.М., Preston J.S., Lewis J.B., Reddy B.R., Binnemans K., Xie F., Radhika S., а также Чирксто Д.Э., Диброва И.А., Черемисиной О.В. и Литвиновой Т.Е. Их исследования охватывают широкий спектр вопросов от разработки методов изучения кинетики с постоянной площадью межфазной поверхности до создания различных кинетических моделей, описывающих массоперенос в экстракционных системах.

Однако систематические данные о кинетике жидкостной и твердофазной экстракции тяжёлых РЗЭ из концентрированной фосфорной кислоты практически отсутствуют, тогда как определение кинетических параметров имеет принципиальное значение для технологии, поскольку именно они определяют скорость массопереноса, необходимое время контакта фаз и производительность оборудования. Не изучено влияние природы органического разбавителя на

эффективность и селективность процесса, остаётся малоисследованным механизм реэкстракции минеральными кислотами. Особую неопределённость вызывает поведение примесного алюминия: в отличие от хорошо изученного железа(III), кинетика и механизмы экстракции Al^{3+} из фосфорнокислых сред в системах с Д2ЭГФК до настоящего времени оставались неисследованными несмотря на то, что его концентрация в ЭФК сопоставима с суммарным содержанием РЗЭ и критически влияет на ёмкость экстрагента и чистоту продуктов.

Объект исследования — экстракционные процессы извлечения редкоземельных элементов из модельных и технологических растворов экстракционной фосфорной кислоты, образующихся при сернокислотной переработке апатитового концентрата.

Предметом исследования являются кинетические закономерности жидкостной и твердофазной экстракции, а также реэкстракции тяжёлых редкоземельных элементов (лютеция, тулия, эрбия, иттрия, диспрозия) из фосфорнокислых сред; влияние природы органического разбавителя на эффективность и селективность процесса; кинетические параметры и лимитирующие стадии массопереноса; межфазное распределение конкурирующих ионов алюминия.

Цель настоящей работы — установление кинетических закономерностей жидкостной и твердофазной экстракции тяжёлых редкоземельных элементов и примесных ионов алюминия из фосфорнокислых растворов, моделирующих состав экстракционной фосфорной кислоты, и разработка технологической схемы их извлечения, разделения и очистки.

Идея работы заключается в использовании фундаментальных различий в кинетике и термодинамике экстракции тяжёлых редкоземельных элементов, обусловленных эффектом лантаноидного сжатия, для разработки методов их селективного извлечения из фосфорнокислых растворов. Реализация данной идеи предполагает ступенчатое разделение элементов при реэкстракции растворами серной кислоты различной концентрации, а также управление селективностью процесса путём подбора природы органического разбавителя - заменой

ароматизированного керосина на изоалкановые разбавители и селективного удаления примесей алюминия, железа(III) и титана(IV) растворами щавелевой кислоты.

Задачи исследования:

1. Исследование кинетики жидкостной экстракции индивидуальных тяжёлых РЗЭ из фосфорнокислых растворов экстрагентом Д2ЭГФК, определение влияния природы разбавителя, концентрации экстрагента, соотношения фаз, температуры и скорости перемешивания на степень извлечения, а также установление лимитирующей стадии.

2. Исследование кинетики твердофазной экстракции РЗЭ импрегнированным сорбентом Seplite LXCL-204 с использованием диффузионных и кинетических моделей для определения лимитирующих стадий процесса.

3. Изучение влияние примесных ионов алюминия на эффективность извлечения РЗЭ, определить кинетические параметры его экстракции и разработать способ селективной очистки экстракта от алюминия, железа(III) и титана(IV).

4. Определение оптимальные условия реэкстракционного разделения тяжёлых РЗЭ с использованием растворов серной кислоты различной концентрации.

5. Разработка принципиальную технологическую схему извлечения, разделения и очистки тяжёлых РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты с обоснованием оптимальных параметров всех стадий процесса.

Научная новизна работы:

1. Впервые установлено, что замена традиционного керосина на изоалкановые разбавители Isane Biolife 58 и Elixore 205 в экстракционных системах с Д2ЭГФК позволяет повысить степень извлечения эрбия из фосфорнокислых растворов в 1,5–2 раза и увеличить коэффициент разделения пары Yb/Er в 1,5 раза. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что наблюдаемый эффект обусловлен усилением циклической димеризации экстрагента в неполярной алифатической среде и формированием более прочных координационных связей

P=O···Ln^{3+}, что подтверждается характерным низкочастотным смещением полосы валентных колебаний фосфорильной группы ν(P=O).

2. Впервые проведено систематическое кинетическое исследование жидкостной и твердофазной экстракции тяжёлых РЗЭ (Lu, Tm, Er, Y, Dy) из растворов, моделирующих состав экстракционной фосфорной кислоты. Установлено, что лимитирующей стадией жидкостной экстракции является внешняя диффузия (E_a = 7,8–23,1 кДж/моль).

3. В процессе твердофазной экстракции полученные значения кажущейся энергии активации свидетельствуют о смене механизма массопереноса при повышении температуры. В интервале 298–318 К процесс лимитируется внутренней диффузией ионов РЗЭ по свободным порам сорбента (E_a ≈ 16 кДж/моль). При 333 К высокая скорость поверхностной реакции приводит к быстрому насыщению приповерхностного слоя сорбента вязкими и громоздкими комплексами РЗЭ–Д2ЭГФК. Это вызывает эффект закупорки пор и переход к механизму диффузии в слое продукта, который характеризуется значительно более высоким диффузионным сопротивлением и, как следствие, ростом кажущейся энергии активации до 31–41 кДж/моль.

4. Разработан и экспериментально обоснован принцип ступенчатой реэкстракции для разделения тяжёлых РЗЭ растворами серной кислоты различной концентрации (1–3 М — для Y, Er, Dy; 3–5 М — для Tm; 6 М — для Lu), а также разработан способ селективной очистки экстракта от алюминия 0,5 М раствором щавелевой кислоты (удаление 99,1 % Al^{3+} при потерях РЗЭ менее 0,8 %).

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ по следующим пунктам:

п. 2. Явления переноса тепла в веществах в связи с химическими превращениями в технологических процессах. Кинетика и термодинамика химических и межфазных превращений.

п. 4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных

материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты.

п. 6. Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчётов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Теоретическая значимость работы заключается в установлении кинетических параметров экстракции тяжёлых РЗЭ из фосфорнокислых сред с высокой кислотностью и комплексообразующей способностью фосфат-ионов. Установлены лимитирующие стадии и энергии активации жидкостной и твердофазной экстракции, обоснован диффузионный характер лимитирующей стадии, выявлена связь между составом разбавителя и эффективностью извлечения. На основе эффекта лантаноидного сжатия установлена корреляция между ионным радиусом РЗЭ и энергией активации реэкстракции, создающая теоретическую основу для управления селективностью процесса.

Практическая значимость определяется разработкой технологических принципов извлечения и разделения тяжёлых РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты. Определены оптимальные параметры жидкостной экстракции, предложены экологически безопасные разбавители, способные заменить традиционный керосин и повысить производственную безопасность, обоснован принцип ступенчатой реэкстракции для последовательного выделения элементов. Полученные результаты могут быть использованы при создании промышленной технологии попутного извлечения РЗЭ из отходов переработки апатитового концентрата.

Получен акт о намерении внедрения результатов диссертационного исследования в инновационной деятельности ООО «ИНТЕРКЕМ» (от 17.04.2026 г., Приложение Б).

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой работы является комплексный подход, сочетающий анализ литературных данных с экспериментальным изучением

кинетики экстракционных процессов. Теоретическую базу составили положения химии экстракции, массопереноса, химической кинетики и эффекта лантаноидного сжатия.

Эксперименты проводили на модельных растворах, воспроизводящих состав экстракционной фосфорной кислоты. В качестве экстрагента использовали Д2ЭГФК, в качестве разбавителей — керосин, Isane Biolife 58 и Elixore 205. Жидкостную экстракцию изучали на установке Parallel Auto-MATE Reactor System, твердофазную — на термостатируемом шейкере-инкубаторе Shaking Incubator 3032. Кинетические параметры рассчитывали с использованием диффузионных и реакционных моделей, энергию активации определяли по уравнению Аррениуса. Состав водной фазы устанавливали методами РФА, ICP-AES и ICP-MS, ИК-Фурье спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Природа углеводородного разбавителя является определяющим фактором эффективности экстракции редкоземельных элементов экстрагентом Д2ЭГФК: замена ароматизированного керосина на изоалкановый разбавитель (Isane Biolife 58) повышает эффективность извлечения РЗЭ за счёт усиления циклической димеризации экстрагента и формирования более прочных координационных связей $P{=}O\cdots Ln^{3+}$, что экспериментально подтверждается максимальным низкочастотным смещением характеристической ИК-полосы $\nu(P{=}O)$.

2. Кинетика и селективность процессов жидкостной и твердофазной экстракции растворами Д2ЭГФК, а также реэкстракции тяжёлых РЗЭ растворами серной кислоты определяются диффузионным контролем массопереноса и эффектом лантаноидного сжатия, что позволяет установить оптимальные технологические параметры.

3. Разделение алюминия и тяжёлых РЗЭ (Lu, Tm, Er, Dy, Y) в экстракционной системе с Д2ЭГФК основано на различии механизмов лимитирования стадий комплексообразования и селективном реэкстрагировании примесей щавелевой кислотой.

Степень достоверности результатов исследования обеспечена большим объёмом экспериментальных и теоретических исследований, сходимостью результатов при многократной повторяемости экспериментов, воспроизводимостью полученных результатов и их сопоставимостью с литературными данными, а также использованием аттестованных методик и стандартных образцов при определении концентрации РЗЭ.

Апробация результатов диссертации на 4 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 4 международных; за последние 3 года принято участие в 2 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 2 международных:

1. XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых учёных «Актуальные проблемы недропользования» (май 2022 года, г. Санкт-Петербург).

2. XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвящённая 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова «Химия и химическая технология в XXI веке» (май 2023 года, г. Томск).

3. VI Международная научно-практическая конференция «Научный поиск: проблемы, векторы, перспективы» (июнь 2026 года, г. Петрозаводск).

4. II Международная научно-практическая конференция «Наука. Технологии. Образование: инновационное развитие» (июнь 2026 года, г. Петрозаводск).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе отечественной и зарубежной научной литературы по теме исследования; выборе объекта и предмета исследования; проведении лабораторных экспериментов по жидкостной и твердофазной экстракции и реэкстракции тяжёлых редкоземельных элементов из фосфорнокислых растворов; исследовании влияния природы разбавителя, концентрации экстрагента, температуры и скорости перемешивания на степень извлечения и кинетические параметры; обработке экспериментальных данных, расчёте энергий активации; разработке принципиальной технологической схемы извлечения, разделения и очистки тяжёлых РЗЭ.

Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 8 печатных работах (пункты списка литературы № 9-13, 20, 49, 91), в том числе в 2 статьях — в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук, в 2 статьях — в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получен 1 патент на изобретение (пункт списка литературы № 8, Приложение В).

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 5 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 145 наименований, и 3 приложений. Диссертация изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 46 рисунков и 28 таблиц.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность научному руководителю, д.т.н., профессору Черемисиной Ольге Владимировне, сотрудникам кафедры химических технологий и переработки носителей и кафедры общей и физической химии за всестороннюю поддержку и помощь в проведении исследования и подготовке диссертации к защите, а также Научному центру «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» за предоставленное оборудование.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1.1 Классификация и физико-химические свойства редкоземельных элементов

Редкоземельные элементы (РЗЭ) представляют собой группу из 17 металлов, включающую лантаноиды (элементы с атомными номерами от 57 до 71), а также иттрий (Y), обладающий близкими к ним химическими свойствами. Скандий (Sc) также традиционно относят к РЗЭ вследствие его совместного нахождения в редкометалльных рудах, хотя по химическому поведению он существенно отличается от лантаноидов и иттрия. Название «редкоземельные» отражает, главным образом, их рассеянность в земной коре и сложность извлечения, а не низкую распространённость: многие РЗЭ по содержанию в литосфере сопоставимы с такими металлами, как медь или свинец.

Классификация РЗЭ базируется на различиях в их физико-химических свойствах, которые, в свою очередь, определяются размером ионных радиусов и величиной ионного потенциала. Наиболее распространено деление на две подгруппы:

Лёгкие редкоземельные элементы (ЛРЗЭ) — металлы от лантана до европия (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu), характеризующиеся большими ионными радиусами.

Тяжёлые редкоземельные элементы (ТРЗЭ) — металлы от гадолиния до лютеция (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), а также иттрий, который включают в эту группу вследствие близости его ионного радиуса (101,9 пм для Y^{3+}) к радиусам тяжёлых лантаноидов (105,3–97,7 пм в ряду от Gd^{3+} до Lu^{3+}) [120].

В ряде источников дополнительно выделяют подгруппу средних РЗЭ (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy). При этом скандий, ввиду значительно меньшего ионного радиуса (87,0 пм [120]) и отличного от лантаноидов поведения, не относят ни к одной из подгрупп.

Фундаментальной причиной сходства и различий свойств РЗЭ служит электронное строение их атомов, а именно последовательное заполнение 4f-подуровня. В нейтральном состоянии большинство атомов лантаноидов имеют

электронную конфигурацию $[Xe]4f^n6s^2$ или $[Xe]4f^{n-1}5d^16s^2$. Наиболее устойчивой и общей для всех лантаноидов, иттрия и скандия является степень окисления +3, отвечающая катиону Ln^{3+}, который образуется при удалении двух 6s-электронов и одного 4f- (или 5d-) электрона. Вследствие малой энергетической разницы между 4f- и 5d-орбиталями некоторые элементы проявляют иные степени окисления: церий окисляется до Ce^{4+}, а самарий, европий и иттербий могут восстанавливаться до Ln^{2+} [66].

Для основной части лантаноидов наиболее стабильной является степень окисления 3+, поэтому почти все оксиды РЗЭ можно представить общей формулой Ln_2O_3. Исключение составляют элементы, способные проявлять смешанные валентности: так, празеодим образует оксид Pr_6O_{11} (Pr^{3+} и Pr^{4+}), а тербий — Tb_4O_7 (преимущественно Tb^{3+} с примесью Tb^{4+}).

Ключевым следствием электронного строения является лантаноидное сжатие — монотонное уменьшение ионных радиусов Ln^{3+} от 116,0 пм у La^{3+} до 97,7 пм у Lu^{3+} [120]. Этот эффект обусловлен слабой экранирующей способностью добавляемых на внутренний 4f-подуровень электронов, что ведёт к усилению притяжения внешних электронов к ядру. Лантаноидное сжатие объясняет аномальную близость химических свойств лантаноидов, а также является причиной сходства ионных радиусов тяжёлых лантаноидов и иттрия, что служит основанием для включения последнего в группу ТРЗЭ [33, 34].

По химической активности РЗЭ относятся к числу наиболее активных металлов. В ряду от La к Lu наблюдается закономерное снижение активности, что связано с ростом энергии ионизации и уменьшением ионного радиуса. Лёгкие лантаноиды на воздухе быстро окисляются с образованием оксидной плёнки, а при нагревании воспламеняются; тяжёлые — проявляют бóльшую устойчивость к окислению [131].

Все РЗЭ легко реагируют с разбавленными кислотами, выделяя водород и образуя соли Ln^{3+}. В серной кислоте образуются сульфаты $Ln_2(SO_4)_3$, растворимость которых аномально уменьшается с повышением температуры, причём у лёгких элементов этот эффект выражен сильнее, чем у тяжёлых. Это

свойство используют для грубого разделения РЗЭ методом сульфатной кристаллизации [14].

Для экстракционного извлечения РЗЭ большое значение имеет способность РЗЭ образовывать прочные комплексные соединения с различными лигандами — фосфатами, фторидами, карбонатами, оксалатами и др. Устойчивость комплексов возрастает в ряду от лёгких к тяжёлым РЗЭ вследствие увеличения плотности заряда катиона (отношения заряда к ионному радиусу), что усиливает его взаимодействие с донорными атомами кислорода у экстрагента. Так, константы устойчивости фторидных комплексов при переходе от La^{3+} к Lu^{3+} увеличиваются примерно на два порядка [82]. Аналогичная тенденция наблюдается и для комплексов с кислородсодержащими экстрагентами, вследствие чего тяжёлые редкоземельные элементы преимущественно концентрируются в органической фазе, а лёгкие остаются в водном растворе. Указанная закономерность лежит в основе экстракционных методов разделения и концентрирования ТРЗЭ, в том числе в схеме, разрабатываемой в настоящей работе.

1.2 Стратегическая значимость, рынок, сырьевая база

1.2.1 Области применения РЗЭ

Особенности электронного строения атомов редкоземельных элементов предопределяют их уникальные физико-химические свойства, благодаря чему РЗЭ находят широкое применение в высокотехнологичных отраслях промышленности. Основной мировой спрос на РЗЭ формируется в катализе, металлургии, а также в производстве постоянных магнитов и полирующих материалов (рисунок 1.1).

Разделение редкоземельных элементов на подгруппы лёгких и тяжёлых имеет ключевое технологическое и экономическое значение, поскольку области их применения существенно различаются.

Лёгкие РЗЭ доминируют в структуре мирового потребления вследствие их сравнительной доступности и более крупных масштабов добычи. Основные области их применения определяются следующими свойствами.

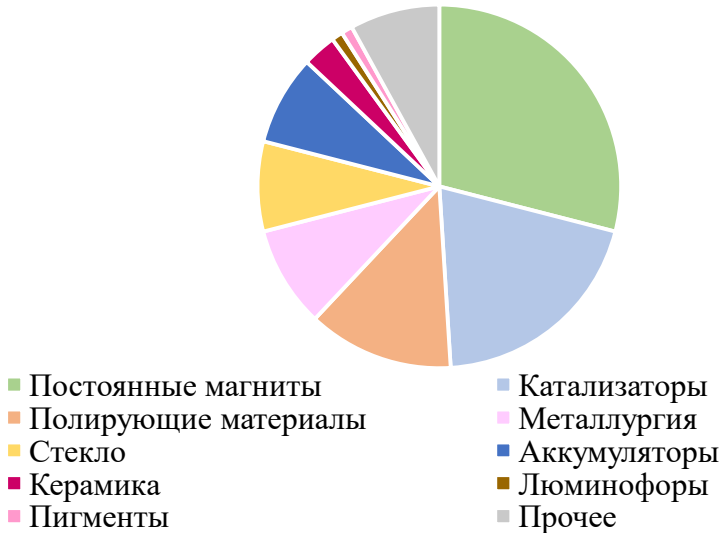


Рисунок 1.1 — Распределение РЗЭ по отраслям в мире [34]

Каталитические свойства. Лантан широко применяется в качестве компонента катализаторов каталитического крекинга нефти [23]. Церий, способный проявлять степень окисления +4, используется как окислитель в органическом синтезе, а также в системах нейтрализации выхлопных газов автомобилей, где обеспечивает дожиг оксида углерода(II) и несгоревших углеводородов [22].

Магнитные свойства. Неодим, благодаря наличию неспаренных 4f-электронов, обладает высокой магнитокристаллической анизотропией [50]. Это делает его основой для сверхмощных постоянных магнитов на основе сплавов Nd-Fe-B, используемых в жёстких дисках [33], а в комбинации с празеодимом — в генераторах ветряных турбин и электродвигателях электромобилей [58].

Полирующие свойства. Церий благодаря своей химической активности и абразивной способности является основным компонентом полирующих порошков для оптического стекла и микроэлектроники [145].

Тяжёлые РЗЭ, как правило, менее распространены в земной коре и характеризуются более сложной геохимией, что обуславливает их более высокую рыночную стоимость и напряжённую обеспеченность ресурсами по сравнению с ЛРЗЭ [33, 73]. При этом они обладают уникальными магнитными, люминесцентными и каталитическими свойствами, что делает их критически важными для высокотехнологичных отраслей.

Улучшение магнитных свойств. Диспрозий и тербий добавляют в магниты Nd-Fe-B для сохранения их исключительных свойств при повышенных температурах, что незаменимо для электромобилей и другой техники, работающей в условиях нагрева [56]. Гадолиний, обладающий ферромагнитными свойствами ниже температуры Кюри (20 °C), находит применение в магнитокалорических холодильных установках [67].

Люминесценция и оптика. Оптические свойства РЗЭ обусловлены f-f-переходами, которые проявляются в виде узких полос поглощения и испускания. Эти полосы слабо зависят от химического окружения, поскольку 4f-электроны экранированы внешними 5s- и 5p-оболочками [40]. Благодаря этому каждый лантаноид имеет характерный «спектральный отпечаток», что позволяет идентифицировать его в смесях без предварительного разделения. Это свойство лежит в основе применения РЗЭ в лазерных средах, люминофорах и оптических усилителях [42]. Так, иттербий используется для легирования активных сред твердотельных и волоконных лазеров [141], эрбий применяется в волоконно-оптических усилителях, а тербий является ключевыми компонентами люминофоров для светодиодов и дисплеев [33, 41].

Структурные свойства. Иттрий стабилизирует структуру диоксида циркония, придавая керамике повышенную твёрдость, стойкость к истиранию и термостойкость [103, 140], что находит применение в медицине (зубные имплантаты), машиностроении (теплозащитные покрытия) и электронике (твердооксидные топливные элементы).

Медицина. Благодаря семи неспаренным 4f-электронам, создающим сильный магнитный момент, комплексные соединения гадолиния используются в качестве контрастных агентов в МРТ [33, 42], а иттрий (обычно в виде радиоактивного изотопа ^{90}Y) используется в радиотерапии для лечения злокачественных новообразований [70].

Близость ионных радиусов обуславливает сходство химических свойств РЗЭ, однако это не предполагает их широкой взаимозаменяемости в промышленных и технологических процессах.

Использование неразделённых концентратов, содержащих несколько элементов, неуклонно сокращается. Напротив, спрос на индивидуальные высокочистые РЗЭ стремительно растёт, что в первую очередь связано с нуждами высокотехнологичных секторов — производства постоянных магнитов и «зелёной» энергетики. Современные технологии требуют оксидов РЗЭ с чистотой не менее 99,95 % [126], что делает процессы их глубокого разделения и очистки критически важным звеном всей редкоземельной промышленности.

Значимость редкоземельных элементов для мировой промышленности и экономической безопасности нашла отражение в оценке Европейской комиссии, которая регулярно включает их в критически важные сырьевые материалы (рисунок 1.2) [57], что обусловлено сочетанием их стратегической важности и высоких рисков перебоя поставок.

Ключевым фактором, формирующим эти риски, является доминирующая роль Китая в глобальной цепочке создания стоимости РЗЭ. По оценкам на 2025 год, на Китай приходится свыше 50 % общемировых запасов и около 70 % объёмов производства [60, 125]. Более того, его доля в поставках отдельных оксидов РЗЭ, особенно тяжёлой подгруппы, достигает 85–100 % [57]. Экономическая значимость РЗЭ продолжает расти, что видно по смещению их позиций вправо по сравнению с аналогичной оценкой Европейской комиссии за 2020 год [59] и говорит о росте цен.

Сложившаяся рыночная конъюнктура создаёт серьёзные вызовы для технологического суверенитета многих стран, включая Россию. Недостаточное развитие собственных технологий добычи и переработки РЗЭ обуславливает высокую импортную зависимость и уязвимость в условиях геополитической нестабильности. В этой связи развитие отечественной редкоземельной отрасли представляется критически важным не только для обеспечения внутренних потребностей высокотехнологичных секторов, но и для повышения эффективности использования природно-ресурсного потенциала страны [84].

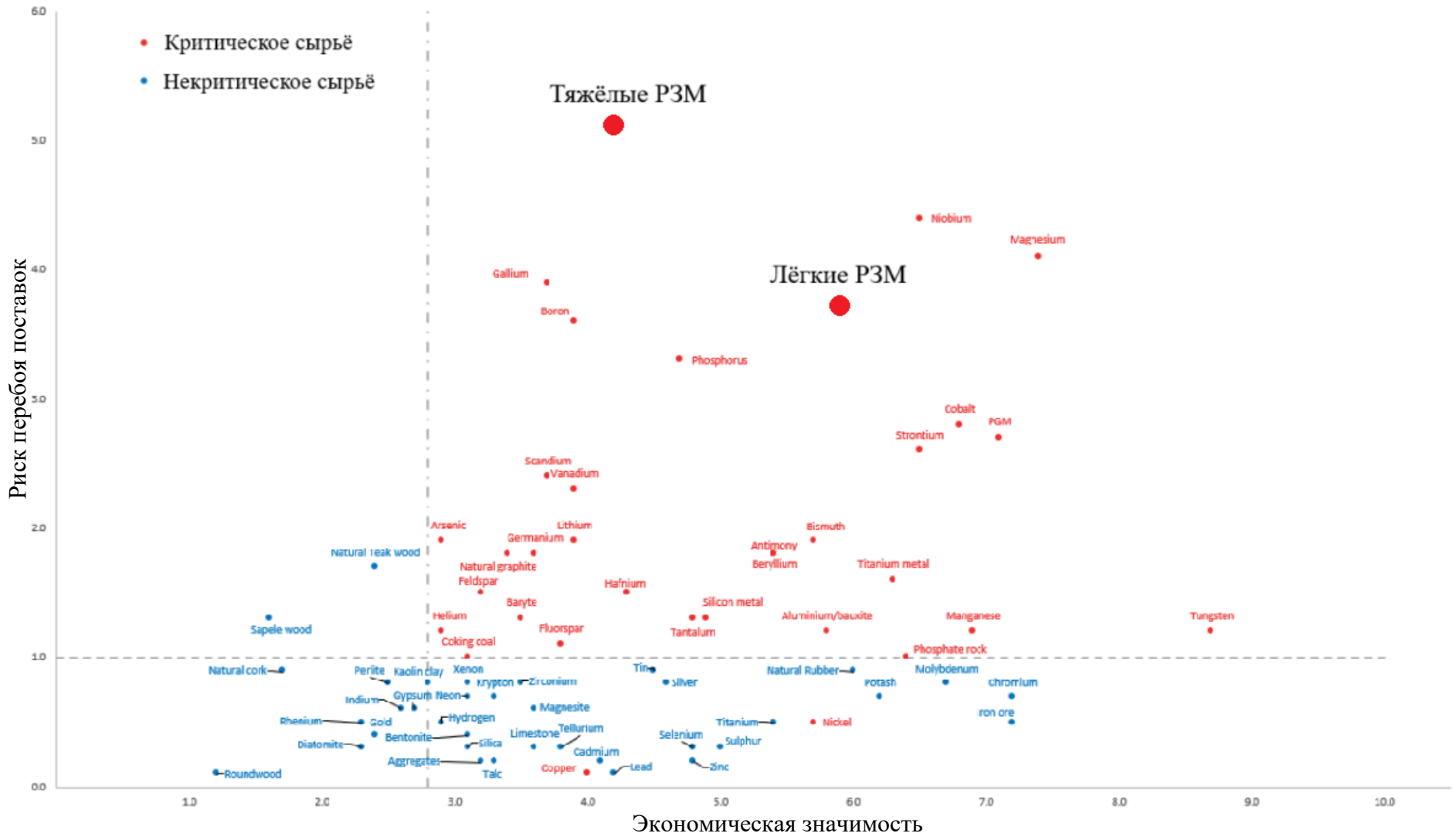


Рисунок 1.2 — Критические и некритические сырьевые материалы на 2023 год [57]

Основным драйвером роста спроса на РЗЭ в среднесрочной и долгосрочной перспективе являются глобальные тенденции перехода к «зелёной» энергетике и декарбонизации экономики [95, 111]. Дополнительный вклад вносит устойчивый спрос на потребительскую электронику (смартфоны, планшеты, ноутбуки). Наиболее ярко эта тенденция проявляется в сегменте постоянных магнитов: спрос на РЗЭ, необходимые для их производства, удвоился в период с 2015 по 2023 год, а к 2040 году, согласно прогнозам, может возрасти ещё почти в два раза (рисунок 1.3) [72].

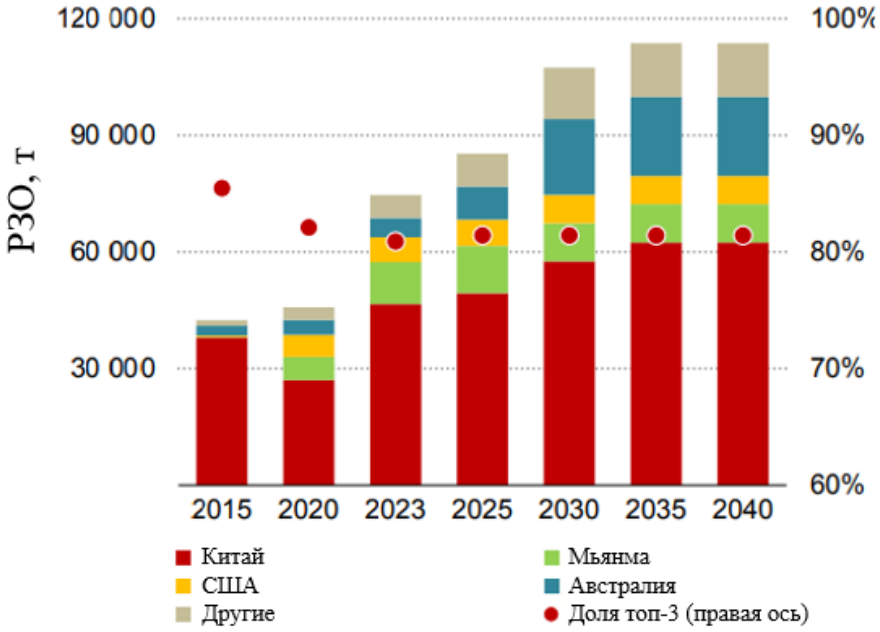


Рисунок 1.3 — Добыча редкоземельных металлов, используемых в магнитах [72]

1.2.2 Динамика и современная структура мирового рынка РЗЭ

Формирование мирового рынка редкоземельных элементов прошло несколько этапов, определявшихся технологическими прорывами и геополитическими факторами. До 1965 года спрос на оксиды РЗЭ (РЗО) оставался относительно низким, а добыча велась преимущественно из россыпных монацитовых месторождений в Индии, Бразилии и Южной Африке. Первый значительный скачок спроса был связан с развитием цветного телевидения и потребностью в европии в качестве красного люминофора. В этот период США, освоив добычу бастнезита на месторождении Маунтин-Пасс (Калифорния), стали мировым лидером отрасли.

Кардинальное изменение рыночной конъюнктуры произошло в 1980-х годах с подключением к производству РЗЭ Китая. Благодаря сочетанию богатой сырьевой базы (месторождение Баян-Обо) и низких производственных издержек, Китай к 1990–м годам вышел на первое место в мире. Проводимая политика демпинговых цен позволила ему в последующие десятилетия вытеснить с рынка большинство конкурентов, включая США (рисунок 1.4). Апогеем доминирования Китая стал 2010 год, когда его доля в мировом производстве достигла 95 %. Введение экспортных квот спровоцировало глобальный ценовой шок, в результате которого цены на некоторые РЗО выросли более чем на 500 % [80]. Этот кризис наглядно продемонстрировал стратегические риски гиперконцентрации производства и стал катализатором для возрождения отрасли за пределами Китая.

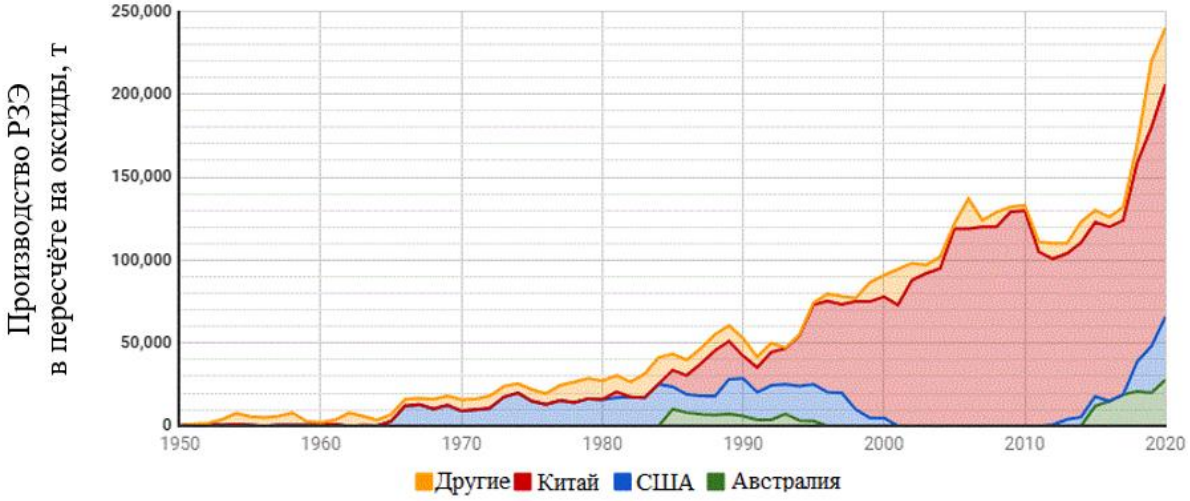


Рисунок 1.4 — Динамика мирового производства редкоземельных элементов [80]

В последующие годы мировой спрос на РЗЭ продолжил устойчивый рост, обусловленный их применением в высокотехнологичных секторах, включая оборонную и авиационную промышленность, возобновляемую энергетику и бытовую электронику. Глобальный объём производства РЗО в 2023 году составил около 385 тыс. тонн, увеличившись на 89 % за период 2019–2023 гг. [60] (рисунок 1.5).

Осознавая свою монопольную позицию, Китай перешёл к политике регулирования рынка через систему квот на добычу и регулирование экспорта для поддержания цен, контроля над сырьевыми ресурсами и снижения экологического ущерба. Внутренний спрос в Китае уже превышает объёмы, разрешённые к

экспорту, что вынуждает китайские перерабатывающие компании импортировать сырье и создаёт определенные рыночные возможности для других стран-производителей.

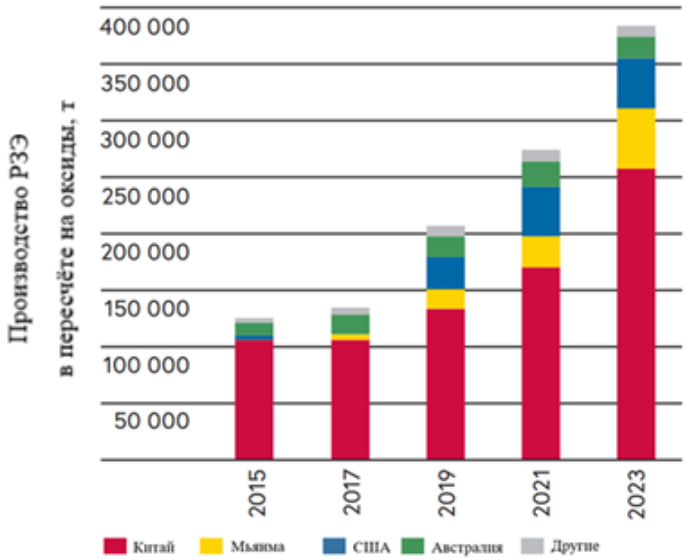


Рисунок 1.5 — Рост производства редкоземельных оксидов [115]

Несмотря на активное возрождение и запуск новых проектов в США (Маунтин-Пасс), Австралии (Маунт-Уэлд) и других странах, Китай сохраняет лидирующие позиции. Ярким примером структурного дисбаланса является положение России, которая, занимая четвёртое место в мире по объёму запасов РЗЭ, обеспечивает лишь около 0,5 % мирового производства [125] (таблица 1.1). Для преодоления импортной зависимости и стимулирования внутреннего производства развитые страны разрабатывают целевые государственные стратегии. В России таким документом является «Стратегия развития минерально-сырьевой базы до 2050 года», в которой РЗЭ отнесены к «импортозависимому стратегическому минеральному сырью», для эффективного освоения которого требуются прорывные технологии добычи и переработки [17].

Таблица 1.1 — Объёмы производства РЗЭ в пересчёте на оксиды, т [60]

Страны	2020	2021	2022	2023	2024
Австралия	19 440	21 970	17 660	20 280	20 100
Бразилия	450	580	1 580	1 280	390
Бурунди	296	134	–	–	14
Китай	140 000	168 000	210 000	255 000	270 000
Индия	2 500	2 000	2 600	2 600	2 500
Лаос	–	–	150	5 360	4 130
Мадагаскар	4 300	3 900	3 500	4 500	4 000

Продолжение таблицы 1.1

Страны	2020	2021	2022	2023	2024
Малайзия	10	30	270	3 340	5 120
Мьянма	21 000	27 100	17 550	56 850	39 400
Нигерия	30	100	380	390	4 000
Россия	2 663	2 276	2 038	1 964	1 761
США	38 503	42 413	42 499	41 557	45 493
Вьетнам	700	1 000	1 300	1 100	1 100
Итого:	229 892	269 503	299 527	394 221	398 008

Прогнозы развития рынка остаются оптимистичными. По оценкам аналитиков, объём глобального рынка РЗЭ к 2030–2035 годам может возрасти до 9–12 млрд долларов при среднегодовом темпе роста от 6 % до 12 % [109, 110, 112]. Основными драйверами роста будут оставаться глобальная энергетическая трансформация и цифровизация экономики.

1.2.3 Минерально-сырьевая база РЗЭ: основные промышленные типы руд и перспективные источники

Редкоземельные элементы характеризуются высокой геохимической рассеянностью и обнаруживаются в составе более 250 минералов. Промышленное значение, однако, имеют лишь немногие из них, преимущественно относящиеся к классам фторокарбонатов (бастнезит), фосфатов (монацит, ксенотим, апатит) и, в меньшей степени, оксидов (лопарит) и силикатов [55]. Среднее содержание суммы РЗЭ в земной коре составляет, по разным оценкам, около 250 ppm, что сопоставимо с содержанием меди и цинка, однако экономически выгодные концентрации встречаются редко [34].

Мировая добыча РЗЭ исторически базируется на ограниченном наборе минералов, каждый из которых имеет специфический элементный состав и сопутствующие проблемы при переработке (таблица 1.2).

Таблица 1.2 — Характеристика основных промышленных типов редкоземельных руд [33, 55, 68, 74, 92, 98, 144]

Тип руды / Минерал	Преобладающая группа РЗЭ	Ключевые особенности и проблемы переработки
Бастнезит (карбонатитовые месторождения)	Лёгкие (La, Ce, Nd)	Содержит до 75 % РЗО Необходимость удаления фторидов и бария Основной источник лёгких РЗЭ в мире

Продолжение таблицы 1.2

Тип руды / Минерал	Преобладающая группа РЗЭ	Ключевые особенности и проблемы переработки
Монацит (россыпные и коренные месторождения)	Лёгкие (Ce, La, Th)	Содержит до 65 % РЗО Наличие тория и урана требует специальных мер радиационной безопасности при переработке и создаёт проблемы с радиоактивными отходами
Ксенотим	Тяжёлые (Y, Dy, Er)	Содержит до 61 % РЗО Часто сопутствует монациту в россыпях Более устойчив к выветриванию по сравнению с монацитом
Лопарит	Лёгкие (Ce, Nd)	Комплексный титано-ниобат, сложен для переработки из-за примесей Nb и Ta Добывается на Кольском полуострове (Россия)
Апатит (апатит-нефелиновые руды)	Лёгкие (Ce, Nd)	Крупнотоннажный источник (сотни млн тонн) Очень низкие содержания РЗЭ (до 1 % РЗО) Возможно попутное извлечение при производстве фосфорных удобрений
Ионно-адсорбционные глины	Тяжёлые (Y, Dy, Tb)	Обеспечивают до 90 % мирового производства тяжёлых РЗЭ Низкие содержания (0,05–0,30 % РЗО), но легкая извлекаемость Значительные экологические риски: загрязнение грунтовых вод аммонием, эрозия почв, деградация ландшафтов

Бастнезит $(Ce,La)(CO_3)F$ является основным источником лёгких РЗЭ, на долю которых приходится до 70–80 % от общего содержания. Его месторождения связаны с карбонатитовыми комплексами (Маунтин-Пасс, США). Технология переработки обычно включает многостадийную флотацию и термическое или кислотное вскрытие [33, 34].

Монацит $(Ce,La,Nd,Th)PO_4$ исторически был важным источником, но его доля в мировой добыче сократилась из-за высокого (до 5–10 %) содержания тория и урана, что создаёт значительные экологические риски и повышает затраты на обращение с радиоактивными отходами [33]. Основные промышленные концентрации монацита встречаются в виде прибрежно-морских россыпей (Австралия, Индия, Бразилия, ЮАР, Мадагаскар, страны Юго-Восточной Азии).

Ксенотим YPO_4 является важным промышленным источником тяжёлых РЗЭ, таких как иттрий, диспрозий и эрбий. В отличие от монацита, он обогащён именно тяжёлой подгруппой и часто встречается в россыпных месторождениях совместно с монацитом [33].

Ионно-адсорбционные глины являются основными промышленными источниками ТРЗЭ, таких как иттрий, диспрозий и тербий [55]. Они представляют собой уникальный тип месторождений, сформировавшийся в результате выветривания преимущественно гранитов в тропическом и субтропическом климате (юг Китая — провинции Цзянси, Гуандун, Фуцзянь). В этих корах выветривания РЗЭ высвобождаются из первичных минералов, мигрируют вниз по профилю и адсорбируются на поверхности глинистых минералов (каолинит, галлуазит) в ионной форме — Ln^{3+}. Несмотря на низкие содержания (0,05–0,30 % РЗО), именно ионно-адсорбционные глины обеспечивают до 90% мирового производства металлов тяжёлой подгруппы [34, 133]. Технология добычи заключается в выщелачивании раствором сульфата аммония или других солей, что дешевле традиционного вскрытия руд, но создаёт серьёзные экологические проблемы (загрязнение грунтовых вод аммонием, эрозия почв, деградация ландшафтов).

Апатит занимает особое место среди РЗЭ-содержащего сырья. Хотя содержание РЗЭ в апатитовых рудах невелико (сотни ppm), колоссальные масштабы переработки апатитового концентрата (десятки миллионов тонн в год) делают его потенциальным крупнотоннажным источником РЗЭ.

Таким образом, возникает ключевое противоречие минерально-сырьевой базы: богатые месторождения (карбонатитовые, монацитовые) содержат в основном ЛРЗЭ, в то время как руды, обогащённые более ценными ТРЗЭ (ксенотим, ионно-адсорбционные глины), имеют более низкие средние содержания и зачастую сложны для переработки. Именно эта диспропорция оправдывает извлечение ТРЗЭ даже из сравнительно бедного сырья.

В условиях, когда создание рентабельных горно-обогатительных комбинатов, ориентированных исключительно на РЗЭ, сопряжено с высокими капитальными затратами и рыночными рисками, стратегически важным направлением становится их попутное извлечение. Такой подход позволяет диверсифицировать доходы, повысить глубину переработки минерального сырья и снизить себестоимость конечной продукции РЗЭ.

Классическим примером является месторождение Баян-Обо (Китай), где РЗЭ извлекаются попутно при добыче железной руды, и именно этот источник долгое время составлял основу мирового производства [28]. Аналогичный подход реализован в Австралии, где РЗЭ извлекаются из хвостов обогащения танталониобатов на месторождении Маунт-Уэлд. Служить источником РЗЭ могут и хвосты обогащения урановых руд [21].

В связи с ужесточением экологического законодательства, а также ограниченностью и географической концентрацией первичных ресурсов, все большее внимание уделяется техногенным месторождениям — отходам промышленности, содержащим РЗЭ. Их переработка позволяет обеспечить устойчивость цепочек поставок, снизить экологический ущерб от добычи и решить проблему накопленных отходов [21].

Основными видами техногенного сырья являются:

- **отработанные продукты.** NdFeB- и SmCo-магниты, никель-металлгидридные (Ni-MH) аккумуляторы, люминофоры, а также печатные платы и другое электронное оборудование. Гидрометаллургические схемы их переработки, включающие стадии демагнетизации, кислотного выщелачивания и экстракционного разделения, позволяют извлекать >90 % РЗЭ [124]. Концентрации РЗЭ в электронных отходах могут в десятки раз превышать таковые в первичных рудах [56].

- **промышленные отходы.** Фосфогипс (отход производства экстракционной фосфорной кислоты), красные шламы глинозёмного производства, золы-уноса угольных электростанций. Извлечение РЗЭ из таких объектов является сложной задачей из-за сравнительно низких концентраций и многокомпонентного состава, но их огромные объёмы делают это направление стратегически перспективным [21, 102]. Например, в золе-уноса угольных ТЭС содержание РЗЭ может достигать 500–1000 ppm, что сопоставимо с некоторыми первичными рудами [102].

Согласно прогнозам, к 2030 году вторичные поставки могут обеспечить значительную долю спроса на РЗЭ, используемые для создания магнитов, что в сочетании с мерами по снижению спроса сокращает потребность в первичном

сырье [72]. Несмотря на экологические преимущества (снижение выбросов CO_2 на 50–90 % по сравнению с первичной добычей), широкомасштабному внедрению рециклинга препятствуют высокая энергоёмкость процессов, недостаточно развитая система сбора и логистики, а также экономическая целесообразность, сильно зависящая от цен на первичные РЗЭ [56, 62].

Наряду с развитием рециклинга, важнейшим направлением обеспечения потребностей промышленности в РЗЭ является вовлечение в переработку крупнотоннажных видов первичного сырья с невысокими содержаниями ценных элементов, но колоссальными объёмами добычи. К таким объектам относится, в частности, апатитовое сырьё — один из наиболее масштабных, хотя и бедных по содержанию РЗЭ, первичных ресурсов. В России, располагающей крупнейшими в мире апатит-нефелиновыми месторождениями, попутное извлечение РЗЭ из апатита приобретает особую актуальность.

1.2.4 Редкоземельная промышленность России

Несмотря на обладание одной из крупнейших сырьевых баз редкоземельных металлов в мире (28,5 млн т Ln_2O_3 балансовых запасов на 01.01.2024 [3]), вклад России в мировое производство РЗЭ составляет около 0,5 % (таблица 1.1). Это обусловлено тем, что единственным промышленным источником товарной редкоземельной продукции в стране является лопаритовый концентрат, производимый из руд Ловозёрского месторождения в Мурманской области.

В 2023 г. валовая добыча РЗЭ из недр составила 120,2 тыс. т Ln_2O_3, из которых 117,6 тыс. т (97,8%) пришлось на апатит-нефелиновые руды, разрабатываемые на фосфор, и лишь 2,6 тыс. т — на лопаритовые руды, дающие товарную продукцию с последующим извлечением РЗЭ [3]. Таким образом, основная масса добываемого в России редкоземельного сырья является попутной и в настоящее время не перерабатывается на целевые продукты.

Ловозёрский горно-обогатительный комбинат ведёт подземную добычу лопаритовых руд с последующим гравитационно-магнитным обогащением. Лопаритовый концентрат (содержит 28–30% Ln_2O_3) направляется на Соликамский магниевый завод (ОАО «СМЗ») — единственное в России предприятие,

осуществляющее гидрометаллургическую переработку этого сырья. На СМЗ организовано хлорное вскрытие концентрата с извлечением 95,5–96,0 % РЗЭ в коллективный карбонатный концентрат. Таким образом, в 2023 г. переработано 7,1 тыс. т лопаритового концентрата, выпуск карбонатов РЗЭ в пересчёте на оксиды составил 1 964 т [3]. Однако из-за отсутствия в России промышленных мощностей по разделению РЗЭ на индивидуальные оксиды практически вся продукция СМЗ экспортируется.

Потребление РЗЭ-продукции в России в 2023 г., по экспертным оценкам, составило около 1,2–2,0 тыс. т в пересчёте на оксиды. Основными сферами являются:

- оптическое производство и полировальные порошки (Ce, Y, Nd, Eu);
- производство катализаторов в нефтехимии (Ce, La, Pr, Nd, Y);
- металлургия (мишметаллы, Ce, La, Nd, Pr);
- керамика (Ce, La, Pr).

При этом доля РЗЭ, используемых для производства постоянных магнитов, в России составляет менее 1 %, тогда как в мире этот показатель составляет около 30 %, что отражает отставание в развитии высокотехнологичных переделов и объясняет низкий внутренний спрос на индивидуальные оксиды тяжёлых РЗЭ [3, 34].

В настоящее время в России сформирована государственная стратегия, направленная на ликвидацию импортной зависимости в сфере РЗЭ и создание полной технологической цепочки — от добычи и переработки сырья до выпуска индивидуальных оксидов и готовой продукции [17]. В этом контексте извлечение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты и фосфогипса, образующихся при сернокислотной переработке апатитового концентрата, приобретает особую актуальность как одно из перспективных направлений увеличения внутреннего производства РЗЭ без дополнительных капитальных затрат на горную добычу.

1.3 Апатитовое сырье как крупнотоннажный источник РЗЭ

1.3.1 Распределение РЗЭ в апатитовых рудах Хибинского месторождения

Апатитовые руды являются одним из наиболее значительных по объёмам переработки потенциальных источников редкоземельных элементов в России. Ключевым объектом являются руды Хибинского месторождения, залегающие на Кольском полуострове, где апатит (минерал группы $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$) служит основным минералом-концентратором попутных РЗЭ.

Содержание редкоземельных элементов в хибинском апатите достигает в среднем 1 % в пересчёте на оксиды [3], что при колоссальных объёмах добычи создаёт значительный ресурсный потенциал.

Редкоземельные элементы в апатите находятся преимущественно в изоморфной форме, замещая ионы кальция (Ca^{2+}) в кристаллической решётке минерала вследствие близости их ионных радиусов [55]. Несмотря на низкое общее содержание РЗЭ в руде, их абсолютные запасы колоссальны ввиду крупнотоннажного характера добычи. При переработке апатитового концентрата по сернокислотной схеме основная масса редкоземельных элементов переходит в технологические потоки [39, 101]. Это создаёт возможность для их попутного извлечения без кардинального изменения основной схемы производства фосфорных удобрений, что признаётся экономически целесообразным подходом [89, 106].

Распределение РЗЭ в хибинском апатите имеет специфические особенности, отличающие его от других типов редкоземельного сырья [33]:

Повышенная доля средних и тяжёлых РЗЭ. По сравнению с карбонатитовыми (бастнезит) и россыпными (монацит) месторождениями, в хибинском апатите наблюдается заметно более высокая относительная доля иттрия, а также самария, гадолиния и других элементов средней и тяжёлой подгрупп. Эти элементы обладают существенно более высокой рыночной стоимостью и стратегической значимостью, что повышает ценность данного сырья и оправдывает разработку технологий их извлечения.

Доминирование лёгких РЗЭ. Как и в большинстве других промышленных источников, среди лёгких РЗЭ в хибинском апатите преобладают церий, лантан и неодим. Однако соотношение лёгких к тяжёлым в апатите значительно менее выражено, чем, например, в бастнезите.

Таким образом, апатитовое сырье представляет собой не классическое рудное месторождение, а крупнотоннажный комплексный источник, экономическая ценность которого определяется не столько концентрацией РЗЭ в руде, сколько общими масштабами переработки и благоприятным для рынка соотношением элементов — в частности, повышенным (относительно традиционных источников лёгких РЗЭ) содержанием стратегически ценных тяжёлых РЗЭ.

В России также накоплен опыт промышленного освоения технологий извлечения РЗЭ из продуктов переработки апатита. На предприятии АО «ФосАгро-Череповец» была разработана и реализована опытно-промышленная технология извлечения РЗЭ из ЭФК с получением групповых концентратов, однако установка законсервирована в 2018 г. На ПАО «Акрон» разработана технология выделения концентрата РЗЭ из технологических потоков переработки апатита месторождения Олений Ручей; опытно-промышленная установка работала в 2016–2021 гг., за время её функционирования произведено 313,3 т РЗЭ-продукции (в пересчёте на оксиды).

Основной причиной остановки этих проектов являлась низкая рентабельность в условиях доминирования Китая на мировом рынке РЗЭ и относительно низких цен на редкоземельную продукцию в тот период [3, 63]. Ситуация изменилась в последние годы: рост геополитической напряжённости, введение Китаем экспортных ограничений и принятые в России стратегии импортозамещения создали новые предпосылки для возобновления интереса к попутному извлечению РЗЭ.

В настоящее время проекты по извлечению РЗЭ из фосфогипса развивают ГК «Скайград» (г. Воскресенск) и АО «Росатом Недра» совместно с АО «ОХК «УралХим» [3].

Таким образом, интерес к попутному извлечению РЗЭ из апатитового сырья сохраняется, однако отсутствие промышленно действующих рентабельных технологий подтверждает актуальность дальнейших исследований в этой области.

1.3.2 Сернокислотная технология переработки апатита

Основным промышленным методом переработки апатитового концентрата является сернокислотная экстракционная технология с получением экстракционной фосфорной кислоты, используемой в производстве фосфорных удобрений и технических фосфатов. Поведение РЗЭ в этой технологической цепочке определяет возможности их последующего извлечения.

Процесс разложения апатита серной кислотой в присутствии оборотной (возвратной) фосфорной кислоты описывается суммарным уравнением (1.1):

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + nH_3PO_4 + 2H_2O \rightarrow \\ \rightarrow (n+3)H_3PO_4 + 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + HF + Q. \quad (1.1)$$

В реальных условиях процесс является многостадийным и включает стадии деминерализации (разложение апатита с образованием раствора фосфорной кислоты и сульфата кальция), кристаллизации дигидрата сульфата кальция ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и фильтрации пульпы для отделения фосфогипса [5].

При сернокислотном разложении апатита редкоземельные элементы распределяются между двумя основными продуктами:

- фосфогипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Основная масса РЗЭ — около 80 % от их содержания в исходном апатитовом концентрате [3] — переходит в фосфогипс, где может находиться в изоморфной форме, замещая кальций в кристаллической решётке гипса, либо в виде труднорастворимых фосфатов и фторидов [39, 101]. Фосфогипс также рассматривается как перспективный источник РЗЭ, однако его переработка сопряжена с дополнительными затратами и экологическими проблемами.

- экстракционная фосфорная кислота. Оставшаяся часть РЗЭ (около 20 %) переходит в раствор ЭФК [3]. Концентрация суммы РЗЭ в ЭФК зависит от состава сырья и технологических параметров, но обычно составляет от сотен до 1000–1500 ppm (в пересчёте на оксиды РЗЭ). При колоссальных объёмах производства ЭФК

(десятки миллионов тонн в год) это соответствует тысячам тонн потенциально извлекаемых оксидов РЗЭ.

1.3.3 Состав и специфика экстракционной фосфорной кислоты как объекта химико-технологического извлечения РЗЭ

Растворы экстракционной фосфорной кислоты представляют собой перспективное, но технологически сложное сырье для выделения РЗЭ. Выбор методов переработки и разработка предлагаемой в данной работе технологической схемы обусловлены следующими ключевыми характеристиками данного раствора.

1. Низкая концентрация РЗЭ.

ЭФК представляет собой концентрированный раствор, содержащий 20–30 мас. % P_2O_5. В то же время целевые элементы — редкоземельные элементы — находятся на уровне сотен ppm (0,05–0,15 мас. % в пересчёте на оксиды РЗЭ) [29, 53]. Это требует применения высокоэффективных и селективных методов концентрирования.

2. Высокое содержание сопутствующих примесей

Раствор ЭФК содержит множество сопутствующих катионов и анионов, которые создают рад проблем, представленных в таблице 1.3.

Таблица 1.3 — Проблемы извлечения РЗЭ из ЭФК, создаваемые примесями [29, 53]

Проблема	Механизм
Конкуренция за экстрагент	Катионы Fe^{3+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} также экстрагируются катионообменными экстрагентами, снижая ёмкость по РЗЭ
Загрязнение экстрактов	Примеси соэкстрагируются и переходят в реэкстракты, снижая чистоту целевых продуктов
Ухудшение фазового разделения	Кремниевая кислота склонна к полимеризации, образуя гели, что приводит к эмульгированию и потерям экстрагента

3. Образование неэкстрагируемых фторидных комплексов

Ионы фтора, присутствующие в системе из-за разложения апатита, склонны образовывать с РЗЭ, особенно с иттрием и тяжёлыми лантаноидами, прочные фторидные комплексы $[LnF]^{2+}$, $[LnF_2]^{+}$ и др. Это может приводить к значительным потерям этих ценных элементов, так как фторидные комплексы плохо экстрагируются большинством промышленных экстрагентов [75, 107].

4. Высокая вязкость и плотность

Растворы ЭФК имеют высокую вязкость и плотность ($\rho \approx 1{,}2–1{,}5$ г/см^3) [5], что замедляет массообменные процессы в экстракции и ухудшает кинетику расслаивания фаз.

Таким образом, ключевая задача химико-технологической переработки ЭФК заключается в разработке селективной схемы извлечения РЗЭ, которая:

- может быть интегрирована в основное производство фосфорной кислоты, не нарушая его технологический режим и качество целевой продукции;
- обеспечивает высокую степень извлечения РЗЭ (особенно тяжёлой подгруппы) на фоне низких концентраций и мешающих примесей;
- позволяет селективно отделять ТРЗЭ от ЛРЗЭ либо на стадии экстракции, либо на последующих стадиях разделения.

Это обуславливает интерес к экстракционным системам, позволяющим селективно концентрировать РЗЭ из фосфорнокислых растворов сложного состава, и определяет актуальность настоящего исследования, направленного на изучение кинетических закономерностей экстракции ТРЗЭ из растворов фосфорной кислоты.

1.4 Методы концентрирования и разделения редкоземельных элементов

Получение индивидуальных оксидов редкоземельных элементов высокой чистоты из многокомпонентных растворов является сложной технологической задачей. В промышленности наибольшее применение нашли экстракционные [88, 128], сорбционные [81, 90, 104] и осадительные [24] методы, выбор которых определяется составом исходного раствора, требованиями к чистоте продукции и экономической целесообразностью.

1.4.1 Осадительный метод

Осадительные методы основаны на переводе РЗЭ в малорастворимую форму с последующим выделением концентрата. Однако применительно к фосфорнокислым средам, в частности к ЭФК, они обладают рядом недостатков, делающих их малопригодными для прямого извлечения РЗЭ без кардинального изменения технологического режима основного производства.

1. Необходимость нейтрализации кислоты

Традиционные методы выделения РЗЭ из ЭФК путём осаждения предполагают глубокую нейтрализацию раствора аммиаком, кальцинированной содой или гидроксидом натрия. Это приводит к необратимому изменению состава кислоты, исключая ее использование в базовом цикле производства минеральных удобрений, что сводит на нет экономическую целесообразность данного метода. Кроме того, использование NaOH может приводить к образованию натрий-водородоксалата ($NaHC_2O_4 \cdot H_2O$) или двойных сульфатов натрия-РЗЭ, снижая чистоту продукта и увеличивая расход осадителя [54].

2. Низкая селективность и качество концентрата

Основной проблемой является совместное осаждение примесей — кальция, железа, алюминия, магния, тория, фтора и фосфора, — вследствие чего массовая доля РЗЭ в концентрате редко превышает 20 %. Например, в работе [25] при осаждении РЗЭ фосфатами из продукта азотнокислотной переработки апатита содержание суммы РЗЭ в осадке составило лишь 12,5 %. В патенте РФ № 2523319 описан способ получения фосфатно-фторидного концентрата из ЭФК, однако продукт содержал лишь 4–9 % оксидов РЗЭ при значительном количестве примесей (Ca, Th, Al, Fe). При этом в концентрат практически полностью переходит торий, создавая дополнительные радиационные риски [7].

При окислительном осаждении целевого элемента (например, церия) неизбежно происходит соосаждение других РЗЭ. При осаждении $Ce(OH)_4$ из сульфатных растворов потери других РЗЭ (Nd, Dy) достигают 20–45 % [99]. При использовании перманганата калия извлечение Ce может достигать 98,4 %, однако при этом наблюдается соосаждение других РЗЭ [96], а продукт загрязняется марганцем: в работе [117] отмечается, что его содержание составило 32,4 % Mn, что требует введения отдельной стадии его удаления. Помимо этого, образующиеся осадки часто имеют гелеобразную структуру из-за присутствия фосфат-ионов и кремниевой кислоты, что крайне затрудняет фильтрацию и промывку [7].

3. Неполнота извлечения для тяжёлых РЗЭ

Эффективность процесса осаждения существенно дифференцирована: если для лёгких РЗЭ метод показывает приемлемые результаты, то степень извлечения тяжёлых лантаноидов при этом оказывается критически низкой, что ограничивает его применение. Согласно патенту РФ № 2507276, при осаждении РЗЭ из фосфополугидрата степень извлечения элементов средней группы не превышает 41–67 %, а тяжёлой — 28–51 % [6]. При осаждении оксалатами из сернокислых растворов эффективность извлечения иттрия составила лишь 23 %, а гольмий не осаждался вовсе; для достижения приемлемого извлечения потребовалось увеличить дозу щавелевой кислоты в 2,5 раза из-за образования более растворимых сульфатных комплексов тяжёлых РЗЭ [54].

Таким образом, осаждение остаётся востребованным лишь для извлечения лёгких РЗЭ из концентрированных и относительно чистых растворов (например, при переработке монацита или бастнезита после удаления примесей). Для прямого извлечения РЗЭ из ЭФК осадительные методы нецелесообразны; они оправданы лишь на финальных стадиях получения индивидуальных оксидов из концентрированных растворов. Для выделения РЗЭ из разбавленных фосфорнокислых растворов сложного состава предпочтительнее использовать сорбционные или экстракционные методы.

1.4.2 Сорбционный метод

Сорбционные методы основаны на поглощении ионов РЗЭ твёрдым сорбентом за счёт ионного обмена или комплексообразования [27]. В отличие от осаждения, сорбция позволяет извлекать РЗЭ из разбавленных растворов без нейтрализации и проводить процесс в циклическом режиме [43, 79]. Однако применительно к концентрированной фосфорной кислоте использование сорбционных методов ограничено высокой кислотностью и комплексообразованием с фосфат-ионами.

В промышленности наиболее широко применяют сульфокатионитные и аминофосфоновые (хелатные) смолы [48, 69].

Сульфокатиониты (например, Dowex 50WX8, КУ-2-8, Purolite SGC650) содержат сульфогруппы (–SO_3H). Механизм описывается уравнением ионного обмена (1.2) [48, 94]:

$$3R\text{–}SO_3H + Ln^{3+} \rightleftharpoons (R\text{–}SO_3)_3Ln + 3H^+ \quad (1.2)$$

При низких значениях pH (менее 2–3) равновесие сдвинуто влево из-за конкуренции ионов H^+, что резко снижает сорбцию РЗЭ [94]. Для ЭФК с pH около 1 прямое использование сульфокатионитов малоэффективно без предварительного разбавления [26].

Аминофосфоновые смолы (Purolite S957, Lewatit TP-260, Amberlite IRC-747) содержат функциональные группы –NH–CH_2–$PO(OH)_2$, образующие прочные хелаты с РЗЭ даже в кислых средах [48, 69]. Эти смолы проявляют селективность к трёхвалентным лантаноидам в присутствии Ca^{2+}, Mg^{2+} и Fe^{3+}. Смолы IRC-747 и TP-260 наиболее перспективны для извлечения РЗЭ из концентрированной H_3PO_4 (4–5 М); их ёмкость по Er^{3+} составляет ≈ 1,8 мг-экв/г (≈ 300 мг/г) [69].

При переработке апатитового концентрата РЗЭ присутствуют в ЭФК преимущественно в виде катионных фосфатных комплексов $[Ln(H_2PO_4)]^{2+}$, для извлечения которых наиболее эффективны катионообменные смолы. В работе [48] изучена сорбция Pr(III), Nd(III) и Sm(III) из 4,5 М H_3PO_4 на смолах Puromet MTS9500, MTS9570 и Supergel SGC650. Установлено, что процесс ионного обмена характеризуется высокими значениями констант равновесия (от 12,8 до 115,3) и отрицательными значениями энергии Гиббса (от –6,3 до –11,8 кДж/моль), что свидетельствует о самопроизвольности.

В сернокислых средах (например, в растворах выщелачивания фосфогипса) РЗЭ образуют анионные сульфатные комплексы $[Ln(SO_4)_2]^-$, что позволяет использовать для их извлечения ***анионообменные смолы*** (Rosek-21, Puromet MTA6002PF) [45, 48]. Сорбция в таких случаях описывается уравнением Ленгмюра и характеризуется небольшими отрицательными значениями ΔG (от –0,14 до –3,38 кДж/моль), что указывает на невысокую селективность к индивидуальным РЗЭ, но позволяет использовать аниониты для группового извлечения суммы лантаноидов.

Таким образом, для ЭФК наиболее эффективны катионообменные аминофосфоновые смолы (Lewatit TP-260, Amberlite IRC-747), обеспечивающие селективное извлечение РЗЭ из сильнокислых фосфатных сред. Сульфокатиониты требуют предварительного снижения кислотности. Анионообменные смолы эффективны для извлечения РЗЭ из сернокислых растворов (например, при переработке фосфогипса).

1.4.3 Экстракционный метод

Экстракционная фосфорная кислота, как и другие растворы кислотной переработки, характеризуется крайне низким значением pH, сложным многокомпонентным составом и низкими концентрациями целевых металлов. В таких условиях наиболее эффективным методом извлечения РЗЭ признается жидкостная экстракция [32, 44, 61]. Его ключевые преимущества — высокая селективность, простота аппаратурного оформления, масштабируемость и возможность интеграции в основное производство без нарушения выпуска целевой продукции.

В отличие от осаждения, экстракция не требует нейтрализации кислоты и не приводит к соосаждению примесей, а в отличие от сорбции — не лимитируется медленной внутридиффузионной кинетикой и деградацией сорбента в агрессивной среде. Благодаря этому экстракция является доминирующим промышленным способом концентрирования и разделения РЗЭ (переработка монацита, бастнезита, ионно-адсорбционных глин) [33].

В зависимости от агрегатного состояния экстрагента различают жидкостную и твердофазную экстракцию.

1.4.3.1 Жидкостная экстракция

Жидкостная экстракция — это диффузионно-кинетический процесс распределения вещества (экстрагируемого компонента) между двумя несмешивающимися или ограниченно смешивающимися жидкостями: водной (исходный раствор) и органической (экстрагент в разбавителе) (рисунок 1.6). В основе процесса лежит стремление системы к термодинамическому равновесию, при котором химические потенциалы извлекаемого компонента в обеих фазах

выравниваются, а движущей силой является разность химических потенциалов компонента.

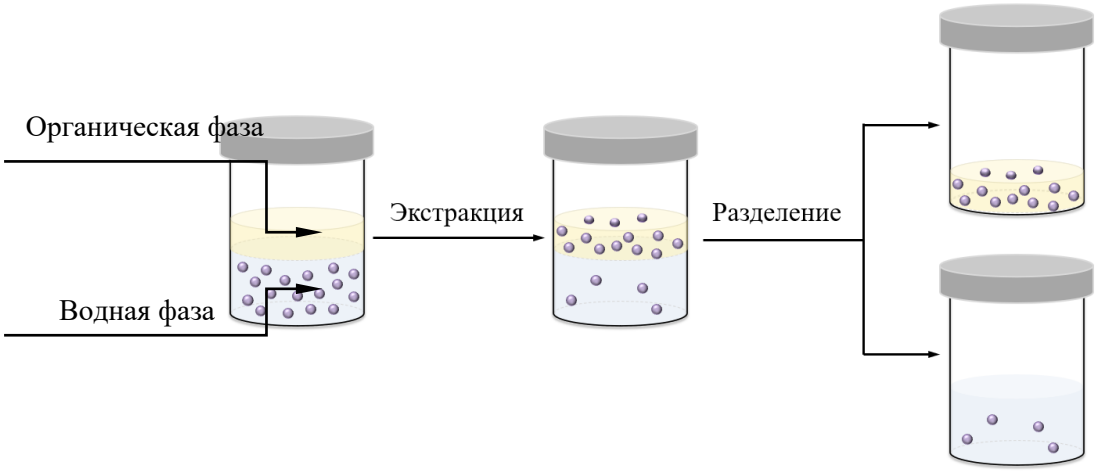


Рисунок 1.6 — Схема экстракционного метода извлечения целевых компонентов (составлено автором)

Для количественного описания процесса экстракции используют ряд ключевых параметров [2, 4].

Коэффициент распределения (D) — фундаментальная характеристика, показывающая эффективность перехода компонента из водной фазы в органическую в условиях равновесия. Он определяется как отношение равновесной концентрации компонента в органической фазе к его равновесной концентрации в водной фазе (1.3):

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}}, \tag{1.3}$$

где C_{org} и C_{aq} — равновесные концентрации РЗЭ в органической и водной фазе соответственно, моль/л.

Коэффициент распределения не является постоянной величиной и зависит от множества факторов: природы и концентрации экстрагента, состава водной фазы (pH, ионная сила, наличие комплексообразователей), температуры и природы разбавителя.

Степень извлечения (E, %) — это практический показатель, который характеризует долю вещества, перешедшего в органическую фазу за один контакт (ступень) экстракции. Она связана с коэффициентом распределения D и

соотношением фаз $V_{org}:V_{aq}$ (объём органической фазы к объёму водной фазы) следующим уравнением (1.4):

$$\mathrm{E} = \frac{\mathrm{D}}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \cdot 100\ \% = \frac{C_{org}}{C_{org} + \frac{C_{aq}V_{aq}}{V_{org}}} \cdot 100\ \%, \quad (1.4)$$

где C_0 и C_{aq} — начальная и конечная концентрации металлов в водной фазе, моль/л.

Коэффициент разделения (β) — мера селективности экстрагента по отношению к двум различным металлам, рассчитывающийся по уравнению (1.5):

$$\beta = \frac{D_1}{D_2}, \quad (1.5)$$

где D_1 и D_2 — коэффициенты распределения смежных металлов.

Эффективное разделение двух элементов возможно, если $\beta >> 1$. Для тесно связанной группы РЗЭ, чьи коэффициенты распределения часто близки, значения β невелики, что требует создания многоступенчатых процессов (каскадов) для получения индивидуальных соединений высокой чистоты.

Сам процесс экстракционного концентрирования и разделения РЗЭ в промышленности носит циклический характер и включает две основные стадии:

1. Собственно, экстракция: контакт обеднённой органической фазы, содержащей экстрагент, с обогащённой целевыми компонентами водной фазой. При этом ионы РЗЭ переходят в органическую фазу.

2. Реэкстракция (стадия отмывки): контакт обогащённой («насыщенной») органической фазы с реэкстрагентом (чаще всего, раствором минеральной кислоты). На этой стадии происходит перевод целевых РЗЭ из органической фазы обратно в водный раствор, но уже в виде концентрированного и очищенного продукта, а регенерированная органическая фаза возвращается на стадию экстракции.

Жидкостная экстракция представляет собой гибкий и эффективный метод, позволяющий не только концентрировать целевые компоненты из разбавленных растворов, но и селективно разделять их благодаря различиям в термодинамических и кинетических параметрах извлечения.

Несмотря на высокую эффективность, жидкостная экстракция сопряжена с рядом технологических и экологических проблем, особенно применительно к фосфорнокислым растворам [71, 135]:

- ограниченная площадь контакта фаз в аппаратах без механического перемешивания, что требует применения колонных или центробежных экстракторов;

- склонность к образованию стойких эмульсий — особенно в присутствии кремниевой кислоты, что затрудняет расслаивание фаз и приводит к потерям экстрагента;

- пожаровзрывоопасность и экологические риски — использование легковоспламеняющихся и летучих органических разбавителей (керосин, гептан, уайт-спирит) приводит к эмиссии летучих органических соединений, образованию токсичных отходов и требует особых условий хранения и ведения процесса.

Указанные ограничения стимулируют поиск альтернативных экстракционных систем и методов интенсификации массообмена, включая использование экстрагентов с улучшенными экологическими характеристиками, а также применение твердофазной экстракции как способа минимизации объёмов органической фазы и предотвращения эмульгирования.

1.4.3.2 Твердофазная экстракция

Твердофазная экстракция — сорбционный процесс, при котором извлекаемые ионы переходят из водной фазы на твёрдый носитель, импрегнированный экстрагентом. Этот метод чаще применяется для переработки малых объёмов растворов, при аналитических исследованиях или в случаях, когда жидкостная экстракция затруднена (например, при высокой склонности к эмульгированию).

Механизм включает три последовательные стадии:

1) внешняя диффузия через пограничный слой;

2) внутридиффузионный перенос в порах сорбента;

3) химическая реакция с функциональными группами.

Твердофазные экстрагенты представляют собой органические соединения, нанесённые на твёрдый носитель и способные к координационному или ионному взаимодействию с ионами металлов. Активный компонент (экстрагент) может удерживаться на поверхности по механизму физической адсорбции, находиться в тонком слое растворителя, покрывающего поверхность сорбента, или быть распределён в объёме растворителя, заполняющего поры твёрдого носителя. В качестве носителей используют синтетические органические полимеры (например, сополимеры стирола и дивинилбензола), природные полимеры и неорганические материалы (такие как пористый кремнезём). Выбор материала-основы для извлечения РЗЭ должен учитывать агрессивный состав обрабатываемого раствора, в частности, высокую кислотность ЭФК.

На практике применяют два подхода к созданию твердофазных экстрагентов:

1. Иммобилизация. Классический способ состоит в химическом включении активных функциональных групп в полимерную матрицу в процессе её синтеза (например, при сополимеризации стирола и дивинилбензола). Преимуществом этого метода является высокое и стабильное содержание активного компонента, его меньший унос и равномерное распределение в объёме гранулы. Однако к недостаткам стоит отнести наличие закрытых микропор и отсутствие развитой макропористой структуры, что обуславливает медленную диффузию ионов вглубь зерна и, как следствие, ухудшает кинетику процесса по сравнению с жидкостной экстракцией [18, 43].

2. Импрегнация (модификация) готовых носителей. Этот подход предполагает нанесение экстрагента на уже готовую пористую матрицу [77]. Он, в свою очередь, подразделяется на:

- Сухой метод. Носитель пропитывается раствором экстрагента в летучем растворителе с последующим его удалением. При этом молекулы экстрагента физически адсорбированы на поверхности носителя, а при контакте с водным раствором их взаимодействие с ионами металла может отличаться от такового в системе жидкостной экстракции.

- **Мокрый метод.** Носитель пропитывается раствором экстрагента в неполярном растворителе (например, в керосине) с последующей промывкой. В этом случае экстрагент находится в слое органического растворителя внутри пор, и его поведение максимально приближено к процессам жидкостной экстракции.

Серьёзным недостатком импрегнированных сорбентов является их ограниченная стабильность, вызванная постепенным вымыванием (выщелачиванием) активного компонента в подвижную фазу в процессе эксплуатации, что сокращает срок службы сорбента, а также сравнительно низкая регенерация по сравнению с жидкостной экстракцией.

Для количественного описания твердофазной экстракции используют уже упомянутую степень извлечения, а также несколько отдельных ключевых параметров.

Сорбционная ёмкость (q, ммоль/г или мг/г) — количество вещества, сорбированного единицей массы сорбента (1.6):

$$q = \left(C_0 - C_{aq}^*\right) \cdot \frac{V}{m}, \tag{1.6}$$

где C_0 и C_{aq}^* — начальная и равновесные концентрации РЗЭ в водной фазе, моль/л;
V — объём водной фазы, мл;
m — масса твёрдого экстрагента, г.

1.4.3.3 Сравнительный анализ методов жидкостной и твердофазной экстракции

Выбор экстракционного метода определяется составом исходного раствора, требуемой чистотой продукта, экономической целесообразностью и экологическими требованиями. Жидкостная и твердофазная экстракция, имея общую химическую основу, принципиально различаются в аппаратурном оформлении и эксплуатационных характеристиках, что обуславливает их нишевое применение. Сравнительная характеристика методов приведена в таблице 1.4.

Таблица 1.4 — Сравнительная характеристика методов жидкостной и твердофазной экстракции [31, 47, 69, 79, 83, 122]

Критерий	Жидкостная экстракция	Твердофазная экстракция
Производительность и кинетика	Высокая скорость, пригодность для больших объёмов	Медленная кинетика, ограниченная пропускная способность
Селективность	Легко регулируется составом экстрагента и pH	Может снижаться из-за неспецифической сорбции при взаимодействии ионов с материалом матрицы
Экологичность	Риск уноса и испарения горючих растворителей	Отсутствие летучих растворителей, риск вымывания экстрагента
Стабильность процесса	Образование эмульсий, третьих фаз	Десорбция и деградация активного компонента
Аппаратурное оформление	Простота конструкции (смеситель-отстойник)	Сложность создания равномерного потока в колонне

Проведённый анализ выявляет не столько конкуренцию, сколько потенциальную комплементарность методов при создании комплексной технологии переработки фосфорнокислых растворов.

Жидкостная экстракция является оптимальным решением для первичного концентрирования РЗЭ из больших объёмов технологической ЭФК, где высокая скорость и отработанность процессов играют ключевую роль. Однако её недостатки, такие как использование пожароопасных растворителей и чувствительность к эмульгированию, стимулируют поиск альтернатив для последующих стадий.

Твердофазная экстракция перспективна для тонкого разделения предварительно сконцентрированных растворов РЗЭ, глубокой очистки от остаточных примесей или организации малоотходных и безопасных процессов, где применение органических растворителей нежелательно.

Таким образом, комбинирование методов, при котором жидкостная экстракция используется на стадии грубого концентрирования, а твердофазная — на стадиях тонкого разделения и очистки, может позволить создать гибридную, более эффективную и экологичную технологию.

1.5 Экстракционные системы для извлечения РЗЭ из кислых сред: механизмы и селективность

1.5.1 Классификация и механизм действия экстрагентов для РЗЭ

Экстрагенты для РЗЭ классифицируют по механизму взаимодействия на катионообменные (кислотные), нейтральные (сольватирующие) и хелатообразующие. Подавляющее большинство промышленных процессов основано на использовании катионообменных экстрагентов, таких как ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), моно-2–этилгексиловый эфир 2–этилгексилфосфоновой кислоты (PC88A), бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (Cyanex 272) и триалкилфосфиноксиды (Cyanex 923) [105].

Многочисленные исследования посвящены сравнению эффективности и механизмов экстракции различными реагентами. Так, в работе [37] показано, что среди фосфорорганических экстрагентов (Д2ЭГФК, моно-2–этилгексиловый эфир 2–этилгексилфосфоновой кислоты, трибутилфосфат) для извлечения тяжёлых РЗЭ из сильнокислых сред наиболее эффективна Д2ЭГФК. К аналогичному выводу о предпочтительности применения Д2ЭГФК для работы в условиях экстремально низких значений pH, характерных для ЭФК, приходят авторы работ [43, 108, 113]. Механизм экстракции в данном случае описывается катионообменной реакцией с участием ионов водорода экстрагента.

Сравнительные исследования [30] показали, что эффективность экстракции фосфорорганических реагентов в хлоридных средах убывает в ряду: Д2ЭГФК > PC88A > Cyanex 272 при прочих равных условиях. При этом Д2ЭГФК обеспечивает быстрое достижение равновесия (менее 10 мин) и высокое извлечение (>99% для Nd, Tb, Dy), тогда как Cyanex 272 требует более длительного контакта и существенно более низком извлечении. В работе [35] также установлено, что Д2ЭГФК и PC88A обладают высокой экстракционной способностью по всему диапазону pH, но не обеспечивают эффективного разделения РЗЭ между собой, тогда как Cyanex 272 и Cyanex 301 позволяют достичь некоторой степени разделения за счёт различий в жёсткости кислотно-основных взаимодействий.

Экстракционная способность по отношению к лёгким лантаноидам убывает в ряду Pr > Nd > Ce > La, что коррелирует с уменьшением ионного радиуса.

Катионообменный механизм экстракции был установлен с использованием метода наклона — стандартного подхода в химии экстракции. Зависимость logD от равновесного pH имела наклон ~3, что соответствует вытеснению трёх протонов экстрагента на один ион Ln^{3+}. Зависимость logD от логарифма концентрации экстрагента демонстрирует наклон ~2,5–3,0, указывая на участие 2–3 молей димерной формы Д2ЭГФК в образовании экстрагируемого комплекса.

Перспективным направлением является использование синергических смесей экстрагентов. Так, в работе [117] установили, что комбинации Cyanex 572 и PC88A с трибутилфосфатом (ТБФ) в качестве модификатора позволяют достичь крайне высоких показателей разделения лёгких РЗЭ от 12 для пары Ce/La до 3191 для пары Sm/La.

В последние годы всё большее внимание уделяется разработке «зелёных» экстрагентов, включая ионные жидкости (например, Aliquat 336) [71, 105]. Однако, несмотря на их экологическую привлекательность, традиционные фосфорорганические экстрагенты остаются более эффективными для промышленного извлечения РЗЭ из кислых сред,

1.5.2 Влияние природы и свойств разбавителя на эффективность и кинетику экстракционного процесса

Роль разбавителя в экстракционных системах выходит далеко за рамки простого снижения вязкости и стоимости органической фазы. Природа разбавителя оказывает прямое влияние на такие ключевые параметры процесса, как степень извлечения, коэффициент разделения, кинетика экстракции, склонность к эмульгированию и скорость расслаивания фаз [105].

Многочисленные исследования подтверждают, что алифатические углеводороды (например, керосин) демонстрируют более высокую эффективность экстракции РЗЭ по сравнению с ароматическими (толуол) и полярными (спирты) разбавителями [124]. В статье [37] показана связь между природой разбавителя и распределением РЗЭ в Д2ЭГФК: при сравнении толуола, циклогексана и керосина

в качестве разбавителя лучше себя показал последний. К выводу о предпочтительности алифатических разбавителей перед ароматическими и полярными приходят и в работе [64], а в исследовании [30] выявлено, что эффективность экстракции для катионообменных экстрагентов выше при применении разбавителей с меньшей диэлектрической постоянной. Результаты работ [36, 114] подтверждают изложенные выводы, однако авторы отмечают, что ароматические углеводороды подавляют образование эмульсий и ускоряют процесс разделения фаз. Таким образом, выбор разбавителя представляет собой поиск компромисса между эффективностью экстракции, технологическими показателями (скорость расслаивания) и такими критически важными факторами, как стоимость, безопасность и экологичность.

Главными проблемами традиционных разбавителей (керосин, гептан) являются их лёгкая воспламеняемость, высокая испаряемость и токсичность, что обуславливает негативное воздействие на окружающую среду и персонал, а также предъявляет особые требования к хранению и эксплуатации [71]. В связи с этим, актуальной задачей является поиск альтернативных, «зелёных» разбавителей, обладающих высокой температурой вспышки, низкой летучестью и биологической разлагаемостью, что позволит повысить технологическую и экологическую привлекательность процесса жидкостной экстракции в целом.

1.5.3 Селективная экстракция РЗЭ в присутствии примесей

Низкая концентрация целевых редкоземельных элементов в сильнокислых растворах переработки руд (в частности, ЭФК) зачастую сочетается с высоким содержанием макропримесей, которые затрудняют извлечение и определяют требования к селективности процесса.

Основные примесные ионы и их влияние:

1. Ионы железа и алюминия

Катионы Fe^{3+} и Al^{3+} — наиболее серьёзные конкурирующие ионы. Будучи трёхзарядными, как и РЗЭ, они активно извлекаются катионообменными экстрагентами, такими как Д2ЭГФК, часто даже с бóльшими коэффициентами распределения, чем лёгкие РЗЭ [89, 135]. В частности, в процессах ионообменной

сорбции из фосфорной кислоты аминофосфоновыми смолами (например, Amberlite IRC-747) железо и алюминий составляют до 62–84% от общего количества сорбированных катионов, снижая эффективную ёмкость по РЗЭ в 3–4 раза [69]

Так, соэкстракция элементов приводит к быстрому насыщению органической фазы, снижает её ёмкость по целевым компонентам и резко осложняет последующее разделение и очистку самих РЗЭ.

2. Кальций

Катионы Ca^{2+}, несмотря на меньший заряд, присутствуют в ЭФК в значительных концентрациях. В фосфорнокислых средах соэкстракция может приводить к образованию труднорастворимых соединений (например, сульфата кальция). Это может приводить к сложностям с расслаиванием и образованием круда — стабильной, зачастую очень вязкой эмульсионной фазы (иногда с включением твёрдых частиц), которая образуется на границе раздела между органической и водной фазами в процессе экстракции и препятствует их нормальному расслаиванию [44, 113].

3. Фтор

Фторид-ионы оказывают комплексное негативное влияние. Они образуют в растворе прочные и неэкстрагируемые комплексы с ионами РЗЭ (например, LnF^{2+}), что приводит к прямым потерям целевых металлов и снижению общего извлечения [89].

4. Кремний

В растворах переработки руд кремний находится в форме кремниевой кислоты и не конкурирует с РЗЭ за экстрагент напрямую, однако его способность к полимеризации и гелеобразованию существенно ухудшает гидродинамику процесса. Образующиеся стойкие эмульсии и третьи фазы затрудняют разделение, приводят к потерям органической фазы и срывают непрерывность технологического процесса [135]. Тем не менее, в экстракционных процессах на основе нейтральных органофосфорных соединений (ТБФ, дибутилбутанфосфонат) из нитратных растворов образование кремниевого круда — стабильной эмульсии или осадока, образующегося на границе раздела фаз и состоящего

преимущественно из диоксида кремния (SiO_2), не наблюдалось, вероятно, из-за присутствия кремния в форме устойчивого анионного комплекса SiF_6^{2-} [107].

Таким образом, повышение селективности процесса извлечения РЗЭ из таких сложных сред, как ЭФК, является центральной задачей при разработке технологии. В литературе обсуждаются несколько основных подходов:

1. Многостадийность процесса. Насыщенную примесями органическую фазу подвергают промежуточным операциям очистки для их удаления перед стадией реэкстракции РЗЭ. Включение стадий промежуточной промывки органической фазы для удаления соэкстрагированных примесей перед реэкстракцией неизбежно ведёт к усложнению и увеличению стоимости технологического процесса. Тем не менее, данная операция критически важна для достижения высоких показателей извлечения РЗЭ.

2. Синергетическая экстракция. Использование смесей экстрагентов, где один компонент отвечает за извлечение, а другой — за селективность. Однако подбор таких систем и управление ими представляют собой нетривиальную задачу [37, 113].

3. Добавление высаливателей. В статье [107] добавление $Ca(NO_3)_2$ и NH_4NO_3 не только улучшает выщелачивание, но и усиливает экстракцию РЗЭ за счёт повышения ионной силы, что смещает равновесие в сторону образования экстрагируемых нитратных комплексов $Ln(NO_3)_3 \cdot L_3$. Однако в случае получения РЗЭ в качестве побочных продуктов использование высаливателей не представляется возможным ввиду закономерного изменения состава ЭФК, что ограничивает её дальнейшее использование в производстве удобрений.

4. Предварительная очистка раствора. Удаление ключевых примесей (например, осаждение кремния или восстановление Fe^{3+} до менее экстрагируемого Fe^{2+}) до стадии экстракции РЗЭ.

5. Оптимизация режима. Тонкий подбор концентрации экстрагента, величины pH, температуры и состава разбавителя позволяет сместить равновесие в сторону преимущественного извлечения РЗЭ [18, 108, 135]. Например, в нитратных системах увеличение концентрации NO_3^- значительно повышает экстракцию РЗЭ

нейтральными экстрагентами, в то время как для эффективной реэкстракции целесообразно использовать повышенные температуры [107].

Таким образом, разработка эффективной технологии извлечения РЗЭ из фосфорнокислотных растворов сводится не только к задаче их концентрирования, но, в первую очередь, к обеспечению высокой селективности процесса по отношению к ионам железа, алюминия и кальция при одновременном минимизировании негативного влияния фторидов и соединений кремния. Как показывает анализ литературных данных, для нитратных сред (переработка шламов, апатитовых концентратов) эффективным инструментом управления селективностью и подавления влияния фторидов является введение ионов кальция, тогда как для прямого извлечения из фосфорной кислоты ключевой проблемой остаётся конкуренция с железом и алюминием. Комплексное изучение равновесия и кинетики экстракции в такой многокомпонентной системе является необходимым этапом для поиска оптимальных параметров процесса.

1.6 Кинетические аспекты и методы исследования экстракции редкоземельных элементов

1.6.1 Теоретические основы кинетики экстракции

Термодинамически возможный процесс экстракционного извлечения и разделения редкоземельных элементов на практике часто лимитируется кинетическими факторами. Определение лимитирующей стадии, будь то диффузия или химическая реакция, имеет решающее значение для оптимизации технологии. Ключевым параметром для этого является кажущаяся энергия активации E_a, рассчитываемая из зависимости константы скорости k от температуры по уравнению Аррениуса (1.7):

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \tag{1.7}$$

где A — предэкспоненциальный множитель,

R — универсальная газовая постоянная, Дж/К·моль,

T — температура процесса, К.

В данной работе для расчёта использовали константы скорости, определённые при двух температурах, с использованием двухточечной формы уравнения Аррениуса. Исходя из стандартной формы уравнения для каждой температуры и взяв натуральный логарифм отношения констант скорости, получаем уравнение (1.8):

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \quad (1.8)$$

Отсюда, выразив энергию активации, можно получить уравнение (1.9):

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right), \quad (1.9)$$

где T_1 и T_2 — температуры экстракции, К,

k_1 и k_2 — соответствующие константы скорости реакции.

Лимитирующую стадию процесса можно определить, выявив влияние условий экстракции на величину коэффициента k, имеющего физический смысл константы скорости процесса экстракции при постоянных коэффициентах массопередачи и распределения поверхности раздела фаз.

Для эффективного разделения РЗЭ, обладающих значительным физико-химическим сходством, данных термодинамического равновесия недостаточно. Кинетические различия в скорости их извлечения и реэкстракции часто являются основой для сепарации. Интерпретация энергии активации позволяет установить лимитирующую стадию: при энергии активации менее 20 кДж/моль процесс лимитируется диффузией, при энергии активации более 40 кДж/моль — химической реакцией, а в интервале 20–40 кДж/моль наблюдается смешанный режим [136].

1.6.2 Кинетические модели и механизмы жидкофазной экстракции

Многочисленные исследования описывают кинетику экстракции РЗЭ как реакцию первого или псевдопервого порядка [87, 137, 138]. Важную роль играет площадь поверхности раздела фаз, так как лимитирующая стадия часто протекает именно на границе раздела, а не в объёме фазы ввиду свойственных таким растворителями низкой растворимости в воде, высокой поверхностной активности

и большой реакционной способности протекает не в объёме жидкости, а на поверхности раздела [118]. На скорость процесса также значительное влияние оказывает pH среды, что связано с механизмом экстракции. Для катионообменных экстрагентов (например, производных фосфорных кислот, как например, моно-2–этилгексиловый эфир 2–этилгексилфосфоновой кислоты) увеличение pH, как правило, благоприятствует экстракции, но может осложняться изменением механизма и гидролизом ионов металлов [134]. Это обусловлено тем, что такие экстрагенты находятся в керосине или других слабополярных растворителях в виде димеров. При низкой концентрации ионов H^+ экстракция протекает по катионообменному механизму. При повышении pH возможен дополнительный вклад донорно-акцепторного механизма и, как следствие, возрастает сопротивление массопереносу, ввиду чего уменьшается коэффициент распределения.

В совокупности с термодинамическими данными выявленные кинетические параметры позволяют сделать вывод о механизме экстракции. В работе [97] показано, что при извлечении европия трибутилфосфатом из нитратных сред скорость определяется межфазным комплексообразованием. После того, как комплекс связывается на границе раздела фаз с двумя нитрат-ионами и одной молекулой трибутилфосфата, образующиеся электрически нейтральные комплексы переходят в экстрагент. При этом часто отмечается, что экстракция протекает не во всём объёме фаз, а на границе их раздела [134, 138].

В статье [118] с использованием ди-2–этилгексилфосфорной кислоты проводили разделение лантана от никеля в процессе извлечения из нитратных сред. Отмечается, что повышение температуры в большей степени влияет на скорость извлечения лантана, из-за чего его отделение от никеля целесообразно проводить в высокотемпературной области. На основании полученных данных о скорости процесса авторами установлен механизм реакции.

Особое значение кинетика приобретает на стадии реэкстракции. Разделение лантана и неодима при экстракции PC88A (моно-2–этилгексоловым эфиром 2–этилгексилфосфоновой кислоты) из нитратных сред опубликовано в статье [78].

Авторами выявлено, что скорости экстракции этих металлов эквивалентны, однако при очистке азотной кислотой скорость реэкстракции неодима оказалась почти на два порядка больше, чем у лантана. Таким образом, селективное разделение неодима и лантана на основании установленных кинетических параметров может осуществляться не только при экстракции, но и при дальнейшей работе с экстрактом.

В экстракционном методе ключевую роль играет этап реэкстракции, на котором РЗЭ переводятся из органической фазы в водный раствор для дальнейшей переработки и выделения чистых соединений. Кинетические параметры реэкстракции, такие как время контакта фаз и выход целевых элементов, существенно влияют на оптимизацию технологии и минимизацию потерь. Так, например, в работе [78] выявлено, что скорость экстракции лантана и неодима сопоставима, но при реэкстракции азотной кислотой скорость для неодима почти на два порядка выше, что позволяет эффективно разделять эти элементы. Для растворов переработки бедных руд, особенно фосфорнокислых, кинетические характеристики реэкстракции становятся определяющими для достижения высокой эффективности и экономической целесообразности.

Несмотря на обширные данные по кинетике экстракции РЗЭ из нитратных и хлоридных сред, [35–37], исследования для фосфорнокислых растворов, характеризующихся высокой ионной силой и комплексообразующей способностью, остаются фрагментарными. Ещё менее изучены кинетические закономерности реэкстракции РЗЭ из таких систем, что определяет актуальность исследований в этой области.

1.6.3 Кинетические модели и механизмы твердофазной экстракции

Альтернативой традиционной жидкостной экстракции являются методы с использованием твёрдых экстрагентов (экстракционная хроматография, импрегнированные сорбенты), позволяющие минимизировать использование летучих и горючих органических разбавителей.

Механизм извлечения ионов РЗЭ твёрдым экстрагентом описывается рядом последовательных процессов:

1. Внешняя диффузия иона через плёнку раствора к поверхности сорбента.

2. Внутренняя диффузия иона в порах полимерной матрицы.

3. Химическая реакция с функциональными группами экстрагента (HR), закреплёнными на матрице (1.10):

$$\mathrm{M}e^{n+} + nHR = MeR_n + nH^+ \quad (1.10)$$

Для описания кинетики и идентификации лимитирующей стадии используются различные модели.

Кинетические модели [93, 130]:

Модель псевдопервого порядка основана на ёмкости твердофазного экстрагента и представлена уравнением (1.11):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t, \quad (1.11)$$

где q_t и q_e — сорбционная ёмкость в момент времени t и в состоянии равновесия (мг/г);

k_1 — константа скорости реакции псевдопервого порядка, мин$^{-1}$.

Модель псевдовторого порядка предполагает, что процесс извлечения является псевдохимической реакцией и определяется по уравнению (1.12):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}, \quad (1.12)$$

где q_t и q_e — сорбционная ёмкость в момент времени t и в состоянии равновесия (мг/г);

k_2 – константа скорости псевдовторого порядка, г/(мг·мин), чем выше значение которой, тем меньше времени требуется для достижения состояния равновесия.

Диффузионные модели:

Внутричастичной диффузии (Вебера-Морриса) проводится по уравнению (1.13) [132]:

$$q_t = k_i \cdot t^{0,5} + C, \quad (1.13)$$

где k_i — константа скорости внутричастичной диффузии, мг/(г·мин$^{1/2}$);

C — константа, представляющая сопротивление массопереносу за счёт пограничного слоя, мг/г.

Модель Еловича [76] используется для описания гетерогенной хемосорбции, допуская, что твёрдые поверхности адсорбента энергетически неоднородны и при низком покрытии поверхности адсорбатом десорбции и взаимодействий между адсорбированными ионами не происходит. Эта модель может быть выражена в линейной форме уравнением (1.14):

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\ln(t), \tag{1.14}$$

где q_t — сорбционная ёмкость в момент времени t,

α — начальная скорость сорбции, мг/(г·мин);

β – константа десорбции, г/мг.

Модель диффузии однородных частиц включает зависимости для внутренней и внешней диффузии [65].

Прогрессивная модель оболочки [38] применяется в случаях, когда матрица непроницаема, а реакция происходит на границе раздела [38, 52]. В зависимости от лимитирующей стадии, модель описывается различными уравнениями.

- плёночная диффузия (1.15):

$$t = \frac{br_0 C_{so}}{3C_{A0}K_{mA}}X, \tag{1.15}$$

- диффузия через реакционный слой (1.16):

$$t = \frac{br_0^2 C_{so}}{6D_{e,r}C_{A0}}\left[3 - 3(1-X)^{\frac{2}{3}} - 2X\right], \tag{1.16}$$

- химическая реакция (1.17):

$$t = \frac{r_0}{k_s C_{A0}}\left[1 - (1-X)^{\frac{1}{3}}\right], \tag{1.17}$$

где b — стехиометрический коэффициент реакции между ионами металла в растворе и экстрагентом в матрице;

C_{A0} — концентрация ионов металла (моль/л раствора);

C_{so} — концентрация экстрагента в матрице (моль/л экстрагента).

Для ионообменных процессов кинетика сорбции РЗЭ из фосфорной кислоты удовлетворительно описывается моделью диффузии с подвижной границей [69], что важно для расчёта и оптимизации работы колонн.

1.6.4 Использование кинетических закономерностей в отделения примесей РЗЭ

Анализ литературных данных показывает, что для решения проблемы отделения РЗЭ от алюминия и железа(III) предлагаются различные подходы, выбор которых зависит от состава раствора и требуемой чистоты продукта.

Для систем жидкостной экстракции важным инструментом управления селективностью является pH раствора. В работе [129] при изучении экстракции алюминия из растворов РЗЭ с использованием синтезированного экстрагента — октилфеноксиизопропионовой кислоты — было установлено, что при увеличении pH с 2 до 3 степень извлечения Al(III) резко возрастает до ~90%, в то время как извлечение неодима и иттрия остаётся на низком уровне. Это демонстрирует, что подбором pH можно добиться приемлемого разделения Al и РЗЭ, а для отделения железа(III) часто требуется дополнительное восстановление до Fe(II), которое значительно слабее экстрагируется большинством катионообменных экстрагентов.

Кроме того, использование кинетических различий может служить самостоятельным методом разделения. В той же работе [129] на примере экстракции Al установлено, что разница во времени достижения равновесия может быть использована для оптимизации процесса. Например, при экстракции Al(III) экстрагентом OPIPA равновесие достигается в течение 10 минут, что позволяет проводить процесс в достаточно короткие сроки. В работе [47] при изучении кинетики жидкостной экстракции иттрия ди-2–этилгексилфосфорной кислотой из фосфорнокислых растворов переработки апатита обнаружено, что равновесие при извлечении иттрия достигается к двум минутам, а при извлечении примесного железа — к пяти. При этом лимитирующие стадии извлечения иттрия и железа при температурах до 300 К различны. Так, экстракция в низкотемпературной области в течение двух минут позволила достичь коэффициента разделения, равного 23 [9, 10].

Таким образом, в настоящее время разработан ряд эффективных технологических подходов к селективному удалению железа и алюминия из растворов РЗЭ. Выбор оптимального метода диктуется условиями процесса: для

сорбционного концентрирования из сильнокислых сред предпочтительны макропористые сульфокатиониты, тогда как при жидкостной экстракции решающую роль играют точный контроль pH, применение высокоселективных экстрагентов и учёт кинетических различий между целевыми элементами и примесями.

1.6.5 Методы исследования кинетики экстракции

Исследование кинетики жидкостной экстракции осложнено тем, что в стандартных условиях интенсивное перемешивание приводит к турбулентному режиму и непостоянной поверхности раздела фаз, что делает невозможным точное определение таких ключевых параметров, как константа скорости межфазного массопереноса [97]. Решением этой проблемы стало использование специализированных ячеек с малообновляющейся (стабилизированной) поверхностью раздела фаз, которые позволяют контролировать площадь контакта и минимизировать гидродинамические возмущения [15].

Эволюция конструкций таких ячеек была направлена на разрешение основного противоречия: необходимости обеспечения однородности концентраций в объёме фазы (требующей перемешивания) и сохранения стабильности границы раздела (нарушаемой перемешиванием).

Ячейка Льюиса [85, 86], будучи первой разработкой, использовала кольцевое отверстие в разделительной пластине для создания фиксированной поверхности контакта и отдельные мешалки для перемешивания каждой фазы (рисунок 1.7). Однако в данной конструкции достижение однородности концентрации неизбежно вызывало волнения на межфазной границе, что ограничивало точность кинетических измерений.

Усовершенствованные ячейки с ламинарным потоком [142] решили эту проблему за счёт пространственного разделения зон интенсивного перемешивания и зоны контакта фаз (рисунок 1.8). Ламинарное течение фаз в проточных камерах позволило сохранить стабильность поверхности раздела при обеспечении хорошего массообмена.

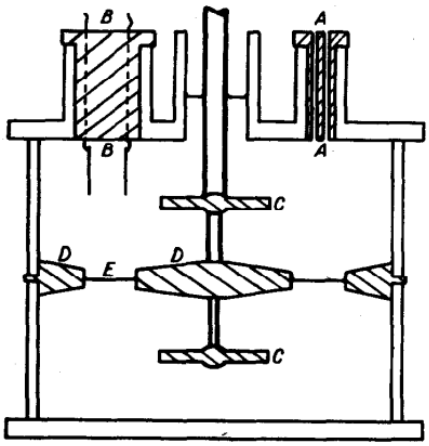


Рисунок 1.7 — Ячейка Льюиса [85]: A, B – отверстия, закрываемые пробками или использующиеся для погружения электрода и отбора проб; C – мешалки; D – межфазная пластина; E – кольцеобразное отверстие, служащее поверхностью раздела фаз

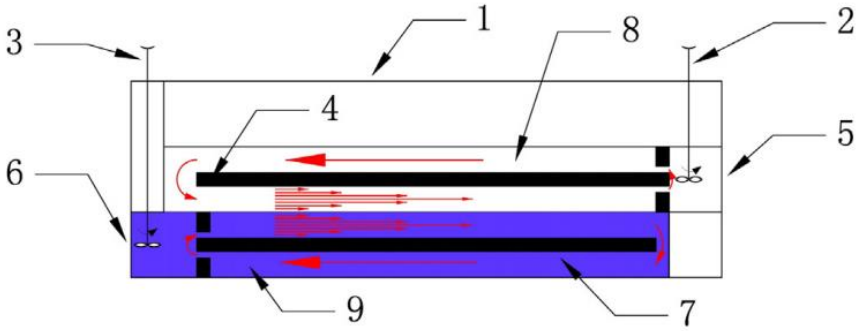


Рисунок 1.8 — Ячейка с постоянной площадью раздела фаз и ламинарным потоком [134, 142]: 1 – ячейка; 2, 3 – мешалки, 4 – направляющая пластина для органической фазы, 5, 6 – перемешивающие камеры; 7 – направляющая пластина для водной фазы; 8 – проточная камера для органической фазы; 9 – проточная камера для водной фазы

Дальнейшая модернизация, предложенная в работе [134], заключалась в выносе перемешивающих ёмкостей за пределы основной ячейки (рисунок 1.9). Это позволило полностью исключить влияние турбулентности от мешалок на границу раздела фаз, сделав установку более универсальной и пригодной для изучения систем с разными физико-химическими свойствами.

Альтернативные подходы, такие как ячейка с вращающейся мембраной [121], также применялись, но не получили широкого распространения из-за сложности обеспечения стабильности межфазной поверхности [97] (рисунок 1.10).

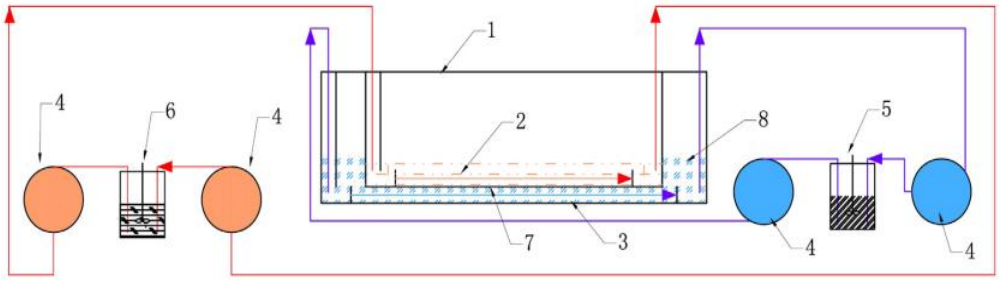


Рисунок 1.9 — Ячейка, предложенная в работе [134]: 1 – ячейка; 2 – секция для органической фазы; 3 – секция для водной фазы; 4 – насосы; 5 – ёмкость для перемешивания водной фазы; 6 – ёмкость для перемешивания органической фазы; 7 – пластина раздела фаз с отверстием для их контакта; 8 – место отбора пробы

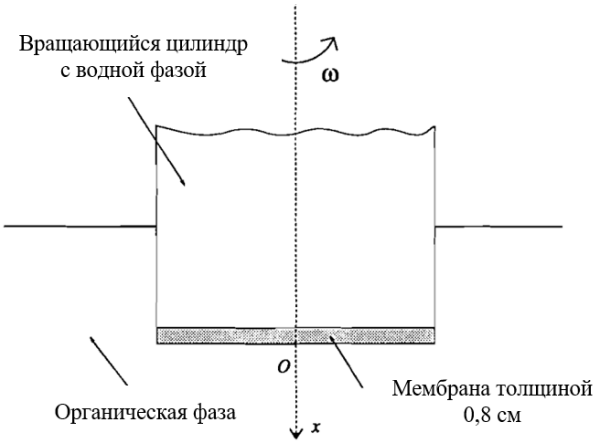


Рисунок 1.10 — Ячейка с вращающейся мембраной [121]

Использование ячеек с постоянной поверхностью раздела позволило установить фундаментальные кинетические закономерности. Многочисленные исследования подтвердили, что для многих систем экстракции РЗЭ лимитирующей является стадия, протекающая непосредственно на границе раздела фаз, а не в объёме раствора [134, 137, 139]. Это проявляется в сильной зависимости скорости процесса от площади контакта фаз и интенсивности перемешивания, минимизирующего диффузионное сопротивление.

В настоящее время продолжается совершенствование конструкций ячеек для повышения их универсальности и точности. Параллельно развиваются принципиально новые методы, такие как технология сегментированных микропотоков [127]. Этот подход, в котором фазы контактируют в микроканалах, обеспечивает высокую эффективность массопереноса ввиду большого

соотношения поверхности к объёму и требует малых количеств реагентов, что особенно актуально при работе с дорогостоящими экстрагентами.

Несмотря на неоспоримые преимущества ячеек с малообновляющейся поверхностью для изучения фундаментальных кинетических закономерностей (определение лимитирующей стадии, точный расчёт констант скорости), их применение в рамках настоящего исследования было признано нецелесообразным. Основной целью данной работы являлась не детальная расшифровка механизма массопереноса на молекулярном уровне, а оценка и оптимизация экстракционного процесса в условиях, максимально приближенных к реальным промышленным.

Промышленная экстракция, в том числе и в аппаратах типа смеситель-отстойник, протекает в турбулентном режиме, где поверхность раздела фаз нестабильна и постоянно обновляется. Поэтому для корректного прогнозирования поведения системы и масштабирования результатов решающее значение имеют кинетические данные, полученные именно в условиях интенсивного перемешивания. В связи с этим, кинетические исследования в данной работе проводились в стандартных лабораторных условиях с использованием термостатируемых реакторов, что позволяет получать данные, напрямую характеризующие скорость достижения рабочего равновесия в режиме, адекватном целевой технологии.

1.7 Выводы по главе 1

Проведённый анализ литературных данных позволяет сформулировать следующие основные выводы:

1. Физико-химические свойства РЗЭ. Уникальные свойства РЗЭ обусловлены электронным строением (4f-подуровень) и эффектом лантаноидного сжатия. Устойчивость комплексных соединений возрастает от лёгких к тяжёлым элементам, что является ключевым фактором для экстракционного концентрирования ТРЗЭ, в том числе в схеме, разрабатываемой в настоящей работе.

2. Мировой рынок и стратегическая значимость. РЗЭ критически важны для высокотехнологичных отраслей (постоянные магниты, «зелёная» энергетика,

оборона). Доминирование Китая (>70% производства, до 100% по отдельным ТРЗЭ) создаёт риски перебоев поставок и стимулирует развитие собственных технологий переработки в других странах, включая Россию.

3. Сырьевая база России. РФ занимает 4-е место в мире по запасам РЗЭ, но её вклад в мировое производство составляет лишь ~0,5%. Основная масса добываемого сырья (97,8%) приходится на апатит-нефелиновые руды, разрабатываемые на фосфор, где РЗЭ в настоящее время не извлекаются. Единственным действующим источником товарной продукции является лопаритовый концентрат, что указывает на необходимость вовлечения апатитового сырья в переработку.

4. Апатитовое сырьё и ЭФК как объект извлечения. Хибинский апатит характеризуется повышенным содержанием средних и тяжёлых РЗЭ. При сернокислотной переработке около 80% РЗЭ переходит в фосфогипс, а ~20% — в ЭФК. Несмотря на низкую концентрацию РЗЭ в ЭФК (сотни ppm), колоссальные объёмы её производства создают значительный ресурсный потенциал. Основные проблемы извлечения: высокая кислотность, комплексообразование с фосфат-ионами, наличие конкурирующих примесей Fe^{3+}, Al^{3+}.

5. Сравнительный анализ методов. Прямое извлечение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты методами осаждения технологически нецелесообразно ввиду низкой селективности, неполного извлечения тяжелых РЗЭ и необходимости обязательной стадии нейтрализации. Применение сорбционных методов, в свою очередь, лимитировано экстремально высокой кислотностью среды. Таким образом, наиболее эффективным и рациональным подходом признана жидкостная экстракция, которая обеспечивает высокую селективность разделения непосредственно в сильнокислых средах без их предварительного подщелачивания. Для данных условий в качестве катионообменного экстрагента оптимальным является ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота.

6. Актуальность исследования. Разработка эффективной технологии извлечения РЗЭ из ЭФК требует обеспечения высокой селективности процесса в присутствии сопутствующих примесей железа и алюминия. Поскольку

оптимизация такого многокомпонентного разделения невозможна без детального анализа его физико-химических основ, целью настоящей работы является комплексное исследование кинетических закономерностей экстракции тяжёлых РЗЭ из фосфорнокислотных растворов и разработке технологического способа.

Проведённый анализ литературы позволил сформулировать ключевую проблему: недостаточную изученность процессов экстракционного концентрирования РЗЭ из реальных фосфорнокислотных растворов переработки апатитового сырья. Особенно остро ощущается дефицит данных, описывающих кинетику массообмена и селективность разделения в присутствии основных примесей при параметрах, характерных для действующих производств.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Химический состав фосфорнокислых технологических растворов

Объектом исследования являются экстракционные процессы редкоземельных элементов из фосфорнокислых растворов, получаемых при переработке апатитового концентрата серной кислотой по дигидратной технологии. В работе использованы технологические растворы и растворы, моделирующие состав экстракционных фосфорных кислот Балаковского филиала АО «Апатит» (ПАО «ФосАгро»).

Состав технологических растворов экстракционной фосфорной кислоты в пересчёте на оксиды и элементный фтор приведён в таблице 2.1. Моделирующие растворы были приготовлены на основе предоставленных предприятием данных и воспроизводят состав промышленных растворов: высокую концентрацию фосфорной кислоты 4,5 моль/л, серную кислоту концентрацией 0,19 моль/л и смесь сопутствующих примесей (F, Al, Ca, Fe, Si). Таким образом, предметом исследования является сложно компонентные системы с низкой (0,07–0,10 %) концентрацией целевых редкоземельных элементов (в пересчёте на сумму оксидов), высоким содержанием конкурирующих примесей и кислотности.

Таблица 2.1 — Состав растворов экстракционной фосфорной кислоты (составлено автором)

Компоненты	Ln_2O_3	P_2O_5	SO_3	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	SiO_2	F
Содержание, %	0,07–0,10	26–28	1,2–1,8	0,1–0,4	0,3–0,8	0,3–0,4	0,8–1,1	1,4–1,5

Относительные концентрации оксидов редкоземельных элементов в ЭФК представлены на рисунке 2.1. Преобладание оксидов церия, лантана и неодима характеризует сырьё как источник с повышенным содержанием лёгкой подгруппы РЗЭ, однако значимая в сравнении с другими видами сырья доля тяжёлых и средних РЗЭ (иттрий, диспрозий, самарий, гадолиний) повышает его ценность.

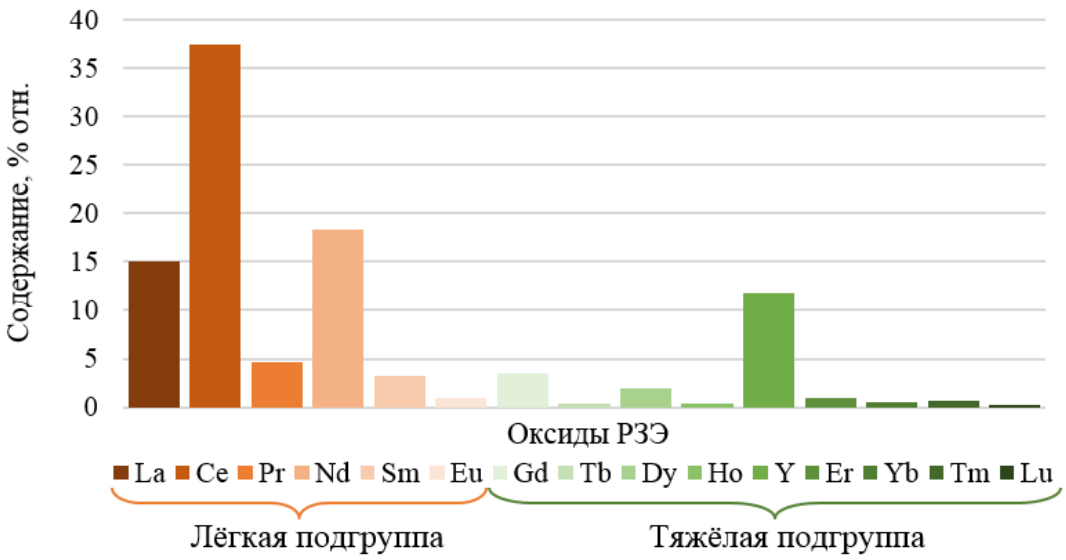


Рисунок 2.1 — Распределение оксидов РЗЭ в экстракционной фосфорной кислоте в % от суммы РЗЭ (составлено автором)

2.2 Используемые реактивы

Модельные фосфорнокислые растворы готовили смешением 4,5 М H_3PO_4, 0,19 М H_2SO_4 и необходимого количества водных растворов РЗЭ. Концентрации РЗЭ в модельных растворах составляли от 2 до 5 ммоль/л.

Водные растворы лютеция, тулия, иттрия, эрбия и диспрозия готовили растворением аналитической навески высокочистого нитрата редкоземельного элемента ($Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, 99,9 %, АО «ЛенРеактив») в дистиллированной воде. Точную концентрацию каждого исходного раствора индивидуального РЗЭ устанавливали методом прямого комплексонометрического титрования этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА, Трилон Б). Стандартный раствор ЭДТА (0,05 М) готовили с использованием фиксанала. Для титрования аликвоту раствора РЗЭ объёмом 5 мл смешивали с 3 мл 0,1%-го раствора аскорбиновой кислоты для восстановления потенциально мешающих ионов, после чего добавляли 20 мл ацетатно-аммонийного буферного раствора (pH 5,5). В качестве металлохромного индикатора использовали ксиленоловый оранжевый (0,1%-й водный подщелоченный раствор), который добавляли в количестве 5–7 капель до появления фиолетовой окраски. Раствор титровали ЭДТА при постоянном перемешивании до резкого изменения окраски с фиолетовой на ярко-жёлтую, что

соответствовало конечной точке титрования. Каждое титрование проводили в двух параллельных пробах, а для расчёта точной концентрации металла использовали среднее значение.

Водные растворы алюминия готовили растворением точной навески сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (марки «х.ч.») в дистиллированной воде. Концентрацию алюминия определяли комплексонометрическим методом обратного титрования: к пробе добавляли избыток 0,05 М ЭДТА, устанавливали pH около 3,5 и нагревали для ускорения образования комплекса алюминия с ЭДТА. После охлаждения раствора повышали pH до 5,5 добавлением ацетатно-аммонийного буфера, вводили индикатор ксиленоловый оранжевый и оттитровывали избыток ЭДТА раствором сульфата цинка до перехода окраски из жёлтой в фиолетовую.

Водные растворы щавелевой кислоты готовили разбавлением стандарт-титра (фиксанала) 0,1 н $H_2C_2O_4$ дистиллированной водой до требуемой концентрации (0,5 моль/л для очистки экстрактов).

В качестве экстрагентов в жидкостной экстракции использовали:

- ди-2–этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК) — содержание не менее 95 %, производство Leap Chem Co;

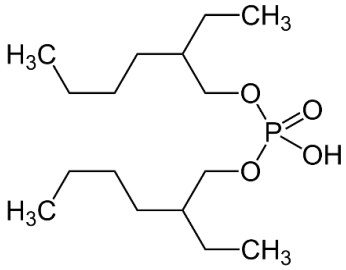
- трибутилфосфат (ТБФ) — содержание не менее 95 %, производство «Acros Organics».

Выбор Д2ЭГФК и ТБФ в качестве экстрагентов обусловлен их широким применением в извлечении РЗЭ и высокой экстракционной способностью в кислых средах. Их структурные формулы представлены на рисунке 2.2.

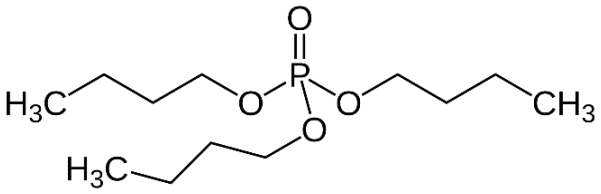
В качестве разбавителей использовали коммерческий керосин марки «ТС-1» и алифатические растворители Isane Biolife 58 и Elixore 205 (производство TotalEnergies), очищенные от ароматических соединений. Характеристики разбавителей представлены в таблице 2.2.

Для исследований в режиме твердофазной экстракции использовали экстракционный сорбент Seplite LXCL-204 (Sunresin), импрегнированный Д2ЭГФК на пористой полимерной матрице стирола-дивинилбензола. Твёрдый экстрагент

представлял собой сферические гранулы с размером частиц 0,3–1,2 мм и насыпной плотностью 0,4 г/мл.



а)



б)

Рисунок 2.2 — Структурные формулы а) ди-2–этилгексилфосфорной кислоты; б) трибутилфосфата (составлено автором)

Таблица 2.2 — Свойства разбавителей (составлено автором)

Показатель	Isane Biolife 58	Elixore 205	Керосин
Плотность при 20 °С, кг/м^3	780	819	800
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с	3,0	2,4	1,3
Температура вспышки, °С	129	76	28
Содержание ароматических соединений, %	$2\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$	20
Содержание серы, %	$<0{,}1\cdot10^{-3}$	$<0{,}1\cdot10^{-3}$	0,2
Длина углеводородной цепи	С15–С18	С11–С14	–

Реэкстракцию проводили растворами серной кислоты концентрацией от 1 до 6 моль/л, приготовленными разбавлением концентрированной кислоты марки «Х.Ч.» дистиллированной водой.

2.3 Аналитический контроль и оборудование

Для определения элементного состава фосфорнокислых растворов до и после экстракции использовали метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра PANalytical Epsilon 3 (Malvern Panalytical Ltd.), позволяющего проводить исследование элементов от Na до Am в диапазоне концентраций от 10^{-4} до 100 %.

Физической основой метода является облучение пробы первичным рентгеновским излучением, в результате чего атомы элементов переходят в возбуждённое состояние. При релаксации испускается вторичное (флуоресцентное) рентгеновское излучение с энергией, характерной для каждого элемента и связанная с его атомным номером Z. Согласно закону Мозли, частота характеристических линий пропорциональна $(Z - \sigma)^2$, где σ — это постоянная

экранирования, учитывающая ослабление притяжения ядра к электрону внутренними электронами атом [100]. Это обеспечивает однозначную идентификацию элемента: каждому значению Z соответствует строго определённый набор энергий флуоресцентных линий (K-, L- или M-серий). Для тяжёлых редкоземельных элементов аналитическими линиями служат L-серии, поскольку K-линии имеют слишком высокую энергию возбуждения и малую интенсивность [119].

Интенсивность регистрируемого флуоресцентного излучения зависит не только от концентрации определяемого элемента, но от элементного состава матрицы пробы. Такие матричные эффекты, как поглощение первичного и флуоресцентного излучения, а также вторичное возбуждение, могут приводить к систематическим погрешностям. Для их учёта в настоящей работе использован метод калибровки по стандартным растворам, приготовленным на фоновой матрице, идентичной по составу анализируемым пробам [116].

Исходные стандартные растворы готовили из высокочистых нитратов, их концентрацию контролировали методом комплексонометрического титрования с ЭДТА. Рабочие стандартные растворы, охватывающие диапазон концентраций от 0 до 0,5 М для каждого элемента, готовили разбавлением в фоновой матрице, соответствующей модельным растворам (4,5 М H_3PO_4 и 0,19 М H_2SO_4) или используемым в качестве реэкстрагента растворам серной кислоты. Калибровочные зависимости строили в координатах «интенсивность аналитической линии — концентрация элемента».

Концентрацию алюминия в растворах определяли двумя независимыми методами: фотометрическим и атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES).

Фотометрическое определение алюминия проводили по реакции с алюминоном (аммонийной солью ауринтрикарбоновой кислоты) при pH = 4,5–5,0. Алюминий образует с алюминоном устойчивый красный комплекс, интенсивность окраски которого пропорциональна концентрации металла. Измерение оптической плотности выполняли на спектрофотометре ПромЭкоЛаб ПЭ-5300В при длине

волны 540 нм. Калибровочный график строили по стандартным растворам алюминия с известной концентрацией.

Атомно-эмиссионное определение алюминия с индуктивно-связанной плазмой осуществляли с помощью спектрометра EXPEC PlaAr AES V. Метод обеспечивает высокую чувствительность и селективность определения алюминия в сложных матрицах, включая фосфорнокислые и сернокислые растворы. Предел обнаружения алюминия составляет единицы мкг/л. Пробоподготовка включала разбавление анализируемых растворов для минимизации матричных эффектов и снижения вязкости. Данный прибор также использовали для верификации результатов РФА.

Корректность результатов аналитического контроля подтверждалась сопоставлением с данными, полученными на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Shimadzu ICPE-9000.

Для исследования механизма экстракции и состояния органической фазы применяли метод ИК-Фурье спектроскопии на приборе Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific).

2.4 Методика проведения эксперимента

2.4.1 Методика жидкостной экстракции

Экстракцию проводили в автоматизированной установке Parallel Auto-MATE Reactor System (H.E.L Group), оснащённой магнитной мешалкой, термостатирующим блоком и системой управления SCADA. Схематически установка изображена на рисунке 2.3.

В реактор загружали исследуемый раствор и органическую систему, состоящую из экстрагента и разбавителя, в заданном соотношении объёмов водной и органической фаз $V_{aq}:V_{org}$. Экстракция проводилась при температурах 298–333 К, скорости перемешивания (w) 150–600 об/мин и соотношении фаз $V_{aq}:V_{org}$ в диапазоне от 1:1 до 1:4. Контакт фаз осуществлялся в течение 20 минут, что превышало установленное в предварительных экспериментах время достижения равновесия. После контакта фазы разделяли в делительной воронке, отбирали

пробы водной фазы для анализа, а органическую фазу направляли на реэкстракцию или на следующую ступень экстракции.

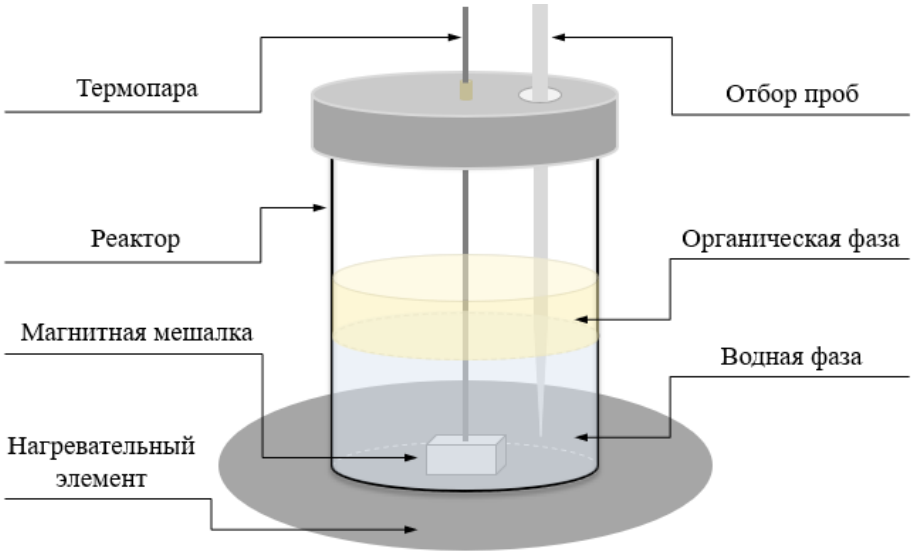


Рисунок 2.3 — Экспериментальная установка жидкостной экстракции (составлено автором)

Реэкстракцию проводили, обрабатывая насыщенную органическую фазу раствором серной кислоты (1–6 моль/л) в аналогичных гидродинамических условиях.

Кинетические исследования проводили путём отбора проб из реакционной смеси через строго фиксированные промежутки времени, не прерывая перемешивание. Объём водной фазы составлял 200 мл, что позволяло осуществлять отбор аликвот практически без изменения соотношения фаз $V_{aq}:V_{org}$.

2.4.2 Методика твердофазной экстракции

Твердофазная экстракция проводилась в конических колбах в термостатируемом шейкере Shaking Incubator 3032 производства компании GFL. Точную навеску экстракционного сорбента, измеренную на аналитических весах (погрешность взвешивания ± 0,0001 г), смешивали в колбе с точным объёмом модельного или технологического раствора. Колбы помещали в шейкер, обеспечивающий орбитальное встряхивание для поддержания постоянного контакта между твёрдой и жидкой фазами в течение 2–3 часов при температурах 298–333 K. Схематически установка изображена на рисунке 2.4.

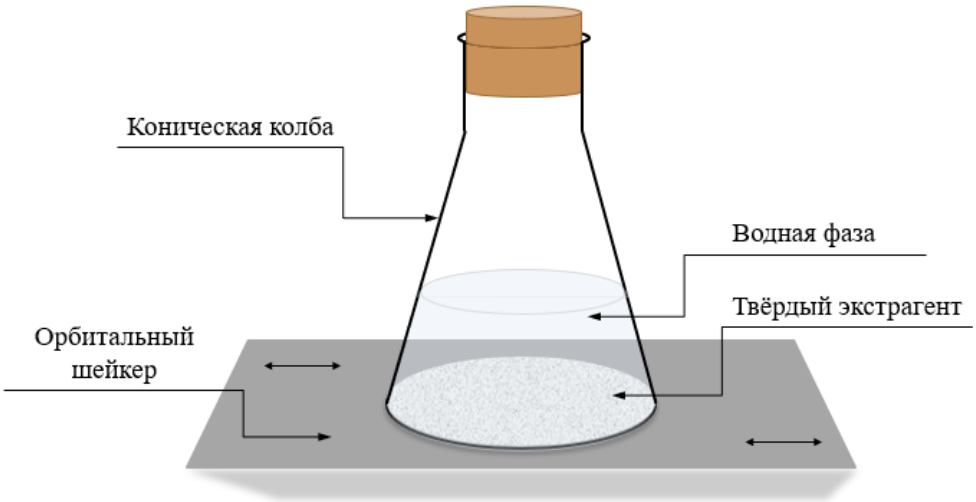


Рисунок 2.4 — Экспериментальная установка твердофазной экстракции (составлено автором)

По окончании процесса сорбент отфильтровывали. Полученный раствор анализировали на содержание редкоземельных элементов, а насыщенный катионами металлов сорбент помещали в коническую колбу с раствором серной кислоты концентрацией от 1 до 6 моль/л для реэкстракции и перемешивали в течение 2–3 часов в условиях, аналогичных экстракционным.

2.5 Выводы по главе 2

1. Объектом исследования являются процессы экстракционного извлечения редкоземельных элементов из растворов экстракционной фосфорной кислоты, получаемой при переработке апатитового концентрата. Предмет исследования составляют закономерности жидкостной и твердофазной экстракции РЗЭ в фосфорнокислых средах.

2. Обоснован выбор модельных систем. Использованы модельные растворы, аналогичные по составу технологическим растворам фосфорных кислот: 4,5 М H_3PO_4, 0,19 М H_2SO_4 и концентрации РЗЭ 2–5 ммоль/л.

3. Осуществлён выбор реагентов и сорбентов, импрегнированных экстрагентом. Для твердофазной экстракции использован импрегнированный сорбент Seplite LXCL-204. В качестве экстрагентов выбраны Д2ЭГФК и ТБФ, разбавителей — керосин «ТС-1» и алифатические растворители Isane Biolife 58 и Elixore 205. Реэкстракцию проводили растворами H_2SO_4 (1–6 моль/л).

4. Проведён выбор аналитического оборудования. Элементный анализ выполняли методом РФА на спектрометре PANalytical Epsilon 3 с калибровкой по стандартным растворам для учёта матричных эффектов. Корректность результатов подтверждена данными ICP-MS (Shimadzu ICPE-9000). Механизм экстракции изучали методом ИК-Фурье спектроскопии.

5. Разработаны методики эксперимента. Для жидкостной экстракции использовали автоматизированную установку Parallel Auto-MATE Reactor System (температуры 298–333 К, скорость перемешивания 150–600 об/мин, время контакта 20 минут). Твердофазную экстракцию проводили в термостатируемом шейкере в течение 2–3 часов. Использование описанных методик обеспечивает воспроизводимость результатов и позволяет исследовать поведение РЗЭ тяжелой группы в фосфорнокислых средах.

ГЛАВА 3 КИНЕТИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

3.1 Жидкостная экстракция

3.1.1 Определение состава экстрагируемой смеси

Эффективность экстракционного процесса определяется комплексом параметров органической фазы, причём определяющую роль играет выбор разбавителя. Именно он регулирует сольватационную способность системы, агрегатное состояние экстрагента, межфазное натяжение и реологические характеристики, что в сочетании с концентрацией экстрагента и фазовым соотношением задаёт как термодинамический выход, так и скорость массопереноса.

Влияние концентрации экстрагента на полноту извлечения РЗЭ иллюстрирует рисунок 3.1: на нём показаны кривые распределения лютеция и эрбия в зависимости от мольной доли Д2ЭГФК в органической фазе ($x_{\text{Д2ЭГФК}}$).

При мольной доле, равной 0,2, степень извлечения лютеция превышает 85 %, тогда как для эрбия аналогичный показатель достигается при доле не менее 0,6. Таким образом, для дальнейших исследований была выбрана концентрация экстрагента в разбавителе, соответствующая мольной доле Д2ЭГФК, равной 0,2.

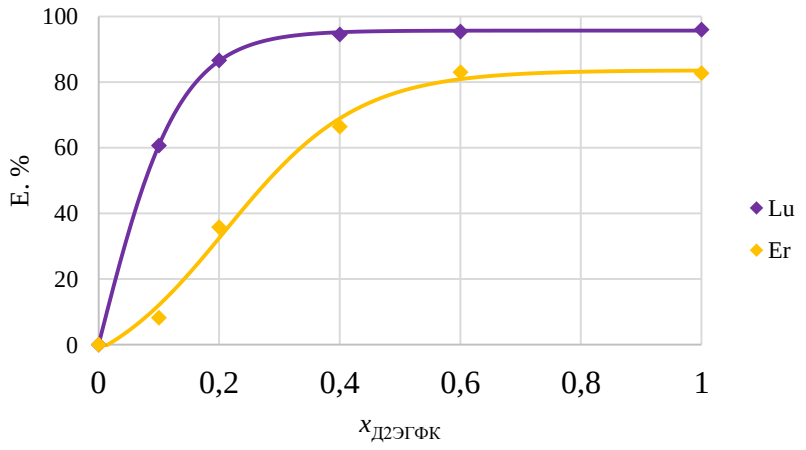


Рисунок 3.1 — Зависимость степени извлечения E, % эрбия и лютеция от мольной доли Д2ЭГФК в керосине x_{D2EHPA} ($C_{H_3PO_4}$ = 4,5 М, V_{aq}:V_{org} = 2:1, w = 350 об/мин) (составлено автором)

Зависимость степени извлечения эрбия от соотношения фаз представлена на рисунке 3.2. С увеличением объёма водной фазы наблюдается понижение степени извлечения вплоть до 36 %. При соотношении фаз $V_{aq}:V_{org}$ = 1:1 наблюдается 48 % извлечение РЗЭ из водной фазы. Дальнейшее увеличение объёма органической фазы не целесообразно по причине высокого расхода экстрагента.

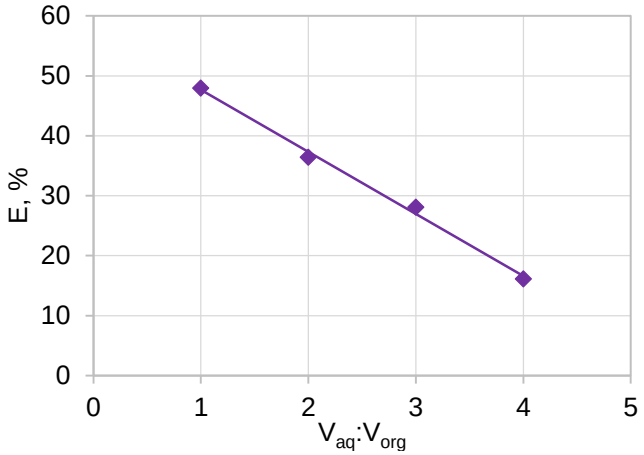
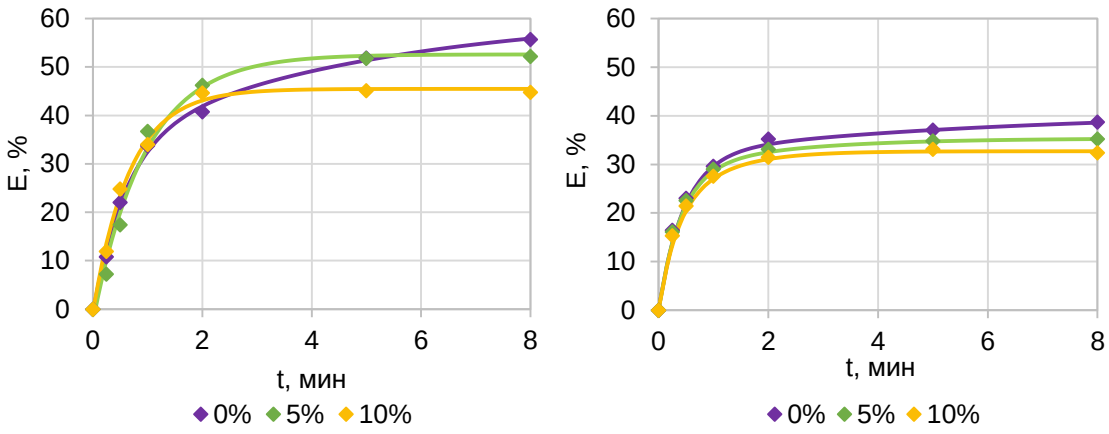


Рисунок 3.2 — Зависимость степени извлечения эрбия от соотношения фаз ($C_{H_3PO_4}$ = 4,5 М, w = 350 об/мин) (составлено автором)

Основываясь на полученных данных, дальнейшие эксперименты проводились при соотношении фаз $V_{aq}:V_{org}$ = 2:1, которое позволяет обеспечить более высокую объёмную производительность за счёт переработки удвоенного объёма исходного водного раствора, сохраняя при этом приемлемую степень извлечения целевого компонента.

При добавлении трибутилфосфата в органическую фазу степень извлечения несколько снижается (рисунок 3.3). Это указывает на то, что ТБФ взаимодействует с РЗЭ через координацию с кислородом фосфорильной группы, формируя синергетические комплексы с Д2ЭГФК и тем самым увеличивая стабильность комплекса РЗЭ в органической фазе. Тем не менее, влияние ТБФ по мере перехода от наиболее тяжёлого лютеция и наименее тяжёлому диспрозию нивелируется, и добавление трибутилфосфата к экстракту можно считать нецелесообразным.



а) б)

Рисунок 3.3 — Зависимость степени извлечения *E*, % от времени при различном содержании ТБФ в экстракте для а) лютеция и б) диспрозия (составлено автором)

На основании полученных данных проведён подбор параметров для оптимального извлечения металлов. Дальнейшие эксперименты проводили при температуре 298 К, скорости перемешивания 350 об/мин, соотношении фаз $V_{aq}:V_{org}$ = 2:1 с мольной долей Д2ЭГФК в смеси с керосином, составляющей 0,2. Реэкстракцию проводили с использованием раствора серной кислоты концентрацией 6 М, обеспечивающей высокую степень реэкстракции (50–60 %) для всех тяжёлых РЗЭ независимо от их ионных радиусов, при соотношении водной и органической фаз $V_{aq}:V_{org}$ = 2:1.

Для определения эффективности разбавителей проводили экстракцию эрбия из модельного раствора Д2ЭГФК с использованием керосина и алифатических разбавителей Elixore 205, Isane Biolife 58.

Значения коэффициентов распределения между органической и водной фазами *D* и степени извлечения *E* эрбия приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 — Результаты экстракции эрбия (по данным автора)

$V_{Д2ЭГФК}:V_{разбавитель}$	Керосин		Elixore 205		Isane Biolife 58	
	D	E, %	D	E, %	D	E, %
1:1	23,9	92,3	29,0	93,5	20,5	91,1
1:2	14,3	87,7	15,2	88,4	17,3	89,6
1:3	6,2	75,7	9,3	82,3	12,4	86,1
1:4	3,7	64,7	4,1	67,0	8,6	81,2
1:9	1,3	39,2	0,9	30,0	2,7	57,4

При использовании чистого экстрагента коэффициент распределения и степень извлечения составили 37,35 и 94,92 % соответственно.

Графическая зависимость степени извлечения эрбия от концентрации Д2ЭГФК в смеси с разбавителями представлена на рисунке 3.4.

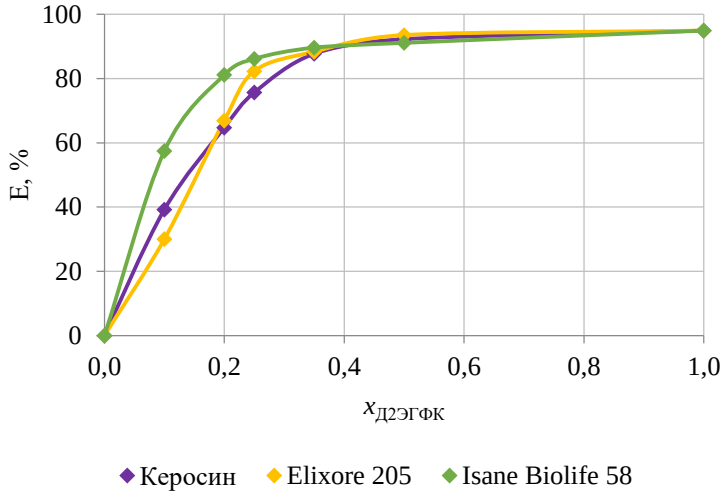


Рисунок 3.4 — Зависимость степени извлечения эрбия от концентрации Д2ЭГФК с различными разбавителями (T = 298 K, w = 300 об/мин) (составлено автором)

С увеличением концентрации экстрагента влияние разбавителя на степень извлечения предсказуемо снижается. Однако разбавители производства TotalEnergies показали более высокие результаты экстракции по сравнению с традиционным керосином. При использовании разбавителя Isane Biolife 58 в соотношении $V_{Д2ЭГФК}$:$V_{разбавитель}$ = 1:10 степень извлечения эрбия в 1,5–2 раза выше, чем при использовании керосина, а степень извлечения 80 % достигается уже при отношении 1:4 [20].

Для выявления роли разбавителя на степень извлечения совместно присутствующих РЗЭ проводили экстракцию из модельного раствора, содержащего кроме эрбия иттербий. Соотношение $V_{Д2ЭГФК}$:$V_{разбавитель}$, согласно предварительным результатам, принято равным 1:4 как наиболее эффективное по отношению к степени извлечения. Результаты эксперимента приведены на рисунке 3.5.

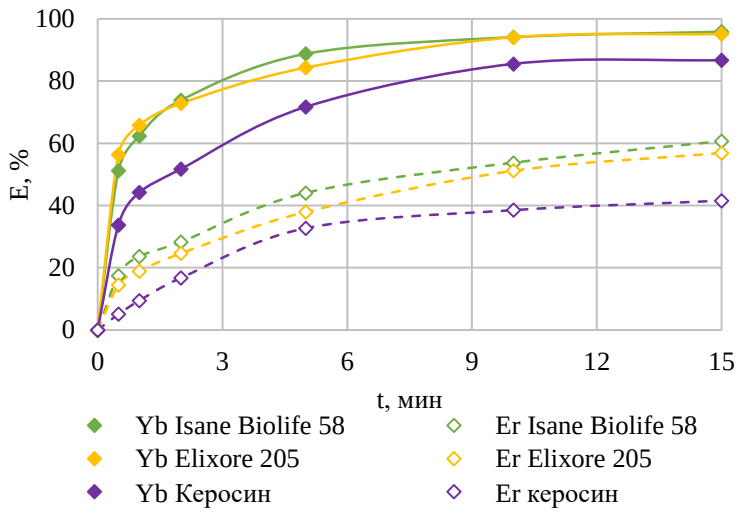


Рисунок 3.5 — Зависимость степени извлечения иттербия и эрбия в совместном присутствии от времени контакта фаз (T = 298 K, w = 300 об/мин) (составлено автором)

Как видно из графика, равновесная концентрация иттербия, извлекаемого в органическую фазу, достигается к 10–15 минутам при использовании керосина и к 5–10 в среде разбавителей Isane Biolife 58 и Elixore 205.

В условиях совместного присутствия иттербия и эрбия в водной фазе зафиксировано существенное снижение степени извлечения эрбия на 20–25 % по сравнению с индивидуальными растворами). Данный эффект обусловлен конкурентным характером экстракции: иттербий, обладая более высоким сродством к активным центрам экстрагента, вытесняет эрбий из координационной сферы Д2ЭГФК, что проявляется в перераспределении компонентов между фазами в пользу более тяжёлого лантаноида.

Фундаментальной причиной наблюдаемой селективности является эффект лантаноидного сжатия — монотонного уменьшения ионного радиуса Ln^{3+} с ростом атомного номера в ряду лантаноидов:

- $r_{Er^{3+}}$ ≈ 100,4 пм (координационное число 8);
- $r_{Yb^{3+}}$≈ 98,5 пм (координационное число 8) [120].

Уменьшение радиуса при сохранении заряда приводит к росту плотности заряда (ρ=Z/r) и, как следствие, к усилению поляризующего действия катиона. Иттербий формирует более прочные электростатические взаимодействия с

донорными атомами кислорода фосфорильных групп Д2ЭГФК (P=O), что термодинамически благоприятствует образованию комплексов $[Yb(DEHP)_3 \cdot nHA]$ в ходе экстракции, протекающей по катионообменному механизму. В общем виде реакцию взаимодействия РЗЭ с Д2ЭГФК можно выразить уравнением (3.1) [46]:

$$Ln(H_2PO_4)^{2+} + \left(\frac{2+S}{2}\right)(HR)_2 = Ln(H_2PO_4)\ R_2 \cdot (HR)_S + 2H^+, \qquad (3.1)$$

где S — количество сольватирующих молекул кислоты,

$Ln(H_2PO_4)^{2+}$ — комплексные ионы РЗЭ(III).

Более высокая константа устойчивости комплекса иттербия объясняется несколькими причинами:

- влияние энергии кристаллического поля (для ионов с меньшим радиусом вклад лиганд-полевого взаимодействия в общую энергию стабилизации комплекса возрастает);

- энтропийный фактор (компактный ион Yb^{3+} эффективнее десольватируется в водной фазе и образует более упорядоченную координационную сферу в органической фазе, что благоприятно сказывается на энергии Гиббса процесса);

- стереохимическое соответствие (геометрия хелатного узла оптимальнее реализуется для ионов с меньшим радиусом, минимизируя стерические напряжения в координационной сфере).

Снижение извлечения эрбия в присутствии иттербия имеет преимущественно термодинамическую природу: равновесие экстракции смещается в сторону образования более стабильного комплекса Yb. Однако вклад кинетических факторов также возможен:

- более высокая скорость комплексообразования Yb^{3+} может приводить к «захвату» активных центров экстрагента на ранних стадиях процесса;

- диффузионные ограничения в межфазном слое могут усиливать селективность, если лимитирующей стадией является химическая реакция на границе раздела фаз.

Коэффициенты разделения эрбия и иттербия после 15 минут экстракции представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 — Коэффициенты разделения пары Yb/Er при использовании различных разбавителей (по данным автора)

Разбавитель	β
Керосин	9,2
Elixore 205	13,7
Isane Biolife 58	15,0

Коэффициент разделения — ключевая характеристика для селективного извлечения элементов — при экстракции с участием керосина в 1,5 и более раз ниже, чем при экстракции с разбавителями TotalEnergies. Isane Biolife показал себя несколько лучше Elixore 205 и с точки зрения достигнутых коэффициентов разделения, и с точки зрения скорости достижения экстракционного равновесия по иттербию. При этом существенной разности в скорости разделения фаз при использовании всех трёх разбавителей отмечено не было.

ИК-спектры разбавителей приведены на рисунке 3.6. Спектры разбавителей TotalEnergies в основном идентичные. Керосин отличается более интенсивными полосами поглощения в области 680–900 см$^{-1}$, характерными для деформационных колебаний C–H группы в ароматических соединениях [1]. Частота 721 см$^{-1}$, выявленная у Isane Biolife 58, указывает на большее содержание групп –CH_2– по сравнению с керосином благодаря высокому содержанию разветвлённых алканов [16].

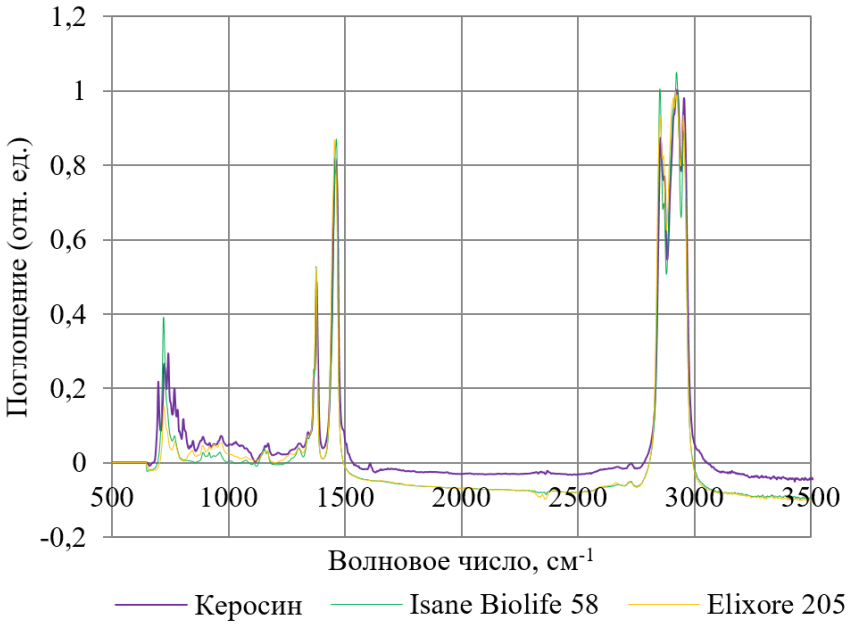


Рисунок 3.6 — ИК-спектры разбавителей (составлено автором)

Смешивание Д2ЭГФК с разбавителями приводит к смещению и сужению полосы поглощения, характерной для группы R–O–P, с 1000 до 1020 см$^{-1}$ (рисунок 3.7) [16]. Это, вероятно, указывает на сдвиг электронной плотности вследствие процесса димеризации Д2ЭГФК за счёт образования водородных связей (рисунок 3.8), усиливающегося при разбавлении [20].

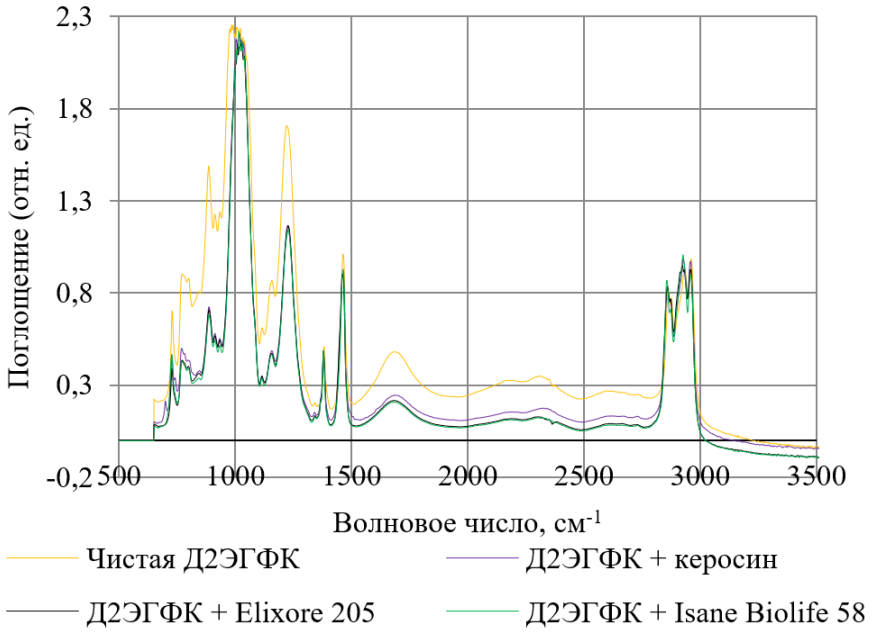


Рисунок 3.7 — ИК-спектры экстрагента и его смесей с разбавителями (составлено автором)

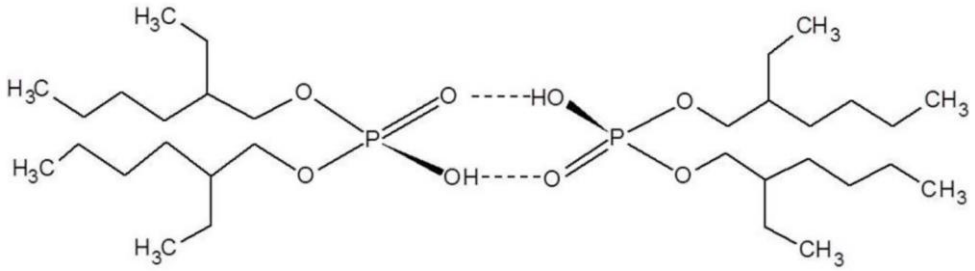


Рисунок 3.8 — Димеризация Д2ЭГФК [51]

При сравнении ИК-спектров до и после экстракции наблюдается смещение полосы поглощения 1227 см$^{-1}$, характерной для фосфорильной группы, влево на 10 см$^{-1}$, что указывает на участие кислорода фосфорильной группы в образовании координационной связи P=O···Ln [20]. Для Isane Biolife 58 как наиболее эффективного по результатам эксперимента разбавителя смещение характеристической частоты больше (рисунок 3.9).

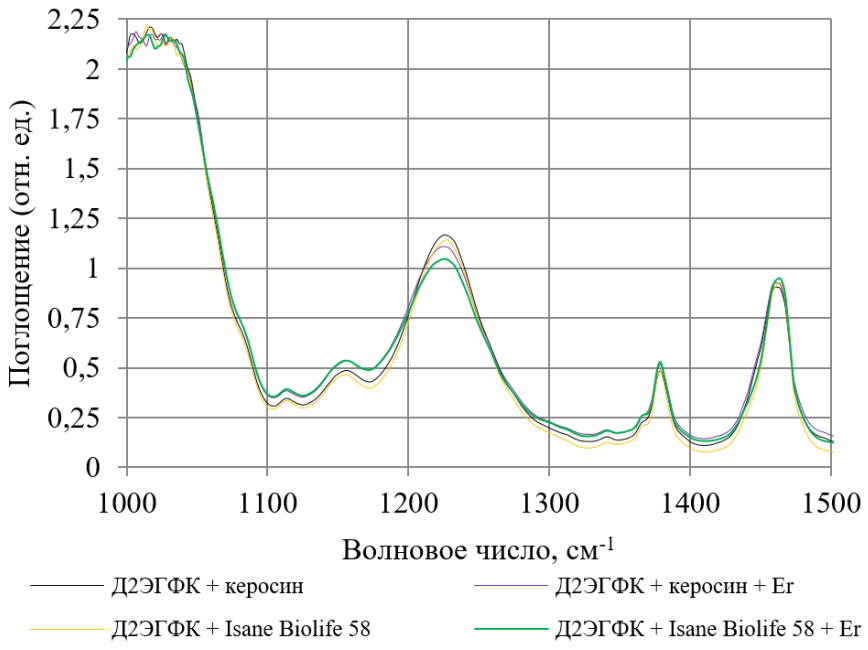


Рисунок 3.9 — ИК-спектры смесей экстрагента с керосином и Isane Biolife 58 до и после экстракции (составлено автором)

Таким образом, спектральный анализ подтвердил, что исследованные разбавители серии Total Energies имеют близкий углеводородный состав, однако обладают различиями, влияющими на экстракционные свойства.

Керосин характеризуется более интенсивными полосами в области 680–900 см$^{-1}$, соответствующими деформационным колебаниям C–H ароматических структур [128]. Наличие ароматики может способствовать соэкстракции примесей и снижать селективность по целевым РЗЭ.

Isane Biolife 58 демонстрирует выраженную полосу при 721 см$^{-1}$, характерную для колебаний метиленовых групп (–CH_2–) в разветвлённых алканах [129]. Преобладание изоалканов обеспечивает лучшую растворимость полярных комплексов РЗЭ и снижает склонность к образованию третьей фазы, что коррелирует с его более высокой эффективностью в экспериментах.

В растворах Д2ЭГФК наблюдается смещение и сужение полосы поглощения группы R–O–P с 1000 до 1020 см$^{-1}$, что свидетельствует о перераспределении электронной плотности вследствие димеризации молекул Д2ЭГФК через систему водородных связей (3.2):

$$2(HA)_{org} \rightleftharpoons (HA)_{2org}. \quad (3.2)$$

Усиление димеризации при разбавлении подтверждает, что активная форма экстрагента в неполярной среде представляет собой циклический димер, способный к катионообменному взаимодействию с ионами металлов.

В интервале 2500–3000 см$^{-1}$ наблюдается суперпозиция двух типов колебаний. Широкая низкоинтенсивная полоса в области 2300–2700 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям ν(O–H) гидроксильных групп, вовлечённых в систему внутримолекулярных водородных связей циклического димера Д2ЭГФК. При переходе от чистого экстрагента к разбавленным растворам форма и интенсивность данной полосы изменяются, что свидетельствует о перестройке водородно-связанного ансамбля: в менее полярной алифатической среде димеризация усиливается, а энергия водородной связи стабилизируется. Интенсивные узкие пики в области 2850–2960 см$^{-1}$ относятся к валентным колебаниям ν(C–H) метиленовых и метильных групп алкильных заместителей. Их близкое положение во всех образцах подтверждает преобладание углеводородной природы разбавителей. Небольшое уширение и изменение соотношения интенсивностей для системы с Isane Biolife 58 согласуется с высоким содержанием разветвлённых изоалканов, создающих конформационную неоднородность цепи.

Сравнение спектров органической фазы до и после экстракции выявило низкочастотное смещение (на ~10 см$^{-1}$) характеристической полосы валентных колебаний фосфорильной группы ν(P=O) с 1227 см$^{-1}$. Это является прямым спектроскопическим доказательством участия атома кислорода фосфорильной группы в образовании координационной связи с ионом лантаноида: $P{=}O\cdots Ln^{3+}$, сопровождающейся ослаблением двойной связи.

Смещение полосы в сторону меньших волновых чисел отражает ослабление связи *P=O* вследствие донорно-акцепторного взаимодействия, что согласуется с общепринятой моделью экстракции кислыми фосфорорганическими экстрагентами.

Величина смещения коррелирует с эффективностью разбавителя: максимальный сдвиг зафиксирован для Isane Biolife 58, что указывает на

формирование наиболее стабильных координационных узлов в алифатической матрице.

Установлена прямая зависимость между величиной смещения полосы $\nu(P{=}O)$ и экстракционной активностью системы. Для наиболее эффективного разбавителя Isane Biolife 58 наблюдается максимальное смещение характеристической частоты. Это позволяет сделать вывод, что алифатическая природа разбавителя усиливает донорную способность фосфорильного кислорода, повышая стабильность комплекса $Ln(DEHP)_3{\cdot}nHA$ в органической фазе.

Возможно, разветвленные алканы Isane Biolife 58 создают менее полярное микроокружение экстрагента, что благоприятствует переносу заряда в координационном узле. Отсутствие ароматических π-систем, отличающее его от керосина, минимизирует неспецифические взаимодействия, «разгружая» активные центры Д2ЭГФК для целевого комплексообразования.

Таким образом, ИК-спектроскопический анализ подтвердил, что эффективность экстракции РЗЭ определяется не только концентрацией экстрагента, но и природой разбавителя. Разбавитель на основе изоалканов (Isane Biolife 58) обеспечивает более благоприятные условия для димеризации Д2ЭГФК и формирования прочных координационных связей $P{=}O{\cdots}Ln$, что проявляется в большей величине смещения полосы $\nu(P{=}O)$ и коррелирует с экспериментально зафиксированной высокой степенью извлечения.

3.1.2 Кинетика жидкостной экстракции

При изучении кинетики экстракции протекание процесса во времени характеризуют зависимостью $I = f(t)$, где I — степень приближения к равновесию [4], которую находят по уравнению (3.3):

$$I = \frac{C_{org}}{C^*_{org}} = \frac{(C_0 - C_{aq})}{(C_0 - C^*_{aq})}, \qquad (3.3)$$

где C^*_{org}, C^*_{aq} — концентрации извлекаемого компонента в органической и водной фазах после установления равновесия, моль/л;

C_0 – исходная концентрация компонента в водном растворе, моль/л.

Лимитирующую стадию процесса можно определить, выявив влияние условий экстракции на величину коэффициента k, имеющего физический смысл константы скорости процесса экстракции при постоянных коэффициентах массопередачи и распределения поверхности раздела фаз (3.4) [18]:

$$\ln(1 - I) = -kt, \tag{3.4}$$

где t — время контакта фаз, мин.

Лимитирующая стадия экстракции определена для лютеция, тулия, иттрия, эрбия и диспрозия путём изучения влияния интенсивности перемешивания и температуры на процесс. Согласно экспериментальным данным (рисунок 3.10), оптимальной скоростью перемешивания является диапазон 350–450 об/мин, при котором равновесие достигается за 3 минуты. Снижение скорости до 150 об/мин увеличивает время достижения равновесия до 10 минут, тогда как повышение до 600 об/мин практически не влияет на конечную степень извлечения, но приводит к образованию устойчивой эмульсии, требующей дополнительного отстаивания. Исследование температурного режима в диапазоне 298–333 К (рисунок 3.11) показало, что повышение температуры ускоряет кинетику процесса, однако снижает равновесную степень извлечения, что ограничивает целесообразность проведения процесса при повышенных температурах.

При варьировании интенсивности перемешивания и температуры наблюдается постепенное снижение степени извлечения по мере уменьшения порядкового номера элемента от лютеция к диспрозию, что объясняется снижением химической активности ввиду эффекта лантаноидного расширения (сжатия). В то время как степень извлечения лютеция достигает 90 %, степень извлечения диспрозия не превышает 12 %, что при экстракции в совместном присутствии металлов позволяет производить их разделение.

Для определения лимитирующей стадии процесса жидкостной экстракции построены зависимости логарифма степени приближения к равновесию от времени. Полученные графические зависимости на примере лютеция приведены на рисунке 3.12. Тангенс угла наклона, характеризующий константу скорости реакции k, в гораздо большей степени зависит от интенсивности перемешивания, чем от

температуры, что характеризует диффузионную лимитирующую стадию процесса экстракции. Аналогичная картина наблюдается и в случае экстракции других тяжёлых элементов.

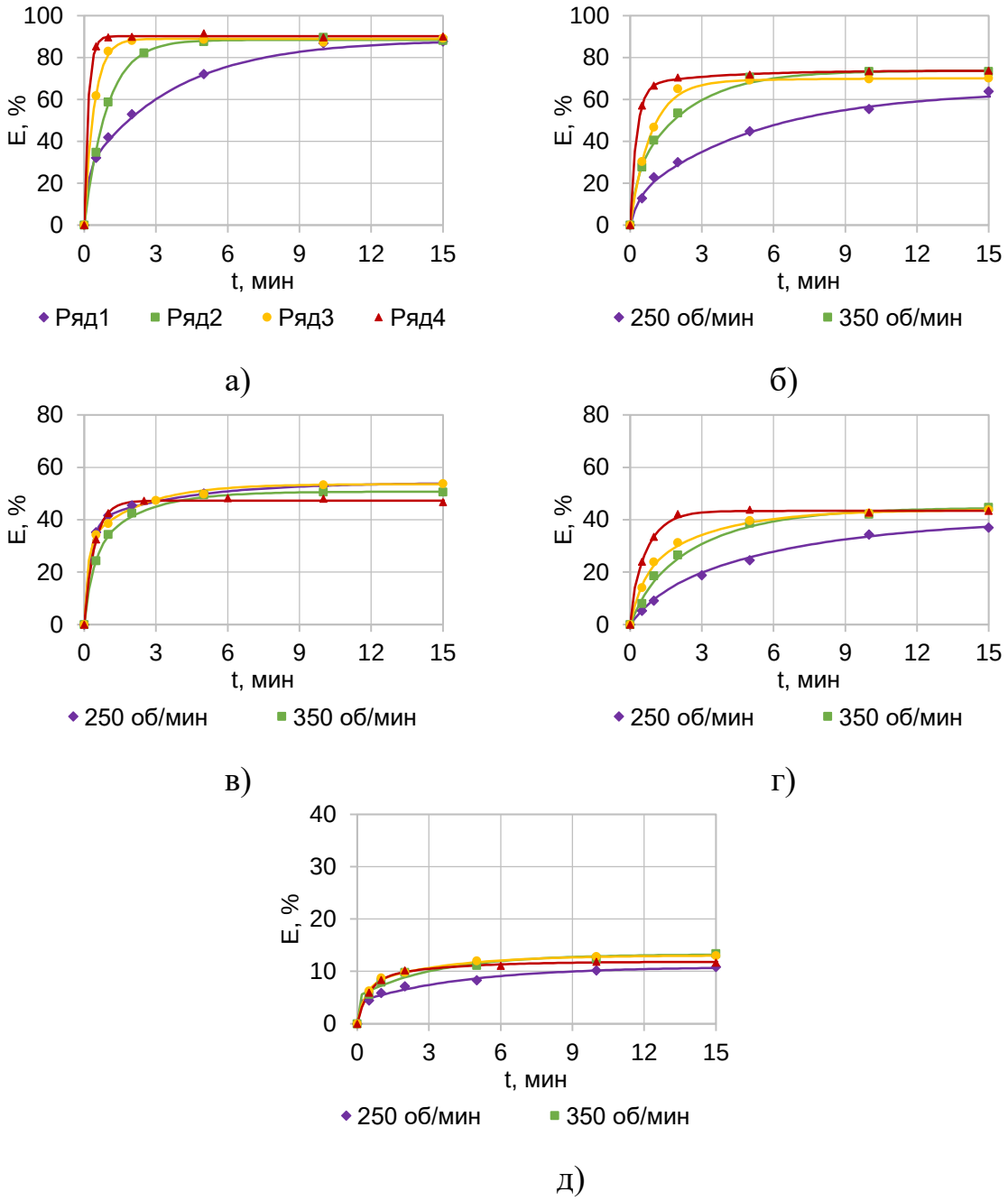


Рисунок 3.10 — Зависимость степени извлечения от времени при разных скоростях перемешивания ($C_{H_3PO_4}$ = 4,5 М, V_{aq}: V_{org} = 2:1, T = 298 K) для а) Lu; б) Tm; в) Y; г) Er; д) Dy (составлено автором)

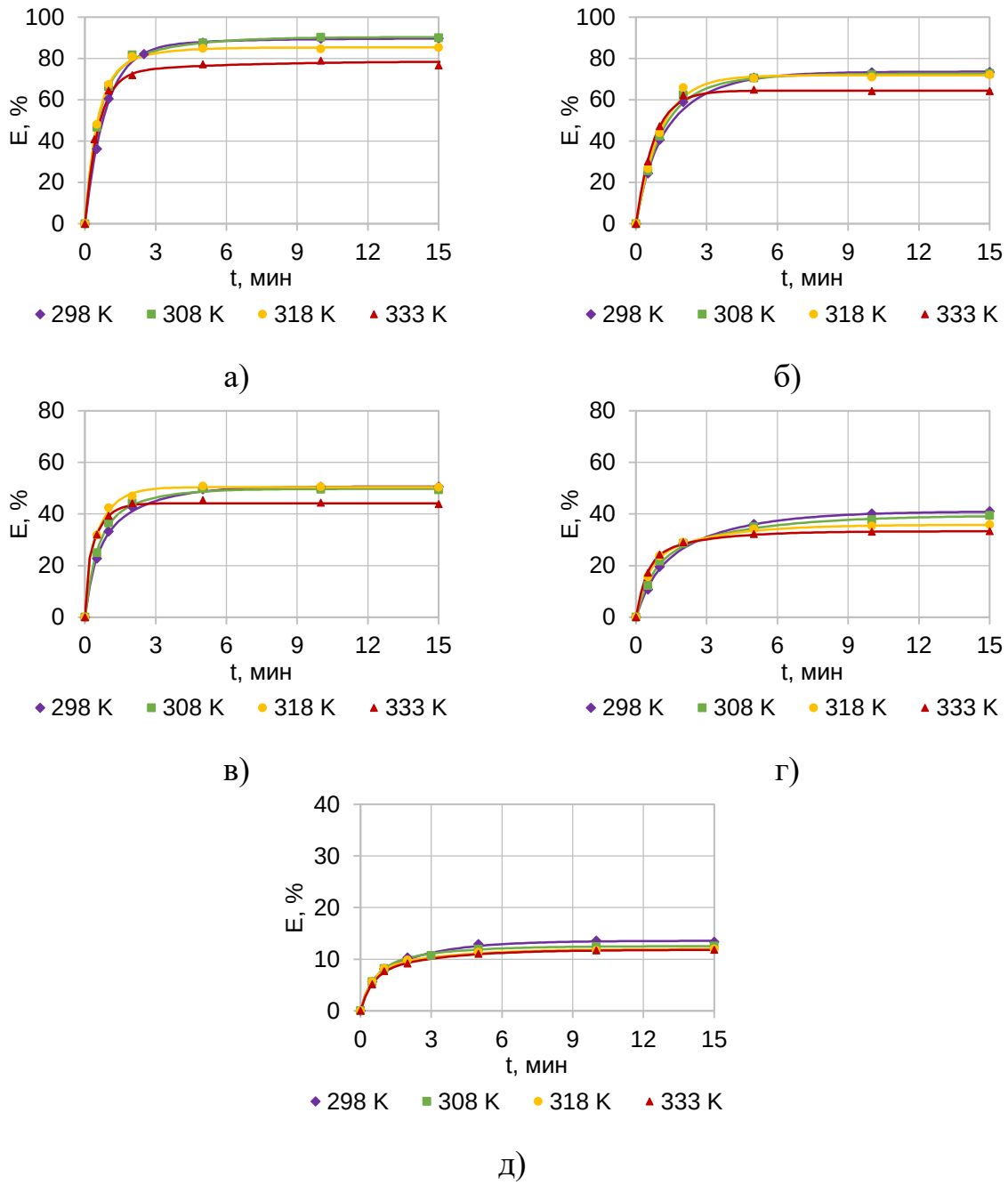
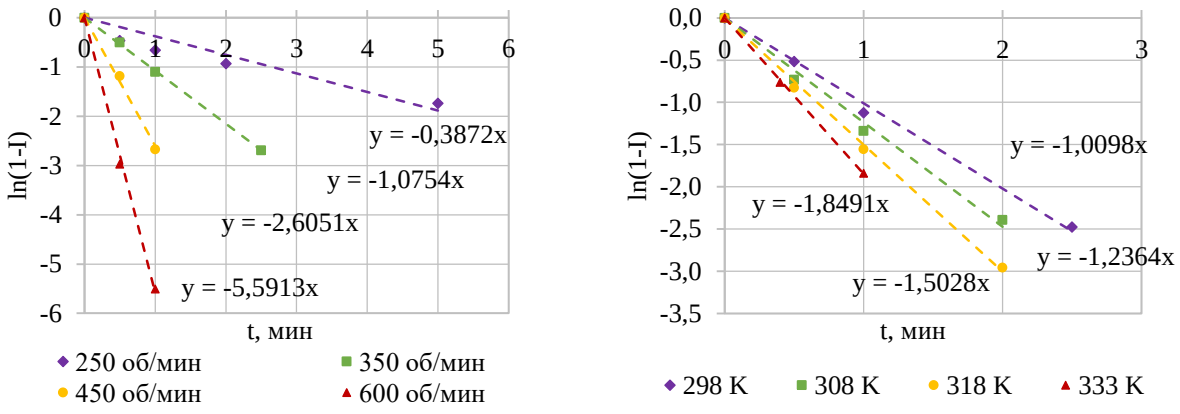


Рисунок 3.11 — Зависимость степени извлечения от времени при разных температурах ($C_{H_3PO_4}$ = 4,5 М, V_{aq}:V_{org} = 2:1, w = 350 об/мин) для а) Lu; б) Tm; в) Y; г) Er; д) Dy (составлено автором)



а) б)

Рисунок 3.12 — Зависимость логарифма степени приближения к равновесию экстракции лютеция от времени при а) различной интенсивности перемешивания; б) различной температуре (составлено автором)

Для расчёта энергии активации построены зависимости ln(k) от обратной температуры [91] (рисунок 3.13). Полученные значения, приведённые в таблице 3.3, подтверждают вывод о диффузионной лимитирующей стадии.

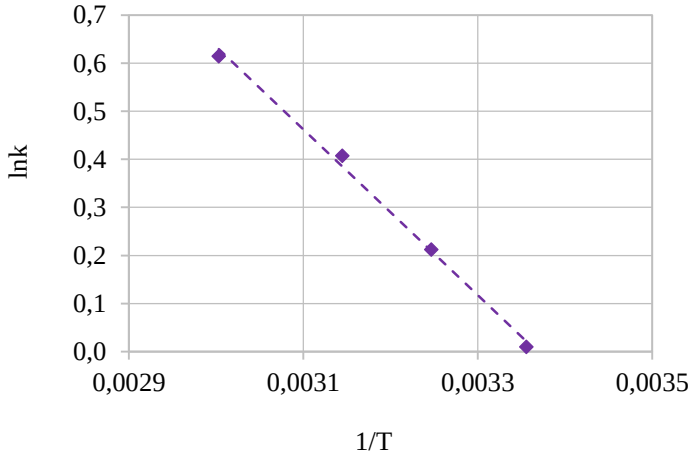


Рисунок 3.13 — Зависимость логарифма константы скорости экстракции лютеция от обратной температуры (составлено автором)

Таблица 3.3 — Значения энергии активации (составлено автором)

РЗЭ	E_a, кДж/моль
Lu	14,5 ± 0,4
Tm	10,5 ± 0,3
Y	23,1 ± 0,7
Er	18,2 ± 0,5
Dy	7,8 ± 0,2

Рассчитанные значения энергии активации процесса экстракции тяжёлых РЗЭ сопоставимы по абсолютной величине и не превышают значения 23,1 кДж/моль [49].

3.1.3 Кинетика жидкостной реэкстракции

Эксперименты проводили в диапазоне температур 298–333 К и скоростей перемешивания 200–600 об/мин, результаты представлены на рисунке 3.14.

Установлено, что температура оказывает незначительное влияние на кинетику реэкстракции. В то же время скорость перемешивания существенно влияет на процесс: увеличение с 200 до 600 об/мин сокращает время достижения равновесия с 8 до 2–3 мин. Это указывает на то, что лимитирующей стадией реэкстракции является массоперенос через границу фаз, а не химическая реакция.

Повышение конечной степени извлечения на 15–20 % с увеличением интенсивности перемешивания обусловлена усилением массопереноса путём увеличения площади контакта фаз за счёт диспергирования, а также уменьшением толщины диффузионного слоя и снижением диффузионного сопротивления. Однако высокая скорость перемешивания (600 об/мин) приводит к образованию стойкой эмульсии, что может затруднить разделение фаз. Для технологической реализации оптимальной является скорость 350–450 об/мин, что обеспечит баланс между высокой степенью извлечения *E*, достигающей 50–55 % за 5 мин, и минимизацией эмульгирования [11].

Для определения лимитирующей стадии процесса построены зависимости логарифма степени приближения к равновесию от времени (рисунок 3.15). Константы скорости k определялись по начальному линейному участку зависимости.

Для всех рассмотренных элементов тангенс угла наклона, характеризующий константу скорости реакции k, в гораздо большей степени зависит от интенсивности перемешивания, чем от температуры, что характеризует диффузионную лимитирующую стадию процесса экстракции.

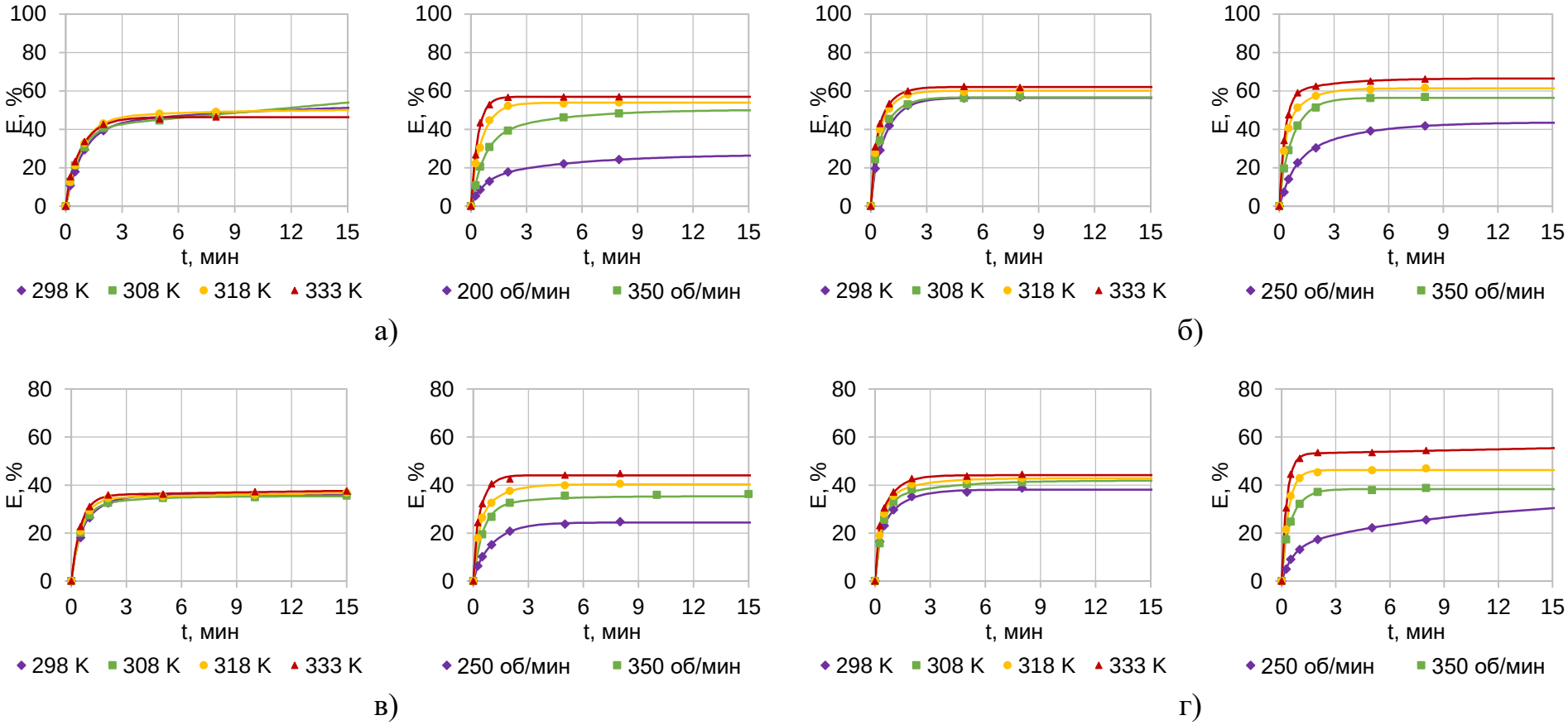


Рисунок 3.14 — Зависимости степени извлечения *E*, % от времени *t*, мин при различных температурах и *w* = 350 об/мин (слева) и при различных скоростях перемешивания и T = 298 K (справа) для а) Lu; б) Tm; в) Y; г) Dy (составлено автором)

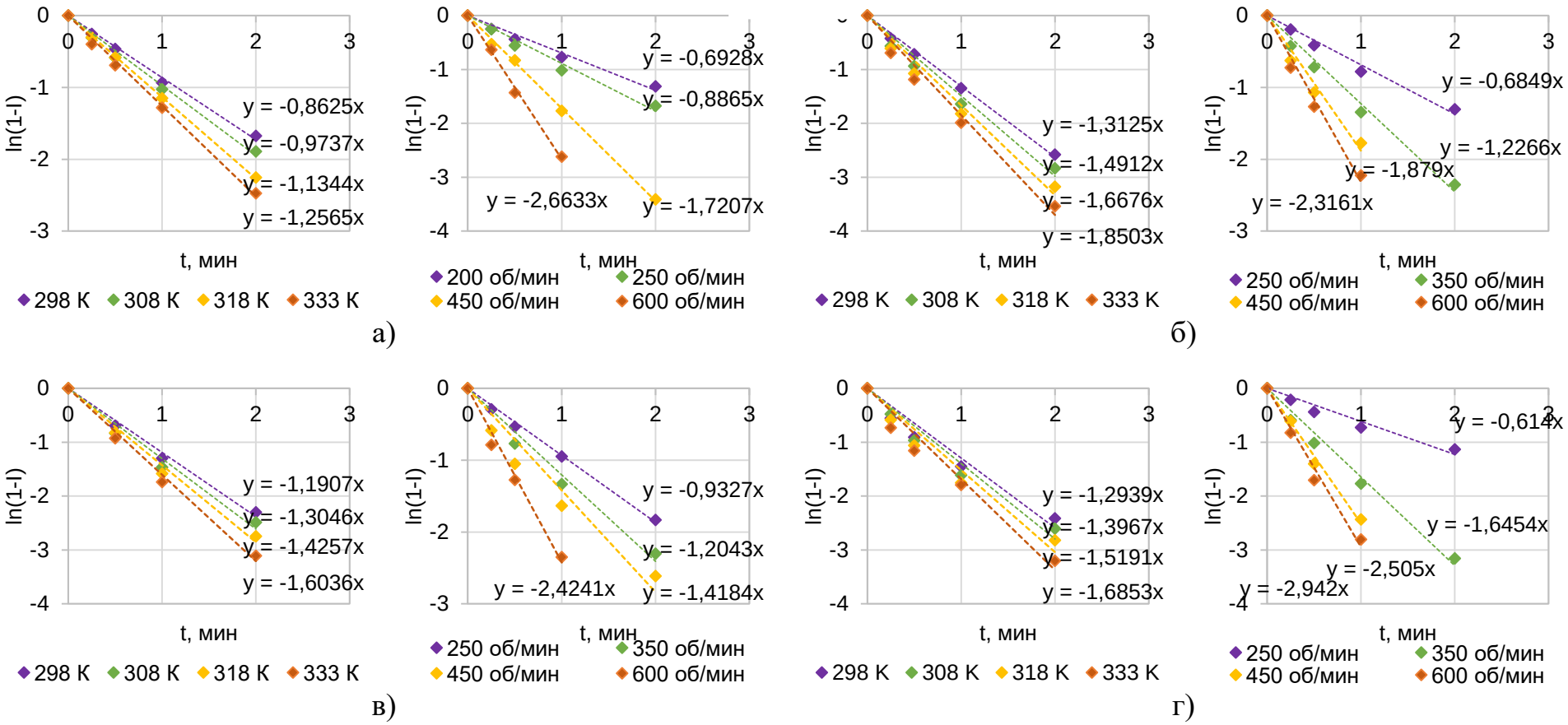


Рисунок 3.15 — Зависимости логарифма степени приближения к равновесию ln(1–I) от времени t, мин при различных температурах и w = 350 об/мин (слева) и при различных скоростях перемешивания и T = 298 К (справа) для а) Lu; б) Tm; в) Y; г) Dy (составлено автором)

По уравнению Аррениуса с использованием констант скорости рассчитаны энергии активации процесса реэкстракции (таблица 3.4). Значения энергий активации в диапазоне 6,26–9,23 кДж/моль соответствуют типичным диффузионным процессам (5–20 кДж/моль). С уменьшением ионного радиуса РЗЭ наблюдается увеличение энергии активации реэкстракции (рисунок 3.16).

Таблица 3.4 — Значения энергий активации и эффективных ионных радиусов (координационное число 8) (составлено автором)

РЗЭ	E_a, кДж/моль	R, пм [120]
Lu	9,2 ± 0,3	97,7
Tm	8,3 ± 0,2	99,4
Y	7,0 ± 0,2	101,9
Dy	6,3 ± 0,1	102,7

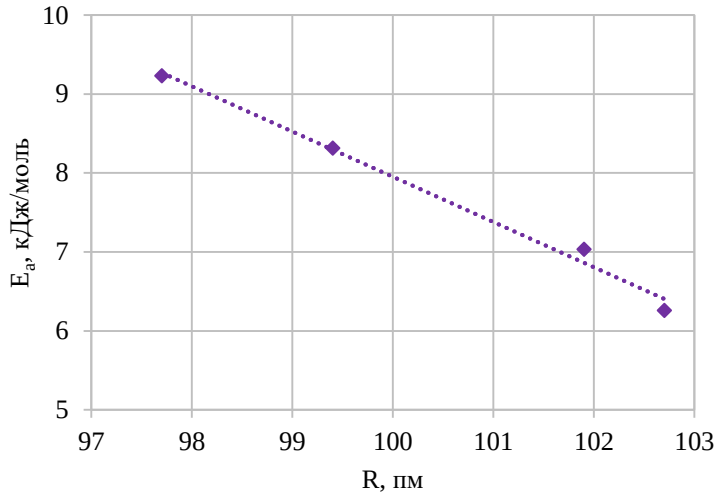


Рисунок 3.16 — Зависимость энергии активации E_a от ионного радиуса (составлено автором)

Снижение энергии активации обусловлено эффектом лантаноидного сжатия, из-за которого более тяжёлые элементы образуют более прочные комплексы с экстрагентом, что затрудняет процесс реэкстракции.

3.2 Твердофазная экстракция

3.2.1 Кинетика твердофазной экстракции

Чтобы определить лимитирующую стадию процесса извлечения редкоземельных элементов, исследовали экстракцию тяжёлых лантаноидов: лютеция, тулия, иттрия, эрбия, и диспрозия. Для этого сравнивали влияние на процесс температурного фактора (рисунок 3.17).

Кинетические константы, рассчитанные по уравнениям (1.10–1.16), и коэффициенты детерминации линейных зависимостей представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 — Кинетические параметры извлечения Lu с использованием различных моделей (составлено автором)

T, K	298	318	333
Модель псевдопервого порядка (модель внешней или плёночной диффузии)			
k	0,047 ± 0,019	0,060 ± 0,016	0,119 ± 0,010
R^2	0,854	0,902	0,962
Модель диффузии однородных части (внутренняя или гелевая диффузия)			
k	0,036 ± 0,006	0,048 ± 0,004	0,096 ± 0,002
R^2	0,987	0,993	0,998
Модель псевдовторого порядка (химическая реакция)			
k	0,017 ± 0,013	0,050 ± 0,020	0,125 ± 0,023
R^2	0,932	0,842	0,797
Модель Еловича (диффузия неоднородных частиц)			
α	22,379	29,375	39,618
β	0,356	0,391	0,420
R^2	0,987	0,988	0,990
Прогрессивная модель оболочки (внутренняя или гелевая диффузия)			
k	0,011 ± 0,009	0,013 ± 0,010	0,024 ± 0,008
R^2	0,953	0,937	0,968
Прогрессивная модель оболочки (химическая реакция)			
k	0,010 ± 0,011	0,012 ± 0,011	0,022 ± 0,009
R^2	0,875	0,873	0,918

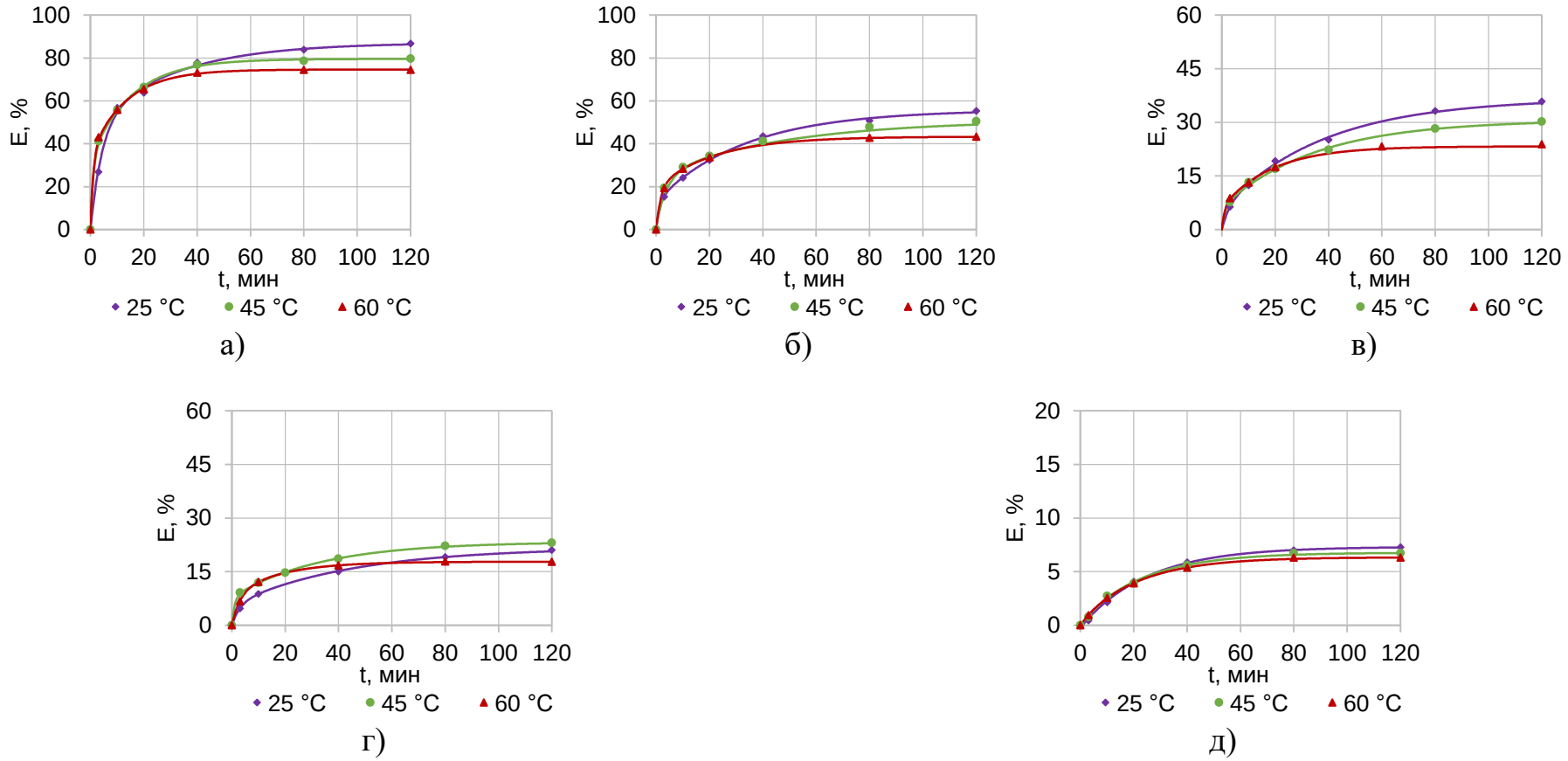


Рисунок 3.17 — Зависимость степени извлечения РЗЭ от времени при различной температуре ($C_{H_3PO_4}$ = 4,5 М, V:m = 10:1, C_0 = 2–5 ммоль/л, скорость перемешивания 100 кач/мин) а) Lu; б) Tm; в) Y; г) Er; д) Dy (составлено автором)

Сравнение кинетических моделей показало, что наилучшее соответствие экспериментальным данным достигается для модели диффузии однородных частиц (внутренняя диффузия). Эта модель характеризуется наиболее высокими коэффициентами детерминации (R^2 = 0,987–0,998), минимальными стандартными ошибками констант скорости и закономерным возрастанием k с повышением температуры. Модель Еловича также демонстрирует высокие значения R^2 (0,987–0,990), однако её параметры α и β сложнее интерпретировать в терминах лимитирующей стадии. Модель псевдовторого порядка, несмотря на широкое распространение в литературе для описания твердофазной экстракции РЗЭ [93, 143], в данной работе показывает неудовлетворительные результаты (R^2 снижается до 0,797 при 333 К). Таким образом, лимитирующей стадией процесса твердофазного извлечения тяжёлых РЗЭ является преимущественно внутренняя диффузия ионов в пористой структуре импрегнированного сорбента, о чём свидетельствуют высокие коэффициенты детерминации модели диффузии однородных частиц. Вместе с тем, анализ с использованием модели Вебера–Морриса (см. ниже) указывает на возможный вклад внешней диффузии, что позволяет говорить о смешанном механизме контроля.

С повышением температуры коэффициенты внутренней диффузии закономерно возрастают, как и коэффициенты массопереноса, что согласуется с активационным характером процесса. При моделировании кинетики извлечения РЗЭ с помощью уравнения Еловича параметр α рассматривается как альтернативная форма «константы скорости» [123]. Расчётные значения α (начальная скорость адсорбции) также увеличиваются с увеличением температуры с 298 до 333, что свидетельствует о хемосорбционном взаимодействии, в то время как параметр β незначительно возрастает, что указывает на некоторое изменение энергетических характеристик поверхности.

Из данных таблицы 3.5 видно, что начальная скорость экстракционного извлечения намного выше скорости реэкстракции, что, скорее всего, обусловлено высокой доступностью активных центров на поверхности полимерной матрицы твердофазного экстрагента по отношению к ионам лантаноидов в растворе.

Анализ кинетики с использованием модели внутрифазной диффузии Вебера–Морриса показал, что линейные участки не охватывают весь временной диапазон, а линии не проходят через начало координат (рисунок 3.18).

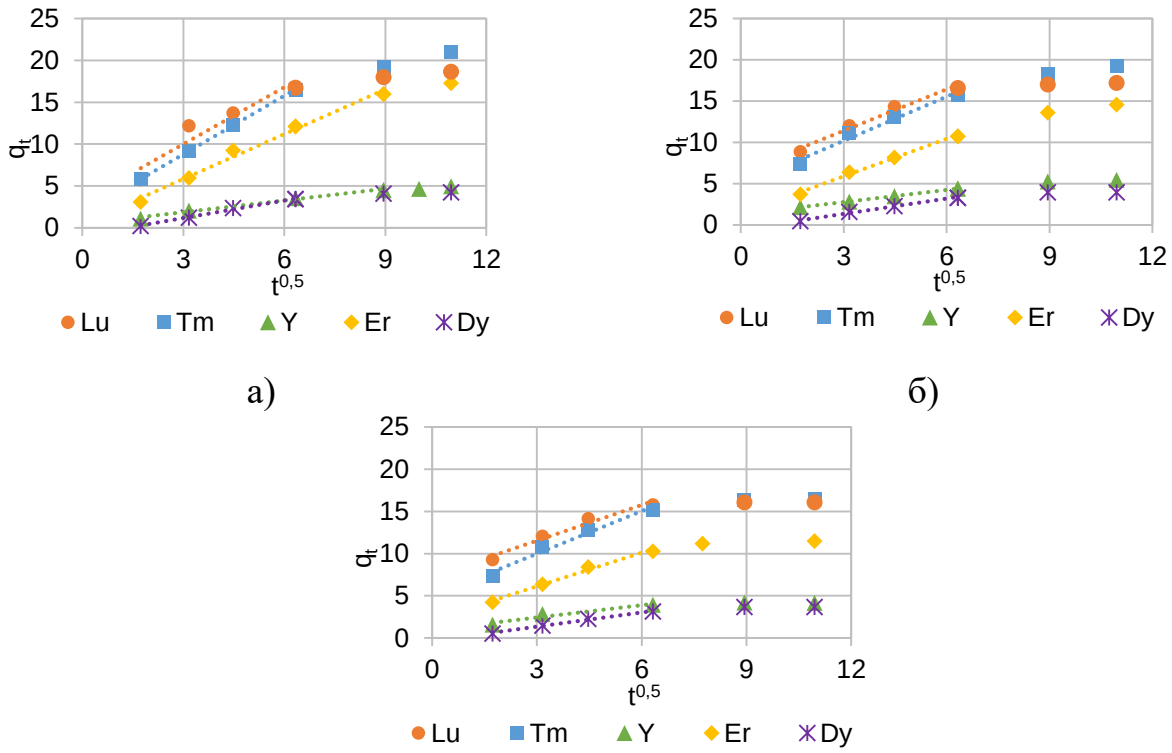


Рисунок 3.18 — Кинетические зависимости сорбционной ёмкости импрегнированных сорбентов от времени с использованием модели внутрифазной диффузии ($C_{H_3PO_4}$ = 4,5 М, V:m = 10:1, C_0 = 2–5 ммоль/л, скорость перемешивания 100 кач/мин) при а) T = 298 K, б) T = 318 K, в) T = 333 K (составлено автором)

Это указывает на то, что внутричастичная диффузия не является единственным лимитирующим этапом, а процесс контролируется смешанным внешне- и внутридиффузионным механизмом [13]. Наиболее интенсивно экстракция протекает в начальный момент времени, далее скорость сорбции замедляется, что объясняется ограничением доступных свободных мест для диффузии и закупоркой пор.

Согласно литературным данным [76], процесс классифицируется как управляемый плёночной диффузией при E_a < 20 кДж/моль и как смешанный (диффузионно-кинетический) при E_a в интервале 20–40 кДж/моль. Полученные в

работе значения энергии активации лежат в широком диапазоне (от 2,3 до 40,7 кДж/моль), что свидетельствует о сложном механизме процесса.

Согласно данным, представленным в таблице 3.6 и на рисунке 3.19, рассчитанные значения энергии активации с использованием моделей Еловича и модели диффузии однородных частиц указывают на общий процесс извлечения, контролируемый комбинацией внутренней и внешней диффузии [143].

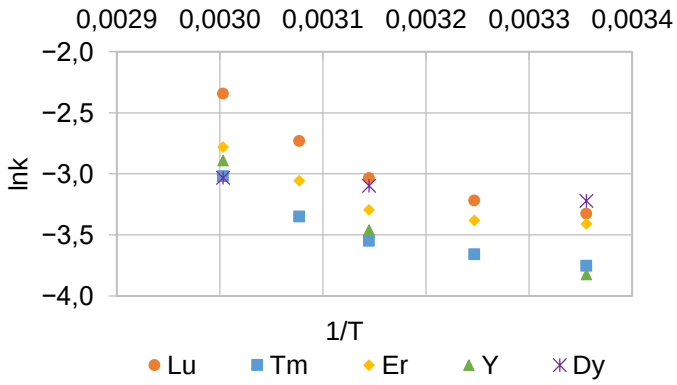


Рисунок 3.19 — Зависимость логарифма константы равновесия от обратной температуры ($C_{H_3PO_4}$ = 4,5 М, V:m = 10:1, C_0 = 2–5 ммоль/л, T = 298 K, w = 100 кач/мин) (составлено автором)

Таблица 3.6 — Значения энергии активации РЗЭ (составлено автором) [49]

РЗЭ	T, K	E_a, кДж/моль
Lu	298–318	11,4 ± 0,2
	318–333	40,7 ± 0,7
Tm	298–318	8,0 ± 0,2
	318–333	31,2 ± 0,6
Er	298–318	2,3 ± 0,1
	318–333	33,6 ± 0,7
Y	298–318	16,2 ± 0,3
	318–333	33,3 ± 0,7
Dy	298–318	4,8 ± 0,2
	318–333	3,8 ± 0,1

Анализ полученных значений E_a показывает, что в интервале температур 298–318 K энергия активации для всех изученных РЗЭ не превышает 16,2 ± 0,3 кДж/моль, что характерно для диффузионного контроля. При повышении температуры до 333 K значения E_a возрастают до 31–41 кДж/моль.

Во-первых, рассчитанная энергия активации является не фундаментальной константой, а кажущейся или эффективной. Кажущаяся энергия активации отражает суммарное макроскопическое сопротивление системы, которое может

резко измениться при переходе через определенный температурный порог из-за физических изменений в самой системе.

При 298–318 К химическая реакция идет с умеренной скоростью, ионы РЗЭ успевают диффундировать вглубь пор сорбента по относительно свободным водным каналам. Лимитирующей стадией является обычная внутренняя диффузия в жидкости, для которой характерна низкая энергия активации (15–20 кДж/моль).

При дальнейшем повышении температуры до 333 К скорость химической реакции на поверхности резко возрастает: как только ион РЗЭ входит в пору, он мгновенно реагирует с Д2ЭГФК, образуя комплекс с экстрагентом, который является очень громоздкой и высоковязкой молекулой. Результатом является пассивация поверхностных пор вязким органическим комплексом. «Новым» ионам РЗЭ приходится диффундировать не по водному раствору, а сквозь густую, вязкую органическую фазу комплекса. Диффузия в такой вязкой среде требует преодоления гораздо более высокого энергетического барьера, что математически выражается в росте кажущейся энергии активации до 31–41 кДж/моль, формально отвечающей диффузии более «трудного» типа.

Во-вторых, в порах полимерной матрицы возможна перестройка экстрагента. Д2ЭГФК, являясь в объеме вязкой жидкостью, в нанопорах твёрдого экстрагента склонна к образованию надмолекулярных структур: димеров и тетра-меров вплоть до обращённых мицелл. При повышении температуры может происходить специфическая структурная перестройка: испарение следов растворителя, используемого при импрегнации, а также изменение степени сольватации или укрупнение мицелл экстрагента, что может привести к состоянию, близкого к органогелю. Микровязкость среды внутри поры аномально возрастает, и подвижность активных центров падает. Энергия, необходимая для «проталкивания» иона металла через такую гелеобразную структуру, значительно выше, чем в жидкой фазе.

В-третьих, макропористые смолы типа Amberlite XAD, стирол-дивинилбензольные матрицы, используемые в качестве матрицы для импрегнации, обладают температурной чувствительностью. При нагревании полимерные цепи

могут изменять свою конформацию. Если при 333 К полимерные цепи частично «схлопываются» или перекрывают узкие места в порах, возникает стерический фактор, что создаёт дополнительное диффузионное сопротивление для крупных сольватированных ионов РЗЭ, повышая общий энергетический барьер процесса.

Таким образом, полученные значения кажущейся энергии активации свидетельствуют о смене лимитирующей стадии и механизма массопереноса при повышении температуры. В интервале 298–318 К процесс лимитируется внутренней диффузией ионов РЗЭ по свободным порам сорбента ($E_a \approx 16$ кДж/моль). При 333 К высокая скорость поверхностной реакции приводит к быстрому насыщению приповерхностного слоя сорбента вязкими и громоздкими комплексами РЗЭ−Д2ЭГФК. Это вызывает эффект закупорки пор и переход к механизму диффузии в слое продукта, который характеризуется значительно более высоким диффузионным сопротивлением и, как следствие, ростом кажущейся энергии активации до 31–41 кДж/моль.

3.2.2 Определение условий твердофазной реэкстракции

Насыщение экстрагента для твердофазной реэкстракции проводили в несколько стадий. После каждой стадии органическую фазу отделяли от водной с помощью делительной воронки и использовали для следующего этапа экстракции с новой порцией модельного раствора. Концентрация каждого РЗЭ в органической фазе на выходе варьировалась от 5 до 25 ммоль/л в зависимости от элемента. Зависимость насыщения органической фазы от числа стадий на примере тулия представлена на рисунке 3.20.

Для определения концентрации серной кислоты, обеспечивающей максимальную эффективность реэкстракции из органической фазы, были проведены эксперименты с различными концентрациями минеральной кислоты. Результаты, иллюстрирующие зависимость степени реэкстракции от концентрации серной кислоты, представлены на рисунке 3.21. Установлено, что при концентрации серной кислоты 1,5 М степень реэкстракции лютеция более чем в 5 раз превышает степень реэкстракции тулия. При повышении концентрации степени извлечения выравниваются и при 6 М достигают 80–85 % для обоих

элементов. Дальнейшее увеличение концентрации не оправдывает дополнительные затраты и сопряженные технологические сложности. Таким образом, для эффективного разделения редкоземельных элементов реэкстракцию следует проводить поэтапно: сначала извлекать менее тяжёлые диспрозий, эрбий и иттрий с использованием разбавленного до 1–3 М раствора серной кислоты, а затем — более тяжёлые тулий и лютеций с применением раствора концентрацией 5–6 М [8].

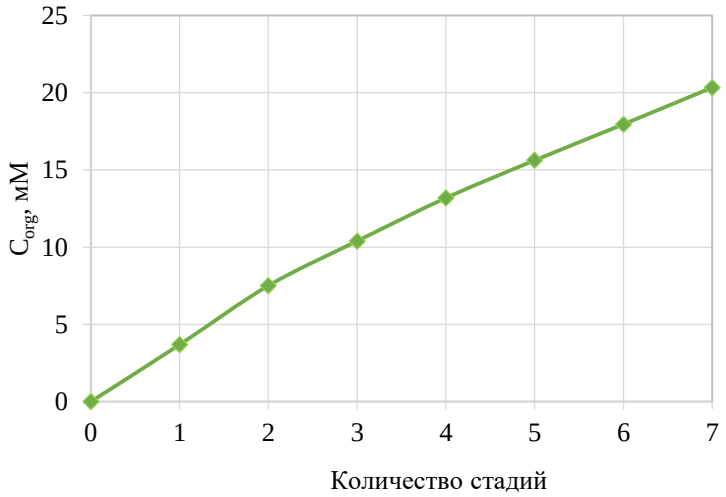


Рисунок 3.20 — Зависимость концентрации тулия C_{org}, ммоль в органической фазе от стадий экстракции (составлено автором)

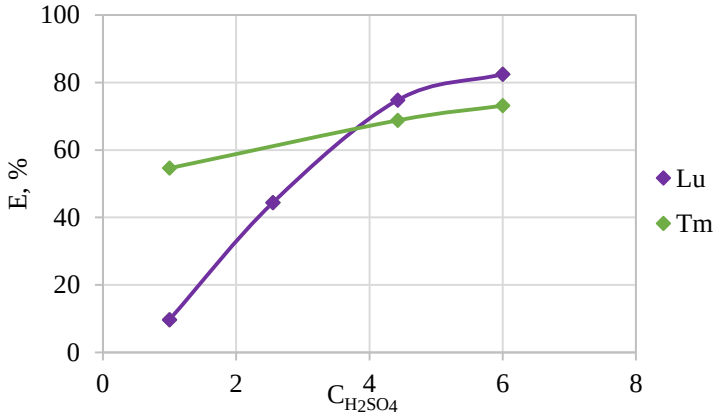


Рисунок 3.21 — Зависимость степени извлечения *E*, % лютеция и тулия из органической фазы от концентрации серной кислоты C_{H2SO4}, моль/л (составлено автором)

Соотношение водной и органической фаз для реэкстракции тяжёлых редкоземельных элементов определено на основе экспериментальных данных. Согласно результатам, представленным на рисунке 3.22 для иттрия, оптимальным

является соотношение $V_{aq}:V_{org}$ = 2:1, при котором степень реэкстракции достигает 60 %. Дальнейшее увеличение соотношения нецелесообразно, так как увеличение степени реэкстракции не превышает 5 %.

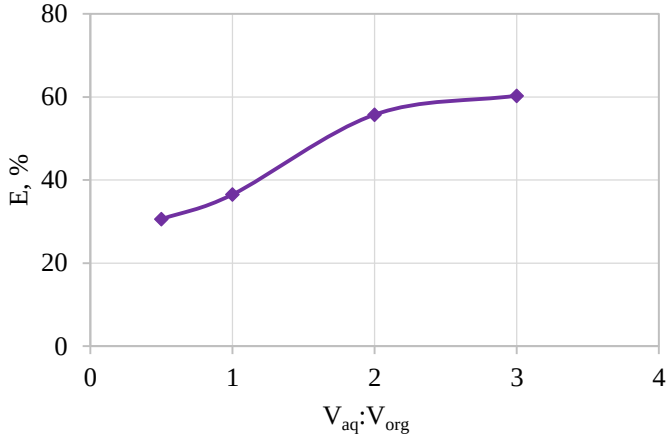


Рисунок 3.22 — Зависимость степени извлечения E, % иттрия от соотношения водной и органической фаз $V_{aq}:V_{org}$ (составлено автором)

3.3 Выводы по главе 3

1. Природа углеводородного разбавителя является определяющим фактором эффективности экстракции РЗЭ экстрагентом Д2ЭГФК. Замена ароматизированного керосина на изоалкановый разбавитель Isane Biolife 58 повышает эффективность извлечения за счёт усиления циклической димеризации экстрагента и формирования более прочных координационных связей P=O···Ln^{3+}, что экспериментально подтверждается максимальным низкочастотным смещением характеристической ИК-полосы ν(P=O). Коэффициент разделения пары Yb/Er при использовании Isane Biolife 58 достигает 15,0, что в 1,5 раза выше, чем для керосина.

2. Фундаментальной причиной селективности экстракции тяжёлых РЗЭ является лантаноидное сжатие: уменьшение ионного радиуса от Er^{3+} (100,4 пм) к Yb^{3+} (98,5 пм) при сохранении заряда приводит к росту его плотности и усилению поляризующего действия катиона. В результате иттербий формирует более прочные электростатические взаимодействия с донорными атомами кислорода фосфорильных групп Д2ЭГФК, что подтверждается его вытесняющим действием по отношению к эрбию в условиях совместного присутствия (степень извлечения

эрбия снижается на 20–25 %). Более высокая константа устойчивости комплекса Yb^{3+} обусловлена совокупностью факторов: энергией кристаллического поля, энтропийным вкладом (более эффективная десольватация компактного иона) и стереохимическим соответствием.

3. Оптимальные технологические параметры жидкостной экстракции определены на основе кинетических исследований: мольная доля Д2ЭГФК 0,2 (извлечение лютеция более 85 %), соотношение фаз $V_{aq}:V_{org}$ = 2:1, скорость перемешивания 350–450 об/мин, температура 298 К.

4. Кинетика жидкостной экстракции и реэкстракции контролируется диффузионными стадиями, что подтверждается низкими значениями энергии активации (7,8–23,1 кДж/моль для экстракции и 6,3–9,2 кДж/моль для реэкстракции) и более сильным влиянием интенсивности перемешивания на константу скорости по сравнению с температурой. Эффект лантаноидного сжатия проявляется в закономерном снижении степени извлечения от лютеция к диспрозию.

5. Для твердофазной экстракции наилучшее соответствие экспериментальным данным достигается для модели диффузии однородных частиц (внутренняя диффузия) с R^2 = 0,987–0,998. Впервые для твердофазной экстракции на импрегнированных сорбентах выявлен температурно-индуцированный сдвиг механизма массопереноса: если в интервале 298–318 К процесс лимитируется внутренней диффузией ионов РЗЭ по свободным порам ($E_a \approx 16$ кДж/моль), то при 333 К ускорение поверхностной химической реакции приводит к быстрому насыщению приповерхностного слоя вязкими и громоздкими комплексами РЗЭ–Д2ЭГФК, вызывая эффект закупорки пор и переход к механизму диффузии через слой продукта с ростом кажущейся энергии активации до 31– 41 кДж/моль.

6. Научно обоснована схема ступенчатого селективного разделения тяжёлых РЗЭ путём варьирования концентрации серной кислоты на стадии реэкстракции: при концентрации 1,5 М преимущественно извлекаются менее тяжёлые диспрозий, эрбий и иттрий, а при 6 М достигается 80–85 % извлечения для всех тяжёлых РЗЭ при оптимальном соотношении фаз $V_{aq}:V_{org}$ = 2:1.

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ АЛЮМИНИЯ

4.1 Влияние алюминия на извлечение РЗЭ

Алюминий, наряду с железом и титаном, является одним из основных примесных компонентов технической экстракционной фосфорной кислоты. В пересчёте на оксид его содержание составляет 0,1–0,4 масс. %, что сопоставимо с суммарным содержанием РЗЭ (0,1 масс.%)

Алюминий способен образовывать устойчивые комплексы с Д2ЭГФК по катионообменному механизму, что неизбежно приведет как к снижению ёмкости экстрагента по отношению к редкоземельным металлам тяжёлой группы, так и загрязнению извлекаемого целевого продукта. Взаимодействие ионов алюминия с экстрагентом можно описать реакцией 4.1:

$$Al^{3+} + 3(HR_2PO_4)_2 = Al(R_2PO_4)_3 \cdot 3HR_2PO_4 + 3H^+. \quad (4.1)$$

При экстракции из промышленных растворов ЭФК с увеличением мольной доли Д2ЭГФК в растворителе извлечение алюминия достигает 35,6 % (рисунок 4.1). Кроме этого, присутствие алюминия приводит к снижению степени извлечения РЗЭ: для лютеция — на 4–10 %, для эрбия — на 2–14 %, причём максимальное снижение наблюдается при высоких концентрациях Д2ЭГФК, где конкуренция за экстрагент становится наиболее значимой.

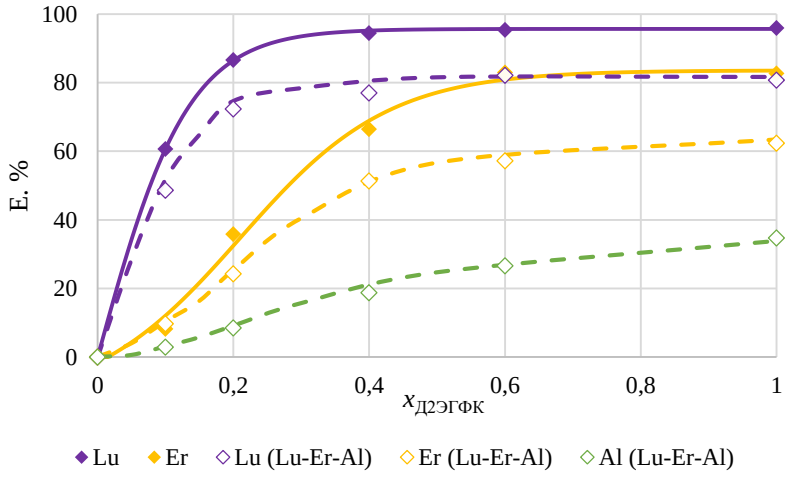


Рисунок 4.1 — Зависимость степени извлечения лютеция, эрбия и алюминия в совместном присутствии от мольной доли Д2ЭГФК $x_{Д2ЭГФК}$ (составлено автором)

Оптимальной долей Д2ЭГФК для последовательного извлечения РЗЭ является диапазон $x_{Д2ЭГФК}$ = 0,1 – 0,3. В этом концентрационном пределе экстрагента степень извлечения лютеция достигла 80 %, что почти в два раза больше степени извлечения эрбия и согласуется со значениями экстракции индивидуальных РЗЭ из модельных растворов. Коэффициенты разделения в этом диапазоне Lu/Al и Er/Al достигают 20 и 4 соответственно.

Степень извлечения алюминия при этой доле Д2ЭГФК составляет до 15 %. Его низкая экстрагируемость объясняется высокой энергией гидратации иона Al^{3+} (4665 кДж/моль) его малым ионным радиусом, а также отсутствием доступных d-орбиталей для дополнительного π-взаимодействия с фосфорсодержащими лигандами, что затрудняет замещение молекул воды в координационной сфере.

Объёмные димеры Д2ЭГФК образуют хелатные комплексы с металлами через фосфатные группы. Стерически затруднённая среда благоприятствует координации более крупных ионов РЗЭ, тогда как компактный и жёсткий ион Al^{3+} не может эффективно встроиться в координационную сферу экстрагента. Кроме того, алюминий прочнее связывается с анионами водной фазы по сравнению с РЗЭ [19], что снижает его активность и доступность для взаимодействия с Д2ЭГФК.

Тем не менее конкуренция алюминия в экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК является фактором, влияющим на степень извлечения лантаноидов.

4.2 Кинетика экстракции алюминия

Для определения лимитирующей стадии процесса экстракции алюминия изучали влияние на процесс интенсивности перемешивания и температуры. Полученные данные приведены на рисунке 4.2. Установлено, что увеличение скорости перемешивания от 200 до 600 об/мин сокращает время достижения равновесия, что характерно для внешнедиффузионных ограничений. Однако равновесная степень извлечения при этом не изменяется, оставаясь на уровне ~28 % при 298 К. Температурный фактор оказывает влияние на извлечения алюминия: с уменьшением температуры степень извлечения в органическую фазу возрастает.

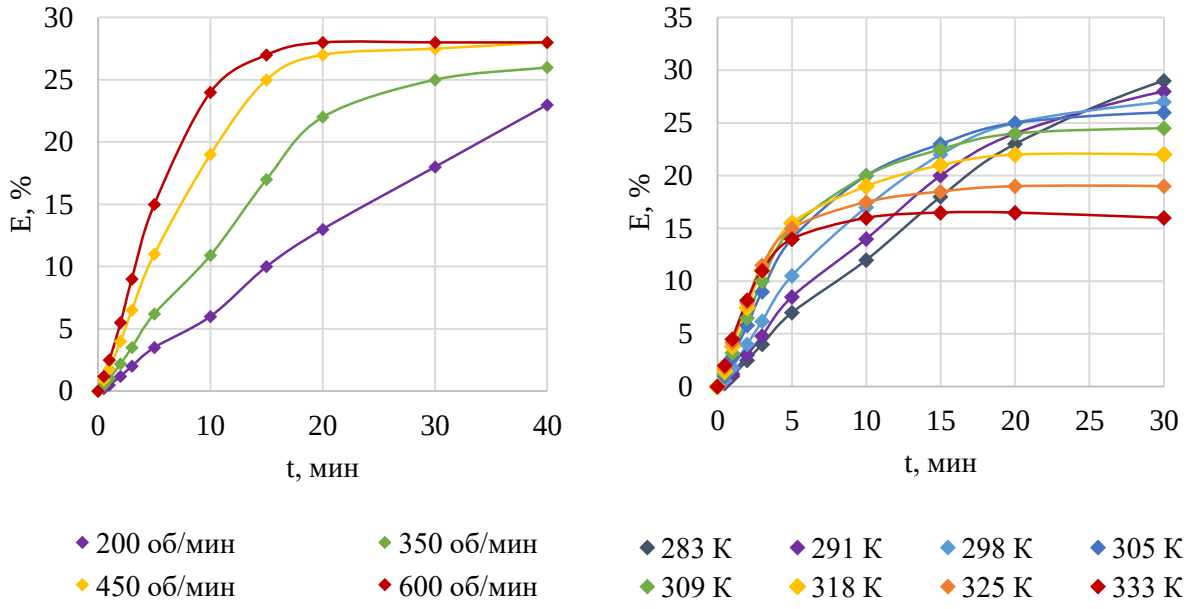


Рисунок 4.2 — Зависимость степени извлечения Al от времени ($x_{Д2ЭГФК}$ = 0,2, V_{aq}:V_{org} = 2:1) при а) различной интенсивности перемешивания; б) различной температуре (составлено автором)

Зависимости логарифма степени приближения к равновесию от времени представлены на рисунке 4.3.

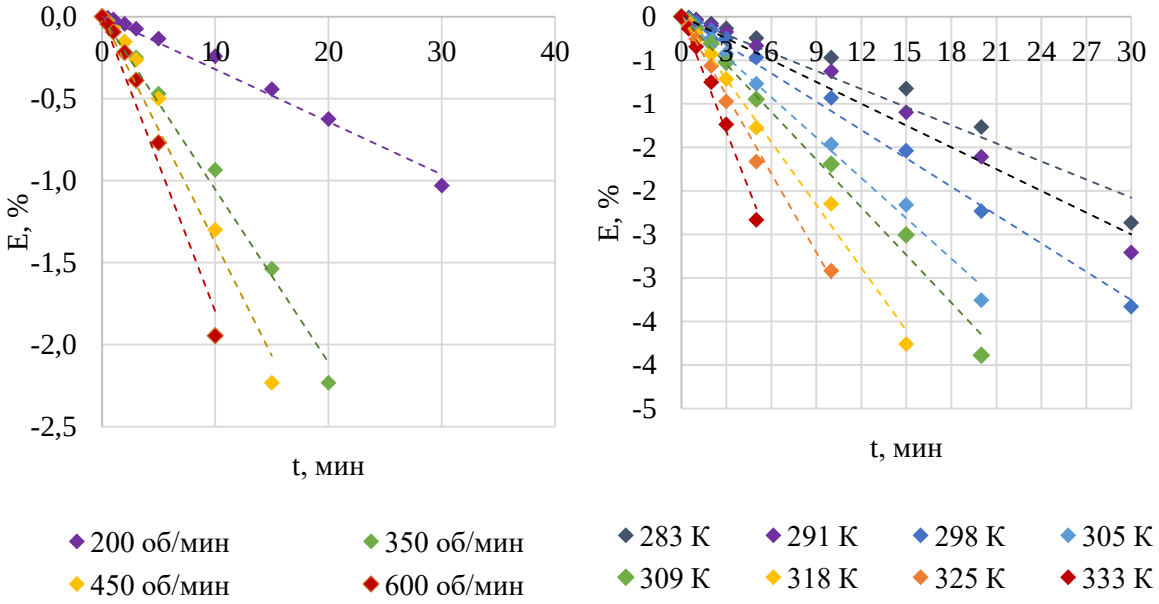


Рисунок 4.3 — Зависимость логарифма степени приближения к равновесию экстракции Al от времени ($x_{Д2ЭГФК}$ = 0,2, V_{aq}:V_{org} = 2:1) при а) различной интенсивности перемешивания; б) различной температуре (составлено автором)

Для определения энергии активации процесса экстракции алюминия построена зависимость ln(k) от обратной температуры. На рисунке 4.4 приведена полученная зависимость для алюминия.

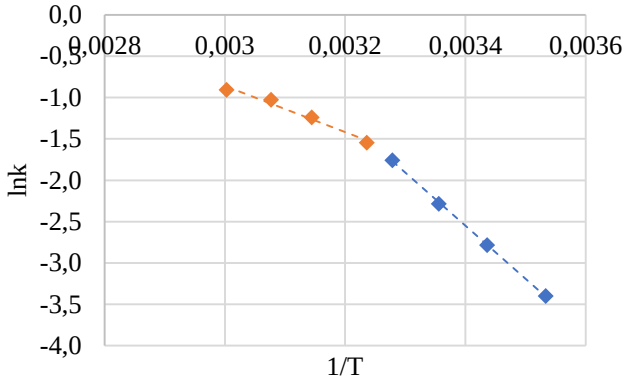


Рисунок 4.4 — Зависимость ln(k) извлечения алюминия от обратной температуры (составлено автором)

На зависимости для алюминия наблюдаются две прямые с различным тангенсом угла наклона, что характерно для смены лимитирующего режима, наблюдаемого в интервале температур 305–309 К.

Для количественной оценки температурной зависимости скорости экстракции были рассчитаны кажущиеся энергии активации. Полученные значения приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 — Значения кажущихся энергий активация экстракции алюминия (по данным автора)

Температурный интервал, К	E_a, кДж/моль	Лимитирующая стадия
283–305	52,1 ± 3,1	Химическая реакция
309–333	25,7 ± 2,6	Смешанная

Как видно из представленных данных, зависимость ln$k$ от обратной температуры не является линейной во всём исследованном диапазоне, что указывает на смену лимитирующей стадии процесса. Для низкотемпературной области (283–305 К) рассчитанная энергия активации составляет 52,1 ± 3,1 кДж/моль. Данное значение характерно для процессов, лимитируемых химической реакцией, в частности в экстракционном процессе комплексообразования между ионом алюминия и лигандами экстрагента. Высокий активационный барьер обусловлен, во-первых, значительной энергией гидратации

иона Al^{3+} (~4665 кДж/моль), требующей частичного разрушения гидратной оболочки перед взаимодействием с экстрагентом, а во-вторых, отсутствием у Al^{3+} вакантных d-орбиталей, которые могли бы стабилизировать переходное состояние.

В высокотемпературной области (309–333 К) энергия активации снижается до 25,7 ± 2,6 кДж/моль, следовательно, процесс экстракции алюминия переходит в смешанный режим, где скорость лимитируется как диффузией реагентов, так и химической реакцией. Полного перехода к чисто диффузионному контролю, подобного наблюдаемому для Fe(III) при 305–333 К [47], для алюминия вплоть до 333 К не происходит. Это объясняется большей кинетической инертностью Al^{3+} по сравнению с Fe^{3+}. Малый радиус Al^{3+} не позволяет эффективно заполнить координационную сферу, образованную тремя объёмными димерами. Возникает стерическое напряжение, дестабилизирующее комплекс, поэтому энергетически более выгодно для алюминия остаться в гидратированном состоянии в водной фазе.

Таким образом, различия в ионных радиусах, электронном строении и энергии гидратации создают основу для кинетического разделения РЗЭ и алюминия. Короткое время фазового контакта (1–5 мин) в сочетании с низкими температурами (283–305 К) позволяет селективно извлекать РЗЭ, тогда как при длительном контакте (более 30 мин) вклад кинетических факторов нивелируется, и определяющими становятся равновесные характеристики [12].

Далее была проведена экстракция РЗЭ в присутствии алюминия при малом времени контакта фаз. При времени контакта 2–3 мин и температуре 298 К извлечение лютеция достигает 85 %, тогда как извлечение алюминия не превышает 12–15 %. Коэффициенты разделения (таблица 4.2) достигают значений от 17,6 для пары Lu/Al до 6,2 для пары Dy/Al, что позволяет уже на стадии экстракции частично отделить тяжелые РЗЭ от алюминия.

Таблица 4.2 — Коэффициенты разделения РЗЭ и алюминия (составлено автором)

Пара элементов	β
Lu/Al	17,6
Tm/Al	15,1
Y/Al	12,4
Er/Al	9,3
Dy/Al	6,2

4.3 Очистка экстракта РЗЭ от алюминия

В работе [18] была показана принципиальная возможность очистки экстракта Д2ЭГФК от железа(III) и титана(IV) с использованием щавелевой кислоты. Однако удаление алюминия из экстракта РЗЭ, возможно, потребует смену реэкстрагента ввиду высокой гидратации и иного характера комплексообразования Al.

Алюминий в водных растворах существует преимущественно в виде сильно гидратированного иона $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Так как Al^{3+} является «жесткой» кислотой Льюиса, катион лучше всего связывается с «жесткими» основаниями - лигандами, содержащими атомы фтора или кислорода.

Ацидокомплексы алюминий образует не со всеми кислотами. Способность к их образованию в водном растворе сильно зависит от того, может ли анион кислоты вытеснить молекулы воды из внутренней сферы алюминия.

Фтоид-ионы имеют тот же размер, что и ионы O^{2-} и и являются «жесткими» основаниями, поэтому они образуют с алюминием самые прочные ацидокомплексы. Фтор легко вытесняет воду из гидратной оболочки аквакомлекса алюминия, образуя комплексные ионы вплоть до гексафтороалюмината: $[AlF_6]^{3-}$ со значением константы нестойкости $K_{нест}\approx10^{-20}$. Приблизительно такое же значение имеет константа нестойкости $K_{нест}\approx10^{-17}$ триоксалатоалюминат-иона, образуемого при взаимодействии с щавелевой кислотой: $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Сульфат-ионы образуют с алюминием комплексы значительно меньшей прочности, чем фториды или оксалаты ($K_{нест}\approx10^{-5}$). В водных растворах эти комплексы существуют в динамическом равновесии (4.2):

$$[Al(SO_4)]^+ \leftrightarrow [\,Al(SO_4)_2]^- \leftrightarrow [Al(SO_4)_3]^{3-}. \qquad (4.2)$$

Водные растворы соляной кислоты не образуют устойчивых ацидокомплексов алюминия- хлороалюминатов. Причина заключается в том, что хлорид-ион является более «мягким» основанием и имеет больший радиус по сравнению с молекулой воды. Поэтому в водных растворах хлорид-ион может конкурировать с молекулами воды.

В настоящем разделе приведены результаты исследования процесса очистки экстракта РЗЭ от примесей алюминия с использованием реагентов,

обеспечивающих селективное реэкстрагирование Al^{3+} при незначительных потерях исследуемых тяжёлых редкоземельных элементов: лютеция тулия, иттрия, эрбия и диспрозия.

В качестве объекта исследования использовали органическую фазу после 10 ступеней экстракции из раствора ЭФК. Экстракция проводилась при установленных ранее параметрах: $V_{aq}:V_{org}$ = 2:1, $V_{\text{Д2ЭГФК}}:V_{\text{разбавитель}}$ = 1:4, скорость перемешивания 350 об/мин, температура 298 К, время экстракции 15 мин.

Экстракт уравновешивали растворами различных реэкстрагентов: серной, соляной и щавелевой кислотами в интервале концентраций 0,1–5,0 моль/л. Условия эксперимента: соотношение фаз $V_{aq}:V_{org}$ = 1:1, скорость перемешивания 350 об/мин, температура 298 К, время контакта 10 мин. Степень извлечения Al^{3+} и РЗЭ определяли по разности концентраций в органической фазе до и после реэкстракции. Графически зависимость степени извлечения алюминия и РЗЭ приведена на рисунке 4.5.

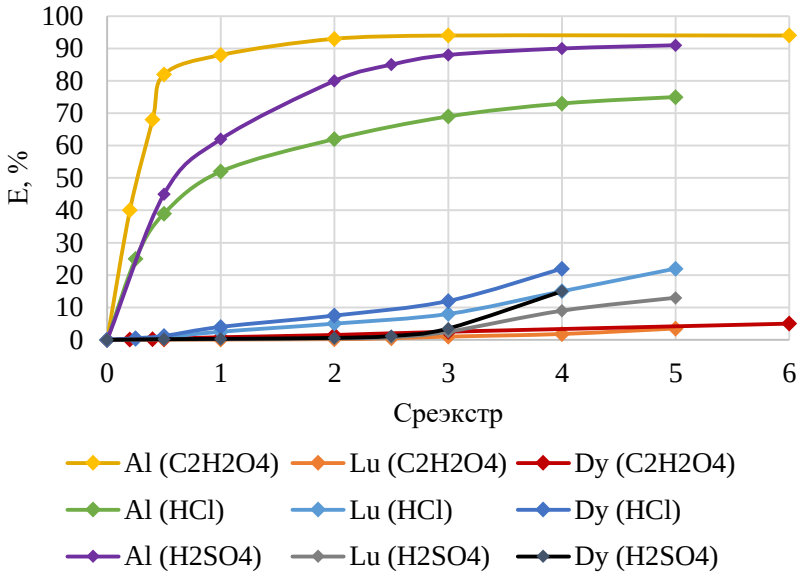


Рисунок 4.5 — Влияние концентрации реэкстрагента на степень реэкстракции Al^{3+} и РЗЭ на примере Lu и Dy (составлено автором)

При реэкстракции серной кислотой степень извлечения Al^{3+} возрастает с 45 до 91 % при увеличении концентрации от 0,5 до 5,0 моль/л. Извлечение Lu и Dy остаётся ниже 1 % до 2,5 моль/л, однако при 3–5 моль/л начинает расти (Lu до 13 %, Dy до 15 %), снижая селективность.

Соляная кислота менее селективна: при 5 моль/л извлечение Al^{3+} составляет не более 75 %, но Lu и Dy достигают 22 и 30 % соответственно.

Наиболее селективной является щавелевая кислота. При 0,5 моль/л $H_2C_2O_4$ извлечение Al^{3+} составляет 82 %, а Lu и Dy — менее 0,3 %. Увеличение концентрации до 2 моль/л повышает извлечение Al^{3+} до 93 %, но появляются потери РЗЭ (Lu до 1 %, Dy до 1,5 %). Реэкстракция алюминия обусловлена образованием устойчивого ацидокомплекса $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$, тогда как РЗЭ остаются в органической фазе.

Следовательно, в отличие от редкоземельных элементов, алюминий способен образовывать растворимые ацидокомплексы с любыми из исследованных минеральных кислот при условии их достаточной концентрации, что гарантирует его успешную реэкстракцию. Тем не менее, поскольку в экстракте также присутствуют железо и титан, а в предыдущем исследовании [135] была доказана высокая селективность щавелевой кислоты по отношению к ним, именно $H_2C_2O_4$ была выбрана в качестве реэкстрагента для одновременного удаления всех трех примесей.

Зависимости извлечения алюминия от соотношения водной и органической фаз приведены на рисунке 4.6.

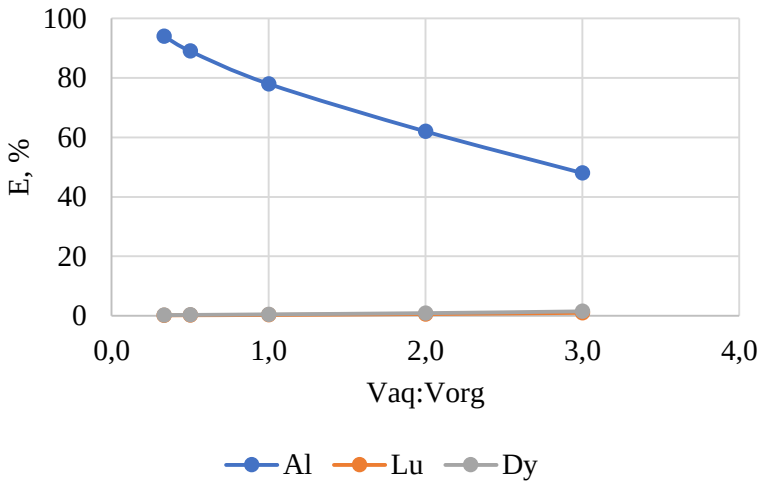


Рисунок 4.6 — Влияние соотношения фаз на степень реэкстракции Al^{3+} и РЗЭ (на примере Lu и Dy) (составлено автором)

Таким образом, оптимальные параметры очистки экстракта от алюминия: концентрация $H_2C_2O_4$ – 0,5 моль/л, соотношение фаз $V_{aq}:V_{org}$ = 1:2, скорость

перемешивания 350 об/мин, температура 298 К, время контакта 10 минут (достижение равновесия контролировали по изменению концентрации Al^{3+} в водной фазе). За 3 ступени противоточной реэкстракции степень извлечения алюминия составила 99,1%, при этом содержание Al^{3+} в органической фазе снизилось с 2,25 ммоль/л до менее 0,02 ммоль/л, а потери РЗЭ не превысили 0,8 % (в основном за счёт диспрозия).

Предложенный способ очистки с использованием разбавленного раствора щавелевой кислоты позволяет эффективно удалять алюминий из экстракта Д2ЭГФК без существенных потерь редкоземельных металлов тяжёлой группы. Комбинируя стадии реэкстракции Fe^{3+}, Ti^{4+} и Al^{3+}, достигается высокая чистота органической фазы.

4.4 Выводы по главе 4

1. Присутствие алюминия снижает извлечение РЗЭ: для лютеция на 4–10 %, для эрбия на 2–14 %. Оптимальная мольная доля Д2ЭГФК для последовательного извлечения РЗЭ составляет x = 0,1–0,3, где извлечение лютеция достигает 80 %, алюминия — не более 15 %, а коэффициенты разделения Lu/Al и Er/Al равны 20 и 4 соответственно.

2. Низкая экстрагируемость алюминия обусловлена высокой энергией гидратации Al^{3+} (4665 кДж/моль), малым ионным радиусом, отсутствием d-орбиталей и стерическими затруднениями при образовании комплекса с димерами Д2ЭГФК.

3. Для экстракции алюминия установлена смена лимитирующей стадии: при 283–305 К энергия активации составляет 52,1 ± 3,1 кДж/моль (химический контроль), при 309–333 К — 25,7 ± 2,6 кДж/моль (смешанный режим). В отличие от Fe(III), чисто диффузионный контроль для Al(III) не достигается вплоть до 333 К.

4. При коротком времени контакта (2–3 мин, 298 К) извлечение лютеция достигает 85 %, алюминия — не более 12–15 %. Коэффициенты разделения составляют от 17,6 (Lu/Al) до 6,2 (Dy/Al), что подтверждает возможность

селективного извлечения РЗЭ в присутствии алюминия на начальных стадиях процесса.

5. Разработан способ селективной очистки экстракта от алюминия 0,5 М раствором щавелевой кислоты (V_{aq}:V_{org} = 1:2, 298 К, 10 мин). За 3 ступени противоточной реэкстракции степень удаления Al^{3+} достигает 99,1 %, его содержание снижается с 2,25 ммоль/л до менее 0,02 ммоль/л, а потери РЗЭ не превышают 0,8 %.

ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ, РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ТЯЖЁЛОЙ ПОДГРУППЫ РЗЭ

На основании результатов экспериментальных исследований, представленных в главах 3 и 4, разработана принципиальная технологическая схема жидкостной экстракции, включающая извлечение, разделение и очистку редкоземельных элементов тяжёлой группы (лютеций, тулий, иттрий, эрбий, диспрозий) из экстракционной фосфорной кислоты — полупродукта переработки апатитового концентрата. Технология позволяет получать индивидуальные карбонаты с высокой степенью чистоты без изменения основного режима производства фосфорных удобрений.

5.1 Аппаратурное оформление процесса жидкостной экстракции

Технологическая схема жидкостной многоступенчатой противоточной экстракции включает следующие основные стадии:

- селективное экстракционное извлечение РЗЭ из ЭФК каскадом центробежных экстракторов;
- промежуточная очистка органической фазы от примесей алюминия, железа(III) и титана(IV) раствором щавелевой кислоты;
- селективное извлечение РЗЭ из органической фазы растворами серной кислоты различной концентрации;
- осаждение РЗЭ из водных растворов с получением индивидуальных карбонатов;
- регенерация экстрагента и щавелевой кислоты.

5.1.1 Экстракция РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты

Принципиальная технологическая схема извлечения, разделения и очистки тяжёлой подгруппы РЗЭ представлена на рисунке 5.1. Сокращённая технологическая схема экстракции и очистки представлена в Приложении А.

Исходная экстракционная фосфорная кислота, содержащая 0,07–0,10 % РЗО, 26–28 % P_2O_5, 1,2–1,8 % SO_3, а также примеси алюминия, железа и титана в количестве до 0,4 % каждого в пересчёте на оксиды, подаётся из бака-накопителя

дозирующими насосами в каскад центробежных экстракторов, работающих в противоточном режиме. Выбор центробежных экстракторов обусловлен необходимостью малого времени контакта фаз (3–5 мин), высокой производительности и устойчивости к эмульгированию.

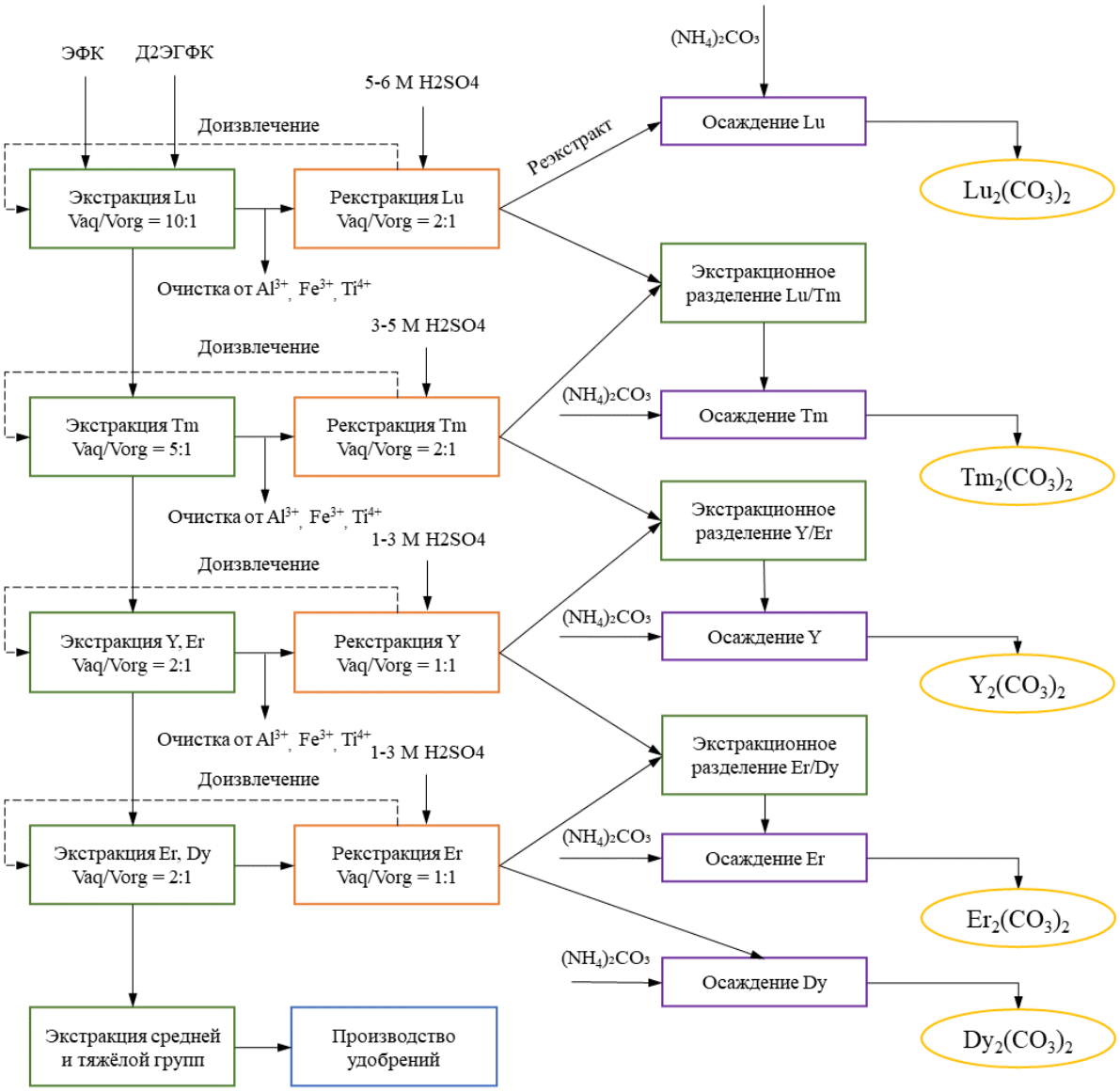


Рисунок 5.1 — Принципиальная схема экстракционного разделения тяжёлой подгруппы редкоземельных элементов (составлено автором)

В зависимости от извлекаемого элемента используют три типа экстрагентов, различающихся концентрацией ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. В качестве экстрагента используется раствор Д2ЭГФК в керосине в различном соотношении, что обеспечивает оптимальное соотношение степени извлечения и селективности. Растворы экстрагентов готовят в реакторах, оборудованных перемешивающими

устройствами. При запуске каскада реакторы снабжаются чистыми реагентами с помощью дозирующих насосов из двух баков-накопителей для керосина и Д2ЭГФК.

Оптимальные параметры экстракции, установленные в разделах 3.1 и 4.1, приведены в таблице 5.1. Все стадии извлечения проводятся при температуре 298 К.

Таблица 5.1 — Этапы и параметры экстракционного разделения РЗЭ (составлено автором)

Стадии	$x_{Д2ЭГФК}$, **%**	$V_{aq}:V_{org}$	**Время контакта, мин**	**Степень извлечения, %**
Извлечение Lu	20	10:1	3	85–90
Извлечение Tm	20	5:1	3–5	80–85
Извлечение Y, Er	20–30	2:1	5	Y: 70–75 Er: 60–65
Извлечение Dy	50–70	2:1	5–10	50–55

Стадия 1. Извлечение лютеция. ЭФК из бака-накопителя подаётся в каскад из 8–10 центробежных экстракторов для извлечения лютеция. В качестве экстрагента используется раствор А ($x_{Д2ЭГФК}$ = 0,2) при соотношении фаз $V_{aq}:V_{org}$ = 10:1, время контакта фаз — 3 мин. Максимальное соотношение фаз (десятикратный избыток водной фазы) в сочетании с малой концентрацией экстрагента обеспечивает предельно высокую селективность: в органическую фазу извлекается лютеций — элемент с наименьшим ионным радиусом, образующий наиболее прочные комплексы с Д2ЭГФК. Все остальные РЗЭ (Tm, Y, Er, Dy) преимущественно остаются в водной фазе. Короткое время контакта (3 мин) предотвращает соэкстракцию примесей. Степень извлечения лютеция составляет 85–90 %. Насыщенный экстракт (экстракт А, содержащий Lu) направляется на стадию очистки, а рафинат (ЭФК после удаления Lu) поступает в следующий каскад.

Стадия 2. Извлечение тулия. Обеднённая по Lu ЭФК поступает в каскад центробежных экстракторов, состоящий из 8–10 ступеней, куда также подаётся экстрагент (раствор А). Соотношение фаз составляет $V_{aq}:V_{org}$ = 5:1, время контакта — 3–5 мин.

Большой избыток водной фазы обеспечивает высокую селективность извлечения тулия, который образует более прочные комплексы по сравнению с Y, Er и Dy, но менее прочные, чем Lu. Степень извлечения тулия составляет 80–85 %. Насыщенный экстракт (экстракт Б, содержащий Tm) направляется на стадию очистки, а рафинат — в следующий каскад.

Стадия 3. Извлечение иттрия и эрбия. После удаления лютеция и тулия ЭФК поступает в следующий каскад из 8–10 экстракторов. Для извлечения Y и Er используют раствор Б, содержащий 20–30 % Д2ЭГФК в керосине. Соотношение фаз устанавливают $V_{aq}:V_{org}$ = 2:1. При этих условиях степень извлечения иттрия достигает 70–75 %, эрбия — 60–65 %. Насыщенный экстракт (экстракт В, содержащий Y и Er) направляется на стадию очистки, а рафинат поступает в следующий каскад.

Стадия 4. Извлечение диспрозия. Для извлечения диспрозия, обладающего наибольшим ионным радиусом среди рассматриваемых элементов, требуется повышенная концентрация экстрагента (раствор В, содержащий 50–70 % Д2ЭГФК) и увеличенное время контакта (5–10 мин). При соотношении фаз $V_{aq}:V_{org}$ = 2:1 степень извлечения диспрозия составляет 50–60 %. Насыщенный экстракт (экстракт Г, содержащий Dy) направляется на стадию очистки.

После выхода из каскада экстракторов ЭФК поступает в осветлитель, где из раствора фосфорной кислоты удаляются остатки органического экстрагента. Очищенный раствор возвращается в основную технологическую схему получения фосфорных удобрений без изменения его потребительских свойств.

Благодаря высокой гидратации и кинетической инертности алюминия, при коротком времени контакта (2–3 мин) и $V_{aq}:V_{org}$ = 10–5:1 степень извлечения Al не превышает 5–8 %. Коэффициент разделения Lu/Al составляет ~15–18. Это позволяет уже на стадии экстракции частично отделить РЗЭ от алюминия.

После выхода каскада на рабочий режим питание реакторов осуществляют регенерированными на стадии реэкстракции растворами экстрагентов с возможностью корректировки состава добавлением чистых реагентов.

5.1.2 Очистка экстракта от примесей алюминия, железа(III) и титана(IV)

Как было установлено в разделе 4.3 и в работе [18], ионы Al^{3+}, Fe^{3+} и Ti^{4+} соэкстрагируются в органическую фазу, снижая её ёмкость по РЗЭ и ухудшая качество целевых продуктов. Для их удаления насыщенные экстракты (А, Б, В, Г) обрабатываются раствором щавелевой кислоты. Селективность очистки обеспечивается устойчивостью оксалатных комплексов, которые способны образовывать примеси алюминия, железа и титана, тогда как РЗЭ в данных условиях остаются в органической фазе.

В отличие от стадий экстракции РЗЭ, операция очистки экстрагента от ионов алюминия, железа и титана, напротив, нуждается в более длительном (около 30 минут) контакте сред. Поэтому на данной стадии технологической схемы предпочтительнее использовать распылительные колонные аппараты.

Параметры процесса очистки приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 — Параметры очистки экстрактов от примесей (по данным автора)

Параметр	Значение
Концентрация $H_2C_2O_4$	0,5 моль/л
Соотношение фаз $V_{aq}:V_{org}$	1:2
Скорость перемешивания	350 об/мин
Температура	298 К
Время контакта	10–30 мин

При трёхступенчатой противоточной обработке щавелевой кислотой алюминий извлекается на 99,1 %: его остаточное содержание в органической фазе падает с 2,25 ммоль/л до значений ниже 0,02 ммоль/л. Удаление железа и титана требует дополнительных 5–7 ступеней. Степень очистки от Fe и Ti достигает 99 %, потери РЗЭ при этом не превышают 0,5 %. Таким образом, в рамках единого многоступенчатого аппарата последовательно реализуется удаление алюминия (на начальных ступенях) и железа с титаном (на последующих).

После очистки каждый экстракт направляется на соответствующую стадию реэкстракции.

5.1.3 Реэкстракционное разделение РЗЭ

Разделение РЗЭ на индивидуальные компоненты основано на различной устойчивости их сольватных комплексов с Д2ЭГФК. Вследствие лантаноидного

сжатия наиболее тяжёлые элементы (лютеций, тулий) имеют наименьший ионный радиус и образуют наиболее прочные комплексы, поэтому они удерживаются в органической фазе сильнее. При реэкстракции растворами серной кислоты менее прочные комплексы более лёгких элементов (иттрий, эрбий, диспрозий) разрушаются в первую очередь. Это позволяет реализовать последовательное выделение РЗЭ в порядке увеличения ионного радиуса: сначала извлекаются более лёгкие, затем — наиболее тяжёлые металлы.

Для повышения селективности разделения используются растворы серной кислоты различной концентрации, а также изменение соотношения фаз и температуры. Параметры реэкстракционного разделения приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 — Параметры реэкстракционного разделения РЗЭ (по данным автора)

Стадия	Концентрация H_2SO_4, моль/л	$\boldsymbol{V_{aq}:V_{org}}$
Извлечение Y, Er, Dy	1–3	1:1
Извлечение Tm	3–5	2:1
Извлечение Lu	5–6	2:1

Извлечение диспрозия. Экстракт Г, очищенный от алюминия, железа и титана, обрабатывается раствором серной кислоты концентрацией 1–3 моль/л при соотношении фаз $V_{aq}:V_{org}$ = 1:1, скорости перемешивания 350 об/мин и температуре 298 К. При многоступенчатой противоточной реэкстракции (10–12 ступеней) степень извлечения диспрозия из экстракта превышает 95 %.

Извлечение иттрия, эрбия. Экстракт В, очищенный от алюминия, железа и титана, обрабатывается раствором серной кислоты концентрацией 1–3 моль/л при соотношении фаз $V_{aq}:V_{org}$ = 1:1, скорости перемешивания 350 об/мин и температуре 298 К. При многоступенчатой противоточной реэкстракции (8–10 ступеней) степень извлечения превышает 95 %.

Извлечение тулия. Экстракт Б, содержащий тулий, обрабатывается раствором серной кислоты концентрацией 3–5 моль/л при $V_{aq}:V_{org}$ = 2:1. Степень извлечения тулия достигает 80–90 %.

Извлечение лютеция. Для разрушения наиболее прочного комплекса лютеция с Д2ЭГФК экстракт А обрабатывается наиболее концентрированным

раствором серной кислоты (5–6 моль/л) при соотношении фаз $V_{aq}:V_{org}$ = 2:1. Степень извлечения лютеция достигает 90–95 %.

Таким образом реализуется последовательное выделение РЗЭ из органической фазы: сначала извлекаются иттрий, эрбий и диспрозий (наименее прочные комплексы), затем — тулий, и в последнюю очередь — лютеций. Полученные реэкстракты направляются на стадию осаждения карбонатов.

5.1.4 Осаждение карбонатов РЗЭ

Реэкстракты, содержащие индивидуальные РЗЭ в виде сульфатов в растворах серной кислоты, по стандартной технологии нейтрализуются карбонатом аммония $(NH_4)_2CO_3$ при нагревании до 60–80 °C. Осаждение ведут при постоянном перемешивании до достижения pH 6,5–7,0. Выпавший осадок карбоната РЗЭ отфильтровывают, промывают горячей дистиллированной водой для удаления сульфата аммония и сушат. Полученные карбонаты имеют чистоту более 90 % по целевому элементу (содержание примесей — менее 0,1 %), что подтверждено рентгенофлуоресцентным анализом.

Процесс осаждения проводят в реакторе с подогревом до 80 °C. Карбонат аммония добавляют в количестве, достаточном для полной нейтрализации кислоты. Образующуюся суспензию карбоната РЗЭ и сульфата аммония фильтруют, осадок промывают водой (80–90 °C). Карбонат РЗЭ направляют на дальнейшую переработку (например, прокаливание до оксида), а раствор сульфата аммония может быть использован в других технологических переделах или реализован как товарный продукт.

5.1.5 Регенерация щавелевой кислоты

Для регенерации щавелевой кислоты раствор, содержащий оксалаты алюминия, железа и титана, поступающий со всех стадий очистки, смешивают в реакторе с концентрированной серной кислотой (не менее 80 %). Полученную смесь направляют в сгуститель-отстойник, где происходит кристаллизация щавелевой кислоты [18]. Осадок (кристаллы $H_2C_2O_4$) отделяют от маточного раствора, содержащего сульфаты алюминия, железа и титана.

Отфильтрованную щавелевую кислоту возвращают в процесс для приготовления свежих реэкстрагирующих растворов. Маточный раствор после отделения щавелевой кислоты упаривают при 100 °С до концентрации H_2SO_4 65–70 %, при этом осаждаются сульфат алюминия ($Al_2(SO_4)_3$), гидроксосульфат железа ($FeOHSO_4$) и сульфат титана ($TiSO_4$). Осадки отделяют фильтрацией и направляют на дальнейшую переработку, а регенерированную серную кислоту возвращают на стадию приготовления реэкстрагентов.

Сульфат алюминия, образующийся в процессе регенерации, может быть использован, например, в качестве коагулянта для очистки природных и сточных вод. Гидроксосульфат железа и сульфат титана могут быть направлены на пирометаллургическую переработку для получения товарных продуктов.

5.2 Материальный баланс

Для испытаний предложенных технических решений использовали производственные растворы ЭФК, полученные в условиях АО «Апатит» Балаково.

Материальный баланс составлялся на основании результатов экспериментальных исследований, представленных в главах 3 и 4, а также параметров принципиальной технологической схемы, описанной в разделе 5.1. Расчёт материального баланса выполнен на 1 литр ЭФК с плотностью раствора 1360 кг/м^3.

Массовое содержание индивидуальных оксидов РЗЭ тяжёлой группы в 1000 кг ЭФК рассчитано на основе их относительного содержания, представленного во 2 главе (рисунок 2.1), и вместе с содержанием соэкстрагируемых примесей представлено в таблице 5.4.

Таблица 5.4 — Содержание компонентов в 1 л исходной ЭФК (по данным автора)

Компонент	Содержание в ЭФК, мас. %, 10^3	Масса в 1 л ЭФК, мг
Lu_2O_3	0,28	3,24
Tm_2O_3	0,58	6,70
Er_2O_3	0,88	10,17
Y_2O_3	11,81	136,52
Dy_2O_3	1,92	22,20
Al_2O_3	0,25–0,30	3400–4080
Fe_2O_3	0,35–0,40	4760–5440
TiO_2	0,15	2040

Первая стадия экстракционного каскада предназначена для селективного извлечения лютеция — элемента с наименьшим ионным радиусом среди тяжёлых РЗЭ, образующего наиболее прочные комплексы с Д2ЭГФК. Экстракция проводится в каскаде центробежных экстракторов, работающих в противоточном режиме. В качестве экстрагента используется раствор А с мольной долей Д2ЭГФК, равной 0,2. Соотношение фаз на этой стадии составляет V_{aq}:V_{org} = 10:1, что обеспечивает максимальную селективность за счет десятикратного избытка водной фазы. Расход органической фазы на 1 л исходной ЭФК составляет 100 мл (20 мл Д2ЭГФК + 80 мл разбавителя). Число ступеней экстракции — 10, время контакта фаз — 3 мин. Выбор короткого времени контакта обусловлен необходимостью минимизации соэкстракции примесей (Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}), которые при более длительном контакте начинают конкурировать с РЗЭ за активные центры экстрагента.

После извлечения лютеция рафинат, содержащий тулий и другие ТРЗЭ, поступает на вторую стадию экстракции. Извлечение тулия проводится в каскаде центробежных экстракторов, работающих в противоточном режиме. В качестве экстрагента используется раствор А с мольной долей Д2ЭГФК, равной 0,2. Соотношение фаз на этой стадии составляет V_{aq}:V_{org} = 5:1. Расход органической фазы на 1 л исходной ЭФК составляет 200 мл (40 мл Д2ЭГФК + 160 мл разбавителя). Число ступеней экстракции — 10, время контакта фаз — 5 мин (таблица 5.5).

Таблица 5.5 — Содержание компонентов в органической фазе (экстракт А) после извлечения лютеция (10 ступеней экстракции) (по данным автора)

Компонент	Исходная масса в ЭФК, мг	Средняя *E* за 10 ступеней, %	Масса в 100 мл экстракта А, мг	Концентрация в органической фазе, мг/л
Lu_2O_3	3,24	90	2,92	29,2
Tm_2O_3	6,70	18	1,21	12,1
Y_2O_3	136,52	6	8,19	81,9
Er_2O_3	10,17	4	0,41	4,1
Dy_2O_3	22,20	1,5	0,33	3,3
Al_2O_3	3740	0,3	11,22	112,2
Fe_2O_3	5100	0,3	15,30	153,0
TiO_2	2040	0,2	4,08	40,8

Результаты материального баланса стадии извлечения тулия приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Содержание компонентов в органической фазе (экстракт Б) после извлечения тулия (10 ступеней экстракции) (по данным автора)

Компонент	Исходная масса в ЭФК, мг	Средняя *E* за 10 ступеней, %	Масса в 100 мл экстракта Б, мг	Концентрация в органической фазе, мг/л
Tm_2O_3	5,49	85	4,67	23,4
Y_2O_3	128,33	18	23,10	115,5
Er_2O_3	9,76	11	1,07	5,4
Dy_2O_3	21,87	4	0,87	4,4
Lu_2O_3	0,32	<1	<0,01	<0,05
Al_2O_3	3740	0,8	29,92	149,6
Fe_2O_3	5100	0,8	40,80	204,0
TiO_2	2040	0,5	10,20	51,0

После извлечения лютеция и тулия ЭФК поступает на следующую стадию каскада экстракторов для извлечения иттрия и эрбия. На этой стадии используется экстрагент с повышенной концентрацией — раствор Б с мольной долей Д2ЭГФК, равной 0,25. Соотношение фаз составляет V_{aq}:V_{org} = 2:1, расход органической фазы на 1 л исходной ЭФК — 500 мл (125 мл Д2ЭГФК + 375 мл разбавителя). Число ступеней экстракции — 10, время контакта фаз — 5 мин. Соэкстракция алюминия, железа и титана возрастает до 5–8% из-за увеличения концентрации экстрагента и соотношения фаз.

Результаты материального баланса стадии извлечения иттрия и эрбия приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Содержание компонентов в органической фазе (экстракт В) после извлечения иттрия и эрбия (10 ступеней экстракции) (по данным автора)

Компонент	Исходная масса в ЭФК, мг	Средняя *E* за 10 ступеней, %	Масса в 100 мл экстракта В, мг	Концентрация в органической фазе, мг/л
Y_2O_3	105,23	75	78,92	157,8
Er_2O_3	8,69	65	5,65	11,3
Tm_2O_3	0,82	15	0,12	0,24
Dy_2O_3	21,00	5	1,05	2,1
Lu_2O_3	<0,01	<1	<0,001	<0,002
Al_2O_3	3683,9	3,0	110,5	221,0
Fe_2O_3	5023,5	4,0	200,9	401,8
TiO_2	2009,4	2,0	40,2	80,4

Для извлечения диспрозия используется экстрагент с максимальной концентрацией — раствор В с мольной долей Д2ЭГФК, равной 0,6. Соотношение

фаз составляет V_{aq}:V_{org} = 2:1, расход органической фазы на 1 л исходной ЭФК — 500 мл (300 мл Д2ЭГФК + 200 мл разбавителя). Число ступеней экстракции — 10, время контакта фаз — 5–10 мин. При столь высокой концентрации экстрагента соэкстракция алюминия, железа и титана возрастает до 15–20%.

Результаты материального баланса стадии извлечения диспрозия приведены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Содержание компонентов в органической фазе (экстракт Г) после извлечения диспрозия (10 ступеней экстракции) (по данным автора)

Компонент	Исходная масса в ЭФК, мг	Средняя *E* за 10 ступеней, %	Масса в 100 мл экстракта Г, мг	Концентрация в органической фазе, мг/л
Dy_2O_3	19,95	55	10,97	21,9
Y_2O_3	26,31	20	5,26	10,5
Er_2O_3	3,04	15	0,46	0,9
Tm_2O_3	0,70	10	0,07	0,14
Al_2O_3	3499,7	10,0	349,97	699,9
Fe_2O_3	4621,6	12,0	554,6	1109,2
TiO_2	1908,9	8,0	152,7	305,4

Как было установлено в главе 4, ионы алюминия, железа(III) и титана(IV) соэкстрагируются в органическую фазу на всех стадиях экстракционного каскада, снижая её ёмкость по целевым РЗЭ и ухудшая качество конечных продуктов. Для их удаления насыщенные экстракты (А, Б, В, Г) подвергаются промежуточной очистке раствором щавелевой кислоты.

Очистка проводится в распылительных колонных аппаратах. В качестве реэкстрагента используется 0,5 М раствор щавелевой кислоты при соотношении фаз V_{aq}:V_{org} = 1:2. Выбор щавелевой кислоты обусловлен образованием устойчивых водорастворимых оксалатных комплексов алюминия, железа(III) и титана(IV), тогда как комплексы РЗЭ с Д2ЭГФК остаются в органической фазе. Температура процесса составляет 298 К, скорость перемешивания — 350 об/мин.

Разделение тяжёлых РЗЭ на индивидуальные компоненты осуществляется на стадии реэкстракции насыщенных органических фаз растворами серной кислоты различной концентрации. Данный подход основан на различной устойчивости сольватных комплексов РЗЭ с Д2ЭГФК, обусловленной эффектом лантаноидного сжатия: комплексы более тяжёлых элементов (Lu, Tm) обладают большей

стабильностью, поэтому для их разрушения требуются более концентрированные растворы кислоты.

Реэкстракционное разделение проводится в каскадах центробежных экстракторов (8–12 ступеней) при 298 К и скорости перемешивания 350 об/мин. Согласно данным раздела 3.2.3, оптимальные параметры реэкстракции для каждого элемента следующие:

Dy, Er, Y: реэкстракция из экстрактов В и Г растворами H_2SO_4 концентрацией 1–3 моль/л при соотношении фаз V_{aq}:V_{org} = 1:1. Степень извлечения > 95 %.

Tm: реэкстракция из экстракта Б раствором H_2SO_4 концентрацией 3–5 моль/л при V_{aq}:V_{org} = 2:1. Степень извлечения 80–90 %.

Lu: реэкстракция из экстракта А раствором H_2SO_4 концентрацией 6 моль/л при V_{aq}:V_{org} = 2:1. Степень извлечения 90–95 %.

Реэкстракты, содержащие индивидуальные РЗЭ в виде сульфатов в растворах серной кислоты, нейтрализуются карбонатом аммония при нагревании до 60–80 °С. Осаждение ведут при постоянном перемешивании до достижения pH 6,5–7,0. Выпавший осадок карбоната РЗЭ отфильтровывают, промывают горячей дистиллированной водой для удаления сульфата аммония и сушат. Выход карбонатов РЗЭ составляет > 95 % от массы металла в реэкстракте.

Сводный материальный баланс получения индивидуальных РЗЭ (в пересчете на карбонаты) из 1 л ЭФК приведён в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Сводный материальный баланс получения карбонатов РЗЭ из 1 л ЭФК (по данным автора)

Элемент	Содержание в ЭФК, мг	Извлечено в экстракт, мг	Получено карбоната, мг	Чистота продукта, %	Основные примеси
Lu_2O_3	3,24	2,92	2,56	99	Tm
Tm_2O_3	6,70	4,67	3,79	96	Y, Al
Y_2O_3	136,52	78,92	72,34	93	Er, Al
Er_2O_3	10,17	5,65	5,17	92	Y, Dy
Dy_2O_3	22,20	10,97	10,05	91	Al, Fe, Y

В результате реализации технологической схемы образуются следующие побочные продукты и возвратные потоки:

- Регенерированный экстрагент (Д2ЭГФК в разбавителе) после стадии реэкстракции возвращается на стадию экстракции. Потери экстрагента составляют менее 0,01 % за полный цикл.

- Регенерированная щавелевая кислота возвращается в процесс после отделения от оксалатов примесей (раздел 5.1.5). Маточный раствор после отделения щавелевой кислоты упаривают, при этом осаждаются сульфаты алюминия, железа и титана, которые могут быть использованы в качестве товарных продуктов или направлены на дальнейшую переработку.

- Маточный раствор сульфата аммония, образующийся после осаждения карбонатов РЗЭ, может быть использован как товарный продукт (удобрение) или направлен на регенерацию.

- Очищенная ЭФК, после удаления РЗЭ и соэкстрагируемых примесей, возвращается в основное производство фосфорных удобрений без изменения её потребительских свойств.

На основании разработанной технологической схемы и материального баланса выполнена оценка выхода целевых продуктов при переработке промышленных фосфорнокислых растворов. Расчёт выполнен для объёма переработки ЭФК, характерного для одного крупнотоннажного предприятия, перерабатывающего апатитовый концентрат: 800 тыс. т ЭФК в год.

Расход реагентов определён исходя из оптимальных параметров экстракции и реэкстракции (главы 3–4). Расход серной кислоты включает её использование на стадиях реэкстракции и регенерации щавелевой кислоты. Расход карбоната аммония рассчитан исходя из стехиометрии осаждения карбонатов РЗЭ и нейтрализации реэкстрактов.

Побочными продуктами технологии являются технический сульфат аммония, образующийся после осаждения карбонатов РЗЭ, а также смесь сульфатов алюминия, железа и титана, получаемая при регенерации щавелевой кислоты.

Количественные показатели используемых и получаемых продуктов по технологии экстракционного извлечения, разделения и очистки тяжёлых РЗЭ из ЭФК объёмом 800 тыс. т в год приведены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 — Количественные показатели используемых и получаемых продуктов при переработке 800 тыс. т ЭФК в год (по данным автора)

Приход	**т/год**	**Расход**	**т/год**
Экстракционная фосфорная кислота	800 000	Очищенная ЭФК (возврат в производство)	798 584
Д2ЭГФК (свежий, на восполнение потерь)	38	Д2ЭГФК: Регенерированная Потери	 376 000 521 600
Керосин (свежий, на восполнение потерь)	52	Щавелевая кислота (регенерированная)	1 312
Щавелевая кислота (100 %, на восполнение потерь)	328	Целевые продукты:	
		Карбонат Lu_2O_3	2,05
Серная кислота (94 %, на восполнение потерь)	5 000	Карбонат Tm_2O_3	3,03
		Карбонат Y_2O_3	57,87
Карбонат аммония	2 000	Карбонат Er_2O_3	4,14
Вода техническая	2 000	Карбонат Dy_2O_3	8,04
		Побочные продукты:	
		Сульфат аммония (технический)	2800,0
		Сульфаты Al, Fe, Ti (суммарно)	600,0
		Прочие потери:	
		Потери РЗЭ на стадиях очистки и реэкстракции	0,19
		Потери с промывными водами	400,0

5.3 Технико-экономическая оценка

На основании разработанной технологической схемы и выполненного материального баланса проведена оценка капитальных и эксплуатационных затрат при переработке 800 тыс. т/год экстракционной фосфорной кислоты. Расчёт выполнен для условий одного крупнотоннажного предприятия, перерабатывающего апатитовый концентрат по сернокислотной схеме.

В состав капитальных затрат включены стоимость основного технологического оборудования, затраты на строительно-монтажные работы (СМР), а также прочие затраты. Стоимость оборудования определена на основании укрупнённых показателей для химико-технологических производств. Затраты на СМР приняты в размере 20% от стоимости оборудования, прочие затраты — 3% от стоимости оборудования. Результаты расчёта представлены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 — Оценка капитальных затрат (по данным автора)

Наименование	**Количество, шт**	**Цена за 1 шт, млн руб.**	**Сумма, млн руб.**
Строительство цеха (10 тыс. м³)	1	—	90,0
Многоступенчатый центробежный экстрактор LX (4 каскада по 10–12 ступеней)	48	9,4	451,2
Система трубопроводов и запорной арматуры	—	—	65,0
Химические погружные насосы ТХИ 160/29	6	0,4	2,4
Центробежные насосы АХ 200/150 И	10	0,2	2,0
Бак хранения и приготовления реагентов	14	0,5	7,0
Реактор карбонатного осаждения	4	1,1	4,4
Фильтр	4	0,7	2,8
Итого оборудование	—	—	624,8
СМР (20 % от стоимости оборудования)	—	—	125,0
Прочие затраты (3 % от стоимости оборудования)	—	—	18,7
Итого капитальные затраты	—	—	768,5

Годовые эксплуатационные затраты включают стоимость сырья и материалов, энергозатраты, оплату труда с отчислениями, амортизационные отчисления и прочие расходы. Расчёт выполнен на основе расходных коэффициентов, полученных из материального баланса.

Средняя норма амортизационных отчислений принята равной 5,55 % (исходя из срока полезного действия 18 лет) от стоимости оборудования с учётом монтажа. Отчисления на социальные нужды составляют 30,2 % от фонда заработной платы. Тариф на электроэнергию принят 3,23 руб./кВт·ч. Прочие расходы составляют 3% от суммы всех затрат без учёта амортизационных отчислений. Оценка годовых эксплуатационных затрат представлена в таблице 5.12.

Таблица 5.12 — Оценка годовых эксплуатационных затрат (по данным автора)

Статья затрат	**Количество**	**Цена за ед., тыс. руб.**	**Сумма, млн руб.**
Материальные затраты:			
Серная кислота (94 %, на восполнение потерь), т	5 000	5	25,0
Карбонат аммония, т	2 000	19	38,0
Д2ЭГФК (на восполнение потерь), т	38	260	9,9

Продолжение таблицы 5.12

Статья затрат	Количество	Цена за ед., тыс. руб.	Сумма, млн руб.
Керосин (на восполнение потерь), т	52	36	1,9
Щавелевая кислота (свежая), т	328	70	23,0
		Итого материальные затраты:	97,8
Энергозатраты:	—	—	32,0
Оплата труда с начислениями	—	—	56,2
Амортизационные отчисления (5,55 %)	—	—	42,7
Прочие расходы (3 %)	—	—	8,8
		Итого эксплуатационные затраты:	237,5

Реализация продукции включает целевые карбонаты РЗЭ и побочные продукты. Цены на продукцию приняты по состоянию на 2025–2026 гг. с учётом рыночной конъюнктуры и ограничений Китая на экспорт тяжёлых РЗЭ. Расчёт выручки представлен в таблице 5.13.

Таблица 5.13 — Выручка от реализации продукции (по данным автора)

Продукт	Количество, т/год	Цена, тыс. руб./т	Выручка, млн руб.
Целевые продукты:			
Карбонат лютеция (99 %)	2,05	85 000	174,3
Карбонат тулия (96 %)	3,03	45 000	136,4
Карбонат иттрия (93 %)	57,87	250	14,5
Карбонат эрбия (92 %)	4,14	1 800	7,5
Карбонат диспрозия (91 %)	8,04	20 000	160,8
Итого целевые продукты	75,13	—	493,5
Побочные продукты:			
Сульфат аммония (технический)	2 800	16	44,8
Сульфаты алюминия, железа, титана (суммарно)	600	7	4,2
		Итого выручка:	542,5

Расчёт чистой прибыли выполнен с учётом налога на прибыль, принятого в размере 20% от налогооблагаемой прибыли. Результаты расчёта сведены в таблицу 5.14.

Таблица 5.14 — Сводные технико-экономические показатели (по данным автора)

Показатель	Значение
Капитальные затраты	768,5 млн руб.
Годовые эксплуатационные затраты	237,5 млн руб.
Годовая выручка	542,5 млн руб.
Прибыль до налогообложения	305,0 млн руб.
Налог на прибыль (20 %)	61,0 млн руб.
Чистая прибыль	244,0 млн руб.
Срок окупаемости	~3,2 года (38 месяцев)

Разработанная технология обеспечивает экономическую эффективность при переработке 800 тыс. т/год ЭФК. Чистая прибыль составляет 244,0 млн руб./год, срок окупаемости капитальных затрат — около 3,2 лет. Устойчивость проекта к колебаниям цен на сырьё и продукцию позволяет рекомендовать разработанную технологическую схему для промышленной реализации в составе действующих производств экстракционной фосфорной кислоты.

5.4 Выводы по главе 5

1. Разработана принципиальная технологическая схема извлечения, разделения и очистки РЗЭ тяжёлой группы (Lu, Tm, Y, Er, Dy) из экстракционной фосфорной кислоты, основанная на использовании Д2ЭГФК в качестве экстрагента, щавелевой кислоты — для очистки от Al^{3+}, Fe^{3+} и Ti^{4+}, и серной кислоты различной концентрации — для селективной реэкстракции РЗЭ.

2. Технология интегрируется в существующее производство ЭФК: очищенная кислота возвращается в основной технологический процесс, а регенерированные экстрагент, щавелевая и серная кислоты возвращаются в цикл, что обеспечивает замкнутость схемы и минимизацию отходов.

3. При переработке 800 тыс. т/год ЭФК годовой выход целевых продуктов составляет: карбонат лютеция — 2,05 т, тулия — 3,03 т, иттрия — 57,87 т, эрбия — 4,14 т, диспрозия — 8,04 т. Суммарный выход карбонатов тяжёлых РЗЭ — ~75 т/год.

4. Технико-экономическая оценка показала, что капитальные затраты составляют 768,5 млн руб., годовые эксплуатационные затраты — 237,5 млн руб., годовая выручка — 542,5 млн руб. Чистая прибыль — 244,0 млн руб./год, срок окупаемости — около 38 месяцев).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе решена актуальная научно-техническая задача: разработка технологии извлечения, разделения и очистки тяжёлых РЗЭ (Y, Dy, Er, Tm, Lu) из экстракционной фосфорной кислоты. Получены следующие результаты и выводы.

1. Анализ показал, что Россия, занимая 4-е место по запасам РЗЭ, обеспечивает менее 0,5 % из-за отсутствия мощностей по глубокому разделению. Апатитовое сырьё Хибинского месторождения — перспективный крупнотоннажный источник тяжёлых РЗЭ, а экстракционная фосфорная кислота — сложный объект для извлечения из-за высокой кислотности, низких концентраций РЗЭ и присутствия примесей Fe^{3+}, Al^{3+}.

2. Замена керосина на изоалкановый разбавитель Isane Biolife 58 повышает извлечение тяжёлых РЗЭ в 1,5–2 раза и увеличивает коэффициент разделения до 15,0. Согласно данным ИК-спектроскопии, эффект обусловлен усилением димеризации Д2ЭГФК и упрочнением координационных связей $P{=}O\cdots Ln^{3+}$.

3. Установлены кинетические закономерности жидкостной экстракции. Оптимальные параметры: мольная доля Д2ЭГФК 0,2, $V_{aq}:V_{org}$ = 2:1, скорость перемешивания 350–450 об/мин, 298 К. Лимитирующая стадия экстракции и реэкстракции — внешняя диффузия (E_a = 7,8–23,1 кДж/моль). Уменьшение устойчивости комплексов с Д2ЭГФК от Lu к Dy позволяет последовательно выделять элементы при реэкстракции.

4. Для твердофазной экстракции наилучшее соответствие даёт модель диффузии однородных частиц. При 298–318 К процесс лимитируется внутренней диффузией ($E_a \approx 16$ кДж/моль), тогда как при 333 К ускорение химической реакции приводит к насыщению приповерхностного слоя комплексами РЗЭ–Д2ЭГФК, закупорке пор и переходу к диффузии через слой продукта с ростом E_a до 31–41 кДж/моль.

5. Определены условия селективной реэкстракции: варьирование концентрации H_2SO_4 позволяет реализовать ступенчатое разделение — при 1,5 М

извлекаются Y, Er и Dy; при 3–5 М — Tm; при 6 М — Lu (степень извлечения 80–85 %).

6. Выявлено, что присутствие Al^{3+} (0,1–0,4 мас. % в ЭФК) снижает извлечение РЗЭ на 4–14 %. Установлена смена лимитирующей стадии с химической (E_a = 52,1 кДж/моль при 283–305 К) на смешанную (25,7 кДж/моль при 309–333 К). При времени контакта фаз 2–3 мин и температуре 298 К коэффициенты разделения Lu/Al достигают 17,6.

7. Разработан способ очистки экстракта от примесей: 0,5М раствором щавелевой кислоты (V_{aq}:V_{org} = 1:2, три ступени противоточной реэкстракции) обеспечивает удаление 99,1 % Al^{3+}, 99 % Fe^{3+} и Ti^{4+} при потерях РЗЭ менее 0,8 %.

8. Разработана принципиальная технологическая схема, включающая экстракцию, очистку $H_2C_2O_4$, ступенчатую реэкстракцию H_2SO_4 с последовательным выделением Dy, Er, Y, Tm и Lu, осаждение карбонатов $(NH_4)_2CO_3$ и регенерацию экстрагента. Схема интегрируется в существующее производство фосфорной кислоты. При переработке 800 тыс. т/год выход карбонатов тяжёлых РЗЭ составит около 75 т/год, чистая прибыль — 244 млн руб./год, окупаемость — около 38 месяцев.

Перспективы дальнейших исследований включают установление кинетических закономерностей средней подгруппы РЗЭ, что позволит создать единую технологическую платформу для группового и индивидуального выделения редкоземельных элементов из фосфорнокислых растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери. – Москва: Мир, 1992. – 300 с.

2. Гиндин, Л.М. Экстракционные процессы и их применение / Л.М. Гиндин. – М.: Наука, 1984. – 144 с.

3. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2023 году / под ред. О.В. Казанов, А.М. Лаптева, Д.Д. Тетенькин. – Москва, 2024. – 715 с.

4. Зеликман, А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. – М.: Металлургия, 1983. – 424 с.

5. Копылев, Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б.А. Копылев. – Ленинград: Химия, 1972. – 312 с.

6. Патент №2507276 Российская Федерация, МПК C22B 3/08; C22B 59/00. Способ переработки фосфополугидрата. Заявка №2012156081/02: заявл. 24.12.2012: опубл. 20.02.2014 / Э.П. Локшин, О.А. Тареева; заявитель/патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН). – 13 с.

7. Патент №2523319 Российская Федерация, МПК C01F 17/00; C22B 59/00; C22B 3/08. Способ очистки фосфатно-фторидного концентрата РЗЭ. Заявка №2013109270/05: заявл. 01.03.2013: опубл. 20.07.2014 / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, В.Т. Калинников; заявитель/патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН). – 10 с.

8. Патент №2846618 Российская Федерация, МПК C22B 3/24 (2006.01); C01F 17/00 (2006.01); C22B 59/00 (2006.01). Способ селективного извлечения средней группы редкоземельных элементов из растворов переработки апатита. Заявка №2024137016: заявл. 10.12.2024: опубл. 10.09.2025 / О.В. Черемисина,

Е.С. Лукьянцева, В.В. Сергеев; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 10 с.

9. **Лукьянцева, Е.С.** Разделение иттрия и железа при экстракции из фосфорнокислых растворов / **Е.С. Лукьянцева**, В.В. Сергеев // Актуальные проблемы недропользования: Тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2022. – Т. 1 – С. 250–252.

10. **Лукьянцева, Е.С.** Извлечение иттрия из фосфорнокислых растворов методами жидкостной и твердофазной экстракции / **Е.С. Лукьянцева**, О.В. Черемисина // Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова.: Химия и химическая технология в XXI веке. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2023. – Т. 2 – С. 162–163.

11. **Лукьянцева, Е.С.** Кинетические особенности извлечения редкоземельных элементов из растворов переработки руд: краткий обзор / **Е.С. Лукьянцева**, Ю.А. Машукова, Б.З. Чугурович, О.В. Черемисина // Южно-Сибирский научный вестник. – 2024. – № 3 (55). – С. 241–247 – DOI: 10.25699/SSSB.2024.55.3.032.

12. **Лукьянцева, Е.С.** Кинетика реэкстракции тяжёлых редкоземельных элементов серной кислотой / **Е.С. Лукьянцева**, О.В. Черемисина // Научный поиск: проблемы, векторы, перспективы : сборник статей VI Международной научно-практической конференции (8 июня 2026 г.). – Петрозаводск: МЦНП «Новая наука», 2026. – С. 320–324.

13. **Лукьянцева, Е.С.** Селективное извлечение редкоземельных элементов из фосфорнокислых растворов в присутствии алюминия / **Е.С. Лукьянцева**, О.В. Черемисина // Наука. Технологии. Образование: инновационное развитие:

сборник статей II Международной научно-практической конференции (8 июня 2026 г.). – Петрозаводск: МЦНП «Новая наука», 2026. – С. 259–263.

14. Маслова, М.В. Влияние температуры на кинетику сорбции катионов стронция сорбентом на основе фосфата титана / М.В. Маслова, В.И. Иваненко, Л.Г. Герасимова // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93 – № 7 – С. 1002–1008 – DOI:10.1134/S0044453719060219.

15. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин; под ред. Я.С. Усманский. – Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. – 862 с.

16. Никаниси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединени / К. Никаниси. – Москва: Мир, 1965. – 216 с.

17. Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2050 года / Распоряжение Правительства РФ от 11 июля 2024 года № 1838-р.

18. Федоров, А.Т. Разделение редкоземельных металлов методом экстракции на индивидуальные компоненты в процессе переработки апатитового концентрата: дис. … канд. техн. наук: 1.4.4 / А.Т. Федоров. – Санкт-Петербург, 2020. — 159 с.

19. Черемисина, О.В. Извлечение цветных и редких металлов из отходов металлургического производства и нетрадиционных источников сырья с использованием кристаллизационных и сорбционных процессов: дис. … докт. техн. наук: 05.16.02 / О.В. Черемисина. – Санкт-Петербург, 2010. – 363 с.

20. Черемисина, О.В. Роль разбавителя в экстракции редкоземельных элементов / О.В. Черемисина, **Е.С. Лукьянцева** // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 3 (49). – С. 100–107 – DOI: 10.25699/SSSB.2023.49.3.005.

21. Abbadi, A. A review on complex utilization of mine tailings: Recovery of rare earth elements and residue valorization / A. Abbadi, G. Mucsi // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2024. – Vol. 12 – № 3 – P. 113118 – DOI:10.1016/j.jece.2024.113118.

22. Abu Elgoud, E.M. Separation of cerium(IV) and yttrium(III) from citrate medium by solvent extraction using D2EHPA in kerosene / E.M. Abu Elgoud, Z.H.

Ismail, Y.A. El-Nadi, H.F. Aly // Chemical Papers. – 2020. – Vol. 74 – № 8 – P. 2461–2469 – DOI:10.1007/s11696-020-01083-8.

23. Alcaraz, L. Effect of lanthanum content on physicochemical properties and thermal evolution of spent and beneficiated spent FCC catalysts / L. Alcaraz, O. Rodríguez-Largo, M. Álvarez-Montes, F.A. López, C. Baudín // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48 – № 12 – P. 17691–17702 – DOI:10.1016/j.ceramint.2022.03.039.

24. Alemrajabi, M. Recovery of rare earth elements from nitrophosphoric acid solutions / M. Alemrajabi, Å.C. Rasmuson, K. Korkmaz, K. Forsberg // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 169 – P. 253–262 – DOI:10.1016/j.hydromet.2017.01.008.

25. Alemrajabi, M. Recovery of rare earth elements from nitrophosphoric acid solutions / M. Alemrajabi, Å.C. Rasmuson, K. Korkmaz, K. Forsberg // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 169 – P. 253–262 – DOI:10.1016/j.hydromet.2017.01.008.

26. Al-Thyabat, S. REE extraction from phosphoric acid, phosphoric acid sludge, and phosphogypsum / S. Al-Thyabat, P. Zhang // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. – 2015. – Vol. 124 – № 3 – P. 143–150 – DOI:10.1179/1743285515Y.0000000002.

27. Anastopoulos, I. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature / I. Anastopoulos, A. Bhatnagar, E.C. Lima // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – Vol. 221 – P. 954–962 – DOI:10.1016/j.molliq.2016.06.076.

28. Anderson, C.G. The Production of Critical Materials as By Products [Электронный ресурс] / C.G. Anderson // Aspects in Mining & Mineral Science. – 2018. – Т. 2 – № 2 – DOI:10.31031/AMMS.2018.02.000532.

29. Araya, N. Towards mine tailings valorization: Recovery of critical materials from Chilean mine tailings / N. Araya, A. Kraslawski, L.A. Cisternas // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 263 – P. 121555 – DOI:10.1016/j.jclepro.2020.121555.

30. Arellano Ruiz, V.C. Environmentally friendly comprehensive hydrometallurgical method development for neodymium recovery from mixed rare earth aqueous solutions using organo-phosphorus derivatives / V.C. Arellano Ruiz, R. Kuchi, P.K. Parhi, J.-Y. Lee, R.K. Jyothi // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10 – № 1 – P. 16911 – DOI:10.1038/s41598-020-74041-9.

31. Asadollahzadeh, M. Optimization of Green Technique Develop for Europium (III) Extraction by using Phosphonium Ionic Liquid and Central Composite Design Approach [Электронный ресурс] / M. Asadollahzadeh, R. Torkaman, M. Torab-Mostaedi // International Journal of Engineering. – 2021. – Т. 34 – № 1 – DOI:10.5829/ije.2021.34.02b.24.

32. Babayan, I.I. Bulk Properties of Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid–Samarium (Europium, Gadolinium) Di(2-ethylhexyl)phosphate–Organic Solvent Solutions / I.I. Babayan, S.V. Kurdakova, N.A. Kovalenko, I.A. Uspenskaya // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – Vol. 96 – № 1 – P. 84–92 – DOI:10.1134/S0036024422010046.

33. Balaram, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact / V. Balaram // Geoscience Frontiers. – 2019. – Vol. 10 – № 4 – P. 1285–1303 – DOI:10.1016/j.gsf.2018.12.005.

34. Balaram, V. Sources and applications of rare earth elements / V. Balaram // Environmental Technologies to Treat Rare Earth Element Pollution: Principles and Engineering / ed. by A. Sinharoy, P.N.L. Lens. – IWA Publishing, 2022. – P. 75–114 – DOI:10.2166/9781789062236_0075.

35. Basualto, C. Study of the solvent extraction of the lighter lanthanide metal ions by means of organophosphorus extractants / C. Basualto, F. Valenzuela, L. Molina, J.P. Muñoz, E. Fuentes, J. Sapag // Journal of the Chilean Chemical Society. – 2013. – Vol. 58 – № 2 – P. 1785–1789 – DOI:10.4067/S0717-97072013000200032.

36. Batchu, N.K. Effect of the diluent on the solvent extraction of neodymium(III) by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) / N.K. Batchu, K. Binnemans // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 177 – P. 146–151 – DOI:10.1016/j.hydromet.2018.03.012.

37. Battsengel, A. Selective Separation of Light and Heavy Rare Earth Elements from the Pregnant Leach Solution of Apatite Ore with D2EHPA / A. Battsengel, A. Batnasan, K. Haga, A. Shibayama // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2018. – Т. 06 – № 05 – С. 517–530 – DOI:10.4236/jmmce.2018.65037.

38. Benamor, M. Kinetic studies on cadmium ions by Amberlite XAD7 impregnated resins containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant / M. Benamor, Z. Bouariche, T. Belaid, M.T. Draa // Separation and Purification Technology. – 2008. – Vol. 59 – № 1 – P. 74–84 – DOI:10.1016/j.seppur.2007.05.031.

39. Bilal, E. Phosphogypsum circular economy considerations: A critical review from more than 65 storage sites worldwide / E. Bilal, H. Bellefqih, V. Bourgier, H. Mazouz, D.-G. Dumitraş, F. Bard, M. Laborde, J.P. Caspar, B. Guilhot, E.-L. Iatan, M. Bounakhla, M.A. Iancu, Ş. Marincea, M. Essakhraoui, B. Li, R.R. Diwa, J.D. Ramirez, Y. Chernysh, V. Chubur, H. Roubík, H. Schmidt, R. Beniazza, C.R. Cánovas, J.M. Nieto, N. Haneklaus // Journal of Cleaner Production. – 2023. – Vol. 414 – P. 137561 – DOI:10.1016/j.jclepro.2023.137561.

40. Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials / K. Binnemans // Chemical Reviews. – 2009. – Vol. 109 – № 9 – P. 4283–4374 – DOI:10.1021/cr8003983.

41. Bünzli, J.-C.G. Basics of Lanthanide Photophysics [Электронный ресурс] / J.-C.G. Bünzli, S.V. Eliseeva // Lanthanide Luminescence: Springer Series on Fluorescence / ed. by P. Hänninen, H. Härmä. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. – Vol. 7 – P. 1–45 – DOI:10.1007/4243_2010_3.

42. Bünzli, J.-C.G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications / J.-C.G. Bünzli // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – Elsevier, 2016. – Vol. 50 – P. 141–176 – DOI:10.1016/bs.hpcre.2016.08.003.

43. Callura, J.C. Adsorption kinetics, thermodynamics, and isotherm studies for functionalized lanthanide-chelating resins. / J.C. Callura, K.M. Perkins, J.P. Baltrus, N.R. Washburn, D.A. Dzombak, A.K. Karamalidis // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – T. 557 – C. 465–477.

44. Chanturiya, V. Scientific substantiation and development of innovative processes for the extraction of zirconium and rare earth elements in the deep and comprehensive treatment of eudialyte concentrate / V. Chanturiya // Journal of Mining Institute. – 2022. – T. 256 – C. 505–516 – DOI:10.31897/PMI.2022.31.

45. Cheremisina, O.V. Thermodynamic study of cerium sorption onto anionite from sulfate media / O.V. Cheremisina, D.E. Chirkst, M.A. Ponomareva // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 87 – № 2 – P. 288–295 – DOI:10.1134/S0036024413020349.

46. Cheremisina, O.V. Associated recovery of heavy rare-earth metals in the processing of phosphate raw materials / O.V. Cheremisina, V.V. Sergeev, A.T. Fedorov, E.S. Lukyantseva // Obogashchenie Rud. – 2019. – С. 29–35 – DOI:10.17580/or.2019.05.06.

47. Cheremisina, O. Kinetics Study of Solvent and Solid-Phase Extraction of Rare Earth Metals with Di-2-Ethylhexylphosphoric Acid / O. Cheremisina, V. Sergeev, M. Ponomareva, A. Ilina, A. Fedorov // Metals. – 2020. – Vol. 10 – № 5 – P. 687 – DOI:10.3390/met10050687.

48. Cheremisina, O.V. Thermodynamic Characteristics of the Ion-Exchange Process Involving REMs of the Light Group / O.V. Cheremisina, M.A. Ponomareva, Y.A. Mashukova, N.A. Nasonova, M.D. Burtseva // Separations. – 2025. – Vol. 12 – № 7 – P. 177 – DOI:10.3390/separations12070177.

49. Cheremisina, O. Kinetics of Heavy Rare Earth Element Extraction from Phosphoric Acid Solutions / O. Cheremisina, **E. Lukyantseva**, V. Sergeev // Eng. – 2026. – Vol. 7, Issue 2 – P. 58 – DOI:10.3390/eng7020058.

50. Coey, J.M.D. Magnetism and Magnetic Materials / J.M.D. Coey. – 1-е изд. – Cambridge University Press, 2001. – DOI:10.1017/CBO9780511845000.

51. Correa, M.M.J. Separation of copper from a leaching solution of printed circuit boards by using solvent extraction with D2EHPA / M.M.J. Correa, F.P.C. Silvas, P. Aliprandini, V.T. de Moraes, D. Dreisinger, D.C.R. Espinosa // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2018. – Т. 35 – № 3 – С. 919–930 – DOI:10.1590/0104-6632.20180353s20170144.

52. Cortina, J.L. Kinetics studies on heavy metal ions extraction by Amberlite XAD2 impregnated resins containing a bifunctional organophosphorous extractant / J.L. Cortina, R. Arad-Yellin, N. Miralles, A.M. Sastre, A. Warshawsky // Reactive and

Functional Polymers. – 1998. – Vol. 38 – № 2–3 – P. 269–278 – DOI:10.1016/S1381-5148(98)00053-4.

53. Costis, S. Recovery potential of rare earth elements from mining and industrial residues: A review and cases studies / S. Costis, K.K. Mueller, L. Coudert, C.M. Neculita, N. Reynier, J.-F. Blais // Journal of Geochemical Exploration. – 2021. – Vol. 221 – P. 106699 – DOI:10.1016/j.gexplo.2020.106699.

54. Crespo, Ó. Optimizing the recovery of rare earth elements from acid mine water: A sustainable approach using selective precipitation / Ó. Crespo, M. Hermassi, O. Gibert, J. Cama, J.L. Cortina // Cleaner Engineering and Technology. – 2026. – Vol. 30 – P. 101123 – DOI:10.1016/j.clet.2025.101123.

55. Dostal, J. Rare Earth Element Deposits of Alkaline Igneous Rocks / J. Dostal // Resources. – 2017. – Vol. 6 – № 3 – P. 34 – DOI:10.3390/resources6030034.

56. El Ouardi, Y. The recent progress of ion exchange for the separation of rare earths from secondary resources – A review / Y. El Ouardi, S. Virolainen, E.S. Massima Mouele, M. Laatikainen, E. Repo, K. Laatikainen // Hydrometallurgy. – 2023. – Vol. 218 – P. 106047 – DOI:10.1016/j.hydromet.2023.106047.

57. European Commission. Directorate General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. Study on the critical raw materials for the EU 2023: final report. [Электронный ресурс] / European Commission. Directorate General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. – LU: Publications Office, 2023. – URL: https://data.europa.eu/doi/10.2873/725585 (дата обращения: 24.09.2025).

58. European Commission. Joint Research Centre. The role of rare earth elements in wind energy and electric mobility: an analysis of future supply/demand balances. [Электронный ресурс] / European Commission. Joint Research Centre. – LU: Publications Office, 2020. – URL: https://doi.org/10.2760/303258 (дата обращения: 06.11.2023).

59. European Commission, Study on the EU’s list of Critical Raw Materials (2020). – С. 157.

60. World Mining Data 2026 / A. Federal Ministry of Finance. – Vienna: Federal Ministry of Finance, 2026.

61. Fialkovsky, I.S. Determination of the parameters of thermodynamic stability constants of bromide complexes of rare earth metals for modeling the optimal regimes of hydrometallurgical extraction / I.S. Fialkovsky, T.E. Litvinova, D.S. Lutsky, A.A. Alexeev // Arab Journal of Basic and Applied Sciences. – 2022. – Vol. 29 – № 1 – P. 1–9 – DOI:10.1080/25765299.2021.2015897.

62. Filippas, A. Critical rare earths: The future of Nd & Dy and prospects of end-of-life product recycling / A. Filippas, G. Sempros, C. Sarafidis // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 37 – P. 4058–4063 – DOI:10.1016/j.matpr.2020.09.210.

63. Garside, M. Rare earth oxide prices worldwide in 2020 and a forecast for 2021 to 2030. In Statista - The Statistics Portal. Apr 23, 2021 [Электронный ресурс] / M. Garside.

64. Gergoric, M. Separation of Heavy Rare-Earth Elements from Light Rare-Earth Elements Via Solvent Extraction from a Neodymium Magnet Leachate and the Effects of Diluents / M. Gergoric, C. Ekberg, B.-M. Steenari, T. Retegan // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2017. – Vol. 3 – № 3 – P. 601–610 – DOI:10.1007/s40831-017-0117-5.

65. Gonzalez-Luque, S. Uranium sorption from phosphoric acid solutions using selective ion exchange resins / S. Gonzalez-Luque, M. Streat // Hydrometallurgy. – 1983. – Vol. 11 – № 2 – P. 207–225 – DOI:10.1016/0304-386X(83)90042-7.

66. Greenwood, N.N. Chemistry of the elements / N.N. Greenwood, A. Earnshaw. – 2nd ed – Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 1997. – 1341 с.

67. Gschneidner, K.A. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects / K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky // International Journal of Refrigeration. – 2008. – Vol. 31 – № 6 – P. 945–961 – DOI:10.1016/j.ijrefrig.2008.01.004.

68. Guaya, D. Iron-doped natural clays: Low-cost inorganic adsorbents for phosphate recovering from simulated urban treated wastewater / D. Guaya, R. Jiménez, J. Sarango, C. Valderrama, J.L. Cortina // Journal of Water Process Engineering. – 2021. – Vol. 43 – P. 102274 – DOI:10.1016/j.jwpe.2021.102274.

69. Hérès, X. Selective Extraction of Rare Earth Elements from Phosphoric Acid by Ion Exchange Resins / X. Hérès, V. Blet, P. Di Natale, A. Ouaattou, H. Mazouz, D. Dhiba, F. Cuer // Metals. – 2018. – Vol. 8 – № 9 – P. 682 – DOI:10.3390/met8090682.

70. Hickey, R.M. Yttrium-90 Radioembolization for Hepatocellular Carcinoma / R.M. Hickey, R.J. Lewandowski, R. Salem // Seminars in Nuclear Medicine. – 2016. – Vol. 46 – № 2 – P. 105–108 – DOI:10.1053/j.semnuclmed.2015.10.011.

71. Hidayah, N.N. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review / N.N. Hidayah, S.Z. Abidin // Minerals Engineering. – 2017. – Vol. 112 – P. 103–113 – DOI:10.1016/j.mineng.2017.07.014.

72. International Energy Agency. Global Critical Minerals Outlook 2024 // IEA, 2024. — 294 p. — URL: https://iea.blob.core.windows.net/assets/ee01701d-1d5c-4ba8-9df6-abeeac9de99a/GlobalCriticalMineralsOutlook2024.pdf.

73. Jordens, A. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals / A. Jordens, Y.P. Cheng, K.E. Waters // Minerals Engineering. – 2013. – Vol. 41 – P. 97–114 – DOI:10.1016/j.mineng.2012.10.017.

74. Jordens, A. Processing a rare earth mineral deposit using gravity and magnetic separation / A. Jordens, R.S. Sheridan, N.A. Rowson, K.E. Waters // Minerals Engineering. – 2014. – Vol. 62 – P. 9–18 – DOI:10.1016/j.mineng.2013.09.011.

75. Jorjani, E. The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid / E. Jorjani, M. Shahbazi // Arabian Journal of Chemistry. – 2016. – Vol. 9 – P. S1532–S1539 – DOI:10.1016/j.arabjc.2012.04.002.

76. Juang, R.-S. Application of the Elovich Equation to the Kinetics of Metal Sorption with Solvent-Impregnated Resins / R.-S. Juang, M.-L. Chen // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1997. – Vol. 36 – № 3 – P. 813–820 – DOI:10.1021/ie960351f.

77. Kabay, N. Solvent-impregnated resins (SIRs) – Methods of preparation and their applications / N. Kabay, J.L. Cortina, A. Trochimczuk, M. Streat // Reactive and

Functional Polymers. – 2010. – Vol. 70 – № 8 – P. 484–496 – DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005.

78. Kao, H.-C. Solvent extraction of La(III) and Nd(III) from nitrate solutions with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester / H.-C. Kao, P.-S. Yen, R.-S. Juang // Chemical Engineering Journal. – 2006. – Vol. 119 – № 2–3 – P. 167–174 – DOI:10.1016/j.cej.2006.03.024.

79. Kegl, T. Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: A review / T. Kegl, A. Košak, A. Lobnik, Z. Novak, A.K. Kralj, I. Ban // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – Vol. 386 – P. 121632 – DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121632.

80. King, H.M. Rare Earth Elements and their Uses. 2020 [Электронный ресурс] / H.M. King. – 2021.

81. Konkova, T.V. Sorption of rare earth metals, iron and aluminum from phosphoric acid by sulfocationites / T.V. Konkova, Ch.N. Kuin, M.V. Papkova // Tsvetnye Metally. – 2018. – С. 54–57 – DOI:10.17580/tsm.2018.09.08.

82. Kragten, J. Atlas of metal-ligand equilibria in aqueous solution: Ellis Horwood series in analytical chemistry / J. Kragten. – Chichester: Horwood [u.a.], 1978. – 781 с.

83. Kuang, S. Selective extraction and separation of Ce(IV) from thorium and trivalent rare earths in sulfate medium by an α-aminophosphonate extractant / S. Kuang, Z. Zhang, Y. Li, G. Wu, H. Wei, W. Liao // Hydrometallurgy. – 2017. – Т. 167 – С. 107–114.

84. Lapinskas, A. Influence of mining rent on the efficiency of using natural potential: the paradox of plenty and its Russian specifics / A. Lapinskas // Journal of Mining Institute. – 2023. – Т. 259 – С. 79–94 – DOI:10.31897/PMI.2023.13.

85. Lewis, J.B. The mechanism of mass transfer of solutes across liquid-liquid interfaces: Part I: the determination of individual transfer coefficients for binary systems / J.B. Lewis // Chemical Engineering Science. – 1954. – Vol. 3 – № 6 – P. 248–259 – DOI:10.1016/0009-2509(54)80007-8.

86. Lewis, J.B. The mechanism of mass transfer of solutes across liquid-liquid interfaces: Part II.—The transfer of organic solutes between solvent and aqueous phases

/ J.B. Lewis // Chemical Engineering Science. – 1954. – Vol. 3 – № 6 – P. 260–278 – DOI:10.1016/0009-2509(54)80008-X.

87. Li, D. Development course of separating rare earths with acid phosphorus extractants: A critical review / D. Li // Journal of Rare Earths. – 2019. – Vol. 37 – № 5 – P. 468–486 – DOI:10.1016/j.jre.2018.07.016.

88. Lobacheva, O. Rare-Earth Elements Recovery on the Example of Europium (III) from Lean Technogenic Raw Materials / O. Lobacheva, N. Dzhevaga // Journal of Ecological Engineering. – 2017. – T. 18 – № 6 – C. 122–126 – DOI:10.12911/22998993/76827.

89. Lokshin, E.P. Deposition of rare earth elements from a wet-process phosphoric acid by fluorine compounds / E.P. Lokshin, O.A. Tareeva, I.R. Elizarova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – Vol. 84 – № 5 – P. 773–781 – DOI:10.1134/S1070427211050065.

90. Lutskiy, D.S. Determination of the sorption characteristics of ammonium perrenate ions on anion exchange resin AV-17-8 / D.S. Lutskiy, A.S. Ignatovich, M.A. Sulimova // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – T. 1399 – № 5 – C. 055069 – DOI:10.1088/1742-6596/1399/5/055069.

91. Lutskiy, D.S. Investigation of the Extraction of Samarium and Gadolinium from Leaching Solutions of Phosphorus-Containing Raw Materials Using Solid Extractants / D.S. Lutskiy, **E.S. Lukyantseva**, V.Y. Mikheeva, L.V. Grigorieva // Arab Journal of Basic and Applied Sciences. – 2023. – Vol. 30, Issue 1 – P. 68–73 – DOI:10.1080/25765299.2022.2157954.

92. Maksimova, V. Study of the composition and properties of the beneficiation tailings of currently produced loparite ores / V. Maksimova, E. Krasavtseva, Y. Savchenko, P. Ikkonen, I. Elizarova, V. Masloboev, D. Makarov // Journal of Mining Institute. – 2022. – T. 256 – C. 642–650 – DOI:10.31897/PMI.2022.88.

93. Masoud, A.M. Rare earth elements adsorption from phosphoric acid solution using dendrimer modified silica gel as well as kinetic, isotherm, and thermodynamic studies / A.M. Masoud, H. Ammar, A.A. Elzoghby, H.H. El Agamy, M.H. Taha // Journal of Rare Earths. – 2024. – P. S1002072124001832 – DOI:10.1016/j.jre.2024.06.012.

94. Masry, B.A. Modeling and equilibrium studies on the recovery of praseodymium (III), dysprosium (III) and yttrium (III) using acidic cation exchange resin / B.A. Masry, E.M. Abu Elgoud, S.E. Rizk // BMC Chemistry. – 2022. – Vol. 16 – № 1 – P. 37 – DOI:10.1186/s13065-022-00830-0.

95. Mathur, N. Forecasting Rare Earth Element Demands for Clean Energy Technologies with the Bass Diffusion Model / N. Mathur, T. Maani, C. Rong, J.W. Sutherland // Procedia CIRP. – 2024. – Vol. 122 – P. 55–60 – DOI:10.1016/j.procir.2024.01.009.

96. McNeice, J. Oxidative precipitation of cerium in acidic chloride solutions: Part II – oxidation in a mixed REE system / J. McNeice, R. Kim, A. Ghahreman // Hydrometallurgy. – 2020. – Vol. 194 – P. 105331 – DOI:10.1016/j.hydromet.2020.105331.

97. Miyagawa, A. Kinetically revealed transfer mechanism of europium (III) in tributyl phosphate microdroplet/NaNO3 aqueous solution system by fluorescence microspectroscopy / A. Miyagawa, Y. Kusano, R. Nakagawa, S. Nagatomo, Y. Sano, K. Nakatani // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – Vol. 352 – P. 118757 – DOI:10.1016/j.molliq.2022.118757.

98. Moldoveanu, G.A. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism / G.A. Moldoveanu, V.G. Papangelakis // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 117–118 – P. 71–78 – DOI:10.1016/j.hydromet.2012.02.007.

99. Moldoveanu, G. Cerium removal from mixed rare earth Sulfate solution by oxidative precipitation with hydrogen peroxide: Batch and continuous studies / G. Moldoveanu, V. Papangelakis // Hydrometallurgy. – 2026. – Vol. 241 – P. 106657 – DOI:10.1016/j.hydromet.2026.106657.

100. Moseley, H.G.J. LXXX. *The high-frequency spectra of the elements. Part II* / H.G.J. Moseley // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1914. – Vol. 27 – № 160 – P. 703–713 – DOI:10.1080/14786440408635141.

101. Mukaba, J.-L. Rare Earths' Recovery from Phosphogypsum: An Overview on Direct and Indirect Leaching Techniques / J.-L. Mukaba, C.P. Eze, O. Pereao, L.F. Petrik // Minerals. – 2021. – Vol. 11 – № 10 – P. 1051 – DOI:10.3390/min11101051.

102. Nkabinde, S.S. Pretreatment strategies for enhancing rare earth elements leaching efficiency from phosphogypsum – A review with a focus on hydrometallurgical processes / S.S. Nkabinde, M. Ledwaba, N.P. Shumbula, E. Muller, G. Ndlovu // Journal of Rare Earths. – 2026. – Vol. 44 – № 4 – P. 988–1006 – DOI:10.1016/j.jre.2025.04.015.

103. Perrière, C. Study of sintering mechanisms of Ca-doped yttrium aluminum garnet ceramics: From nanostructure to macroscopic behaviour / C. Perrière, R. Boulesteix, A. Maître, A. Jalocha // Journal of the European Ceramic Society. – 2023. – Vol. 43 – № 2 – P. 565–575 – DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.027.

104. Petrov, G.V. Behaviour of iridium and ruthenium complexes during sorption in sulphuric acid medium / G.V. Petrov, A.Ya. Boduen, S.B. Fokina, I.E. Zotova // Tsvetnye Metally. – 2020. – С. 39–42 – DOI:10.17580/tsm.2020.03.05.

105. Pradhan, S. Role of extractants and diluents in recovery of rare earths from waste materials / S. Pradhan, N. Swain, S. Prusty, R.K. Sahu, S. Mishra // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 30 – P. 239–245 – DOI:10.1016/j.matpr.2020.01.288.

106. Preston, J.S. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 1: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction / J.S. Preston, P.M. Cole, W.M. Craig, A.M. Feather // Hydrometallurgy. – 1996. – Vol. 41 – № 1 – P. 1–19 – DOI:10.1016/0304-386X(95)00051-H.

107. Preston, J.S. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 2: The preparation of high-purity cerium dioxide and recovery of a heavy rare earth oxide concentrate / J.S. Preston, P.M. Cole, A.C. Du Preez, M.H. Fox, A.M. Fleming // Hydrometallurgy. – 1996. – Vol. 41 – № 1 – P. 21–44 – DOI:10.1016/0304-386X(95)00067-Q.

108. Radhika, S. Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents /

S. Radhika, B.N. Kumar, M.L. Kantam, B.R. Reddy // Separation and Purification Technology. – 2010. – Vol. 75 – № 3 – P. 295–302 – DOI:10.1016/j.seppur.2010.08.018.

109. Rare Earth Elements Market (2025 - 2030). – Grand View Research, 2025.

110. Rare Earth Elements Market Size, Share, Trends and Forecast by Application and Region, 2025-2033. – ImacGroup, 2025.

111. Rare Earth Elements: The Future of the Market to 2024 - High Demand from Emerging Economies // Research and Markets. – 2019.

112. Rare Earth Metals Market Size 2025. – Research Nester, 2025.

113. Reddy, B.R. Rare Earths Extraction, Separation, and Recovery from Phosphoric Acid Media / B.R. Reddy, J.R. Kumar // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2016. – Vol. 34 – № 3 – P. 226–240 – DOI:10.1080/07366299.2016.1169144.

114. Regadío, M. Selection criteria of diluents of tri-n-butyl phosphate for recovering neodymium(III) from nitrate solutions / M. Regadío, N.K. Batchu, K. Binnemans // Chemical Engineering Research and Design. – 2020. – Vol. 161 – P. 304–311 – DOI:10.1016/j.cherd.2020.07.016.

115. World Mining Data 2025 / C. Reichl, M. Schatz. – Vienna: Federal Ministry of Agriculture, Regions and Tourism, 2025. – № 40 – P. 266.

116. Rudman, R. A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Analysis (Buhrke, V. E.; Jenkins, R.; Smith, D. K.) / R. Rudman // Journal of Chemical Education. – 1999. – Vol. 76 – № 6 – P. 762 – DOI:10.1021/ed076p762.

117. Salehi, H. Tailored separation of light rare earth elements using combined oxidative precipitation and multi-stage solvent extraction techniques / H. Salehi, S. Maroufi, R. Kh. Nekouei, K. Chinu, V. Sahajwalla // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 364 – P. 132566 – DOI:10.1016/j.seppur.2025.132566.

118. Satpathy, S. Kinetics and mechanisms of solvent extraction and separation of La(III) and Ni(II) with DEHPA in petrofin / S. Satpathy, S. Mishra // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2019. – Vol. 29 – № 7 – P. 1538–1548 – DOI:10.1016/S1003-6326(19)65061-2.

119. Schramm, R. Use of X-ray Fluorescence Analysis for the Determination of Rare Earth Elements [Электронный ресурс] / R. Schramm // Handbook of Rare Earth Elements / под ред. A. Golloch. – De Gruyter, 2017. – С. 231–252 – DOI:10.1515/9783110365085-010.

120. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. – 1976. – Т. 32 – № 5 – С. 751–767 – DOI:10.1107/S0567739476001551.

121. Simonin, J.-P. Rotating membrane cell technique for the study of liquid/liquid extraction kinetics / J.-P. Simonin, J. Weill // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1998. – Vol. 16 – № 6 – P. 1493–1514 – DOI:10.1080/07366299808934591.

122. Tamang, A.M. Solvent impregnated resin a potential alternative material for separation dyes, metal and phenolic compounds: A review / A.M. Tamang, N. Singh, S.K. Chandraker, M.K. Ghosh // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. – 2022. – Vol. 5 – P. 100232 – DOI:10.1016/j.crgsc.2021.100232.

123. Tseng, R.-L. Revisiting temperature effect on the kinetics of liquid–phase adsorption by the Elovich equation: A simple tool for checking data reliability / R.-L. Tseng, H.N. Tran, R.-S. Juang // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2022. – Vol. 136 – P. 104403 – DOI:10.1016/j.jtice.2022.104403.

124. Tunsu, C. Perspectives for the recovery of critical elements from future energy-efficient refrigeration materials / C. Tunsu, M. Petranik // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Т. 197 – № 1 – С. 232–241.

125. Mineral Commodity Summaries 2026 / U.S. Geological Survey. – ver. 1.2, April 2026 – Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2026. – С. 222 – DOI:10.3133/mcs2026.

126. U.S. Geological Survey, 2025, Mineral commodity summaries 2025 (ver. 1.2, March 2025): U.S. Geological Survey, 212 p., https://doi.org/10.3133/mcs2025.

127. Vansteene, A. Segmented Microflows as a Tool for Optimization of Mass Transfer in Liquid−Liquid Extraction: Application at the Extraction of Europium(III) by a Malonamide / A. Vansteene, J.-P. Jasmin, G. Cote, C. Mariet // Industrial & Engineering

Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57 – № 34 – P. 11572–11582 – DOI:10.1021/acs.iecr.8b02079.

128. Voropanova, L.A. Extraction of copper, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by extractant Cyanex 272 / L.A. Voropanova, V.P. Puhova // Journal of Mining Institute. – 2018. – Т. 233 – № 5 – С. 498 – DOI:10.31897/pmi.2018.5.498.

129. Wang, Y. Complete separation of aluminium from rare earths using two-stage solvent extraction / Y. Wang, Y. Wang, X. Su, H. Zhou, X. Sun // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 179 – P. 181–187 – DOI:10.1016/j.hydromet.2018.06.004.

130. Wieszczycka, K. Task-specific ionic liquid impregnated resin for zinc(II) recovery from chloride solutions / K. Wieszczycka, K. Filipowiak, P. Aksamitowski, I. Wojciechowska // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Vol. 299 – P. 112115 – DOI:10.1016/j.molliq.2019.112115.

131. Wilson, A.J.C. *The Rare Earths* edited by F. H. Spedding and A. H. Daane / A.J.C. Wilson // Acta Crystallographica. – 1962. – Т. 15 – № 6 – С. 623–623 – DOI:10.1107/S0365110X6200170X.

132. Wu, F.-C. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics / F.-C. Wu, R.-L. Tseng, R.-S. Juang // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol. 153 – № 1–3 – P. 1–8 – DOI:10.1016/j.cej.2009.04.042.

133. Wu, Z. Review of rare earth element (REE) adsorption on and desorption from clay minerals: Application to formation and mining of ion-adsorption REE deposits / Z. Wu, Y. Chen, Y. Wang, Y. Xu, Z. Lin, X. Liang, H. Cheng // Ore Geology Reviews. – 2023. – Vol. 157 – P. 105446 – DOI:10.1016/j.oregeorev.2023.105446.

134. Xiao, C. A novel constant interfacial area cell for determining the extraction kinetics of Er(III) from chloride medium / C. Xiao, K. Huang, H. Liu // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2018. – Vol. 26 – № 6 – P. 1435–1441 – DOI:10.1016/j.cjche.2018.04.016.

135. Xie, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions / F. Xie, T.A. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle // Minerals Engineering. – 2014. – Vol. 56 – P. 10–28 – DOI:10.1016/j.mineng.2013.10.021.

136. Yan, X. Kinetics and Mechanism on Removal of Aluminum from Phosphoric Medium by Solvent Extraction using Lewis Cells / X. Yan, H. Zhuang, Y. Wang, X. Wang, Z. Zhang, L. Yang // Solvent Extraction Research and Development, Japan. – 2021. – Vol. 28 – № 1 – P. 95–108 – DOI:10.15261/serdj.28.95.

137. Yang, H. Extraction Kinetics of Lanthanum in Chloride Medium by Bifunctional Ionic Liquid [A336][CA-12] Using a Constant Interfacial Cell with Laminar Flow / H. Yang, J. Chen, W. Wang, H. Cui, D. Zhang, Y. Liu // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 22 – № 10 – P. 1174–1177 – DOI:10.1016/j.cjche.2014.09.010.

138. Yin, S. Mass transfer kinetics of lanthanum (III) extraction in the presence of two complexing agents by D2EHPA using a constant interfacial area cell with laminar flow / S. Yin, S. Li, B. Zhang, J. Peng, L. Zhang // Chemical Engineering Research and Design. – 2015. – Vol. 104 – P. 92–97 – DOI:10.1016/j.cherd.2015.07.022.

139. Yin, S. Extraction kinetics of neodymium(III) from chloride medium in the presence of two complexing agents by D2EHPA using a constant interfacial area cell with laminar flow / S. Yin, S. Li, B. Zhang, J. Peng, L. Zhang // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 161 – P. 160–165 – DOI:10.1016/j.hydromet.2016.01.016.

140. Zhang, W. TRPO Impregnated Levextrel Resin: Synthesis and Extraction Behavior of Zr (IV) and Nd (III) Ions / W. Zhang, G. Ye, J. Chen // Separation Science and Technology. – 2012. – Vol. 48 – № 2 – P. 263–271 – DOI:10.1080/01496395.2012.675002.

141. Zhang, J. Dissipative soliton resonance Ytterbium-doped fiber laser with cylindrical vector beam generation / J. Zhang, Z. Zhang, Y. Xu, H. Wan, J. Wang, L. Zhang // Optics & Laser Technology. – 2019. – Vol. 113 – P. 234–238 – DOI:10.1016/j.optlastec.2018.12.039.

142. Zheng, Z. The kinetics study in liquid–liquid systems with constant interfacial area cell with Laminar flow / Z. Zheng, J. Lu, D. Li, G. Ma // Chemical Engineering Science. – 1998. – Vol. 53 – № 13 – P. 2327–2333 – DOI:10.1016/S0009-2509(98)00067-0.

143. Zhou, J. Separation and purification of heavy rare earth elements by a silica/polymer-based β-aminophosphonic acid resin from chloride media / J. Zhou, X. Zhang, B. Deng, Y. Huang, X. Liu, S. Ning, S. Kuang, W. Liao // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 354 – P. 129342 – DOI:10.1016/j.seppur.2024.129342.

144. Zielinski, S. Recovery of lanthanides from kola apatite in phosphoric acid manufacture / S. Zielinski, A. Szczepanik, M. Buca, M. Kunecki // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2007. – Vol. 56 – № 4 – P. 355–360 – DOI:10.1002/jctb.280560405.

145. Zou, D. Recovery of lanthanum and cerium from rare earth polishing powder wastes utilizing acid baking-water leaching-precipitation process / D. Zou, H. Li, Y. Deng, J. Chen, Y. Bai // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 261 – P. 118244 – DOI:10.1016/j.seppur.2020.118244.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Сокращённая принципиальная технологическая схема экстракции и очистки РЗЭ и подготовки реагентов

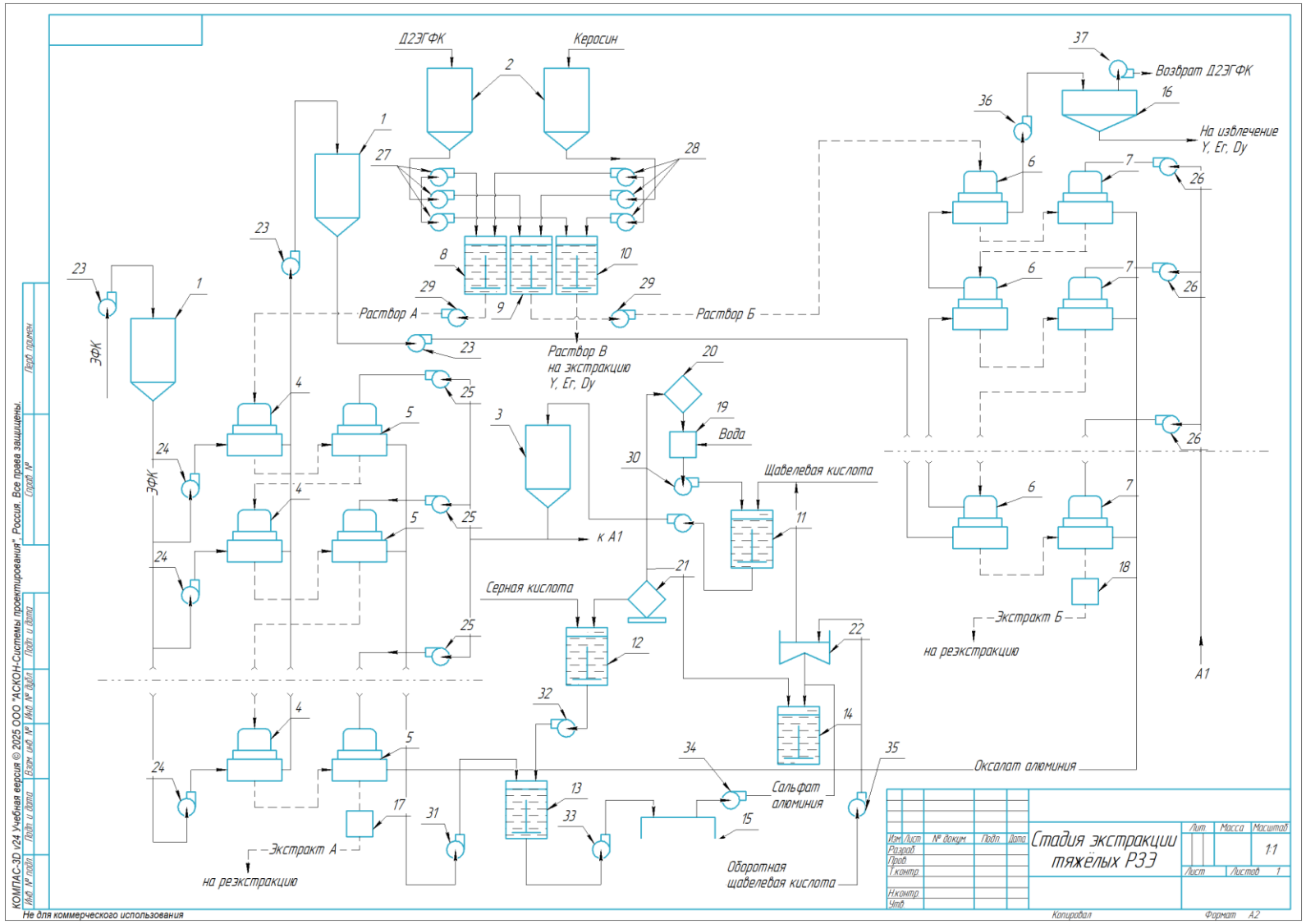


Рисунок А.1 — Стадия экстракции, подготовки экстрагента, серной и щавелевой кислот

Формат	Зона	Поз	Обозначение	Наименование	Кол.	Приме-чание
				Детали		
		1		Бак-гидроаккумулятор кислотостойкий	2	ЭФК
		2		Бак-гидроаккумулятор химическистойкий	2	Д2ЭГФК,
						керосин
		3		Бак-гидроаккумулятор кислотостойкий	1	Щавелевая
						кислота
		4		Экстрактор центробежный	3	Экстракция
						Lu
		5		Экстрактор центробежный	3	Очистка
						от Al (1)
		6		Экстрактор центробежный	3	Экстракция
						Tm
		7		Экстрактор центробежный	3	Очистка
						от Al (2)
		8		Реактор подготовки экстрагента	1	Раствор А
		9		Реактор подготовки экстрагента	1	Раствор Б
		10		Реактор подготовки экстрагента	1	Раствор В
		11		Реактор подгтовки	1	Щавелевая
						кислота
		12		Реактор подгтовки	1	Серная
						кислота
		13		Реактор осаждения	1	
		14		Реактор осаждения	1	
		15		Сгуститель-отстойник	1	
		16		Осветлитель-отстойник	1	
		17		Емкость химическистойкая	1	Экстракт А
		18		Емкость химическистойкая	1	Экстракт Б

Изм. Лист № докум. Подп. Дата
Разраб. Пров. Н.контр. Утв.
Лит. Лист 1 Листов 2

Перв. примен. Справ. № Подп. и дата Инв. № дубл. Взам. инв. № Подп. и дата Инв. № подл.

КОМПАС-3D v24 Учебная версия © 2025 ООО "АСКОН-Системы проектирования", Россия. Все права защищены.
Не для коммерческого использования Копировал Формат А4

Рисунок А.2 — Пояснение к схеме на рисунке А.1, лист 1

Формат	Зона	Поз	Обозначение	Наименование	Кол.	Приме-чание
		19		Емкость химическистойкая	1	Вода
		20		Конденсатор	1	
		21		Испаритель	1	
		22		Нутч-фильтр	1	
		23		Насос химический	2	ЭФК
		24		Насос химический дозирующий	1	ЭФК
		25		Насос химический дозирующий	3	Щавелевая
						кислота
		26		Насос химический дозирующий	3	Щавелевая
						кислота
		27		Насос химический дозирующий	3	Д2ЭГФК
		28		Насос химический дозирующий	3	Керосин
		29		Насос химический дозирующий	2	Растворы А, Б
		30		Насос химический дозирующий	1	Вода
		31		Насос химический дозирующий	1	Оксалат
						алюминия
		32		Насос химический дозирующий	1	Серная
						кислота
		33		Насос химический дозирующий	1	Сульфат
						алюминия
		34		Насос химический дозирующий	1	Сульфат
						алюминия
		35		Насос химический дозирующий	1	Щавелевая
						кислота
		36		Насос химический дозирующий	1	Рафинат
		37		Насос химический дозирующий	1	Д2ЭГФК

Изм. Лист № докум. Подп. Дата
Лист 2

Подп. и дата Инв. № дубл. Взам. инв. № Подп. и дата Инв. № подл.

КОМПАС-3D v24 Учебная версия © 2025 ООО "АСКОН-Системы проектирования", Россия. Все права защищены.
Не для коммерческого использования Копировал Формат А4

Рисунок А.3 — Пояснение к схеме на рисунке А.1, лист 2

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт внедрения

Утверждаю

Руководитель направления

ООО «ИНТЕРКЕМ»

_____ Голец М.А.

«17» 04 2026 г.

М.П.

АКТ
о намерении внедрения (использовании) результатов
кандидатской диссертации
Лукьянцевой Елены Сергеевны
по научной специальности (2.6.7. Технология неорганических веществ)

Комиссия (специальная) в составе:
Председатель: Голец М.А.
Члены комиссии: Попонин Р.М., Пальваль М.А., Ерошевич Н.М.
составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему **«Кинетические закономерности и технологические принципы экстракционного извлечения тяжёлых редкоземельных элементов из фосфорнокислых растворов при переработке апатитовых руд»**, представленной на соискание ученой степени кандидата наук, могут быть использованы в инновационной деятельности ООО «ИНТЕРКЕМ» (Общество с ограниченной ответственностью «ИНТЕРКЕМ») при создании собственных продуктов – экстрагентов и экстракционных систем для извлечения редкоземельных элементов из растворов переработки апатитового концентрата для горной промышленности.

Использование практических результатов диссертации Е.С. Лукьянцевой позволяют оптимизировать процесс экстракции РЗЭ из фосфорнокислых растворов переработки апатит-нефелиновых руд с использованием фосфорорганических реагентов.

Председатель комиссии

Руководитель направления Химия ГОК _____ Голец М.А.

Члены комиссии:

Коммерческий менеджер Химия ГОК _____ Попонин Р.М.

Менеджер по продажам _____ Пальваль М.А.

Менеджер по маркетингу _____ Ерошевич Н.М.

Общество с ограниченной ответственностью «Интеркем» Interchem Санкт-Петербург

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2846618

СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СРЕДНЕЙ ГРУППЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТА

Патентообладатель: ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)***

Авторы: ***Черемисина Ольга Владимировна (RU), Лукьянцева Елена Сергеевна (RU), Сергеев Василий Валерьевич (RU)***

Заявка № **2024137016**
Приоритет изобретения **10 декабря 2024 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **10 сентября 2025 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **10 декабря 2044 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов