

*На правах рукописи*

**Кашурин Руслан Романович**



**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НЕОРГАНИЧЕСКОГО  
АНИОНА - ЛИГАНДА НА ПОВЕДЕНИЕ ИТТРИЯ И  
ЛАНТАНОИДОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ  
ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

*Специальность 1.4.4. Физическая химия*

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2023

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор

*Литвинова Татьяна Евгеньевна*

**Официальные оппоненты:**

*Тойка Александр Матвеевич*

доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», кафедра химической термодинамики и кинетики, заведующий кафедрой;

*Кириллов Евгений Владимирович*

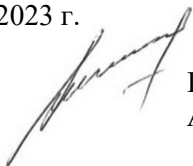
кандидат технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра редких металлов и наноматериалов, доцент.

**Ведущая организация** – акционерное общество «Радиовый институт имени В.Г. Хлопина», г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится 26 сентября 2023 года в 11 ч 00 мин на заседании диссертационного совета ГУ.4 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д. 2, ауд. № 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте [www.spmi.ru](http://www.spmi.ru)  
Автореферат разослан 26 июля 2023 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
диссертационного совета



ГЕРАСИМОВ  
Андрей Михайлович

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования**

Редкоземельные металлы (далее - РЗМ) относятся к стратегически важным минеральным ресурсам. Поиск эффективных способов и технологий добычи, извлечения и разделения редкоземельного минерального сырья является одной из стратегических задач химико-металлургической отрасли. Непрерывное увеличение объемов образования техногенного сырья, рост напряженности экологического вопроса способствуют разработке эффективных технологий получения редкоземельных металлов из отходов производств. Использование техногенного сырья с целью комплексной выработки РЗМ имеет высокий потенциал. Из техногенных ресурсов, содержащих РЗМ в количестве, сопоставимым с небогатым рудным сырьём, стоит выделить фосфогипс и красные шламы глинозёмного производства. Одним из способов переработки, позволяющим сократить количество этих отходов и получить товарные продукты является карбонатный метод. При этом возможно получить соединения РЗМ в качестве попутной продукции, опираясь на их способность образовывать растворимые комплексы в крепких растворах карбонатов щелочных металлов. Однако, лабораторная и опытная апробация заявленных способов не показывает устойчивого извлечения РЗМ. Некоторые виды бастнезитовых концентратов перерабатывают щелочным методом в присутствии соды или поташа; к недостаткам технологии относят неустойчивость выхода и сильную зависимость от сырья. Одной из причин неудач технических решений является недостаточная изученность поведения РЗМ в щелочных карбонатных средах, сводящаяся к отдельным работам, и отсутствие сведений о физико-химических особенностях растворения соединений РЗМ в щелочных карбонатных средах. Настоящая работа, ориентированная на ликвидацию пробелов в указанных знаниях, в свою очередь служащих теоретическим основанием попутного извлечения РЗМ, обладает достаточной актуальностью.

### **Степень разработанности темы.**

Способ карбонатно-щелочной обработки красного шлама с избыточным давлением углекислого газа разрабатывали Пягай И.Н.,

Кожевников В.Л., Пасечник Л.А., Скачков В.М. В результате были достигнуты необходимая степень извлечения, технико-экономическая целесообразность и скорость извлечения скандия, но вместе со скандием будут извлекаться и редкоземельные металлы, поведение которых в карбонатно-щелочных средах изучено далеко не в той мере, которая требуется для получения технических решений.

Процессы образования комплексов РЗМ при низких ионных силах раствора изучены достаточно подробно (Ф. Миллеро, К. Кантрелл, С.А. Вуд). Существуют термодинамические данные констант устойчивости практически всех РЗМ. Однако в реальных технологических процессах, в области высоких концентраций и температур существующие методики расчёта коэффициентов активности соединений лантаноидов (Р. Питцер, Ф. Миллеро) мало применимы. Практически не существует данных о кинетике растворения малорастворимых осадков РЗМ, в том числе карбонатов и гидроксидов. С целью разработки карбонатно-щелочного способа извлечения редкоземельных металлов необходимо разрабатывать методики оценки термодинамических и кинетических характеристик систем, наиболее точно описывающих состояние равновесия, и, впоследствии, потенциальную степень извлечения РЗМ из сырья.

#### **Объект исследования**

Поведение соединений иттрия и лантаноидов, включая комплексообразование, в крепких карбонатно-щелочных водных растворах.

#### **Предмет исследования**

Физико-химические особенности растворения карбонатов редкоземельных металлов в карбонатно-щелочных средах. с получением термодинамических и кинетических закономерностей.

#### **Цель работы**

Развитие представлений о влиянии неорганического анион-лиганда на показатели процессов переработки природного и техногенного сырья карбонатно-щелочным способом на примере иттрия и лантаноидов.

#### **Идея работы**

Детальное описание комплексообразования иттрия в щелочных карбонатных средах является научным заданием к совершенствованию

технологий переработки природного и техногенного сырья карбонатно-щелочным методом.

#### **Задачи исследования**

1. Проведение теоретических исследований, направленных на анализ и обобщение сведений о поведении карбонатных соединений РЗМ в водных растворах.

2. Анализ условий растворения карбонатов РЗМ в карбонатно-щелочных средах с учётом возможного образования гидроксосоединений РЗМ.

3. Экспериментальное определение кинетических характеристик растворения карбонатов РЗМ в карбонатно-щелочных средах.

4. Экспериментальное определение термодинамических показателей растворения карбонатов РЗМ в карбонатно-щелочных растворах.

5. Анализ и разработка способа описания неидеальности раствора с учётом высокого солевого фона.

6. Разработка прогнозной математической модели для описания карбонатно-щелочных систем.

#### **Научная новизна**

1. Определены кинетические показатели процесса растворения карбонатов РЗМ в карбонатно-щелочных средах, выявлен механизм и лимитирующая стадия растворения – внешняя диффузия.

2. Показано, что при высокой концентрации карбонат-иона преимущественно образуются бикарбонатные комплексы РЗМ состава  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ .

3. Определены термодинамические условия комплексообразования РЗМ в щелочных карбонатных средах; установлено, что ограничением растворимости может быть образование гидроксосоединений РЗМ, для которых образование карбонатных комплексов протекает самопроизвольно только при температуре более 90 °С.

4. Получен способ описания растворения малорастворимых соединений редкоземельных металлов с применением новой модели описания коэффициентов активности комплексов лантаноидов.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Установлено, что кинетические показатели процесса не являются основным фактором, влияющим на растворение карбонатов РЗМ в карбонатно-щелочных средах.

2. Выявлено, что вероятной причиной затруднений растворения является образование промежуточных гидроксосоединений РЗМ.

3. Показано, что при росте концентрации карбонат-иона растворимость карбонатов редкоземельных металлов увеличивается нелинейно, что связано с изменением механизма извлечения.

4. Полученные термодинамические и кинетические данные использованы в создании программы ЭВМ для вычисления растворимости малорастворимых соединений редкоземельных металлов, а именно карбонатов, гидроксидов и фосфатов.

5. Созданная программа ЭВМ позволяет прогнозировать поведение редкоземельных металлов в карбонатно-щелочных системах. Получен акт о внедрении результатов диссертационной работы от 08.11.2022 подтверждающий решение о намерении внедрения результатов диссертационного исследования Кашурина Р.Р. в деятельности АО «ГК «Русредмет» по использованию в моделировании извлечения редкоземельных металлов из карбонатно-щелочных систем в промышленном масштабе.

### **Методология и методы исследований**

В работе использованы экспериментальные и теоретические методы исследований, химические, физические и физико-химические методы изучения состава и свойств карбонатно-щелочных систем. Экспериментальные исследования выполнены в лабораторном масштабе, достаточном для достижения целей исследования. Теоретические исследования выполнены с привлечением средств и методов математического и компьютерного моделирования.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Экспериментально и с применением математического моделирования установлены физико-химические параметры растворения с комплексообразованием карбонатов редкоземельных металлов.

2. Прогнозная модель растворимости карбонатных соединений РЗМ построена на совокупности кинетических и термодинамических

характеристик процесса и позволяет рассчитывать извлечение РЗМ в карбонатно-щелочной системе.

#### **Степень достоверности результатов исследования**

Обеспечена корректным применением теоретических и экспериментальных методов. Исследование выполнено в лабораторных условиях на сертифицированном оборудовании, результаты проверены на различных измерительных устройствах. Выводы в работе выполнены на основании больших объемов исследований. Научные результаты соотносятся с имеющимися наработками по теме диссертации других отечественных и зарубежных авторов. Основные положения диссертации прошли строгую и объективную апробацию в публикациях, научных докладах на конференциях. Полученный акт внедрения является дополнительным подтверждением ценности диссертационной работы.

#### **Апробация результатов**

Основные положения и результаты диссертации представлены на следующих конференциях:

XVIII Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования», г. Санкт-Петербург, Россия, апрель 2020 г. Тема доклада: «Влияние карбонат-иона на растворение карбонатов церия (III), европия (III), иттербия (III) и гольмия (III)».

XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», г. Москва, Россия, ноябрь 2020 г. Тема доклада: «Влияние карбонат-иона на растворение карбонатов церия (III), европия (III) и иттербия (III)».

Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», май 2021 г., г. Томск, Россия. Тема доклада: «Термодинамика процесса формирования карбонатных комплексов лантаноидов».

Международная конференция научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», 16-19 мая 2022 г., г. Томск, Россия. Тема доклада: «Кинетика образования карбонатных комплексов редкоземельных металлов».

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования; проведении лабораторных исследований с получением экспериментальных данных и дальнейшей их математической обработкой, интерпретации полученных результатов.

**Публикации.** Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 9 печатных работах, в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – перечень ВАК), в 3 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

#### **Структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка, содержит 154 страницы машинописного текста, 49 рисунков, 32 таблицы, список литературы из 130 наименований и 2 приложения на 4 страницах.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность исследования, определены цель и решаемые задачи, сформулированы основные защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** представлен аналитический обзор состояния отрасли редкоземельных металлов, рассмотрены специфические свойства лантаноидов, обуславливающие основные физико-химические закономерности поведения лантаноидов при переработке минерального сырья; отмечен существенный дефицит данных о поведении иттрия и лантаноидов в карбонатно-щелочных средах.

**Во второй главе** описаны методы проведения исследований, методики выполнения экспериментальных исследований, теоретические представления, составляющие основу физико-химического описания, термодинамики и кинетики растворения карбонатов РЗМ в крепких карбонатно-щелочных растворах.



**В третьей главе** подробно изложена экспериментальная часть исследования, приведены результаты экспериментальных исследований термодинамики и кинетики растворения карбонатов лантаноидов в карбонатно-щелочных растворах.

**В четвертой главе** представлено математическое моделирование состояния равновесия, расчет равновесных концентраций комплексов лантаноидов, и продемонстрирована работа программы ЭВМ. Представлена методика расчета и сравнения различных математических моделей, а также проверка на работоспособность предлагаемой математической модели гетерогенного равновесия.

**В заключении** изложены основные научные и практические результаты работы.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

**1. Экспериментально и с применением математического моделирования установлены физико-химические параметры растворения с комплексообразованием карбонатов редкоземельных металлов.**

Процесс карбонатно-щелочного извлечения РЗМ протекает в области внешней диффузии, что доказывается

1) увеличением степени извлечения в раствор при росте скорости перемешивания (рисунок 1);

2) описанием процесса уравнением реакции первого порядка (рисунок 2);

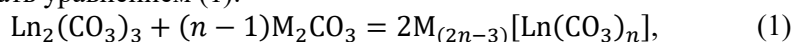
3) значениями энергии активации от 40 до 63 кДж/моль (таблица 1, рисунок 3).

В карбонатно-щелочных средах растворение карбонатов редкоземельных металлов может сопровождаться образованием карбонатных комплексов состава  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_x^{3-2x}$  и/или гидроксокомплексов состава  $\text{LnOH}_x^{(3-x)+}$ , где  $x$  равен 1 или 2. Термодинамический анализ показал (рисунок 4), что наиболее устойчивой формой является бикарбонатный комплекс  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ .

Таблица 1 – Кинетические параметры растворения карбонатов лантаноидов

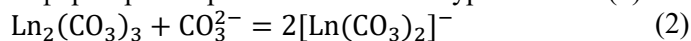
Карбонат лантаноида	Энергия активации, кДж/моль	Константа Аррениуса, мин <sup>-1</sup>	Порядок реакции
Ce	61,6	$1,29 \cdot 10^{10}$	1,0
Nd	39,9	$1,85 \cdot 10^{10}$	1,0
Sm	62,9	$5,33 \cdot 10^9$	1,0
Yb	45,4	$1,47 \cdot 10^{10}$	1,0

Растворение карбонатов лантаноидов может достигать до 85 % по степени извлечения (рисунок 5). Неполное растворение может быть обусловлено термодинамическими ограничениями, связанными с образованием гидроксосоединений РЗМ переменного состава, чему косвенно свидетельствует снижение концентрации РЗМ в растворе при его охлаждении до температуры менее 90-100 °С (рисунок 6). Растворение карбонатов РЗМ в карбонатно-щелочных средах можно описать уравнением (1):



в котором М – катион щелочного металла или аммония.

В ионной форме растворение описывается уравнением (2):



для которого уравнение константы равновесия (3):

$$K = \frac{a^2(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-)}{a(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} \cdot \frac{\gamma^2(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-)}{\gamma(\text{CO}_3^{2-})} = Q \cdot \Pi_\gamma \quad (3)$$

где  $Q$  – концентрационная константа процесса растворения,  $a$  – активность,  $\gamma$  – коэффициент активности,  $\Pi_\gamma$  – произведение коэффициентов активности.

Интерполяцией на нулевую ионную силу раствора зависимостей концентрационной константы равновесия, полученным по изотермам растворимости от ионной силы раствора (рисунок 7), были получены значения констант растворения (рисунок 8).

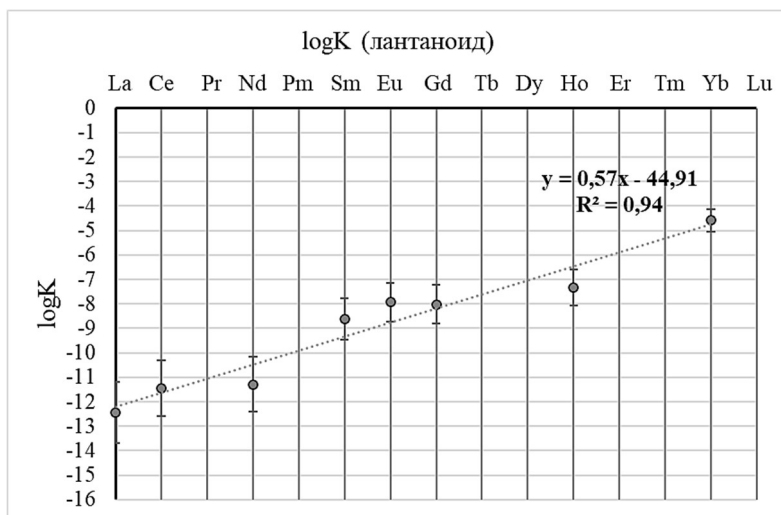


Рисунок 8 – Значения констант равновесия образования карбонатных комплексов для изученных лантаноидов

Уравнение аппроксимации зависимости константы равновесия в карбонатно-щелочной системе от порядкового номера лантаноида (4).

$$K_{Ln} = 0,57 \cdot N_{Ln} - 44,91 \quad (4)$$

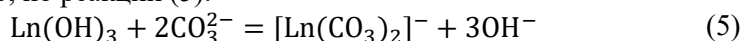
где  $N_{Ln}$  – порядковый номер лантаноида, позволяет оценить константы равновесия для элементов, с которыми эксперимент проведён не был.

По экспериментально полученным значениям констант равновесия были вычислены значения теплового эффекта процесса растворения (рисунок 9).

С учётом теплового эффекта, по экспериментальным значениям константы равновесия получены значения энергии Гиббса растворения и её температурная зависимость (рисунок 10).

Снижение значения энергии Гиббса реакции растворения с увеличением температуры является следствием эндотермичности реакций образования бикарбонатных комплексов при растворении карбоната/гидроксида лантаноида. Можно предположить, что ограничением растворимости карбонатов РЗМ в карбонатно-

щелочных средах является образование гидроксо-соединений, для которых растворимость с образованием карбонатных комплексов, например, по реакции (5):



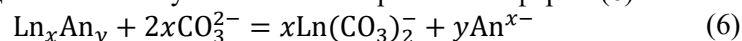
при температуре менее 90-100 °С не является самопроизвольным процессом.

Образование гидроксо-соединений лантаноидов в щелочных карбонатных средах может быть причиной отклонения значений энергии Гиббса образования карбонатных комплексов, полученных на основе данных эксперимента (рисунок 11), от рассчитанных на основании литературных данных.

Эмпирические данные использованы в создании программы расчета термодинамических параметров сложных карбонатно-щелочных систем.

**2. Прогнозная модель растворимости карбонатных соединений РЗМ построена на совокупности кинетических и термодинамических характеристик процесса и позволяет рассчитывать извлечение РЗМ в карбонатно-щелочной системе.**

Для создания математической модели растворимости карбонатных соединений РЗМ использованы известные термодинамические параметры комплексов лантаноидов, и экспериментальные данные констант равновесия. В процессе карбонатно-щелочного растворения ионы редкоземельных металлов переходят из малорастворимых в воде соединений (карбонаты, гидроксиды, фосфаты) в водорастворимые комплексы, причем преобладает наиболее устойчивая бикарбонатная форма (6):



где An – карбонат, фосфат, гидроксид или сульфат-ион.

В основу программы расчета извлечения лантаноидов в раствор карбонатно-щелочных системах положено уравнение закона действующих масс (7):

$$K = \frac{a^x(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-)}{a^{2x}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot a^y(\text{An}^{x-})} = \quad (7)$$

$$= \frac{[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-]^x}{[\text{CO}_3^{2-}]^{2x} \cdot [\text{An}^{x-}]^y} \cdot \frac{\gamma^x(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-)}{\gamma^{2x}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot \gamma^y(\text{An}^{x-})} = Q \cdot P_\gamma$$

(для реакции растворения карбонатов закон действующих масс описывается формулой 3) и материальный баланс реакции растворения, который при растворении карбонатов описывается уравнениями (8 и 9):

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_{\text{M}_2\text{CO}_3} - 2[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-] \quad (8)$$

$$[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-] = \frac{-2K + \sqrt{4K^2 + 4\Pi_\gamma K C_{\text{M}_2\text{CO}_3}}}{2\Pi_\gamma} \quad (9)$$

где  $K$  – термодинамическая или эффективная константа равновесия процесса растворения;  $\Pi_\gamma$  – произведение коэффициентов активности, составленное по закону действующих масс;  $C_{\text{M}_2\text{CO}_3}$  – концентрация карбоната щелочного металла или аммония, моль/кг.

Для расчёта коэффициентов активности за основу взяты = теоретические представления Питцера, адаптированные к расчёту коэффициентов активности комплексов РЗМ с неорганическими лигандами Миллера (10):

$$\ln \gamma_i = Z_i^2 \cdot f^\gamma + I \cdot B_i^0 + f^1 \cdot B_i^1 + I^2 \cdot C_i, \quad (10)$$

$$f^\gamma = -0,392 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,2\sqrt{I}} + \frac{2}{1,2} \cdot \ln(1 + 1,2I^{0,5}) \right],$$

$$f^1 = [1 - e^{-2I^{0,5}} * (1 + 2I^{0,5} - 2I)].$$

= подход Розенберга-Хили, которые для расчёта коэффициентов активности в концентрированных щелочных растворах предложили использовать полуэмпирическую формулу (11):

$$\log \gamma_i = \frac{\alpha_0 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \alpha_3 * I - \alpha_4 * I^{3/2}, \quad (11)$$

ядро которой, как и в других теоретических предпосылках составляет описание электростатического взаимодействия ионов по Дебаю и Хюккелю, а более слабые ионные и межмолекулярные взаимодействия описывают при помощи набора вириальных коэффициентов  $\alpha_i$ , которые определяются эмпирически.

Коэффициенты активности карбонат-иона и бикарбонатного комплекса предложено рассчитывать по формулам (12 и 13):

$$\log \gamma_{Ln(CO_3)_2^-} = \frac{\alpha_1 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (12)$$

$$\log \gamma_{Ln(CO_3)_2^-} = \frac{\alpha_0 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \alpha_3 * I - \alpha_4 * I^{3/2} \quad (13)$$

где  $\alpha_i$  – эмпирические коэффициенты.

Далее в среде Mathcad и Python написан алгоритм нахождения равновесной концентрации редкоземельного металла (рисунок 12). Интерфейс программного продукта показан на рисунке 13.

Параметр	Наименование параметра	Значение
Ccarb	концентрация карбоната щелочного металла, моль/л	0,8
Nol	Неолантанойда	1
ΣC шаг	суммарная концентрация карбонат-ионов число отрезков	15
R	универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К)	8,314
t	температура, град. Цельсия	20

Рисунок 13 – Интерфейс программы

Проверка адекватности разработанного подхода к определению коэффициентов активности выполнена моделированием с использованием коэффициентов активности для Nd, Sm, Gd и Ho, подобранными по результатам теоретических исследований, рассчитанных по данным эксперимента и дальнейшим сравнением с полученными эмпирическими данными (таблица 2). Следует отметить, что использование коэффициентов активности, рассчитанных по результатам теоретических исследований на основании работ Питцера, Millero и др. показывают удовлетворительную сходимость результатов расчёта и эксперимента только при сравнительно невысокой ионной силе раствора (рисунок 14).

Расхождения в результатах моделирования связаны с затруднениями в расчёте коэффициентов активности комплексных соединений РЗМ и подходом к их природе, как к ионной паре или нет. По этой причине использование полуэмпирического подхода для

определения коэффициентов активности показывает высокую точность модели (рисунок 15).

Используя математическое моделирование рассчитано распределение комплексов лантаноидов, находящихся в водной фазе карбонатно-щелочной системы (рисунок 16).

Было еще раз доказано, что практически все количество лантаноида связано в виде бикарбонатного комплекса. Программный продукт позволяет проводить расчёт степени извлечения лантаноидов в раствор, варьируя состав карбонатно-щелочного раствора для карбонатов и других малорастворимых соединений РЗМ.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В диссертации предлагается новое решение актуальной научной задачи – создание математической модели определения термодинамических и кинетических характеристик извлечения карбонатных комплексов РЗМ в карбонатно-щелочных системах, позволяющей подобрать оптимальные технологические параметры процесса, таким образом, затрачивая минимальные капитальные, материальные, человеческие ресурсы при создании комплексной технологии переработки минерального сырья. Полученные научные результаты составляют основу эффективных технологий получения РЗМ. Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Предложена и апробирована научно обоснованная модель описания сложных многокомпонентных карбонатно-щелочных систем с лантаноидами.

2. Подтверждено научное предположение о роли процессов образования комплексов РЗМ с неорганическими лигандами в карбонатно-щелочных системах. Увеличение растворимости осадков малорастворимых соединений иттрия и лантаноидов связано со способностью образовывать карбонатные комплексы. Однако комплексообразование является одним из этапов растворения, поэтому требуется рассматривать всю карбонатно-щелочную систему в целом.

3. Установлены закономерности растворения малорастворимых карбонатов лантаноидов в карбонатно-щелочных

системах при повышенной концентрации комплексообразующего лиганда, отвечающие законам термодинамики и кинетики. Показано, что растворение карбонатов РЗМ в карбонатно-щелочных системах является самопроизвольным эндотермическим процессом.

4. Лимитирующей стадией реакции растворения карбонатных малорастворимых соединений РЗМ с образованием комплексов является внешняя диффузия. Энергия активации составляет от 40 до 64 кДж/моль, что свидетельствует о диффузионном и переходном режиме химической реакции.

5. Промежуточной стадией растворения малорастворимых солей РЗМ в карбонатных средах является образование гидроксосоединений иттрия и лантаноидов, что и находит подтверждение в наличии эффекта осаждения комплексов лантаноидов. Однако для выявления состава гидроксосоединений переменного состава требуется отдельное исследование и ряд специализированных средств анализа и измерения параметров соединений.

6. Доказана перспективность исследования нераскрытых ранее областей химии лантаноидов с привлечением новых технологий, математического и электронно-вычислительного аппарата.

7. Избыточное количество карбоната щелочного металла способствует повышению степени извлечения комплексов лантаноидов в раствора с 20 до 90%.

8. Результаты диссертации в дальнейшем могут быть использованы в качестве теоретической основы для разработки и проектирования способа карбонатно-щелочного выщелачивания РЗМ из техногенного сырья.

9. Дальнейшее развитие идеи диссертационной работы заключается в углублении теоретических и экспериментальных знаний об образовании вторичных осадков, их идентификация, сравнение состава вторичных осадков карбонатов и гидроксидов РЗМ в зависимости от условий проведения карбонатно-щелочного выщелачивания. Изучение структуры комплексов РЗМ в карбонатно-щелочных средах, а также изменение их состава дополнит теоретическую и экспериментальную базу, необходимую для



производственного внедрения карбонатно-щелочного  
выщелачивания РЗМ из минерального и техногенного сырья.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Публикации в изданиях из Перечня ВАК*

1. **Кашурин, Р.Р.** Растворение карбонатов и гидроксидов редкоземельных металлов в карбонатных средах / **Р.Р. Кашурин**, Т.Е. Литвинова, И.Т. Жадовский, М.Е. Титова // Вестник СПГУТД, Серия 1. Естественные и технические науки. – 2020. -№3 – С. 98-101.

2. **Кашурин, Р.Р.** Влияние pH среды на процесс растворимости карбонатов и гидроксидов редкоземельных металлов / **Р.Р. Кашурин**, Я.А. Свахина, С.А. Герасев, Т.Е. Литвинова, И.Т. Жадовский // Вестник технологического университета. – 2021. – Т.24. - № 2. – С. 14-18

*Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:*

3. Litvinova, T.E. Complex Formation of Rare-Earth Elements in Carbonate–Alkaline Media / T.E. Litvinova, **R.R. Kashurin**, D.S. Lutskiy // Materials. 2023. – Volume 16. – Issue 8. – pp. 3140.

4. Litvinova, T.E. The Kinetic Aspects of the Dissolution of Slightly Soluble Lanthanoid Carbonates / T.E. Litvinova, **R.R. Kashurin**, I.T. Zhadovskiy, S.A. Gerashev // Metals. – 2021. – Volume 11. – Issue 11. – pp. 1-14.

5. **Kashurin, R.R.** Prospective recovery of rare earth elements from waste / R.R. Kashurin, S.A. Gerashev, T.E. Litvinova, I.T. Zhadovskiy // Journal of Physics Conference Series. – 2020. – Volume 1679. – Issue 5. – pp. 1-6.

*Публикации в прочих изданиях:*

6. **Kashurin, R.R.** Kinetics of carbonation of light lanthanides / IV International Scientific Conference: AGRITECH-IV-2020: Agribusiness, Environmental Engineering and Biotechnologies, Красноярск, 2021. pp. 052063.

7. **Кашурин, Р.Р.** Термодинамика процесса формирования карбонатных комплексов лантаноидов / Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и

молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета // Изд-во Томского политехнического университета. – 2021. – Т.1. – С. 68-69.

8. **Кашурин, Р.Р.** Кинетика образования карбонатных комплексов редкоземельных металлов / Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера // Изд-во Томского политехнического университета. – 2022. – Т.1. – С. 85-86.

9. Свахина, Я.А. Исследование влияния pH на процесс карбонизации осадков редкоземельных металлов / Я.А. Свахина, С.А. Герасёв, **Р.Р. Кашурин**, М.Е. Титова, И.Т. Жадовский // Сборник тезисов IX Межвузовской конференции-конкурса научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина. – 2020. – С. 51-53.

*Свидетельство:*

10. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021665464. Программа термодинамического состава фаз гетерогенных карбонатно-щелочных систем лантаноидов: № 2021664702: заявл. 22.09.2021: опубл. 27.09.2021 / **Кашурин Р.Р.**, Литвинова Т.Е., Николаев М.Ю., заявитель СПГУ – 2 с.

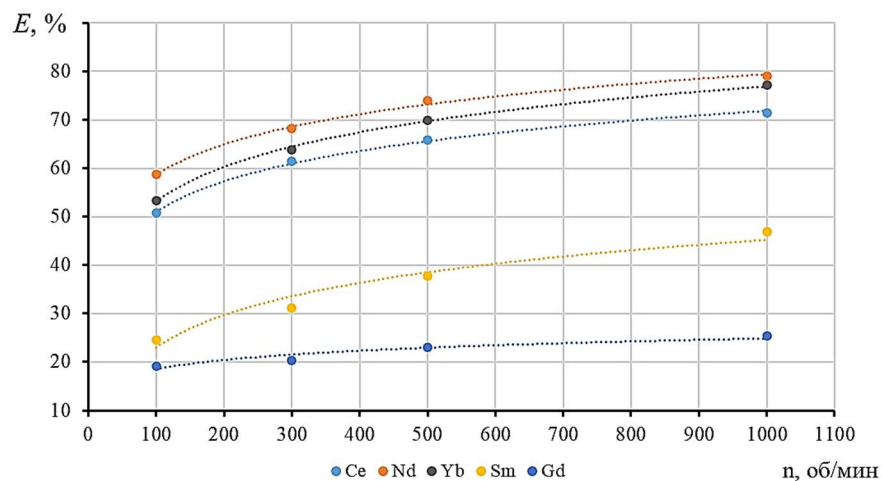


Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения РЗМ от интенсивности перемешивания при температуре 25°C и концентрации карбоната калия 1 моль/л.

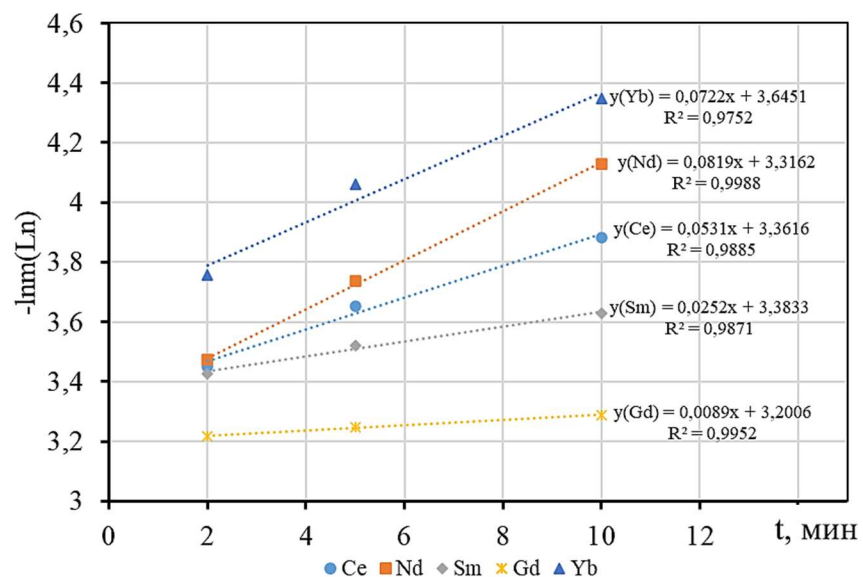


Рисунок 2 – Зависимости массы карбоната лантаноида от времени при скорости перемешивания 1000 об/мин, температуре 20°C и концентрации карбоната калия 1 моль/л.

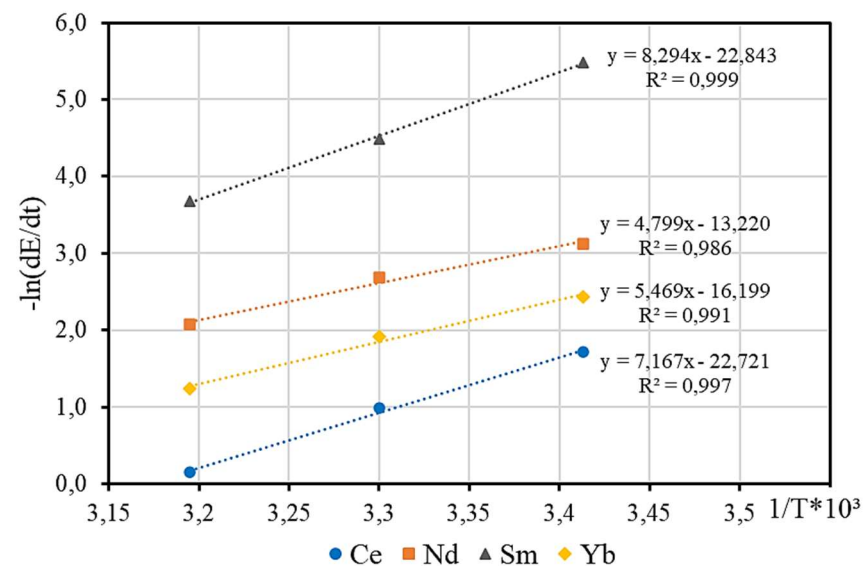


Рисунок 3 – График определения энергии активации.

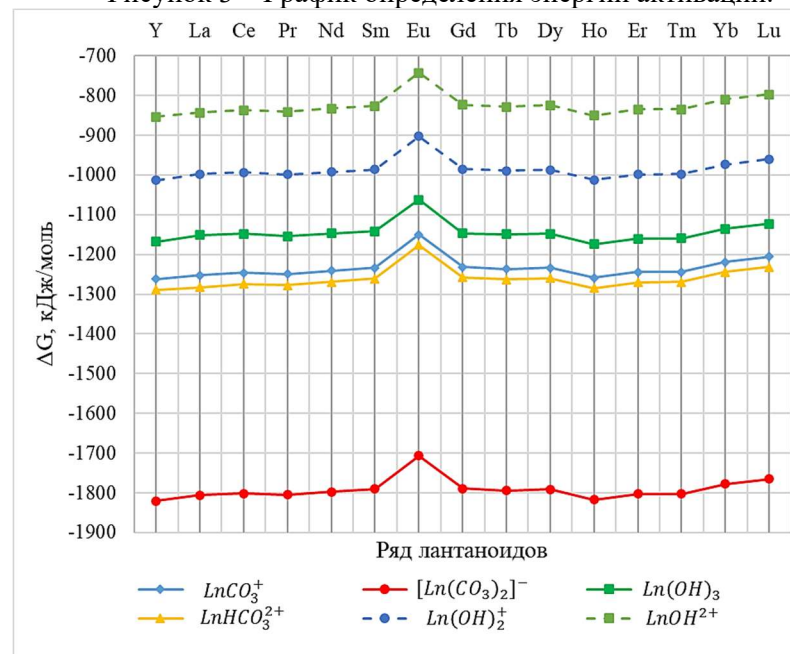


Рисунок 4 – Энергия Гиббса образования комплексов РЗМ

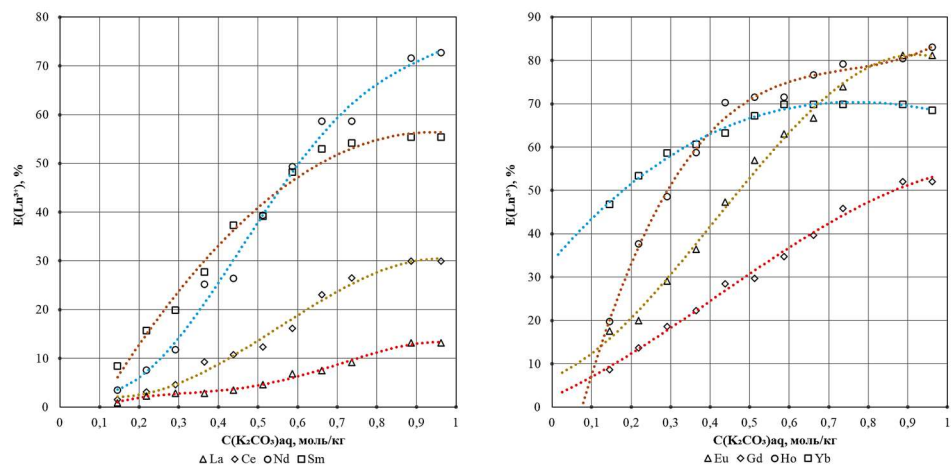


Рисунок 5 – Изотермы растворимости карбонатов лантана, церия, неодима и самария (А); европия, гадолиния, гольмия и иттербия (Б).

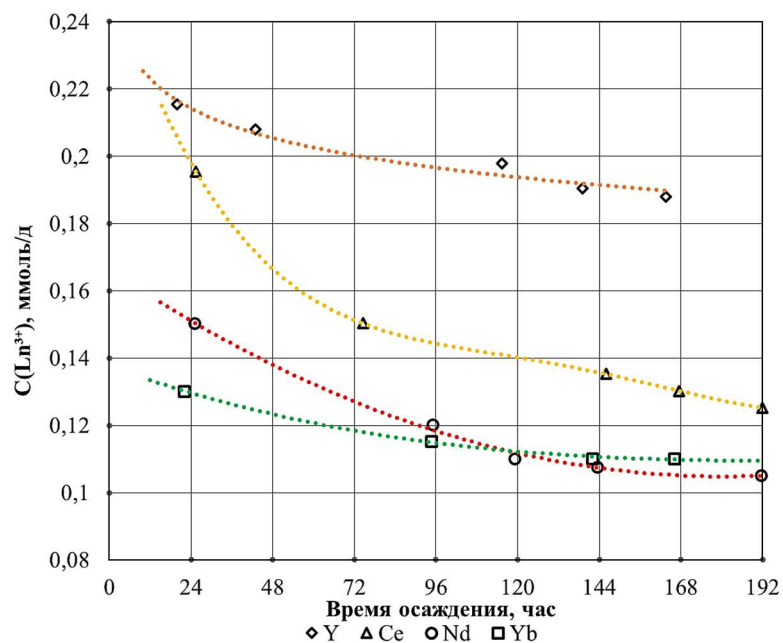


Рисунок 6 – Снижение концентрации лантаноида при охлаждении раствора до 20°C и последующей выдержке.

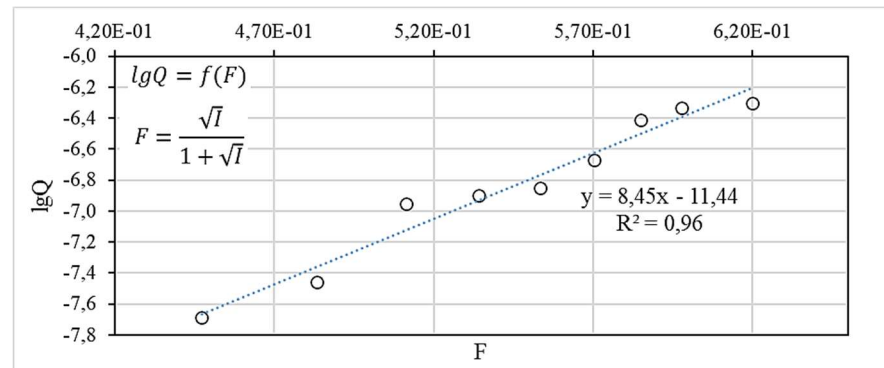


Рисунок 7 – Зависимость концентрационной константы равновесия карбоната церия от ионной силы.

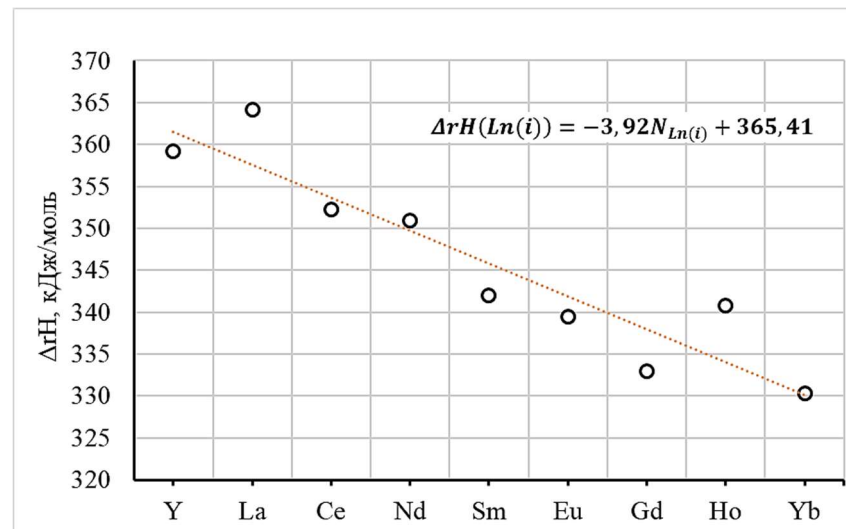


Рисунок 9 – Зависимость теплового эффекта реакции растворения карбоната РЗМ с образованием бикарбонатного комплекса.

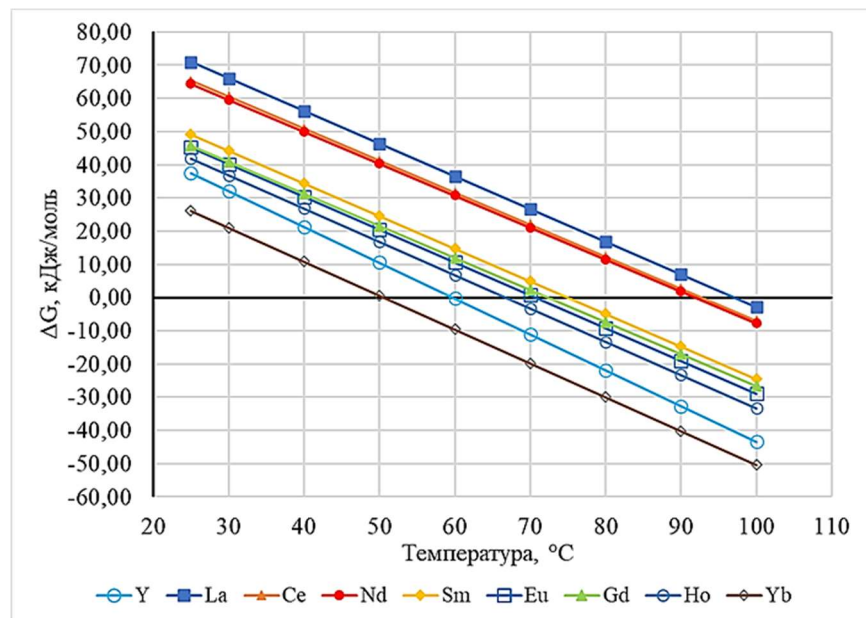


Рисунок 10 – Зависимость энергии Гиббса реакции растворения от температуры.

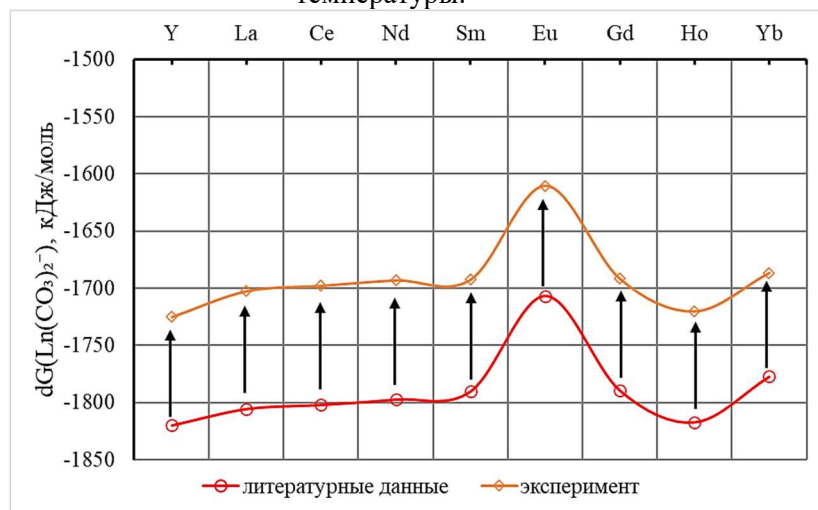


Рисунок 11 – Энергия Гиббса образования бикарбонатного комплекса РЗМ по реакции  $Ln_2(CO_3)_3 + CO_3^{2-} = 2[Ln(CO_3)_2]^-$

$$\begin{aligned}
 & \left( \begin{array}{l} \text{pH} \\ [\text{H}] \\ [\text{OH}] \\ [\text{CO}_3] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3] \\ \text{REE} \end{array} \right) := \left( \begin{array}{l} (\text{pH}_1 \leftarrow 1 \quad \text{pH}_2 \leftarrow 14) \\ \text{while } (\text{pH}_2 - \text{pH}_1 > 0.00001) \\ \left[ \begin{array}{l} \text{pH} \leftarrow \frac{(\text{pH}_1 + \text{pH}_2)}{2} \quad [\text{H}] \leftarrow 10^{-\text{pH}} \quad [\text{OH}] \leftarrow \frac{K_w}{[\text{H}]} \\ [\text{CO}_3] \leftarrow \Sigma C \cdot \left[ \frac{K_1 \cdot K_2}{([\text{H}])^2 + K_1 \cdot [\text{H}] + K_1 \cdot K_2} \right] \\ \left( [\text{HCO}_3] \leftarrow \frac{[\text{CO}_3] \cdot [\text{H}]}{K_2} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] \leftarrow \frac{[\text{HCO}_3] \cdot [\text{H}]}{K_1} \right) \\ I \leftarrow 0.5 \cdot \left( [\text{CO}_3] \cdot z\text{CO}_3^2 + \Sigma C \cdot 2 \cdot z\text{REE}^2 \right) \\ \gamma_{\text{carb}} \leftarrow 10^{\frac{-0.50422 \cdot I^{0.5}}{(1+4.5 \cdot 0.3237I)^{0.5}}} \\ \gamma_{\text{REE}} \leftarrow 10^{\frac{\alpha_1 \cdot I^{0.5}}{(1+I)^{0.5}}} \\ \Pi \gamma \leftarrow \frac{\gamma_{\text{REE}}^2}{\gamma_{\text{carb}}} \\ \left[ \text{REE} \leftarrow \frac{[-2 \cdot K_3 + [4 \cdot (K_3)^2 + 4 \cdot \Pi \gamma \cdot K_3 \cdot \Sigma C]^{0.5}}{2 \cdot \Pi \gamma} \right] \\ \left( \Sigma K_t \leftarrow [\text{H}] + [\text{K}] + \text{REE} \quad \Sigma A_n \leftarrow [\text{HCO}_3] + 2 \cdot [\text{CO}_3] + [\text{OH}] \right) \\ \text{pH}_1 \leftarrow \text{pH} \quad \text{if } \Sigma K_t > \Sigma A_n \\ \text{pH}_2 \leftarrow \text{pH} \quad \text{otherwise} \end{array} \right] \\ \left( \begin{array}{l} \text{pH} \\ [\text{H}] \\ [\text{OH}] \\ [\text{CO}_3] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3] \\ \text{REE} \end{array} \right) \end{array} \right)
 \end{aligned}$$

Условия правильности решения

$$\Sigma C = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3] + [\text{CO}_3]$$

$$[\text{H}] + [\text{K}] + \text{REE} = [\text{OH}] + [\text{HCO}_3] + 2 \cdot [\text{CO}_3]$$

Рисунок 12 – Расчетный алгоритм математической модели

Таблица 2 - Параметры для моделирования процесса извлечения лантаноидов

Элемент	$\log K_{\text{эксп.}}$	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_3$	$\alpha_4$
Nd	-11,3	-6,7	-5,6	-0,74	0,28
Sm	-8,6	-3,6	-3,3	-0,40	0,22
Gd	-8,0	-3,0	-2,6	-0,33	0,14
Ho	-7,3	-2,9	-2,6	-0,27	0,14

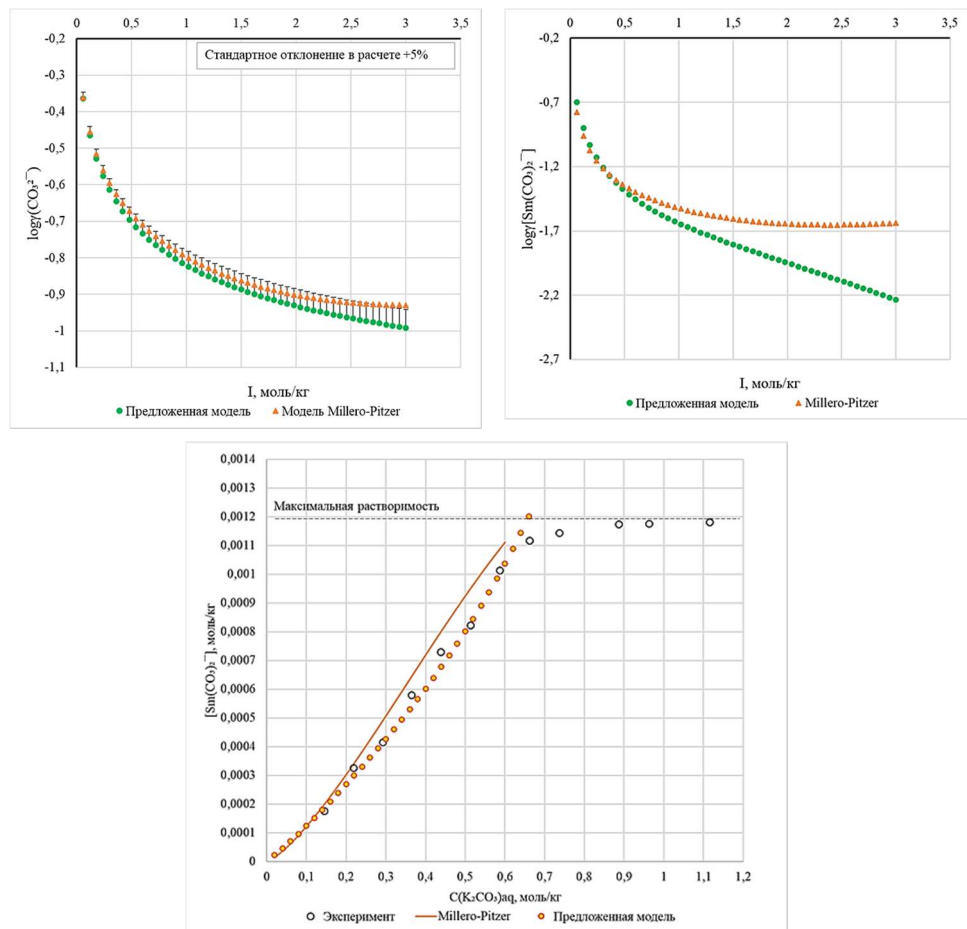


Рисунок 14 – Проверка адекватности моделирования с использованием теоретических коэффициентов активности по Питцеру-Миллеро.

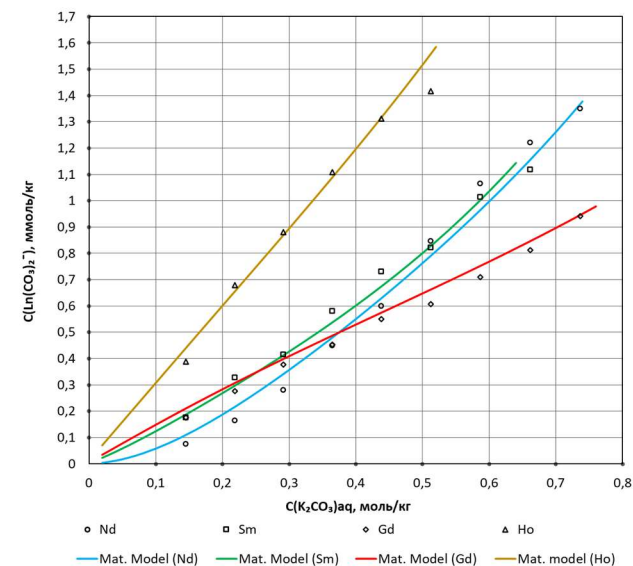


Рисунок 15 – Демонстрация адекватности математической модели с полуэмпирическим подходом к расчёту коэффициентов активности

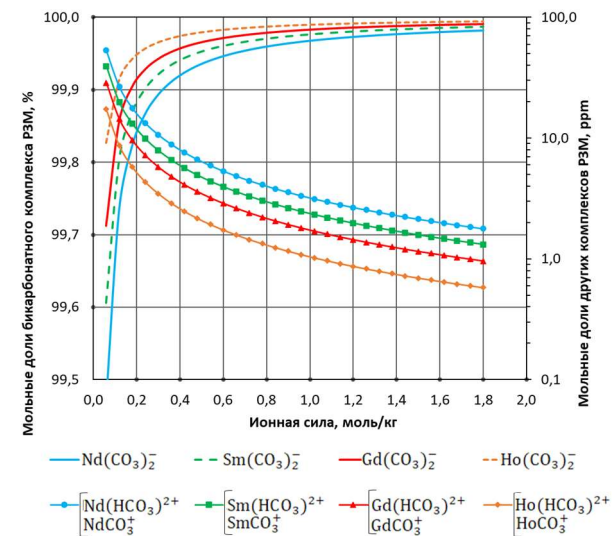


Рисунок 16 – Расчёт равновесного состава карбонатно-щелочного раствора