

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

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Литвинова Т.Е.

Санкт-Петербург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ТЕМАТИКЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	12
1.1 Анализ рынка и отраслей применения редкоземельных металлов.....	12
1.2 Характеристика редкоземельных металлов как стратегического минерального сырья.....	20
1.3 Сырьевые ресурсы редкоземельных металлов техногенного происхождения.....	35
1.4 Извлечение РЗМ из красного шлама и техногенного сырья.....	43
1.5 Карбонатно-щелочное растворение малорастворимых соединений редкоземельных металлов.....	46
1.6 Выводы по главе 1	52
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗА.....	55
2.1 Объект исследований.....	55
2.2 Методика приготовления модельных осадков.....	57
2.3 Методология изучения изотерм растворимости малорастворимых осадков лантаноидов.....	57
2.4 Методология изучения кинетики растворения малорастворимых осадков лантаноидов.....	59
2.5 Титриметрический метод анализа.....	62
2.6 Фотометрический метод анализа.....	63
2.7 Выводы по главе 2	64
ГЛАВА 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРЕНИЯ С КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ КАРБОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	65

3.1 Термодинамические закономерности формирования комплексов РЗМ с неорганическими лигандами.....	65
3.2 Кинетика процесса растворения.....	79
3.3 Расчет констант равновесия для процесса карбонатно-щелочного растворения.....	91
3.4 Выводы по главе 3	104
ГЛАВА 4 СОЗДАНИЕ ПРОНОЗНОЙ МОДЕЛИ РАСТВОРИМОСТИ КАРБОНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗМ.....	106
4.1 Построение математической модели карбонатно-щелочной системы.....	106
4.2 Проверка математической модели.....	118
4.3 Выводы по главе 4	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	130
СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА.....	146
ПРИЛОЖЕНИЕ А Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.....	151
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт о внедрении результатов диссертации.....	153

ВВЕДЕНИЕ

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 исследования

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 аниона-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 (приложение Б).

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 (пункты списка литературы 7, 8, 9, 10,

17, 65, 66, 77, 78), 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, в 3 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено свидетельство о регистрации программы ЭВМ (приложение А).

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.

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

В главе 1 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.

В главе 2 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 главе 3 подробно изложена экспериментальная часть исследования, приведены результаты экспериментальных исследований термодинамики и кинетики растворения карбонатов лантаноидов в карбонатно-щелочных растворах.

В главе 4 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.

ГЛАВА 1 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ТЕМАТИКЕ ДИССЕРТАЦИИ

1.1 Анализ рынка и отраслей применения редкоземельных металлов

Редкоземельные металлы являются одним из самых важных в мире сырьевых ресурсов в XXI веке, и без них нельзя больше представить повседневную жизнь сегодня. Возможности использования редкоземельных металлов более чем разнообразны: применение в сотовых телефонах, жестких дисках персональных компьютеров, двигателях электро- или гибридных транспортных средств, катализаторах в транспортных средствах, в катализаторах процессов каталитического крекинга [122], батареях и аккумуляторах [58], при производстве люминесцентных ламп и люминофоров [42, 114] и магнитов [50], в том числе используемых для ветряных турбин [69]. Под термином редкоземельный элемент (англ. rare-earth element) понимают в общей сложности 17 элементов с химически схожими свойствами, приводимых в периодической системе элементов в III побочной подгруппе под порядковыми числами 21, 39, а также с 57 по 71. Элементы, расположенные в периодической системе химических элементов, приведены на рисунке 1.1

21 Sc Скандий	39 Y Иттрий						57 La Лантан
Лантаноиды							
58 Ce Церий	59 Pr Празеодим	60 Nd Неодим	61 Pm Прометий	62 Sm Самарий	63 Eu Европий	64 Gd Гадолиний	
65 Tb Тербий	66 Dy Диспрозий	67 Ho Гольмий	68 Er Эрбий	69 Tm Тулий	70 Yb Иттербий	71 Lu Лютеций	

Рисунок 1.1 – Редкоземельные металлы

Рынок редкоземельных металлов на протяжении нескольких десятилетий показывает значительный рост. Согласно данным источников [40, 103], рост потребления редкоземельных металлов связан с технологическим ростом государств и их суверенитета. Это связано с рядом факторов, обуславливающих рост данной отрасли. Редкоземельные металлы нашли

применение в высокотехнологичных продуктах промышленности, оборонной технике, оптических приборах, медицине и целого ряда отраслей промышленности. Основные сферы применения представлены в таблице 1.1 (составлено автором).

Таблица 1.1 – Применение РЗМ в отраслях промышленности

Сфера применения	Продукты	Редкоземельные металлы
энергетика	ядерная энергетика (добавки в ядерное топливо); ветровая энергетика; катализаторы при переработке нефти	La, Ce, Nd, Dy, Er
автомобильная промышленность	аккумуляторы; катализаторы выхлопных газов; двигатели гибридных установок;	La, Ce, Nd, Dy, Er
космическая промышленность	конструкционные материалы (корпуса спутников, кораблей)	Y, Ce, Pr, La, Nd
электроника	микрочипы; устройства памяти; LED-дисплеи;	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Y
сплавы и керамика	сплавы черной и цветной металлургии; сверхпроводники;	Y, Eu, Ho, La, Ce, Pr, Nd, Er, Gd
люминофоры	мониторы ЭЛТ; люминесцентные лампы;	La, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Tm, Er
лазеры и оптоэлектроника	для оптических линз: полирующие порошки; оптическое волокно; лазеры;	Ce, Gd, Er, Nd, Dy, Ho, Tm, Lu, Y
другие сферы использования	диагностика в медицине; удобрения в сельском хозяйстве; фильтры для экологии;	Gd, Tb, Lu, Y, La, Nd, Sm, Eu, Dy, Tm

Сферами использования РЗМ являются постоянные магниты (22 %), конструкционные материалы (19 %), катализаторы для автомобильной промышленности (18 %), высококачественная оптика и стекло (15 %).

Исследования РЗМ и попытки внедрения с практическим применением проводились со второй половины XX века. В ходе электролиза расплавленных солей РЗМ получали сплавы с Ni, Co, Mn, Cr, Zr, Nb, Ta и Fe. Известны работы,

посвященные использованию РЗМ в качестве легирующих добавок к сплавам, при выработке железа и стали. Так, по мнению исследователей, металлический церий благоприятно воздействует на железо и сталь при раскислении, при удалении серы. Церий и некоторые другие редкоземельные металлы участвует в десульфуризации дизельного топлива [126]. По мнению других исследователей, добавка сплавам алюминия и магния до 0,5 % церия и лантана ведет улучшению качества отливок и их поверхности [82]. Церий является важным компонентом сверхпрочных чугунов, служащих сырьем для производства валов, шестеренчатых механизмов. Исследование [62] свидетельствует об улучшении микроструктуры стали при добавлении церия в расплав. Также многие РЗМ входят в состав химической, термически стойкой посуды.

Металлический церий и другие редкоземельные металлы обладают фотоэлектрическими свойствами. Редкоземельные металлы применяются в качестве компонентов при производстве аккумуляторов. Примером использования РЗМ может служить развивающаяся отрасль альтернативных источников энергии – ветрогенераторов. Для производства одного ветрогенератора мощностью 1 МВт на постоянных редкоземельных магнитах потребуется до 200 кг РЗМ (в основном неодима).

Большое распространение получило использование скандия [41, 107]. В работах [72, 74, 84] представлены данные о существенном улучшении сплавов алюминия с магнием. Как и другие РЗМ, Sc используется при производстве электронных, оптических средств, химического оборудования, радиотехнических средств. Существует огромный опыт использования оксида скандия в качестве компонента стекол, керамики, при изготовлении эмиттеров, ферритов с низкой индукцией. Скандий используется также при производстве полупроводников, тиристорных, катодов, необходимых во многих сферах промышленности. Каталитическая способность соединений скандия позволяет использовать его в качестве катализаторов в химической и нефтехимической отраслях: при производстве ядерного топлива, как

модификатор волокон, пластмасс, при синтезе углеводов и крекинге нефти.

Скандий является прекрасным компонентом для сплавов алюминия, придавая им особые свойства. Оксид скандия близок по плотности к алюминию, но обладает в несколько раз большей температурой плавления. Такие сплавы становятся намного прочнее, что позволяет использовать их в ракетостроении, самолетостроении, производства спутников. Поскольку сплавы с содержанием скандия стойки к радиации, их можно использовать в термоядерных реакторах. На основе скандия производятся новые источники энергии – ветрогенераторы, солнечных батареях, водородной энергетике. Немаловажную роль играют соединения Sc в военно-промышленном комплексе.

К предпосылкам роста рынка РЗМ относятся:

1. разработка альтернативных источников энергии: ветрогенераторов и солнечных батарей;
2. ужесточение экологических норм, и как следствие, разработка высокоэффективных катализаторов дожигания автомобильных газов и присадок к дизельному топливу;
3. развитие энергосберегающих технологий, то есть переход с классических ДВС к гибридным установкам, применение экологических люминесцентных ламп, светодиодов, сверхпроводников.

В обзорных отчетах [102, 101] американской организации U.S. Environmental Protection Agency, а также европейской European Raw Materials Alliance (ERMA) рассмотрены основные аспекты редкоземельной отрасли. Стадии производства РЗМ включают в себя: меры поиска и разведки, добычи минерального сырья, стадии переработки минерального сырья, стадии тонкой очистки и разделения РЗМ, выпуск готовой продукции. Финальной частью является сбыт продуктов, содержащих редкоземельные металлы. Так интерес западных коллег может быть объяснен высокой ценностью рассматриваемых компонентов и ориентацию на внутреннее эффективное производство.

Основными потребителями РЗМ являются страны, основу экономики которых составляют высокотехнологичные производства: Китай (54 %), Япония и Южная Корея (24 %), страны Европы – преимущественно Германия и Франция (13 %), США (8 %).

С начала 2000-х годов Китай фактически монополизировал рынок редкоземельных металлов. Это связано с наличием богатой сырьевой базы для добычи РЗМ и наличия дешевой рабочей силы. Более 90 % продукции, содержащей РЗМ, производится в Китае. Эксперты оценивают запасы КНР в 42 % от мировых запасов. Сегодня китайские производители редкоземельных металлов и продукции, включающей их в состав, являются лидерами и монополистами. Благодаря занятым позициям на рынке, Китай проводит жесткую политику регулирования реализации редкоземельной продукции в другие государства. В XXI веке редкоземельные металлы являются особо ценным ресурсом. Методы регулирования рынка и обзор принятых решений представлены в работе [109]. В научной статье [115] указаны меры реализации, утвержденные на законодательном уровне для всей редкоземельной отрасли.

В СССР была налажена система полного цикла добычи и переработки редкоземельных металлов с получением конечного продукта. Отечественное сырье позволяло производить широкий спектр продуктов, необходимых для промышленности и общества, включавший в себя оксиды РЗМ и люминофоры, магниты и высокоэффективные проводники. Мощностей хватало как для обеспечения внутреннего рынка, так и на экспорт.

Производство РЗМ-продукции в 1991 году достигло максимума и составило 8,5 тыс. т. Это вывело Советский Союз на 3 место в мировом производстве с 15% от мирового. Технологическая цепочка не подразумевала создания готовой продукции ниобия, феррониобия, тантала и редкоземельных веществ. После распада СССР Российская Федерация не смогла быстро наладить ни производственные мощности, ни каналы сбыта. Россия осталась без металлических ниобия, тантала и готовых продуктов РЗМ. Как и многие

отрасли промышленности, сегмент РЗМ-производства пострадал. Россия находится на втором месте по объемам запасов редкоземельных металлов, однако производит менее 2 % РЗМ-содержащей продукции от мирового. В основном, РЗМ производятся в начальном виде – коллективные карбонаты РЗМ. Производители вынуждены экспортировать всю продукцию вследствие отсутствия ступеней разделительного и металлургического производства РЗМ. Однако Россия обладает достаточными ресурсами для извлечения и получения готового продукта РЗМ и их оксидов. К редкоземельным месторождениям относятся Томторское уникальное рудное месторождение в Якутии, Катугинское месторождение в Восточной Сибири, Чуктуконское, Кийское, Орловское и месторождения Кольского полуострова, где источниками РЗМ выступают Ловозерские лопаритовые руды и Хибинские апатитонепелиновые руды. Последние являются наиболее благоприятными для добычи [70]. Содержание РЗМ в апатитовой руде достигает 1 %, что при колоссальных объемах добычи руды может позволить закрыть потребности на внутренний рынок и экспортировать часть добываемых РЗМ.

К проблемам развития месторождений и редкоземельной промышленности относятся: неразвитая система обогащения сырья с получением готовой продукции, слабая инфраструктура при разработке месторождений в тяжелых климатических условиях, отсутствие заинтересованности инвесторов. Последняя проблема характеризуется малой информативной базой в области планирования месторождения, низкого содержания РЗМ в рудах, высокими капитальными вложениями. Усугубляет ситуацию слабая лабораторная база для идентификации ряда РЗМ на месторождениях. Особенно эта проблема усилилась в связи с изменением требований к промышленным содержаниям РЗМ в рудах. Высокие цены на отдельные редкоземельные элементы и развитие технологий по переработке руд позволяют в настоящее время включать в освоение месторождения, не рассматриваемые ранее, как эффективные к отработке. Таким образом, требуется создание эффективной базы лабораторной диагностики сырья и

определение химического и минералогического состава посредством совершенствования оборудования идентификации элементов.

Отдельного внимания требует вопрос промышленной базы по переработке добываемого сырья. Естественно, что создание предприятия по извлечению определенных элементов нерентабельно и неэффективно. Работающей программы по созданию в стране комплексного производства по переработке РЗМ нет. При планировании месторождения исходят из наиболее вероятного сценария: добытая руда или коллективный концентрат экспортируется в КНР и перерабатывается для подготовки на следующий передел. Последующие ступени переработки определяют рыночную цену продукта, российское сырье значительно теряет в цене по сравнению с вариантом отечественного производства.

Сегодня Российская Федерация производит около 2 тыс. т в год неразделённых соединений РЗМ, преимущественно на Соликамском магниевом заводе, остальную часть импортируя из КНР. Также в импортную продукцию входят сплавы РЗМ, и различные соединения редкоземельных металлов. Общий объем импорта китайских РЗМ составляет в последние годы до 20 млн долларов. Поскольку редкоземельные металлы входят в перечень необходимых компонентов таких стратегически важных отраслей, как военная промышленность и космическая отрасль, вопрос развития редкоземельной промышленности ежегодно обостряется. К крупным игрокам российского рынка потребления РЗМ относятся нефтеперерабатывающие компании, активно использующие их с целью синтеза эффективных катализаторов для вторичных процессов переработки нефти. Причем потребление оценивается более тысячи тонн РЗМ ежегодно. Спецификой российского рынка является также деятельность небольших компаний, потребляющих редкоземельные металлы в небольшом объеме – несколько тонн РЗМ и их оксидов в год [70, 85].

Интерес к рынку редкоземельных металлов подкреплен двумя основными аспектами: высокая стоимость РЗМ и продуктов с их содержанием

вследствие высокой цены; уникальные свойства РЗМ и продуктов, получаемых на их основе. Цены на редкоземельные металлы нестабильны, контрактные цены не находятся в свободном доступе. По данным аналитического портала Infogeo.ru стоимость редкоземельных металлов на рынке КНР в 2019 году может быть представлена в таблице 1.2. Сравнивая данные с актуальными ценами на оксиды РЗМ, можно сделать вывод о существенном росте цен на большинство редкоземельных металлов (составлено автором на основании данных [12, 60]).

Таблица 1.2 – Стоимость редкоземельных металлов

Редкоземельный металл	Стоимость, \$/кг	
	2019 г.	2022 г.
Gd оксид	19,6	87,47
Dy оксид	178,0	467,94
Dy	245,0	575,8
Eu оксид	43,0	33,19
Y	33,0	12,87
La оксид	2,0	6,53
La	5,6	4,39
Nd оксид	46,0	166,54
Nd	59,0	203,62
Pr оксид	59,0	147,62
Pr	97,0	167,70
Sm оксид	2,1	4,51
Tb оксид	435,0	2122,4
Tb	580,0	2636,5
Ce оксид	2,0	1,37
Ce	5,4	4,49
Er оксид	23	56,27

Зачастую в промышленности используется коллективный концентрат РЗМ. Цена коллективного концентрата определяется наиболее дорогими элементами. Наибольший вклад вносит группа легких РЗМ из-за их высокого содержания, а также тяжелые РЗМ вследствие их большой рыночной стоимостью. Непостоянство цены на РЗМ часто отпугивает потенциальных инвесторов, но с увеличением областей применения рынок редкоземельных металлов растет. Например, в исследовании [38] представлен подробный анализ потенциального роста рынка редкоземельных металлов. Авторы указывают на вероятную трансформацию энергетического сектора, а следовательно, смещение фокуса в область редких и редкоземельных металлов.

1.2 Характеристика редкоземельных металлов как стратегического минерального сырья

Редкоземельные металлы разделяются на легкие и тяжелые по атомному весу. Среди лёгких РЗМ можно выделить представителей так называемой цериевой группы - состоящей из лантана, церия, празеодима, неодима, самария и европия. Группа тяжёлых редкоземельных элементов представлена гадолинием, тербием, диспрозием, гольмием, эрбием, тулием, иттербием, лютецием. Редкоземельные металлы входят в состав многих минералов.

Основной разведывающей страной по добыче редкоземельных металлов на протяжении многих лет является Китай, где ежегодно добывается около 120 тыс. т оксидов РЗМ. Кроме того, редкие земли также добываются в Австралии, Канаде, США, Намибии, Индии и России, особенно на Кольском полуострове. В настоящее время актуальными являются источники на морском дне Тихого океана, центральная часть Монголии и Гренландия, обладающие перспективными ресурсами. Только в Гренландии, по оценке Greenland Minerals and Energy Ltd., месторождения настолько богаты, что выработка может продолжаться до следующего века. Но и в Германии редкоземельные металлы не являются новым сырьем. Еще во времена ГДР, в

1970-е годы, в результате исследования урановых месторождений в саксонском Делицше были найдены редкие земли. Однако запасы не позволяют наладить производственную добычу. Только в 2009 году, согласно www-minerals.usgs.gov, было добыто 133 тыс. т оксидов редкоземельных металлов (SEO), в 2010 году – 130 тыс. т оксидов РЗМ, а на 2012 год 180 тыс. т оксидов РЗМ. Указанные доходы составляют около \$2 млрд.

Предполагаемая средняя концентрация редкоземельных металлов в земной коре, части земной мантии толщиной 17 км, составляет около 150 – 220 ppm. Доля отдельных элементов при этом довольно различается. Чаще всего находят церий, составляющий 40-60 ppm, самый редкий РЗМ – тулий, встречающийся в 30 раз реже, чем церий. Статистика приведена в таблице 1.3 (составлено автором на основании данных [43]).

Таблица 1.3 – Относительная распространенность лантаноидов, нормированная к элементу церий, а также некоторые абсолютные концентрации

Элемент	Приведенная распространенность	Элемент	Приведенная распространенность
Ce	1	Tb	0,047
Pr	0,128	Dy	0,31
Nd	0,67	Ho	0,068
Pm	0	Er	0,194
Sm	0,195	Tm	0,029
Eu	0,085	Yb	0,186
Gd	0,256	Lu	0
	Концентрация, ppm	Концентрация, г/т	Концентрация, %
РЗМ, всего	150-220	150-220	0,015-0,022
Ce	40-60	40-60	0,004-0,006
Месторождение РЗМ	1000	1000	0,1
Железородное месторождение (для сравнения)	-	-	60-70

Также с редкоземельными металлами часто встречается скандий, иттрий и лантан. Однако, существуют различия в способах добычи и обработки этих трех элементов, включая тяжелые и легкие лантаноиды.

Общие физико-химические свойства

Свойства РЗМ сильно выделяются по сравнению с другими химическими элементами Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Например, 3-валентные ионы редкоземельных металлов проявляют почти идентичное поведение в реакциях и поэтому их очень трудно отделить друг от друга. Это реакционное поведение также является причиной того, что 14 лантаноидов и три побочные группы всегда встречаются в минералах вместе. В конечном счете, этим можно объяснить трудности, связанные с извлечением и разделением редкоземельных металлов. Радиус ионов уменьшается от лантана к лютецию.

Как правило, в группе элементов с ростом атомного номера увеличивается размер атома и его иона, так как большее число электронов на высоких энергетических уровнях компенсирует силу притяжения увеличивающегося ядерного заряда. В таблице 4 такое поведение характерно для скандия, иттрия, лантана и актиния. Но рост числа электронов у элементов после лантана в хорошо экранированных 4f-орбиталях не может уравновесить заряд ядра, как следствие радиусы атомов и ионов сжимаются. Такой эффект получил название «лантаноидное сжатие».

Лантаноидное сжатие определяет положение иттрия в ряду РЗМ, изменение свойств металлов и их катионов в оксидах. Похожие свойства размеров внешних электронных облаков проявляются в совместном присутствии иттрия и тяжелых РЗМ в минералах, совместное концентрирование элементов. Тем же образом можно объяснить трудности при отделении Y от тяжелых РЗМ. Учитывая распространенность иттрия в природе, по схожести химических свойств его относят к ряду тяжелых РЗМ.

Стоит отметить сравнение ионных радиусов трёхвалентных редкоземельных металлов с некоторыми другими элементами периодической системы. Совместное нахождение редкоземельных металлов с элементами кальция, тория и урана в минералах основано на сходстве соответствующих ионных радиусов. Все изменения свойств металлических РЗМ можно связать с отдачей электронов.

Другая характерная черта металлов РЗМ по отношению к другим элементам главных и побочных подгрупп проявляется, прежде всего, в их физических свойствах и, естественно, в уникальности $4f$ -орбитали.

Редкоземельные металлы очень реакционноспособны, образуют с кислородом воздуха основные оксиды и реагируют с разбавленными кислотами, а точнее с водой с выделением водорода. При этом они образуют в основном 3-валентные ионы и достигают в этом состоянии энергетически стабильных конфигураций. Редкоземельные металлы взаимодействуют с водой с выделением водорода. Разбавленные минеральные кислоты растворяют редкоземельные металлы без усилий, с выделением водорода. Щелочи не действуют на металлические РЗМ даже при нагревании. Редкоземельные элементы соединяются с водородом, образуя гидриды типа MeH_3 , с азотом – нитриды типа MeN . При сплавлении с серой, селеном и теллуrom образуют сульфиды, селениды и теллуриды. Редкоземельные металлы представляют собой сильные восстановители вследствие их высокого сродства к кислороду. Плохая растворимость ионов РЗМ в водных растворах представляет интерес для их выделения из смеси других химических элементов. Хорошо растворимыми в воде являются хлориды, сульфаты и нитраты РЗМ, в воде. Трудно растворимы их гидроксиды, фториды, карбонаты и сульфаты щелочных металлов. Растворимость осадков представлена в таблице 1.4 (составлено автором на основании данных [59]).

Таблица 1.4 – Растворимость осадков РЗМ

Реагент	Осадок	Растворение	Отделение
гидроксиды	аморфный (в избытке тяжелорастворим)	-	Al, Be
оксалаты	кристаллический (в избытке тяжелорастворим)	минеральные кислоты, например HCl	Zr (в избытке растворим)
плавиковая кислота	желатинообразный (в избытке тяжелорастворим)	-	Al, Be, Zr, Ti
сульфаты щелочных Me	кристаллический двойной сульфат	-	-
карбонаты	аморфный (в избытке тяжелорастворим, с карбонатами щелочных Me)	минеральные кислоты	-
иодид калия	белый, рыхлый	минеральные кислоты	Th

Генезис и состав минералов

Редкоземельные породы сосредоточены, в частности, в магматических щелочных породах, карбонатных породах, россыпях, так называемых месторождениях железа, меди и золота, в остаточных месторождениях сильно разлагающихся магматических пород, а также в фосфоритных отложениях. Щелочные магмы при этом богаты как редкоземельными металлами, так и другими тяжелыми металлами, такими как торий, уран, радий, цирконий, ниобий, тантал или титан. Такое концентрирование элементов происходит при подъёме магмы в результате изменения давления и температуры посредством обменных процессов в фазах плавления и кристаллизации с трещиноватой земной корой; процессы, которые также называют магматической дифференциацией. Обмен катионами между фазами определяется коэффициентами распределения, которые определяются соотношением величин ионного заряда и радиуса катионов. В конечном итоге происходит обогащение некоторых элементов, включая редкие земли в расплаве. Эти щелочные породы и интрузивные включения вместе образуют

концентрическое строение и встречаются, в частности, в России (Кольский полуостров и территория ангарско-тунгусского месторождения), в США (144 месторождения), в Австралии (южная Австралия), Гренландии (44 месторождения), Бразилии, Индии или Канаде. Интрузивные карбонатиты обнаружены в более чем 500 находках по всему миру и представляют собой основные месторождения РЗМ.

Места обнаружения ограничиваются относительно небольшой площадью в несколько квадратных километров и, в основном, являются результатом вулканизма. Содержащийся в них минерал с включением редкоземельных элементов является, например, бастнезит. Минерал, также важный для получения РЗМ, представляет собой монацит, или монацитовый песок. Пески с самыми высокими концентрациями монацита – это TiO_2 -содержащий ильменит, а также песок касситерит. Вышеназванные обнаружены в Burkit Merah на полуострове Малайзия и в настоящее время разведываются. Месторождение железа, меди и золота, осадочные залежи обломочной породы, находится в южной части Западной Австралии и содержит, помимо элементов Fe, Cu и Au также РЗМ, а также следы урана. Однако в настоящее время не существует стратегии разработки для получения РЗМ из этого месторождения. Особый тип осадочных месторождений РЗМ образуют ион-адсорбирующие илы или глинистые латериты, возникшие в результате полного разложения гранитов. Виды месторождений указаны в таблице 1.5 (составлено автором).

Таблица 1.5 – Примеры месторождений редкоземельных металлов

Тип месторождения	Минерал	Месторождение	Страна
Магматические щелочные породы	апатит	Кировское в Хибинах	Россия
Интрузивные карбонатиты	бастнезит	Вауан Обо, центральная Монголия	Китай
		Mountain Pass, Калифорния	США

Продолжение таблицы 1.5

Тип месторождения	Минерал	Месторождение	Страна
Прибрежные пески	монацит	Chawaraq	Индия, Шри-Ланка
Оловосодержащие пески	монацит, ксенотим как побочный продукт	Bukit Merah	Малайзия
Брекчиевидный гранит	Оксиды РЗМ, побочно Au, Cu, Fe-оксид	Mt. Weld, Olympis Dam Laverton на западном побережье	Австралия
Илистые месторождения, глинистые латериты	РЗМ в ионабсорбирующих илах	-	Китай

Вместе с тем, для описания минералов, особенно их последующей разработки, представляет интерес знание анионов. Фосфаты и карбонаты в разновидностях хлора, фтора и гидроксофосфатов, а также фтор и гидроксокарбонатов, а также силикаты образуют анионы основных минералов РЗМ. Реже минералы редкоземельных пород встречаются в виде оксидов или двойных оксидов. Монацит представляет собой ортофосфат, катионы которого состоят из элементов Ce, La, Nd или Sm, но и Th. Доминирование определённых катионов в минералах привело к разделению элементов РЗМ на класс церитовых и иттриевых. Церитовые земли содержат в качестве основного элемента церий. Другие РЗМ, напротив, становятся все более и более устойчивыми в осадочных массах. В минералах монацит и бастнезит преобладают редкоземельные металлы цериевой группы. О наличии в сырье редкоземельных металлов иттриевой группы говорят, когда встречается существенное количество иттрия и тяжелых РЗМ. Например, в фосфатном минерале ксенотим преобладают РЗМ иттриевой группы.

Производство РЗМ осуществляется на следующих технологических переделах:

1. Выработка руды;
2. Концентрация руды (промывка);
3. Извлечение оксидов РЗМ из концентратов;
4. Производство металла, а также производство легированных порошков;

Анализ проектов по выработке месторождений, используемых для добычи РЗМ, показывает, что большинство специалистов предлагает использовать для переработки руды различные виды технологий:

1. гравитационное обогащение в совокупности с сепарацией и флотацией (5 предложений);
2. комбинация магнитной сепарации и флотации (5 предложений);
3. преимущественно флотацию (4 предложения);
4. преимущественно магнитную сепарацию (2 предложения);
5. электрическую и магнитную сепарацию (1 предложение);
6. радиометрическую сепарацию с флотацией (1 предложение);
7. совокупность радиометрической и магнитной сепараций (1 предложение).

Перечисленные технологии указаны в таблице 1.6 (составлено автором).

Таблица 1.6 – Месторождения, технологии обогащения и объемы производства РЗМ

Месторождение, страна, компания	Минерал РЗМ	Мощность по руде, тыс. т	Методы обогащения	Объем товарной продукции, тыс. т РЗМ-оксидов
Bayan Obo, Китай, Inner Mongolia Baotou Steel Rareearth Group, действует	бастнезит, монацит	5000	Магнитная сепарация, флотация, высокоинтенсивная магнитная сепарация	50-70
Sichuan/Shandong, Китай, Sichuan Jiangxi Copper Rare Earths, действует	бастензит	1000	Гравитация, магнитная сепарация, флотация	10-40

Продолжение таблицы 1.6

Месторождение, страна, компания	Минерал РЗМ	Мощность по руде, тыс. т	Методы обогащения	Объем товарной продукции, тыс. т РЗМ-оксидов
Xunwu/Lognan, Китай, China Minmetals Rare Earth, Ganzhou RE Group, действует	Ионно-адсорбционные глины	50000	Только гидрометаллургические методы	20-45
Mountain Pass, США, Molycorp, действует	бастнезит	До 675	Флотация	19,5-40
Mount Weld, Австралия, Lynas, действует	монацит	270	флотация	22
Ловозерское, Россия, Ловозерский ГОК, действует	лопарит	450	Гравитация (концентрационные столы и винтовые сепараторы), магнитная сепарация, флотация апатита	5-6,5
Dong Rao, Вьетнам, Vinacom, Toyota, действует	бастнезит	200-720	Флотация, магнитная сепарация	3-10
Nolans Bore, Австралия, Arafura Resources, проект	Монацит, алланит	1100-1500	Обогащение в жестких условиях, высокоинтенсивная магнитная сепарация, флотация	20
Dubbo, Австралия, Alkane Resources, проект	Фергюссонит, эвдиалит, бастнезит	1000	Только гидрометаллургические процессы	6
Аллуайв, Россия, проект	Эвдиалит, лопарит	1000	Магнитная и электрическая сепарация	4
Томторское, Россия, Ростех/Ист, проект	Монацит, ксенотим	10-200	Только гидрометаллургические процессы	0,65-10
Катугинское, Россия, проект	Гагаринит, иттрофлюорит	600-3000	Гравитация, магнитная сепарация, флотация	1,4-5,7

Продолжение таблицы 1.6

Месторождение, страна, компания	Минерал РЗМ	Мощность по руде, тыс. т	Методы обогащения	Объем товарной продукции, тыс. т РЗМ-оксидов
Чуктуконское, Россия, проект	монацит	150	Только гидрометаллургические процессы	3,1
Кутессай-2, Киргизия, Stans Energy, проект	Итросинхизит, ксенотим	200	Гравитация, магнитная сепарация, флотация	1,5
Steenkampskraal, ЮАР, Great Western Minerals Group, проект	монацит	70	Магнитная сепарация, флотация	5
Kvanefjeld, Гренландия, Greenlands Minerals and Energy, проект	Стинструпин, бритоцит, монацит	3000	флотация	23
Nechalacho, Канада, Avalon Rare Metals, проект	Фергюссонит, бастнезит	720	Магнитная сепарация, флотация, гравитация	10
Strange Lake, Канада, Quest Rare Minerals, проект	Гадолинит, флюоцерит, бастнезит, гагаринит	1440	Только гидрометаллургические процессы	12
Hoidas Lake, Канада, Great Western Minerals Group, проект	Бастнезит, монацит, алланит	180	Высокоинтенсивная магнитная сепарация, флотация	3
Canakli, Турция, AMR Resources, проект	Алланит, ортит, чевкинит, сфен	6000	Гравитационное обогащение (столы), низкоинтенсивная магнитная сепарация, флотация	2-6
Vokan, США, Ucore, проект	Таленит, бастнезит	500	Радиометрическая сепарация, магнитная сепарация	2,3
Агаха, Бразилия, МВАС, проект	пирохлор	120	Только гидрометаллургические процессы	8,75
Bear Lodge, США, Rare Element Resources, проект	бастнезит	360	Только гидрометаллургические процессы	10,4

Продолжение таблицы 1.6

Месторождение, страна, компания	Минерал РЗМ	Мощность по руде, тыс. т	Методы обогащения	Объем товарной продукции, тыс. т РЗМ-оксидов
Ngualla, Танзания, Peak Resources, проект	бастнезит	300	Магнитная сепарация, флотация	10
Wigu Hill, Танзания, Montero, проект	бастнезит	1000	Радиометрическая сепарация, флотация	5-20
Montviel, Канада, GeoMega, проект	Хуанхит, пирохлор	912,5	Флотация, возможна магнитная сепарация	10-12
Tanbreeze, Гренландия, Tanbreeze Mining Greenland, проект	эвдиалит	500-1500	Магнитная сепарация	3
Sarfartoq, Гренландия, Hudson Resources, проект	Бастениз, монацит	700	флотация	6,5
Kirawa, Канада, Matames, проект	эвдиалит	1500	Магнитная сепарация, 2 стадии (низко- и высокоинтенсивная)	5
Norra Karr, Швеция, Tasman Metals, проект	эвдиалит	1500	Флотация эгирина, магнитная сепарация	6,8
Hastings, Австралия, Hastings Rare Metals, проект	Гель-циркон	1000-2000	Только гидрометаллургические процессы	10
Browns Range, Австралия, Northern Minerals, проект	ксенотим	500	Высокоинтенсивная магнитная сепарация, флотация	3

Концентрат минералов, получаемый путём промывки, содержит множество элементов различных неорганических соединений. Из этой смеси редкоземельные металлы могут быть получены в виде их соединений с помощью химического вскрытия. Для этого существуют разные технические процедуры, адаптированные как к конкретному минералу, так и к последующей переработке продуктов, не относящихся к РЗМ. Способ растворения с помощью HClO_4 не получил технического и экономического

обоснования применимости технологии. К неактуальным способам можно также отнести расплавление с MgO и углеродом. Для получения РЗМ преимущественно используется кислотное и щелочное выщелачивание монацитового песка или бастнезита. Названные способы отражены в таблице 1.7 (составлено автором).

Таблица 1.7 – Способы извлечения РЗМ

Способ	Растворение	Цель процесса	Замечание
HClO ₄	Полное	Извлечение РЗМ	Неэкономично
Сернокислотное выщелачивание	Полное	Извлечение РЗМ и производство удобрений	-
Сплавление с оксидом магния и графитом	Нет данных	Извлечение РЗМ	Экономически спорно
Выщелачивание едким натром	Полное	Извлечение РЗМ	Экономически дешево
Электротермическое фосфорное вскрытие	Полное	Производство белого фосфора из фосфорной кислоты и побочных продуктов	Извлечение РЗМ при обработке отходов
Выщелачивание азотной кислотой	Неполное	Производство азотно-фосфорных удобрений	Технически возможно
Cl ₂	Полное	Извлечение Ti, Zr, Nb, Ta	Безводные хлориды РЗМ

При кислотном выщелачивании разделение элементов Ti, Zr, Nb, Ta и особенно Th основано на различиях в основности между элементами. При увеличении pH после кислотной обработки до 5 единиц отделяют элементы 4 и 5 побочных групп в виде нерастворимых оксидов, основных солей, а также силикатов или титанатов. Действием щавелевой кислоты РЗМ выделяют в форме оксалатов, которые затем посредством прокаливании переходят в оксиды.

При щелочном способе обработку сырья производят NaOH при 150°C под давлением, отделяя силикатные и фосфатные анионы от осадка, содержащего как РЗМ, так и тяжело растворимые оксиды от Ti и Th, а также цирконсиликаты. При добавлении соляной кислоты при pH = 3–4 РЗМ переходят в раствор в виде хлоридов в раствор, в то время как остальные металлы остаются нерастворимыми. Таким образом, РЗМ всегда получают из

концентратов минералов в виде их растворимых хлоридов, сульфатов или нитратов и, изменяя рН среды, осаждают в виде их оксалатов, гидроксидов, фосфатов или фторидов, карбонатов. Для разделения смесей РЗМ, получающихся в различных методах извлечения, применяются как физические, так и химические методы. Физические способы основаны на различиях в растворимости, температурных коэффициентов или коэффициентов распределения, или в различиях магнитных свойств РЗМ (таблица 1.8).

Таблица 1.8 – Физические способы разделения РЗМ

Свойство	Способ разделения	Замечание
растворимость	выпадение с метилоксалатом	$\beta=1,4$ для Ho/Er $\beta=3-5$ для Dy/Y $\beta=2,8$ для Nd/La
температурные коэффициенты растворимости	кристаллизация	40 тыс. операций для обогащения Lu, Tm
коэффициенты распределения	распределение между водной и органической фазами	$\beta=2,04$ для Ce/La-нитрата в пентаноне, технически используется
ионообменные коэффициенты	способ ионного обмена	используется в технологии
константы комплексообразования	комплексообразование	используется в технологии

Тем не менее, физические различия свойств ионов РЗМ не очень выражены, поэтому для достижения хороших результатов концентрирования или обеднения часто приходится повторять соответствующую операцию разделения.

Поведение при растворении двойных солей, таких как щелочных сульфатов РЗМ, так и нитратов магния и РЗМ, исторически использовалось при фракционной кристаллизации. Для получения очень редко встречающихся элементов Tm и Lu в чистом виде в прошлом требовалось около 40000 разделительных операций, что является крайне затруднительным процессом. Также для разделения рекомендовали фракционное осаждение

гидроксидов РЗМ с помощью NaOH или аммиака. Техническое использование имеют три следующих способа: окислительно-восстановительное поведение, ионный обмен, а также распределение в различных полярных смесях растворителей.

Лишь несколько элементов РЗМ, находящихся в разных степенях окисления, можно отделить друг от друга химическим путём посредством окислительно-восстановительных процессов (Ce и Tb, а также Sm, Eu и Yb). Техническое применение находит окислительно-восстановительное поведение при отделении церия (IV) путём окисления щелочной смеси РЗМ при температуре от 80 до 100°C кислородом воздуха. При последующем растворении в азотной кислоте Ce(OH)₄ остаётся нерастворимым, а остальные РЗМ переходят в раствор.

В то время как процессы осаждения или кристаллизации требуют большого количества операций разделения для получения более чистых фракций РЗМ, применение реакций ионного обмена с помощью всего двух этапов работы позволяет добиться равномерного и лучшего разделения ионов.

Ионообменное разделение РЗМ основано на том, что уменьшение радиуса иона и закономерное снижение основности ведет к увеличению прочности связи с лигандами с возрастанием атомного номера. Таким образом, с увеличением атомного номера РЗМ увеличиваются радиусы гидратированных ионов лантанидов M³⁺. Поскольку при ионном обмене главную роль играет электростатическое притяжение гидратированных ионов к анионной части смолы, то оказывается, что чем больше радиус гидратированного иона, тем слабее он взаимодействует со смолой.

В реакциях с ионообменной смолой участвуют РЗМ согласно величине их ионного радиуса, то есть сначала ионы La³⁺, а в конце – ионы Lu³⁺. Объяснение такого поведения заключается в силе электростатического притяжения между молекулами ионообменной смолы с одной стороны и гидратированными ионами РЗМ с другой.

Другой способ разделения РЗМ представляет собой экстракцию водных растворов редкоземельных металлов с алкилфосфатами. Для этого используется также трибутилфосфат или ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота (ДЕНРА) в качестве комплексообразующего агента.

Фракционное разделение РЗМ основано на основности. Различие в основности используется в фракционном осаждении, а также в разделении на ионнообменных смолах, жидкостной экстракции. Методы окисления и восстановления также можно отнести к методам по изменению основности. К классическим методам разделения РЗМ относятся дробная кристаллизация, дробное осаждение, термические реакции. При дробной кристаллизации компонент получают при изменении концентрации соли в растворе, либо при испарении раствора, при изменении растворимости при различной температуре и природы растворителя.

Дробное осаждение осуществляется следующим образом: вводится недостаточное количество осадителя. Необходимо подбирать осадитель, растворитель, температурные диапазоны, а также методы введения осадителей. В данном методе ведут разделение по разным группам, например, отделяют иттрий от других элементов иттриевой группы, также отделяют иттриевые элементы от цериевой группы осаждением в форме двойных гидрокосульфатов. При изменении степени окисления становится возможным отделение церия от смесей при переводе в 4-х валентный. Также можно отделить европий, самарий и иттербий при восстановлении до степени окисления 2+, или металлического состояния.

При термическом методе используется разложение солей РЗМ согласно их основности. Далее соли выщелачиваются. Таким образом ведут термическое разложение азотнокислых солей после выщелачивания разбавленной кислотой, добавка щелочных нитратов применяется для понижения точки плавления. К недостаткам классических методов можно отнести большое количество ступеней очистки, а также подготовки сырья.

В промышленном применении предпочтение отдается классическим методам, хотя эффективные методы жидкостной экстракции и ионообменного разделения являются перспективными. В процессе разделения редкоземельные металлы чаще всего находятся в растворенном виде в растворе. Для регенерации комплексообразователя эти компоненты сначала обрабатываются щелочью, затем отделяется комплексообразователь, далее вновь растворяются оксиды РЗМ в HCl или HNO₃ кислотах. После этого РЗМ получают в виде оксалатов или карбонатов, применяя щавелевую кислоту. Оксиды с чистотой 95% для La и с чистотой от 99% до 99,999% для всех остальных редкоземельных металлов широко распространены на рынке.

1.3 Сырьевые ресурсы редкоземельных металлов техногенного происхождения

Техногенные источники сырья РЗМ имеют различную природу, состав и генезис. Наиболее перспективные проекты посвящены извлечению скандия. Это неудивительно, так как элемент Sc получил обширное распространение в различных сферах. Ряд техногенных источников получения Sc включает в себя следующие сырьевые источники: отходы урановых, вольфрамовых и глиноземных производств.

Специалистами в разных странах разрабатывались технологии извлечения скандия из бокситного сырья. При удачной наладке производственных циклов стало бы возможным извлекать от 600 до 3000 т скандия. В боксите может находиться до 31 г/т скандия. В некоторых месторождениях (бокситы Гвинеи – месторождения Курия, Массиса; Онежского района – месторождения Плисецкое, Иксинское) показатель выше и составляет до 140 г/т. По способу Байера при переработке бокситов до 95 % скандия переходит в красный шлам, где его содержание составляет от 170 до 200 г/т [31]. Скандий возможно получать из цирконовых концентратов, где его массовая доля составляет от 0,02 до 0,2 %; скандий накапливается в остатке после хлорирования циркониевых концентратов.

Иностранные специалисты считают перспективным процесс извлечения скандия из железосодержащих шламов урановых производств, в которых массовая доля Sc около 0,2 % масс. Также скандий может быть получен в результате обогащения вольфрамовых, оловосодержащих, ториевых руд, составляя несколько десятых долей процента. К источникам получения скандия следует отнести отходы от переработки титановых, фосфатных руд, здесь же отметим вольфрамсодержащие кеки, цинковые огарки, железосодержащие шламы. При комплексной переработке нефти и угля существует возможность получать из битума и золы каменных углей промышленные объемы скандия. Скандий встречается в рудах цветных металлов. В технологии переработки вольфрамитовых концентратов кек содержит массовую долю скандия от 0,1 до 0,6 % [11], а при выплавке олова массовая доля скандия в отвалах составляет 0,04 %. При сернокислотном методе переработки ильменитового концентрата в растворе серной кислоты остается до 0,018 г/л Sc.

Основные источники и содержание Sc в техногенном сырье отражено в таблице 1.9 (составлено автором на основании [11, 24, 18, 51]).

Таблица 1.9 – Промышленное и техногенное сырье скандия и его содержание

Источник	Содержание Sc, % масс.
Урановые руды	0,0005-0,01
Отходы переработки урановых руд	0,05-0,2
Титанмагнетитовые руды	0,005-0,01
Вольфрамитовые руды	0,05-1,0
Касситеритовые руды	0,02-0,22
Цинксодержащие	0,014-0,02
Цирконовые	0,001-0,08
Никельсодержащие латериты	0,001-0,005
Бокситы	0,001-0,02
Красный шлам бокситов	до 0,02

Продолжение таблицы 1.9

Источник	Содержание Sc, % масс.
Фосфориты	0,0001-0,03
Глины	0,001-0,005
Золы углей	0,0005-0,06
Шлаки доменных печей	0,008-0,06

Помимо источников Sc следует рассматривать техногенные источники получения других редкоземельных элементов (иттрия, лантана и лантаноидов). К таким источникам можно отнести несколько видов сырья:

1. красные шламы — отходы глиноземного производства (Sc, Y, La + Ga, Zr, Ti и другие);
2. фосфогипс — отходы сернокислотного получения удобрений из апатитовых руд (PЗЭ + Sr);
3. хвосты Качканарского ГОКа, обрабатывающего Гусевогорское титаномагнетитовое месторождение (Sc + Ge, Ga);

Также к потенциальному сырью относятся золы и шлаки от сжигания каменного и бурого углей (PЗЭ, Y, Sc + Sr, Ta, Nb, Zr, Ge, Ga, Be и другие), отходы гидро- и пирометаллургии. В результате обогащения сфенового концентрата получают 28,3 % TiO₂, 0,38 % Nb₂O₅, 0,026 % Ta₂O₅ и 0,5–0,7% оксидов PЗМ. Таким образом, на 1 млн. т сфенового концентрата приходится до 7 тыс. т окислов PЗМ. Существуют исследования по переработке апатитового концентрата [81]. В исследовании [108] рассмотрены основные физико-химические закономерности переработки отечественного апатитового сырья в ходе флотационной обработки.

Накоплено существенное количество теоретических и практических данных по извлечению редкоземельных металлов из такого побочного продукта производства удобрений, как фосфогипс. Дело в том, что фосфогипс не может быть напрямую отнесен к категории отходов. Однако увеличивающиеся объемы образования данного побочного продукта,

связанные с ростом спроса на удобрения во всем мире, его способность сохранять в составе тяжелые металлы, увеличивает интерес исследователей к его комплексной переработке. Например, используя сорбционные материалы, а также метод экстракции, возможно создание комплексной технологической схемы извлечения редкоземельных металлов из данного сырья.

В работе [124] описан способ извлечения редкоземельных металлов с помощью фосфорной кислоты. Авторы работы [25] рассматривают экстракцию неодима фосфорной кислотой. В исследовании [89] предлагается использовать наноматериалы, чтобы избирательно извлекать РЗМ. Очень подробные сведения были получены российским научным коллективом, а результаты работы представлены в исследовании [35, 36].

Также к потенциальным источникам РЗМ можно отнести золы углей, которые содержат сумму оксидов РЗМ 0,1 %, Sc около 100 г/т, Ta 50–80 г/т. В золах многих ТЭС количество ниобия и суммы РЗМ составляет соответственно 82 и 690 г/т. В золах Павловского и Раковского бурогоугольных месторождений сумма оксидов РЗМ составляет по оценкам экспертов 610 и 1303 г/т, в том числе содержание иттрия и тяжелых лантаноидов составляет примерно 0,1 % [4].

Большое количество исследований посвящено разработке способов извлечения редкоземельных металлов из красных шламов. Красный шлам относится к токсичным отходам. Красные шламы образуются в результате производства алюминия. Объемы образования красного шлама могут различаться. Это зависит от состава исходной бокситовой руды, а также технологии ее переработки при производстве глинозема, являющегося сырьем для изготовления алюминия. На тонну перерабатываемой руды производство вынуждено производить до 1,5 [44] тонн высокотоксичного отхода.

Накопление и хранение, утилизация красного шлама относятся к ряду важнейших проблем алюминиевой промышленности, так как ежегодно образуется большое количество КШ [104]. Красный шлам содержит большое количество оксидов железа, кремния, титана, невыщелоченного остаточного

алюминия. Однако в состав красного шлама входят ценные редкоземельные элементы. Это позволяет считать красный шлак перспективным сырьем для переработки шлама и получения из него редкоземельных металлов. Учитывая количество накопленного на алюминиевых заводах Российской Федерации объема красного шлама (около 600 миллионов тонн), возрастает как необходимость решения ряда технологических, экономических и экологических вопросов по его переработке, так и потенциальная экономическая выгода данного предприятия.

Исследования методов переработки красных шламов, включающие различные технологии, достаточно обширны и проводятся в различных странах. Существует, однако, тенденция к разделению данных методов по целевому назначению процесса. В целом, пути переработки красных шламов разделяются на гидрометаллургические, пирометаллургические. В монографии [16] указаны несомненные преимущества блочной технологии, в других источниках КШ утилизируется за счет получения из него чугуна и глиноземистых шлаков. Также отходы могут быть использованы непосредственно в строительной отрасли [116]. Стоит заметить, что вопрос использования КШ в качестве строительных материалов – цемента, минеральной ваты – требует внимания, поскольку зачастую красные шламы имеют существенный радиоактивный фон. Некоторые исследования говорят о целесообразности применения КШ в качестве катализаторов химической промышленности [31]. Исследователи [88] предлагают восстанавливать красный шлак, переводя его в доменный. Переработка красного шлама – сложная задача, так как нет единой схемы его обработки с привлекательными для инвесторов технико-экономическими показателями. Почти все процессы состоят из многих стадий, качество продукта зачастую недостаточно для стабильной работы предприятия. В общем и целом, способы пиро- и гидрометаллургии являются сегодня наиболее перспективными.

Красный шлам возможно утилизировать различными технологиями, описанными в работах [20, 19]. Шлам спекают [1], добавляют в чугун, также используют как компонент катализаторов химической промышленности.

Данный вид техногенного сырья не может быть использован без достаточной степени обезвоживания. В исследовании [6] представлены пути обезвоживания красного шлама до состояния, пригодного для дальнейшей транспортировки и переработки. В качестве варианта технологической схемы рациональной и комплексной переработки красного шлама с попутным доизвлечением ценных компонентов может выступить схема, представленная в работе [2]. В ней авторы предлагают автоклавное выщелачивание красного шлама с последующим переходом большей части глинозема в раствор. В исследовании [92] рассматривается метод утилизации красного шлама, при котором сырье смешивается с силикатными материалами и спекается. В результате получается конкурентноспособный строительный материал, аналогичный по свойствам с цементом. В работе [26] предложено использование красного шлама в качестве частичного заменителя природной почвы. Авторы оценивают максимальную концентрацию тяжелых металлов, и свидетельствуют о том, что многие показатели не превышают предельно допустимые значения.

В ходе рассмотрения возможности получения редкоземельных металлов из красных шламов нужно дать краткую характеристику их состава. Красный шлам – отходы, возникающие в процессе выщелачивания боксита при производстве алюминия. При выщелачивании используется NaOH. Вследствие этого содержание щелочи может достигают очень высоких значений – до 13 % [52]. Часто велико содержание Na_2CO_3 в КШ. Также к отличительной проблеме хранения и переработки красных шламов относится его влажность, нередко достигающая 50 % [45]. К металлам, входящим в состав КШ, относятся железо, алюминий, галлий, скандий и РЗМ. В зависимости от сырья и технологии производства алюминия, диапазон содержания различных элементов может меняться, средний состав включает в

себя, %: 41 Fe₂O₃; 17 Al₂O₃; 10 SiO₂; 9 CaO; 9 TiO₂; 5 Na₂O; 10 – остальное, а именно H₂O, летучие и редкоземельные металлы [79]. Средние составы красных шламов Уральского и Иранского заводов представлены в таблице 1.10 (составлено на основании [79]).

Таблица 1.10 – Состав красных шламов Уральского и Иранского заводов переработки бокситов

Предприятие	Состав, % масс.					
	Уральский завод	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
40-55		8-11	5-15	14-16	0,5-1,4	2-5
S		P ₂ O ₅	Na ₂ O			
До 2		0,2-0,5	До 2			
Иранский завод	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂
	44-46	8-11	8-9,5	13-18	0,2-1,6	4-5
	S	P ₂ O ₅	Na ₂ O			
	3,6	0,2-0,65	2,5-6,5			

Основные исследования касаются вопросов извлечения железа и алюминия из красных шламов, но с ростом спроса на скандий, интерес к получению РЗМ из данного техногенного сырья с каждым годом возрастает. В целом, красный шлам – потенциальное сырье для получения различных веществ. Основные источники и содержание РЗМ представлены в таблице 1.11 (составлено автором).

Таблица 1.11 – Редкоземельные металлы в красном шламе

Страна, предприятие	Содержание, % масс.					
	La	Ce	Nd	Sc	Y	Источник данных
Индия «Lanjigarh alumina refinery»	0,007	0,011	0,0005	0,005	0,001	[22]
Греция «Agios Nikolaos Plant»	0,011	0,0368	0,00986	0,0121	0,00757	[29]
Венгрия «Ajka Timfoldgyar Zrt»	0,0114	0,0368	0,0099	0,0054	0,0068	[117]

Продолжение таблицы 1.11

Страна, предприятие	Содержание, % масс.					Источник данных
	La	Ce	Nd	Sc	Y	
Казахстан АО «Алюминий Казахстана»	0,0108	0,026	0,0056	-	0,002	[75]
Турция «Seydischir Aluminium Plant»	0,027	0,054	0,017	0,0074	0,015	[21]
Австралия «Australian Aluminium Council»	-	-	-	0,0054	0,0068	[119]

В работе [93] указано, что сумма редкоземельных металлов может достигать 0,1% масс. в красном шламе. Редкоземельные металлы в красном шламе встречаются в небольших количествах. Например, в красных шламах зарубежных производств (Иран) встречается иттрий 0,0019 г/кг и скандий 0,019 г/кг. в шламе Уральского алюминиевого завода концентрация данных элементов достаточно высока, составляет для иттрия 0,053 г/кг и скандия 0,025 г/кг [3]. Это достаточно для рассмотрения вопроса их извлечения. Другие источники говорят о наличии в отходах после выщелачивания в них скандия в диапазоне 0,005-0,02 %, УРЗЭ – 0,1-0,2 %, что также свидетельствует о целесообразности извлечения РЗМ из красного шлама [5].

Существуют данные по существованию в красных шламах значительного количества La, Ce, Pr, Nd и других редкоземельных металлов с суммарным содержанием 506 – 2500 г/т [27], включая 90 – 110 г/т Sc₂O₃ [64]. Исследования специалистов [112], занимавшихся извлечением скандия и РЗМ из красного шлама, показывают содержание в исходном сырье – бокситах, направляемых на переработку БАЗ – 49,7 г/т Sc, 326 г/т Y, 161 г/т La, 13,6 г/т Yb и суммы оксидов редкоземельных металлов 1080 г/т. После процесса выщелачивания РЗМ преимущественно переходят в отвалы из-за их неактивности в алюминатном растворе. Состав компонентов

гидрохимического красного шлама Богословского алюминиевого завода включает в себя массовую долю Sc $(8-10) \cdot 10^{-3}$ %, и суммы РЗМ 0,25-0,35 %. Учитывая колоссальные объемы выработки шлама ежегодно, а также запасы шлама в отвалах, количество потенциально извлекаемого сырья с получением концентрата РЗМ является достаточным для разработки комплексного извлечения РМ и РЗМ из красных шламов.

1.4 Извлечение РЗМ из красного шлама и техногенного сырья

Учитывая актуальность вопроса извлечения РЗМ из красного шлама, следует осветить способы их извлечения. Подавляющее число работ посвящено извлечению РЗМ из КШ с помощью минеральных кислот (соляной, азотной, серной). Основная информация отражена в таблице 1.12 (составлено автором).

Таблица 1.12 – Извлечение редкоземельных металлов из красного шлама минеральными кислотами

Минеральный реагент	Концентрация, моль/л	Ж:Т, %	Время, мин/ (Температура, °С)	Извлечение, %	Источник
Серная	0,5	50	1440 (25)	Y=77; Yb=52; La=28	[127]
Серная	7	100	60 (35)	Ce=99,9	[22]
Серная	3	100	60 (35)	La=99,9	[22]
Серная	0,5	20	120 (23)	Sc=83,8	[119]
Соляная	0,5	50	1440 (25)	Sc=80; Y=96; Yb=70; Er=60; Dy=52; Nd=52	[127]
Соляная	6	4	60 (50)	Sc=80	[29]
Соляная	5,5	10	100 (70)	Сумма РЗЭ=95,16	[71]
Соляная	0,5	20	120 (23)	Sc=80	[119]
Азотная	0,5	50	1440 (25)	Sc=68; Y=79; Yb=60; Nd=55; Sm=57; Eu=50	[127]

Продолжение таблицы 1.12

Минеральный реагент	Концентрация, моль/л	Ж:Т, %	Время, мин/ (Температура, °С)	Извлечение, %	Источник
Азотная	0,5	20	120 (23)	Sc=80	[119]
Азотная	0,6	-	- (23)	Sc+другие РЗМ=70	[94]
Азотная	0,6	-	- (23)	-	[130]

В работе [127] проводили выщелачивание красного шлама серной кислотой с концентрацией 0,5 моль/л при комнатной температуре 120 минут с отношением Ж:Т=20. При этом извлечение РЗМ составило 50-96 %, причем скандия 83,8 %. В работе [119] были исследованы характеристики выщелачивания в различных минеральных кислотах (серная, соляная, азотная). В ходе эксперимента были получены лучшие результаты для серной кислоты с концентрацией 1 моль/л с отношением Ж:Т=10 и температурой опыта 50 °С, время перемешивания 120 минут. На выходе селективной экстракцией получено извлечение скандия около 99 %.

В исследовании [22] исследовали влияние температуры на выщелачивание серной кислотой КШ при изменении параметров: концентрация кислоты 1-7 моль/л, отношении Ж:Т=10-100, при часовом перемешивании. Лучшие результаты составили: для лантана 99,9 % при 3 моль/л кислоты, времени перемешивания 1 час, при комнатной температуре. При повышении температуры извлечение La снижается до 37 %. Для церия лучший результат извлечения достигнут при той же концентрации реагента, и температуре 75 °С и составил 99,9 %. Однако при снижении температуры степень извлечения снижается до 44 %.

Ряд работ [116, 127, 71] направлен на определение оптимальных параметров процесса выщелачивания соляной кислотой КШ. При этом изменялась концентрация кислоты в интервале 0,5-6 моль/л. До 80 % РЗМ извлекается в раствор при комнатной температуре и времени контакта фаз 24 часа с концентрацией 6 моль/л. При повышении температуры до 100 °С происходит увеличение степени извлечения как РЗМ (90%), так и

значительное извлечение железа, титана, глинозема, что крайне нежелательно для извлечения РЗМ. В исследовании [93] извлечение редкоземельных металлов производилось соляной кислотой с концентрацией 1,5 моль/л и дальнейшей экстракцией ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой (ДЕНРА). Сначала красный шлам предлагалось спекать при температуре 1100°C с $NaKCO_3$ и $Na_2B_4O_7$ 20 минут, далее растворять в концентрированной соляной кислоте 1:1, а затем раствор разбавлялся до концентрации 1,5 моль/л. Раствор разделялся на ионообменной колонне. Скандий, иттрий и лантаноиды переходили в водную фазу, а железо, алюминий, кальций и другие элементы переходили в твердую фазу. При экстракции в водную фазу переходят иттрий и лантаноиды, а в органической фазе остается скандий, степень извлечения которого составляет до 93% масс. Другие исследования названных источников характеризуют другие минеральные реагенты (азотная, уксусная, лимонная кислоты, вода) в качестве не лучших выщелачивающих агентов. Органические кислоты оказались значительно слабее при выщелачивании, при выщелачивании водой не наблюдается каких-либо результатов. При выщелачивании [94] слабо концентрированной азотной кислотой (0,6 моль/л) степень извлечения составила для скандия и РЗМ 70 %, однако в растворе наблюдалось высокое содержание железа (до 2 %). Также авторы [110] определили, что экстракция РЗМ после выщелачивания с азотной кислотой экономически нецелесообразна, так как специалисты имеют дело с большими объемами растворов и малыми концентрациями РЗМ в этих объемах. Ионообменные процессы с точки зрения извлечения РЗМ в таком случае смотрятся более выигрышно.

Железо значительно ухудшает процесс извлечения РЗМ из КШ. С целью удаления железа требуется предварительно обработать красный шлам. К таким методам относятся сульфатизация – процесс смешения с серной кислотой и сушка при высокой температуре (105°C). Отношение Ж:Т составляет 1:1, время сушки 12 часов. Далее высушенный материал

измельчается и обжигается. Затем обожженный кек неделю выщелачивается водой. В результате таких операций, извлечение железа в раствор менее 1 % мас., титана менее 1 % мас. и алюминия менее 20 % мас. Суммарное извлечение Y, La, Ce, Nd, Dy составляет 85-95 % [28]. Процесс сушки можно проводить и при более низких температурах – до 250 °С. Далее материал выщелачивают водой или кислотой с малой концентрацией. При этом почти все РЗМ и скандий переходят в раствор, также присутствует значительное количество железа, глинозема, титана. Кальций и кремний остаются в твердой фазе. Можно отметить, что практически все минеральные кислоты активно участвуют в процессе выщелачивания и дают хорошие данные по извлечению. Однако к минусам таких способов извлечения являются высокая цена на реагенты, зачастую низкое содержание РЗМ в КШ, извлечение наряду с РЗМ ряда других компонентов КШ в раствор (железо, кальций, глинозем, титан). Существуют также данные о малораспространенных способах извлечения редкоземельных металлов, в частности, скандия. Одно из перспективных исследований [68] свидетельствует о достаточной эффективности биовыщелачивания скандия при производстве алюминия, однако о работоспособности технологии говорить еще рано, ведь биовыщелачивание – это достаточно сложный процесс.

1.5 Карбонатно-щелочное растворение малорастворимых соединений редкоземельных металлов

Малорастворимые соединения редкоземельных металлов в зависимости от условий технологического процесса, могут взаимодействовать как с кислотами, так и со щелочами. В работе [67] рассмотрены физико-химические свойства карбонатов и гидрокарбонатов РЗМ. Авторы сделали акцент на особенностях растворимости и термохимии данных элементов. Комплексообразование, осаждение и растворение РЗМ являются очень важными процессами, актуальными в технологиях переработки редкоземельного минерального сырья. В работах [56, 57] рассматривались

ионные взаимодействия и влияние карбонат-ионов на комплексообразование РЗМ в условиях кислотного дренирования шахт. Исследования подтвердили повышение осаждающей способности образованием малорастворимых карбонатов и фосфатов РЗМ. Исследователи [39] рассматривали процессы растворения и осаждения малорастворимых соединений РЗМ, происходящих в хвостах добывающих РЗМ предприятий карбонатитового типа. Периодические процессы замерзания и оттаивания хвостов в субарктическом климате влияют на их геохимическое поведение и морфологию.

Основная идея попутного извлечения РЗМ при переработке фосфогипса или красного шлама заключается в использовании такого свойства редкоземельных металлов, как комплексообразование. При избыточном содержании карбонат-ионов в растворе редкоземельные металлы образуют согласно исследованиям Wood и Millero [123, 87, 111], прочные карбонатные комплексы лантаноида состава: $[\text{LnCO}_3^+]$, $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-]$, $[\text{LnHCO}_3^{2+}]$. Благодаря способности образовывать карбонатные комплексы редкоземельных металлов переменного состава может быть осуществлено извлечение малорастворимых соединений РЗМ из техногенного сырья карбонатно-щелочным методом.

В исследованиях [13, 14] показаны перспективы использования карбонатно-щелочного извлечения скандия в ходе переработки красного шлама. В рассмотренной технологии углекислый газ, являющийся побочным продуктом основной производственной линии, используется для перевода малорастворимого соединения скандия в раствор. Была разработана и запущена технология извлечения скандия из красного шлама с использованием углекислоты отходящих газов, принципы которой отражены в исследованиях [112, 15]. В исследовании [30] авторы подробно изучили метаморфозы твердой фазы, происходящие в результате карбонатно-щелочного выщелачивания красного шлама. Однако скандий достаточно сильно отличается от лантаноидов, поэтому стабильно извлекать лантаноиды тем же промышленным способом не представляется возможным.

Термодинамические и кинетические параметры карбонатно-щелочной системы при извлечении РЗМ необходимы для создания комплексной переработки минерального сырья, поскольку на момент исследования нет общей теоретической базы.

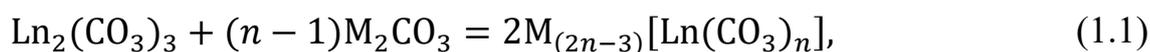
Редкоземельные металлы очень активны. Трехвалентные ионы редкоземельных металлов в растворах практически не существуют в индивидуальном виде. В техногенном сырье редкоземельные металлы будут находиться в виде формы, которая преобладает в сырье. При сернокислом способе переработки апатита основная часть РЗМ переходит в твердый осадок сульфата кальция – фосфогипс. В зависимости от типа процесса, различается форма существования РЗМ в фосфогипсе. При дигидратном способе происходит изоморфное замещение сульфата кальция ионами РЗМ [106, 76]. В исследовании [113] указано, что в зависимости от условий проведения реакции, редкоземельные металлы могут замещать в кальците кальций, образуя как карбонаты, так и гидрокарбонаты РЗМ. При полугидратном способе в фосфогипс переходят их гидратированные фосфаты [76]. При выщелачивании апатита производится большой объем экстракционной фосфорной кислоты, содержащей наряду с ионами редкоземельных металлов примесные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Na^+ , K^+ и другие), а также сульфат- и фторид-анионы. Попутное извлечение РЗМ из ЭФК возможно и описано в [37]. В исследовании [96] осуществили частичное извлечение РЗМ из фосфогипса и доказали возможность осуществления процесса. В красном шламе редкоземельные металлы, в зависимости от кислотности среды, могут образовывать как гидроксиды, так и карбонатные и гидрокарбонатные малорастворимые соединения.

Чтобы разработать технологию получения редкоземельных металлов из красного шлама, нужно получить достоверные сведения по термодинамическим и кинетическим параметрам процесса карбонатного выщелачивания. Карбонаты, гидроксиды, фосфаты редкоземельных металлов

– это малорастворимые соединения с очень малыми константами равновесия, следовательно осуществление реакции диссоциации маловероятно.

Исследование [47] свидетельствует о низких значениях констант равновесия диссоциации твердой фазы карбоната лантаноида. Авторы также предлагают математическую модель равновесия. В работе [48] представлены данные о растворимости фосфатов редкоземельных металлов. Термодинамические данные о растворимости фосфатов также говорят о крайне низкой растворимости. Следует отметить, что в двух исследованиях указано существование трехвалентных ионов при кислотности среды не выше 2. Однако в реальной среде красного шлама рН очень высок и реакция сильнощелочная. Научный коллектив [49] представляет математическую модель фосфатных комплексов в морской воде и сообщает о существовании редкоземельных металлов в наиболее устойчивом фосфатном комплексе. Предельные значения молярной концентрации около 10^{-4} моль/л в термодинамическом равновесии.

При растворении карбонатной формы лантаноида идет реакция образования карбонатных комплексов состава $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2]^-$ (1.1):



где М – это катион щелочного металла или аммония.

В исследовании Wood, Millero [123, 87, 111] и других работах указана устойчивость различных комплексов редкоземельных металлов в водном растворе при очень малой концентрации небольших значениях ионной силы. В реальной же системе нужно учитывать коэффициенты взаимодействия растворяемого соединения и других компонентов раствора. Коэффициенты активности редкоземельных металлов, представленные в литературных источниках, сложно назвать достоверными, поскольку они оценивались в конкретной системе и условиях. Данных об активности комплексных ионов РЗМ, в частности, карбонатных и фосфатных, на период данного исследования

не существует. Далее будут кратко описаны модели оценки коэффициентов активности для хлоридов и нитратов РЗМ.

Исследователи [99] представили в работе модель оценки коэффициентов активности, рассчитанные через осмотические коэффициенты для нитрата европия, нитрата иттрия и хлорида иттрия. Среднеионный коэффициент в водном растворе соли сначала снижается на 10-15 %, а далее возрастает, при этом активность водного раствора непрерывно снижается. Аналогичным образом были оценены коэффициенты активности для большинства нитратов редкоземельных металлов. В работе [33] была подтверждена тенденция снижения-роста коэффициента активности при увеличении концентрации соли. Были применены математические модели Питцера и Бромли. В исследовании [54] обобщены имеющиеся данные о коэффициентах активности нитратов РЗМ. На основе разработанных моделей рассчитаны термодинамические константы произведения растворимости и стандартная энергия Гиббса образования осаждающейся твердой фазы. В работе [83] была рассмотрена сложная водно-солевая система азотная кислота – нитрат РЗМ, сделаны расчеты энергии Гиббса, а также активно использовалась модель с модифицированным уравнением Питцера - Дебая - Хюккеля. В статье [90] была исследована зависимость коэффициентов активности одного из лантаноидов от температуры. Также авторами рассчитана энтальпия разбавления раствора РЗМ. Авторы [105] рассмотрели систему хлорида европия в кислой среде, подробно описав модель Питцера, применяя правило Харнеда.

Исследование [100] предоставляет обобщение данные о растворимости хлоридов редкоземельных металлов, также в статье рассчитана молярная энтропия твердых хлоридов лантаноидов.

При создании технологии будут необходимы не только термодинамические, но и кинетические параметры системы. Кинетика процесса выщелачивания редкоземельных комплексов из техногенного сырья зависит от параметров технологического процесса, характеристики сырья, а

также структуры на микроуровне. Дадим краткую характеристику известных данных о твердых карбонатах, оксидах, гидроксидах редкоземельных металлов. В зависимости от условий процесса выщелачивания, могут получаться различные по химическому составу и внешнему виду малорастворимые соединения. Концентрация карбонат- и гидроксид-ионов, время контакта фаз, температура – основные факторы, влияющие на морфологию осадков и равновесие в системе. В исследовании [53] рассмотрено получение и свойства нанопорошков карбонатов редкоземельных металлов. Показано, что кристаллы имеют вытянутую нитеобразную форму, также предложены оптимальные параметры процесса осаждения. Авторы [126] осуществили синтез нанотрубок и нанопластинок оксидов и гидроксидов редкоземельных металлов. Измерены линейные размеры полученных структур, доказана их неоднородность. При изменении параметров синтеза можно добиться эффекта агломерации единичных кристаллов в нанотрубки, которые впоследствии составляют основу полидисперсных порошков [129]. Вероятно, этим объясняется неравномерное распределение частиц при микроанализе. В работе [120] исследовали получение единичных кристаллов гидроксидов РЗМ. Показано, что в условиях гидротермального синтеза получают преимущественно гексагональные кристаллы с размерами до 5 мкм. В исследовании [97] показано, что возможно синтезировать кристаллы гидроксидов РЗМ без применения стабилизирующих поверхностно-активных веществ. Длина получаемых трубочек составляет до 200 нм в длину. Также авторы отмечают большое влияние рН среды и время химической реакции на процесс синтеза кристаллов.

Учитывая термодинамические и кинетические параметры процесса выщелачивания редкоземельных металлов карбонатным раствором, рассмотрим наиболее близкие исследования. В работе [118] растворение карбонатов редкоземельных металлов производят в карбонате аммония в присутствии аммиачного раствора. Авторы приводят данные и утверждают, что у способа достаточно высокая степень извлечения РЗМ, а также его легко

масштабировать. Однако в исследовании не указано, что происходит с концентрацией редкоземельного металла в присутствии щелочного раствора аммиака. Существует большая вероятность образования гидроксосоединений РЗМ, которые в последствие сложно отделить от твердой фазы. В исследовании [128] процесс растворения карбоната лантаноида рассмотрен на примере карбоната неодима в растворе карбоната натрия. Предложена инновационная модель метастабильного растворения твердой фазы, при котором каждый слой отщепляется и вступает в реакцию комплексообразования, далее попадает в раствор. Авторы [98] исследовали растворение осадка $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в смешанном электролите $[\text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-]$. На основании теории специфического взаимодействия Питцера была построена математическая модель и показана её относительная точность и согласование с экспериментальными данными. В работах [7, 9, 65] были рассмотрены перспективы растворения карбонатов РЗМ при избытке комплексообразующего лиганда – карбонат-иона. Было показано, что в результате процесса комплексообразования происходит извлечение ионов РЗМ в раствор.

1.6 Выводы по главе 1

1. С каждым годом потреблении минеральных ресурсов увеличивается. Энергетическая безопасность является актуальным направлением для всего мира.

2. «Зелёная» энергетика не решает всех проблем, связанных с экологической обстановкой. Как и любое антропогенное вмешательство, энергия, получаемая из возобновляемые источников, приводит к изменениям в окружающей среде. Однако «зеленая энергия» является основным двигателем прогресса редкоземельной отрасли.

3. Россия обладает колоссальными запасами бедного минерального сырья, которое может быть эффективно переработано в качестве параллельной побочно производственной цепочки.

4. Полностью избежать импорта редкоземельных металлов в ближайшие десятилетия не удастся. Однако может быть налажена альтернативная производственная сеть на случай непредвиденных обстоятельств.

5. Редкоземельные металлы добываются в основном уникальных, богатых минеральными компонентами, месторождениях. Их переработка является сложным технологическим процессом. Энергозатраты на переработку редкоземельных металлов достаточно высоки.

6. Производства минеральных удобрений и алюминия осуществляют загрязнение окружающей среды такими техногенными отходами, как красный шлам и фосфогипс. С другой стороны, данные техногенные отходы могут служить удовлетворительным сырьем для извлечения РЗМ при оптимально подобранной технологии.

7. Налаживание производства получения редкоземельных металлов из техногенных и низкосортных минеральных ресурсов возможно только в условиях прикрепления к крупной технологической цепочке другой продукции.

8. Из-за отсутствия теоретических и экспериментальных данных по существованию водорастворимых карбонатных комплексов редкоземельных металлов невозможно оценить ожидаемые результаты без проведения многостадийного и сложного эксперимента.

9. Учитывая недостаточность сведений по комплексообразованию РЗМ, особенно с участием неорганических лигандов, а также отсутствие масштабных и систематизированных исследований физико-химических параметров гетерогенных карбонатно-щелочных систем, исследование поведения РЗМ в карбонатно-щелочных средах является особенно важной и актуальной задачей для создания устойчивых технологий переработки техногенного и вторичного сырья.

10. Обзор опубликованных способов реализации извлечения РЗМ из техногенных источников показал, что не существует единого и универсального подхода.

11. Создание комплексной переработки минерального сырья с целью извлечения РЗМ невозможно без предварительной подготовки теоретической и экспериментальной базы.

12. Существующие исследования извлечения РЗМ из карбонатно-щелочных систем имеют множество пробелов, часть из которых призвана устранить данная диссертационная работа.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗА

2.1 Объект исследований

Отвалы промышленных предприятий Российской Федерации насчитывают, по меньшей мере, 200 миллионов тонн техногенных отходов (красный шлам и фосфогипс). Вблизи города федерального значения Санкт-Петербурга фосфогипс также поступает в отвалы за счет производств, базирующихся в Волховском и Кингисеппском районах Ленинградской области. Проблема переработки красного шлама также является актуальной.

Единственным способом полной переработки фосфогипса является его конверсия на мел и сульфаты щелочных металлов (аммония) путём обработки растворами карбонатов щелочных металлов или аммония. При этом редкоземельные элементы можно попутно извлечь в сульфатный раствор в форме анионных комплексов с неорганическими лигандами. При карбонатной переработке красных шламов, помимо извлечения скандия, попутным продуктом являются соединения иттрия и лантаноидов, выход которых, однако, не является стабильным. Факторами, ограничивающими извлечение лантаноидов при переработке обоих видов техногенного сырья, являются либо кинетические затруднения, либо образование промежуточных продуктов, переход которых в раствор имеет термодинамические ограничения.

По этим причинам объектом исследования является поведение редкоземельных элементов в карбонатных средах в диапазоне концентраций, соответствующем их содержанию в растворах, получаемых при переработке красных шламов или фосфогипса. На основании анализа исследований определено, что существуют предложения извлекать скандий из красного шлама. Однако термодинамических и кинетических данных, безусловно, не хватает для прогнозирования процесса извлечения лантаноидов из сырья подобного рода. Было принято решение исследовать: 1) процесс диссоциации и карбонизации малорастворимых осадков лантаноидов; 2) процесс осаждения

ионов лантаноидов с целью отделения товарного концентрата редкоземельных металлов.

Для получения синтетических препаратов малорастворимых соединений РЗМ и организации эксперимента по их растворению в карбонатных средах было использовано следующее лабораторное оборудование:

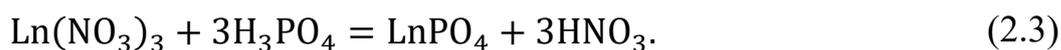
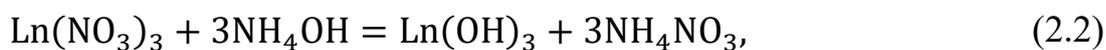
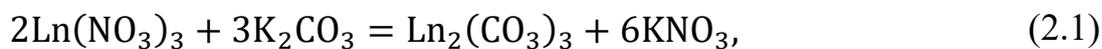
1. Аналитические весы (для измерения масс материалов);
2. Специализированная многофункциональная система HEL Auto-MATE Reactor System (система реакторов, обеспечивающая термостатическое перемешивание пульпы и поддержание pH);
3. Микробюретка на 2 мл (для определений концентраций ионов Ln^{3+} титриметрическим методом анализа в присутствии Арсеназо (III));
4. Сушильный лабораторный шкаф (для сушки осадков малорастворимых соединений РЗЭ после фильтрации и промывки);
5. Вакуумный насос масляный TS-4L, ULAB (для осуществления вакуумной фильтрации модельных осадков РЗЭ);
6. Магнитная мешалка ПЭ-6100 (для перемешивания смеси в процессе осаждения малорастворимых соединений РЗЭ);
7. Портативный pH-метр АНИОН 7000;
8. Спектрофотометр UNICO 2100.

Реактивы: карбонат калия (хч); карбонат натрия (хч); карбонат аммония (хч); церия(III) нитрат гексагидрат (хч); европия(III) нитрат гексагидрат (хч); гольмия(III) нитрат пентагидрат (хч); иттербия(III) нитрат пентагидрат (хч); неодима(III) нитрат гексагидрат (хч); гадолия(III) нитрат гексагидрат (хч); иттрий азотнокислый 6-водный (хч); лантана(III) нитрат гексагидрат (хч); самария(III) нитрат гексагидрат (хч); лютеций азотнокислый(III) 4-водный (хч); кислота ортофосфорная (ГОСТ 6552-80); аммиак водный (ГОСТ 3760-79); кислота соляная (ГОСТ 3118-77); трилон Б (стандарт-титр 0,1 н.); натрий уксуснокислый плавленый (чда); уксусная кислота (стандарт-титр 0,1 н.);

арсеназо III (чда) или 2,7-бис-((2-арсонофенил)азо)-1,8-дигидрокси-3,6-нафталиндисульфокислота; 2,4-динитрофенол (чда).

2.2 Методика приготовления модельных осадков

Для исследования применимости карбонатно-щелочного способа при переработке техногенных осадков требовалось изучить закономерности извлечения редкоземельных металлов из карбонатов, гидроксидов и фосфатов лантаноидов. Все исследования были проведены с использованием карбонатов, гидроксидов и фосфатов редкоземельных металлов, полученных методом осаждения из нитратных растворов по уравнениям (2.1) - (2.3):



Для осаждения смешивались растворы $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и осадителя (карбонат калия (хч), раствор аммиака водный 1:4, ортофосфорная кислота концентрацией 0,2 моль/л с последующим перемешиванием на магнитной мешалке в течение 30 минут. Для более полного осаждения осадка лантаноида необходимо добавлять осадитель в 10 % избытке. После отделения осадка от раствора методом вакуумной фильтрации, промывки и сушки осадок отправляется на рентгенофазовый анализ для подтверждения химического состава полученного вещества.

2.3 Методология изучения изотерм растворимости малорастворимых осадков лантаноидов

Изучение процесса извлечения РЗМ из техногенного сырья, где лантаноиды находятся в твердой фазе карбонатов, гидроксидов и фосфатов, включает в себя необходимый этап определения констант равновесия процесса. Процесс карбонизации осадков лантаноидов является сложным и включает в себя стадии диссоциации осадка, образования водорастворимого комплекса лантаноида, а также дальнейший этап осаждения или

самоосаждения. Для оценки констант равновесия процесса был использован метод анализа изотерм и интерполяции на нулевую ионную силу раствора.

Для исследования процесса карбонизации осадков использовались карбонаты калия, натрия и аммония марок (хч). Высокая ионная сила раствора реализована карбонат-ионами, при этом данные ионы способствовали комплексообразованию, и, как следствие, растворению осадков лантаноидов.

Ход процесса приготовления растворов:

1. на лабораторных весах отбирается необходимая навеска карбоната;
2. навеска соли помещается в мерную колбу объемом 100 мл, заливается дистиллированной водой до метки и растворяется; таким образом приготовлен ряд растворов с различными концентрациями карбонат-иона;
3. на лабораторных весах отбирают необходимую навеску карбоната лантаноида;
4. в реакторную емкость установки HEL Auto-MATE (рисунок 2.1) помещали 100 мл раствора K_2CO_3 , Na_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$, затем исследуемый осадок лантаноида;
5. производится перемешивание осадка в карбонатном растворе в течение 12 часов при атмосферном давлении при температуре $25^\circ C$.

Оборудование для приготовления модельных растворов показано на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Реакторная установка с автоматизированной подачей реагентов и термостатированием.

Полученные карбонатный раствор, содержащий комплексы лантаноидов, осторожно отбирался с помощью силиконового шланга и груши, исключая попадание не растворившегося осадка. Отобранный раствор перед анализом концентрации лантаноида дополнительно фильтровался на фильтре «синяя лента» под атмосферным давлением. Концентрация лантаноидов в растворе определялась титриметрическим методом на микробюретке и фотометрическим методом анализа. Пример изотермы растворения показан на рисунке 2.2.

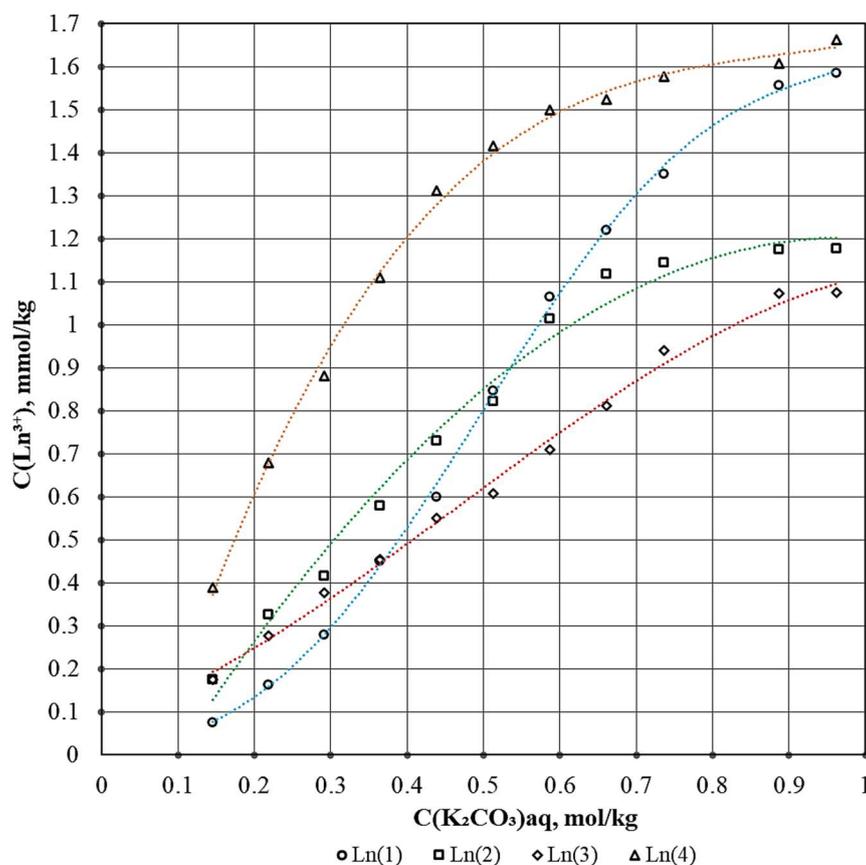


Рисунок 2.2 – Пример изотерм растворимости

Дальнейшая математическая обработка изотерм растворимости будет рассмотрена в разделе экспериментального исследования.

2.4 Методология изучения кинетики растворения малорастворимых осадков лантаноидов

Исследование кинетики извлечения РЗМ в раствор является критически важным этапом при построении технологии комплексной переработки

минерального сырья. Извлечение лантаноидов в водный раствор зависит от основных параметров процесса: а) концентрация выщелачивающего раствора (карбонат-иона); б) время контакта фаз (время перемешивания); в) температуры системы; г) интенсивности перемешивания (числа оборотов). Все названные параметры легко регулировать в реальном производственном процессе, однако требовалось найти оптимальные параметры процесса. При постановке методики исследования кинетики руководствовались следующим порядком действий:

1. на основании изотерм растворимости выбрана концентрацию карбонатного раствора (1 моль/л), при которой уже наблюдается близкая к максимальной растворимости концентрация лантаноида, при температуре 20°C, при этом изменяли число оборотов перемешивающего устройства;

2. при постоянном числе оборотов изменяли концентрацию карбонатного раствора и температуру системы;

3. анализировали полученные кинетические кривые, рассчитывали энергию активации и порядок реакции.

Полученные результаты исследования влияния интенсивности перемешивания на примере неодима отражены на рисунке 2.3.

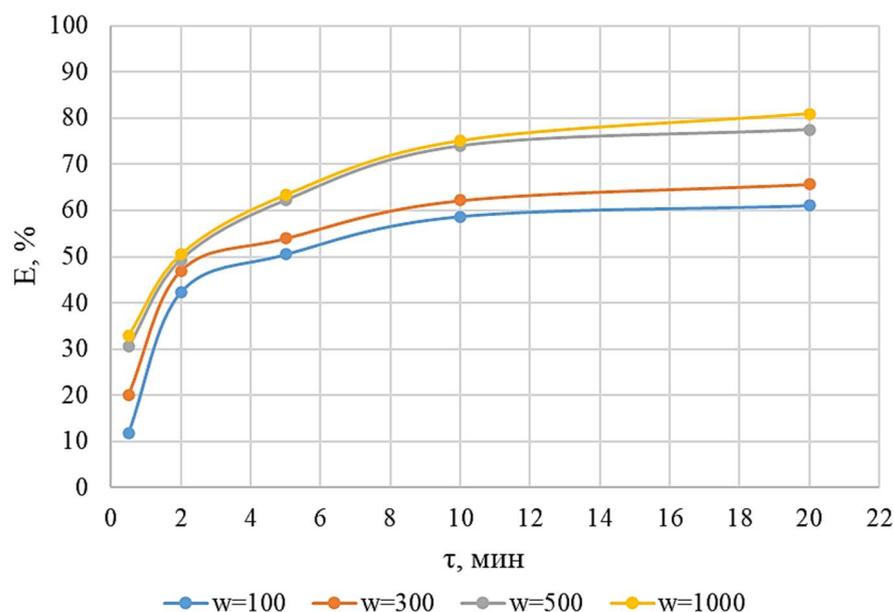
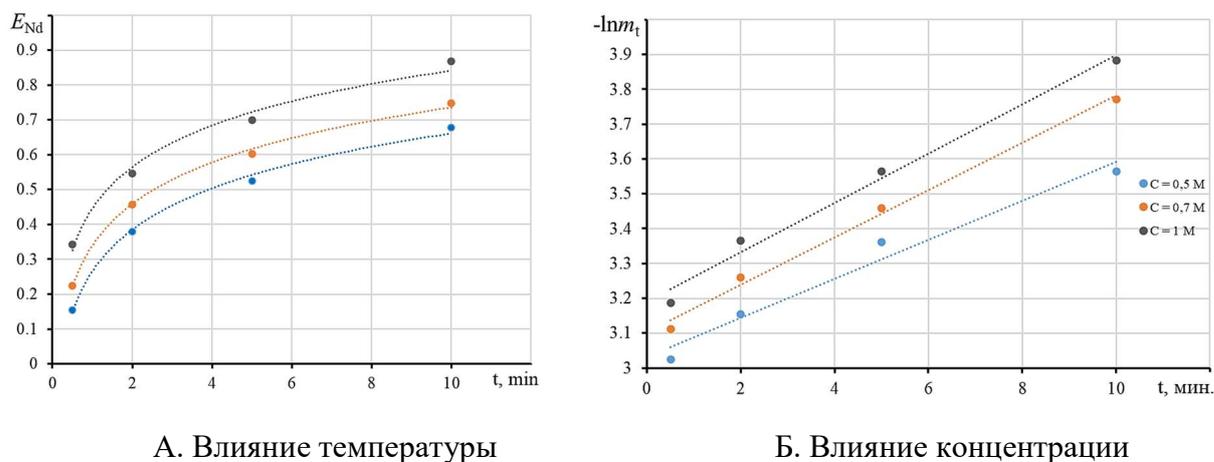


Рисунок 2.3 – Влияние интенсивности перемешивания на извлечение РЗМ

Пример результатов исследования влияния концентрации карбоната и температуры системы отражены на примере неодима на рисунке 2.4.



А. Влияние температуры

Б. Влияние концентрации

Рисунок 2.4 – Влияние концентрации карбонатного раствора и температуры на процесс извлечения РЗМ

Для исследования процесса карбонизации осадков использовались карбонаты калия, натрия и аммония марок (хч). Высокая ионная сила раствора реализована карбонат-ионами, при этом данные ионы способствовали комплексообразованию, и, как следствие, растворению осадков лантаноидов. Ход процесса приготовления растворов:

1. на лабораторных весах отбирается необходимая навеска карбоната;
2. навеска соли помещается в мерную колбу объемом 100 мл, заливается дистиллированной водой до метки и растворяется; таким образом готовятся ряд растворов с различными концентрациями карбонат-иона;
3. на лабораторных весах отбирается необходимая навеска осадка лантаноида;
4. в реакторную емкость HEL Auto-MATE отбирается 100 мл раствора K_2CO_3 , Na_2CO_3 и $(NH_4)_2CO_3$ с концентрацией 1 моль/л; система нагревается до температуры 20, 30, 40°C, затем помещается исследуемый осадок лантаноида; производится карбонизация осадка в интервале времени: 0,2 мин, 2 мин, 5 мин, 10 мин, 20 мин, 30 мин, 40 мин, 50 мин;
5. повторяются пункты 1-3, но используется температура 20°C, а концентрации карбонатного раствора изменяют (0,5, 0,7, 1 моль/л);

производится карбонизация осадка в интервале времени, мин: 0,2 мин, 2 мин, 5 мин, 10 мин, 20 мин, 30 мин, 40 мин, 50 мин.

Оборудование для приготовления модельных растворов аналогично ранее рассматриваемой методике построения изотерм. Полученные карбонатный раствор, содержащий комплексы лантаноидов, осторожно отбирался с помощью силиконового шланга и груши, исключая попадание не растворившегося осадка. Отобранный раствор перед анализом концентрации лантаноида дополнительно фильтровался на фильтре «синяя лента» под атмосферным давлением. Концентрация лантаноидов в растворе определялась титриметрическим методом на микробюретке, также дополнительно для подтверждения использовался фотометрический метод анализа.

2.5 Титриметрический метод анализа

Анализ извлеченных в раствор ионов Ln^{3+} осуществляется методом титрования в присутствии индикатора арсеназо (III). После проведения карбонатного выщелачивания производится разделение жидкой и твердой фаз с последующим анализом раствора.

Ход анализа:

1. Отбор пробы пипеткой на 5 мл в коническую колбу объемом 250 мл;
2. Добавление 4 капель раствора α -динитрофенола (раствор приобретает желтый окрас);
3. Подкисление пробы раствором соляной кислоты (концентрацией 1:1) до обесцвечивания раствора;
4. Добавление раствора аммиака (концентрацией 1:10) до приобретения раствором насыщенной желтой окраски;
5. Внесение в пробу 5 мл ацетатного буфера (pH=5,2) с помощью пипетки на 5мл;
6. Добавление 4-6 капель индикатора арсеназо (III) (раствор окрашивается в зеленый цвет);

7. Титрование подготовленной пробы раствором трилона Б (концентрацией 0,1 н.) до перехода в фиолетовый цвет.

Обработка результатов производится по формуле (2.4):

$$C_{Ln} = \frac{C_{\text{Трилон Б}} \cdot V_{\text{Трилон Б}}}{V_a}, \quad (2.4)$$

где C_{Ln} – концентрация извлеченных ионов, экв/л;

$C_{\text{Трилон Б}}$ – концентрация титранта, экв/л;

$V_{\text{Трилон Б}}$ – объем трилона Б, ушедшего на титрование пробы, мл;

V_a – объем аликвоты, взятой на анализ, мл.

2.6 Фотометрический метод анализа

В качестве реагентов для фотометрии использовали арсеназо III марки (чда), аскорбиновую кислоту марки (чда), соляную кислоту (хч) ГОСТ 3118-77, аммиачный водный раствор (чда) ГОСТ 3760-79 и 2,4-динитрофенол марки (чда).

Ход анализа:

1. В колбу объемом 50 мл отбирается аликвота;
2. в раствор добавляют аскорбиновую кислоту 1%-ый раствор в объеме 1 мл, альфа-динитрофенол, разбавленный 1:10 раствор аммиака до пожелтения раствора, соляная кислота разбавленная 1:10 до достижения прозрачного раствора, ацетатный буфер (рН=3,0), индикаторный раствор 0,1%-г арсеназо III, объем раствора доводится дистиллированной водой до метки.
3. измеряется значение оптической плотности на спектрофотометре UNICO 2100 при длине волны 655 нм, производится сравнение с калибровочным графиком.
4. построение калибровочного графика проводится схожим образом; с использованием серии растворов с известной концентрацией.

На основании полученных экспериментальных данных проводится анализ растворимости модельных осадков, строятся графические зависимости.

По полученным данным рассчитываются термодинамические и кинетические константы.

2.7 Выводы по главе 2

1. Проведен синтез модельных образцов осадков карбонатов лантаноидов в условиях изотермического осаждения для исследования закономерностей их растворения в карбонатно-щелочных системах. Состав синтезированных препаратов карбонатов РЗМ подтверждён методом рентгенофазового анализа.

2. Были предложены и апробированы методики проведения исследования кинетики процесса карбонатно-щелочного извлечения РЗМ. Предложена и доработана методика исследования равновесия карбонатно-щелочных систем с определением констант равновесия.

3. Исследование закономерностей растворения карбонатов РЗМ в карбонатных средах выполнено в термостатируемом аппарате на установке HEL Auto-MATE Reactor System с регулируемыми параметрами процесса: концентрация выщелачивающего раствора, температура системы, интенсивность перемешивания, pH среды.

ГЛАВА 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРЕНИЯ С КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ КАРБОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

3.1 Термодинамические закономерности формирования комплексов РЗМ с неорганическими лигандами

Редкоземельные металлы склонны образовывать различные комплексы в зависимости от следующих параметров: состав раствора, кислотность среды, наличие избытка определенных ионов. Поэтому для наиболее подробного описания равновесного состава системы требуется учитывать все комплексы, сосуществующие в один период времени.

В водном растворе при 25°C устойчивая степень окисления РЗЭ составляет +3. Однако Ce^{3+} переходит в состояние Ce^{4+} при окислительных условиях, а при сильно восстановительных в растворе существуют Eu^{2+} , Sm^{2+} и Yb^{2+} . Единственный ион РЗМ, который может существовать в воде при 25 °C в состоянии Ln^{2+} в течение значительного периода времени – это Eu^{2+} .

Так как данных о комплексообразовании с Eu (II) и Ce (IV) очень мало, и нет никакой информации о переходе не трёхвалентных РЗМ в растворимые комплексы, то все дальнейшие расчёты представлены для комплексообразования РЗЭ (III).

Ионы РЗМ (III) являются жёсткими кислотами по Пирсону и образуют устойчивые комплексы с жёсткими основаниями по Пирсону, содержащими атомы-доноры с большими значениями электроотрицательности (карбонат, гидроксид, фторид, сульфат): $\text{RCOO}^- (\eta = 4,6) \approx \text{NO}_3^- (\eta = 4,9) \approx \text{Cl}^- (\eta = 4,7) < \text{SO}_4^{2-} (\eta = 5,5) \approx \text{OH}^- (\eta = 5,7) < \text{F}^- (\eta = 7,01)$.

Кислоты, в частности соляная, серная и азотная, используются для процесса выщелачивания как красного шлама, так и фосфогипса. Кислоты растворяют осадок фосфата РЗМ, и свободные ионы Ln^{3+} переходят в раствор. Эти же анионы – нитрат, сульфат, хлорид – находятся в красном шламе или фосфогипсе, как технологически неизбежная примесь. Наиболее устойчивые комплексы катионы лантаноидов образуют с сульфатом, как наиболее

жестким основанием по Пирсону. При избыточном содержании нитратов или хлоридов возможно образование анионных комплексов и с этими неорганическими лигандами. При этом образуются совершенно разные по составу соединения. В зависимости от концентрации анионов и pH среды могут получаться следующие комплексы: $[\text{LnCl}]^{2+}$, $[\text{LnCl}_2]^+$, $[\text{LnCl}_3]^0$, $[\text{LnCl}_4]^-$ – с хлорид анионом; $[\text{LnNO}_3]^{2+}$, $[\text{LnNO}_3]^0$ – с нитрат анионом; $[\text{LnSO}_4]^+$, $[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3]^0$, – с сульфат анионом. Перечисленные комплексные соединения водорастворимые. При рассмотрении особенностей поведения катионов иттрия и лантаноидов в средах с кислотностью не менее 6-8 следует учитывать вероятность образования гидроксокомплексов РЗМ состава $\text{LnOH}_x^{(3-x)+}$, где x равен 1, реже 2. Для более кислых сред образование гидроксокомплексов не характерно. При карбонатной обработке сырья, например фосфогипса, а также при воздействии на шламо-хранилища углекислого газа атмосферного воздуха возможно образование карбонатных соединений редкоземельных металлов; в том числе карбонатных комплексов РЗМ [96], [61], [32]. Различные исследования приводят к одинаковым выводам о составе комплексов. Были получены данные о существовании бикарбонатных комплексов, а также комплексов вида $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_n]^{(3-2n)}$, $n = 1 - 4$ [73], [46]. В исследовании [63] было доказано, что мольная доля бикарбонатного комплекса РЗМ имеет наибольшее значение из всех растворённых в воде комплексов РЗМ.

Анализ констант устойчивости карбонатных и других комплексов лантаноидов свидетельствует о том, что наиболее устойчивыми являются комплексы $[\text{LnCO}_3]^+$, $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2]^-$. Причем гораздо устойчивее бикарбонатный комплекс.

Бикарбонатный комплекс $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$

Данные о значениях констант нестойкости бикарбонатных комплексов редкоземельных металлов взяты из [123, 87, 111]. Изменение энергии Гиббса

диссоциации карбоната РЗМ с образованием бикарбонатного комплекса вычислено по формуле (3.1):

$$\Delta_r G_{298}^0 = -RT \ln K \quad (3.1)$$

Для вычисления стандартной энергии Гиббса образования комплекса использовано уравнение (3.2):

$$\Delta_r G_{298}^0(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-) = \Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}^{3+}) + 2\Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-). \quad (3.2)$$

Из уравнения (3.2) получена формула расчёта энергии Гиббса образования бикарбонатного комплекса (3.3):

$$\Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-) = \Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}^{3+}) + 2\Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta_r G_{298}^0(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-). \quad (3.3)$$

Значения энергий Гиббса образования бикарбонатного комплекса из карбоната РЗМ приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения энергий Гиббса образования бикарбоната РЗМ

РЗМ	$\Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-)$, кДж/моль	РЗМ	$\Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-)$, кДж/моль
Y	-1819,78	Tb	-1794,11
La	-1805,41	Dy	-1791,42
Ce	-1801,88	Ho	-1816,97
Pr	-1804,89	Er	-1802,58
Nd	-1797,19	Tm	-1802,30
Sm	-1790,01	Yb	-1777,22
Eu	-1706,62	Lu	-1765,38
Gd	-1789,34	-	-

Монокарбонатный комплекс $\text{Ln}(\text{CO}_3)^+$

Данные о значениях констант нестойкости монокарбонатных комплексов редкоземельных металлов взяты из [123, 87, 111].

Расчёты изменения энергии Гиббса диссоциации карбоната РЗМ с образованием монокарбонатного комплекса выполнены по уравнению (3.1).

Для вычисления стандартной энергии Гиббса образования комплекса было использовано уравнение (3.4):

$$\Delta_r G_{298}^0(\text{Ln}(\text{CO}_3)^+) = \Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}^{3+}) + \Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{CO}_3)^+) \quad (3.4)$$

Из уравнения (3.4) получено уравнение для расчёта энергии Гиббса образования монокарбонатного комплекса (3.5):

$$\Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{CO}_3)^+) = \Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}^{3+}) + \Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta_r G_{298}^0(\text{Ln}(\text{CO}_3)^+) \quad (3.5)$$

Значения энергий Гиббса образования монокарбонатного комплекса представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Значения энергий Гиббса образования монокарбонатного комплекса РЗМ

РЗМ	$\Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{CO}_3)^+)$, кДж/моль	РЗМ	$\Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{CO}_3)^+)$, кДж/моль
Y	-1262,22	Tb	-1236,84
La	-1252,13	Dy	-1233,87
Ce	-1245,75	Ho	-1259,13
Pr	-1248,76	Er	-1244,45
Nd	-1241,07	Tm	-1243,89
Sm	-1233,88	Yb	-1218,53
Eu	-1150,50	Lu	-1205,82
Gd	-1231,50	-	-

Гидрокарбонатный комплекс $\text{Ln}(\text{HCO}_3)^{2+}$

Данные о значениях констант нестойкости гидрокарбонатных комплексов редкоземельных металлов взяты из [123, 87, 111]. Расчёты изменения энергии Гиббса диссоциации приведённых выше комплексов

выполнено по формуле (3.1). Для вычисления стандартной энергии Гиббса образования комплекса было использовано выражение (3.6):

$$\Delta_r G_{298}^0(\text{Ln}(\text{HCO}_3)^{2+}) = \Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}^{3+}) + \Delta_f G_{298}^0(\text{HCO}_3^-) - \Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{HCO}_3)^{2+}). \quad (3.6)$$

Из уравнения (3.6) получена формула расчёта энергии Гиббса образования гидрокарбонатного комплекса РЗМ (3.7):

$$\Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{HCO}_3)^{2+}) = \Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}^{3+}) + \Delta_f G_{298}^0(\text{HCO}_3^-) - \Delta_r G_{298}^0(\text{Ln}(\text{HCO}_3)^{2+}). \quad (3.7)$$

Значения стандартных энергий Гиббса образования гидрокарбонатного комплекса приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Значения стандартных энергий Гиббса образования гидрокарбонатного комплекса РЗМ

РЗМ	$\Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{HCO}_3)^{2+}),$ кДж/моль	РЗМ	$\Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{HCO}_3)^{2+}),$ кДж/моль
Y	-1288,37	Tb	-1262,71
La	-1282,56	Dy	-1259,74
Ce	-1274,47	Ho	-1284,82
Pr	-1276,91	Er	-1270,03
Nd	-1268,76	Tm	-1269,47
Sm	-1260,32	Yb	-1243,82
Eu	-1176,36	Lu	-1231,12
Gd	-1257,94	-	-

Гидрокомплексы лантаноидов $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$, $\text{Ln}(\text{OH})_3^0$

Данные о значениях констант нестойкости гидрокомплексов редкоземельных металлов взяты из [123, 87, 111] и представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Значения констант нестойкости гидроксокомплексов лантаноидов

Элемент	$K(\text{LnOH}^{2+})$	$K(\text{Ln}(\text{OH})_2^+)$	$K(\text{Ln}(\text{OH})_3)$
Y	$5,01 \cdot 10^{-7}$	$2,51 \cdot 10^{-12}$	$1,00 \cdot 10^{-16}$
La	$3,98 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-10}$	$1,00 \cdot 10^{-14}$
Ce	$2,24 \cdot 10^{-6}$	$3,98 \cdot 10^{-11}$	$1,58 \cdot 10^{-15}$
Pr	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-11}$	$3,98 \cdot 10^{-16}$
Nd	$1,26 \cdot 10^{-6}$	$7,94 \cdot 10^{-12}$	$2,51 \cdot 10^{-16}$
Sm	$7,94 \cdot 10^{-7}$	$3,16 \cdot 10^{-12}$	$7,94 \cdot 10^{-17}$
Eu	$6,31 \cdot 10^{-7}$	$2,51 \cdot 10^{-12}$	$1,58 \cdot 10^{-17}$
Gd	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-12}$	$3,16 \cdot 10^{-18}$
Tb	$7,94 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^{-12}$	$1,26 \cdot 10^{-17}$
Dy	$8,91 \cdot 10^{-7}$	$1,58 \cdot 10^{-12}$	$5,01 \cdot 10^{-18}$
Ho	$7,94 \cdot 10^{-7}$	$1,26 \cdot 10^{-12}$	$3,16 \cdot 10^{-18}$
Er	$7,41 \cdot 10^{-7}$	$7,94 \cdot 10^{-13}$	$1,58 \cdot 10^{-18}$
Tm	$5,62 \cdot 10^{-7}$	$7,94 \cdot 10^{-13}$	$1,58 \cdot 10^{-18}$
Yb	$4,47 \cdot 10^{-7}$	$5,01 \cdot 10^{-13}$	$1,00 \cdot 10^{-18}$
Lu	$3,98 \cdot 10^{-7}$	$5,01 \cdot 10^{-13}$	$7,94 \cdot 10^{-19}$

Расчёты изменения энергии Гиббса диссоциации гидроксокомплексов, а также вычисление стандартной энергии Гиббса образования комплекса производились по тому же алгоритму, как и для карбонатных комплексов РЗМ. Значения стандартных энергий Гиббса образования гидроксокомплексов лантаноидов приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Значения стандартных энергий Гиббса образования гидроксокомплексов РЗМ

РЗМ	$\Delta_f G_{298}^0(\text{LnOH}^{2+}),$ кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{OH})_2^+),$ кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{OH})_3),$ кДж/моль
Y	-854,03	-1013,66	-1168,16

Продолжение таблицы 3.5

РЗМ	$\Delta_f G_{298}^0(\text{LnOH}^{2+}),$ кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{OH})_2^+),$ кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0(\text{Ln}(\text{OH})_3),$ кДж/моль
La	-843,09	-997,58	-1150,94
Ce	-836,99	-993,48	-1147,98
Pr	-840,57	-998,49	-1154,12
Nd	-833,16	-992,22	-1147,29
Sm	-825,98	-986,18	-1141,81
Eu	-742,59	-902,79	-1061,85
Gd	-823,02	-985,51	-1147,42
Tb	-828,37	-989,71	-1148,77
Dy	-824,83	-987,02	-1147,79
Ho	-850,08	-1012,56	-1173,90
Er	-835,29	-998,75	-1160,66
Tm	-835,13	-997,90	-1159,81
Yb	-810,05	-973,39	-1135,30
Lu	-797,35	-960,40	-1122,88

Сравнение устойчивости комплексов

В процессе карбонатно-щелочного выщелачивания ионы редкоземельных металлов переходят из малорастворимых в воде соединений (оксиды, карбонаты, гидроксиды, фосфаты) в водорастворимые комплексы. В ходе взаимодействия иона лантаноида Ln^{3+} с компонентами раствора (другие ионы), происходит непрерывное образование и разрушение комплексов лантаноидов. Наиболее устойчивые термодинамически комплексы будут преобладать над менее устойчивыми.

В результате высокого содержания карбонат-иона происходит комплексообразование лантаноида с карбонат-ионом, причем преобладает бикарбонатная форма. Гидроксиды лантаноидов являются также устойчивой формой существования лантаноидов, однако далее при математическом

моделировании будет показано, что в результате карбонатно-щелочного процесса при достаточно высокой ионной силе (более 1) и гидролизу подвергается менее 1 % карбоната, следовательно, концентрация гидроксид-ионов оказывается в более чем 50 раз меньше, чем карбонат-ионов. Суммируя выше сказанное, можно отметить, что требуется учитывать в ходе реакции преимущественно бикарбонатный комплекс РЗМ. Данные по энергии Гиббса образования различных комплексов РЗМ представлены на рисунке 3.1.

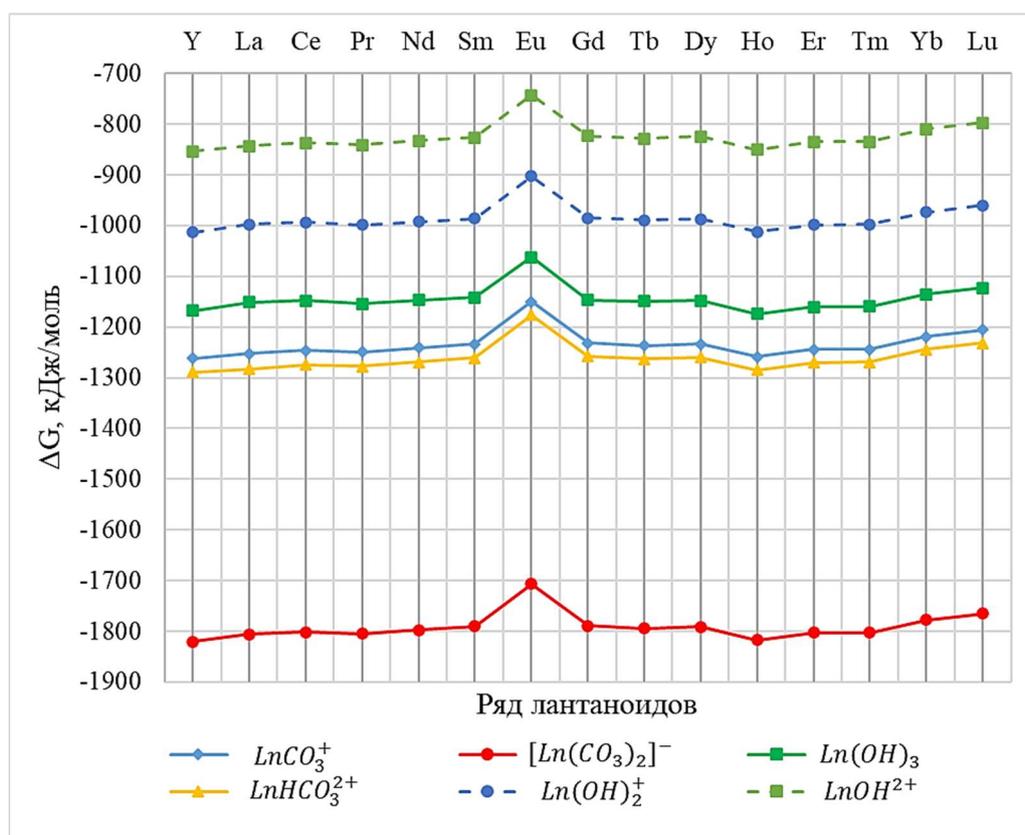
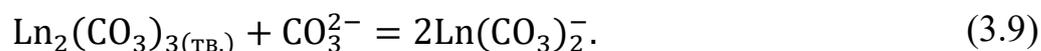
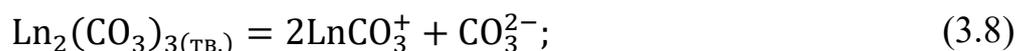


Рисунок 3.1 – Энергия Гиббса образования комплексов РЗМ

В ходе карбонатно-щелочной переработки техногенного сырья, будут образовываться различные комплексы. Были рассчитаны термодинамические параметры перехода карбоната лантаноида в карбонатные комплексы по реакциям (3.8), (3.9):



Для расчета энергии Гиббса при различных температурах использовалось уравнение (3.10):

$$d_r G(T) = d_r G_{298}^0 \cdot \frac{T}{298} - \Delta_r H_{298}^0 \cdot \frac{(T - 298)}{T \cdot 298}, \quad (3.10)$$

Результаты расчета энергии Гиббса образования монокарбоната и бикарбоната лантаноида с использованием стандартных энергий Гиббса и энтальпии образования приведены на рисунках 3.2, 3.3.

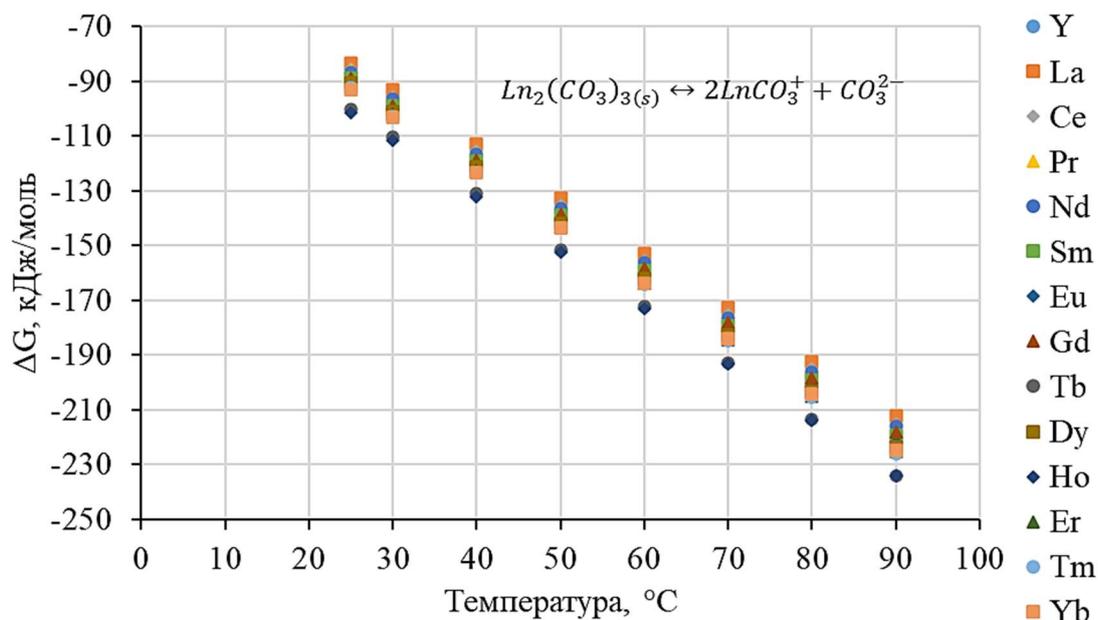


Рисунок 3.2 – Энергия Гиббса образования монокарбоната РЗМ от температуры

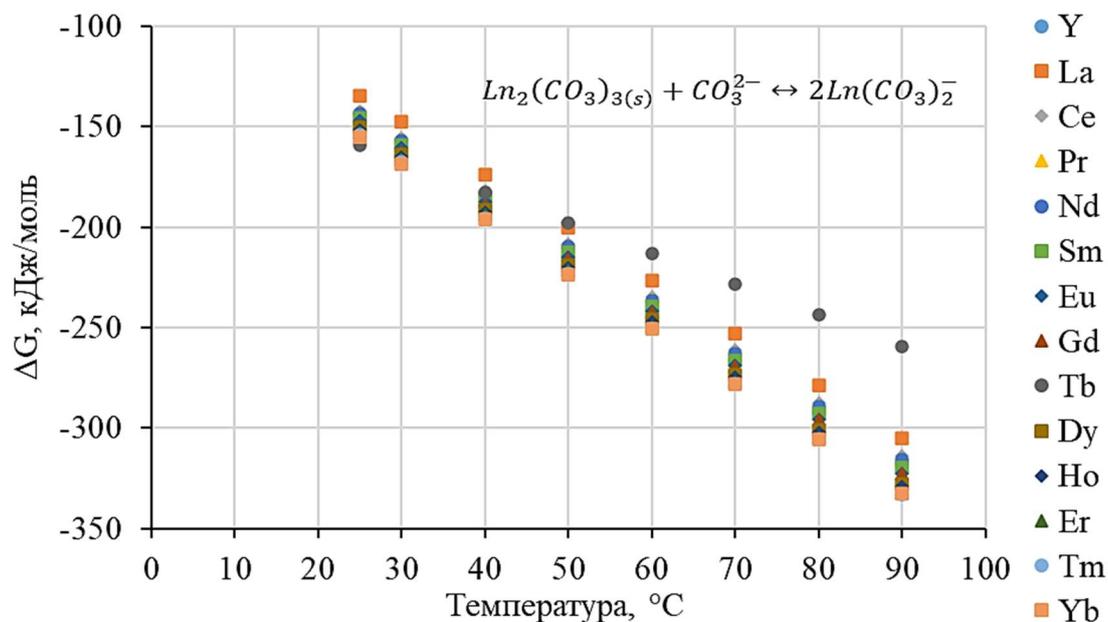
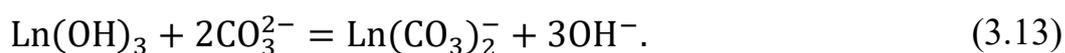
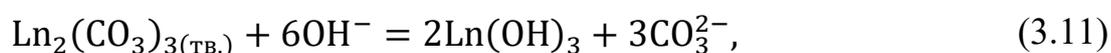


Рисунок 3.3 – Энергия Гиббса образования бикарбоната РЗМ

Зависимость энергии Гиббса образования моно и бикарбонатного комплексов от температуры вычислена на основании уравнения изобары по

имеющимся данным теплового эффекта реакции и стандартной энергии Гиббса. Эндотермический характер реакции закономерно сказывается на понижении энергии Гиббса образования комплексного соединения и позволяет предположить большую устойчивость карбонатных комплексов РЗМ при повышенной температуре

Также была выдвинута гипотеза о вероятном промежуточном образовании гидроксида лантаноида как достаточно устойчивого соединения. После предполагается растворение гидроксида лантаноида с образованием уже известных карбонатных комплексов. Образование гидроксокомплексов описывается уравнениями (3.11) - (3.13):



Результаты расчета энергии Гиббса образования гидроксида лантаноида и последующего его преобразования в карбонатные комплексы показаны на рисунках 3.4-3.6.

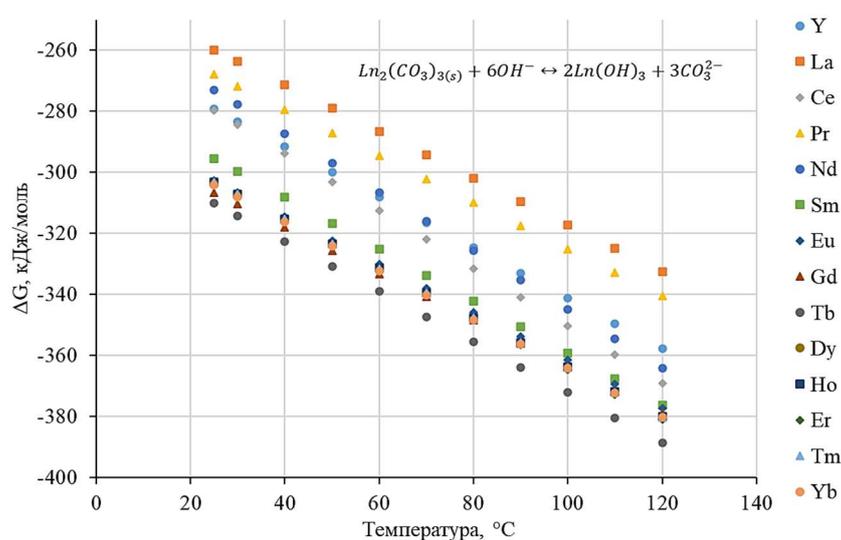


Рисунок 3.4 – Энергия Гиббса образования гидроксида РЗМ

Можно заметить, что энергия Гиббса образования гидроксида численно близка к энергии Гиббса образования бикарбонатного комплекса. Эндотермический характер реакции заставляет предположить возможность

образования гидроксидов и при высокой температуре, что подтверждает расчёт изменения энергии Гиббса.

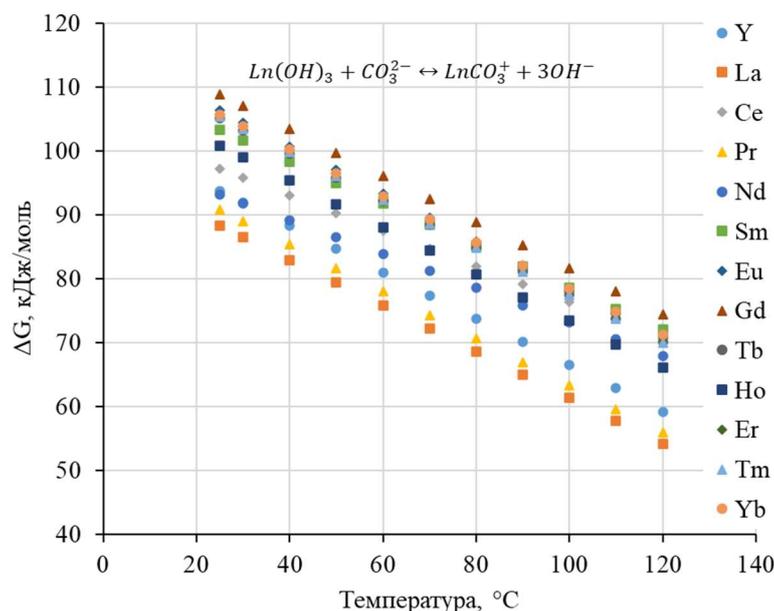


Рисунок 3.5 – Энергия Гиббса образования монокарбонатного комплекса РЗМ из гидроксида

Переход гидроксида иттрия и других лантаноидов из гидроксида в монокарбонатный комплекс термодинамически затруднён на всём исследованном диапазоне температуры. Однако нельзя исключать частичного растворения, например, под влиянием высокой ионной силы раствора.

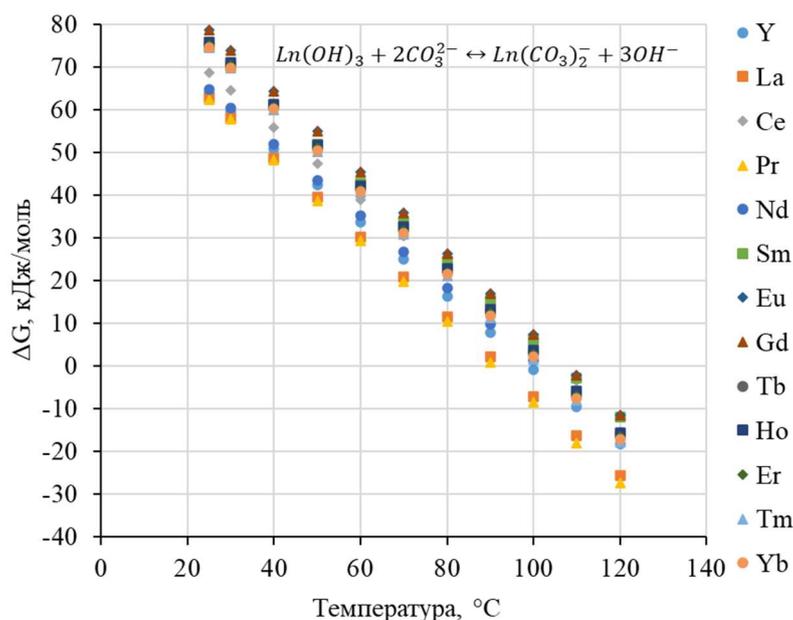
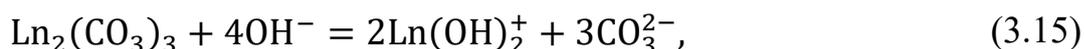
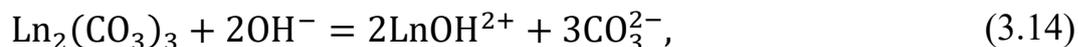


Рисунок 3.6 – Энергия Гиббса образования бикарбонатного комплекса РЗМ из гидроксида

Переход из гидроксида РЗМ в бикарбонатный комплекс становится процессом самопроизвольным только при температурах более 100 °С. Были выполнены расчеты тепловых эффектов реакции и энергии Гиббса образования гидроксокомплексов РЗМ из карбонатов и гидроксидов для реакций (3.14) - (3.17):



Результаты расчетов теплового эффекта реакции и энергии Гиббса представлены на рисунках 3.7 и 3.8 соответственно.

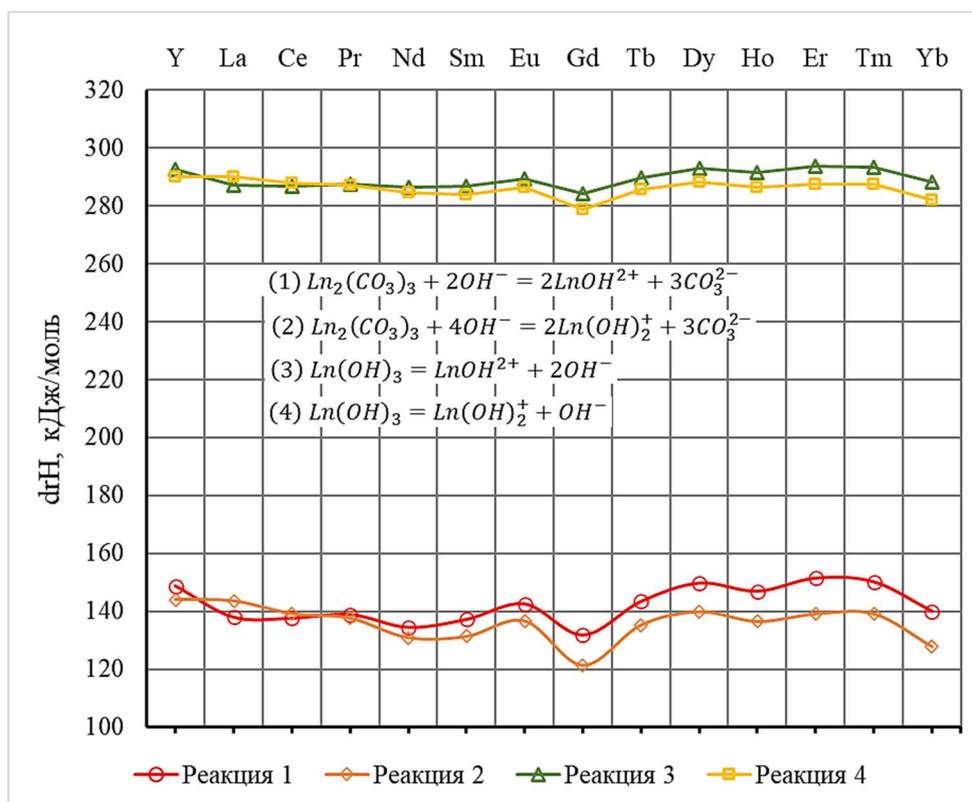


Рисунок 3.7 – Тепловой эффект реакции образования комплексов из карбоната и гидроксида РЗМ

Положительный тепловой эффект свидетельствует об эндотермическом характере процесса.

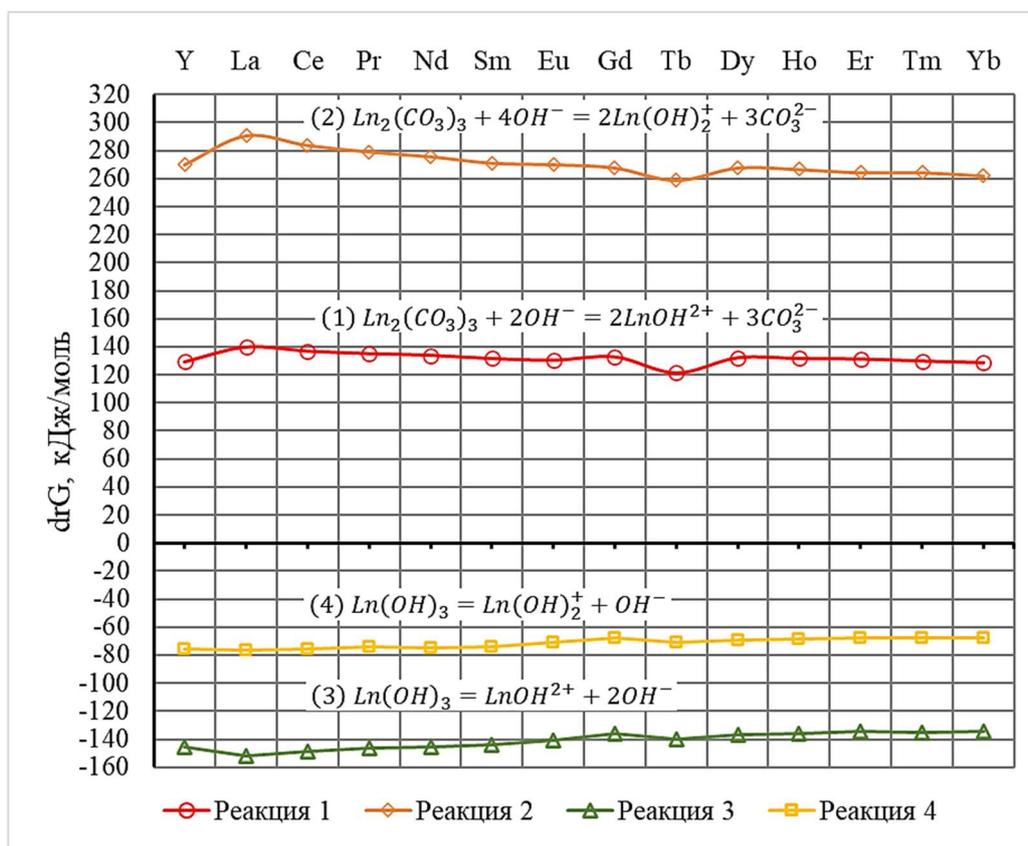


Рисунок 3.8 – Энергия Гиббса реакции образования комплексов из карбоната и гидроксида РЗМ

Расчет энергии Гиббса реакции показал, что образование гидроксокомплексов РЗМ термодинамически возможно лишь из соответствующих гидроксидов. Далее на рисунках 3.9-3.12 представлены результаты расчетов энергии Гиббса реакции образования гидроксокомплексов РЗМ от температуры.

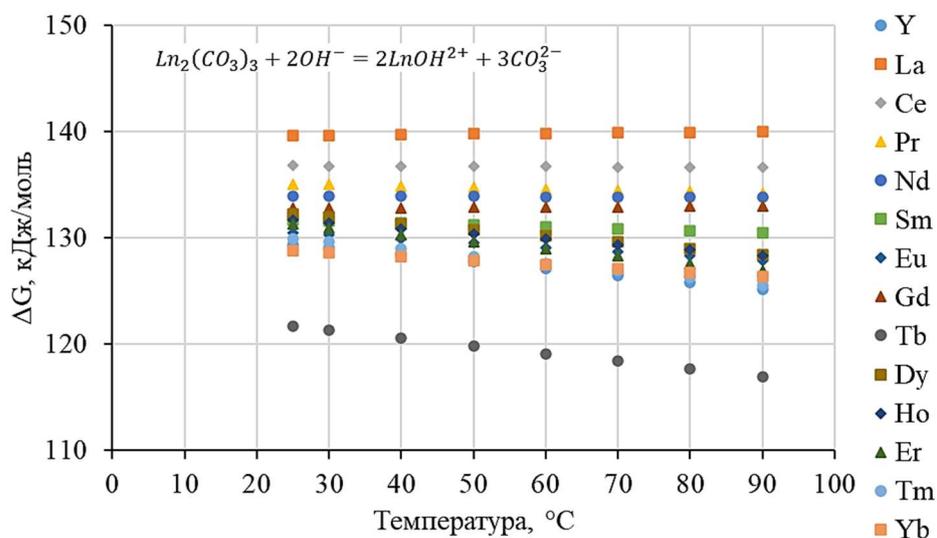


Рисунок 3.9 – Энергия Гиббса реакции образования LnOH^{2+} из карбоната РЗМ

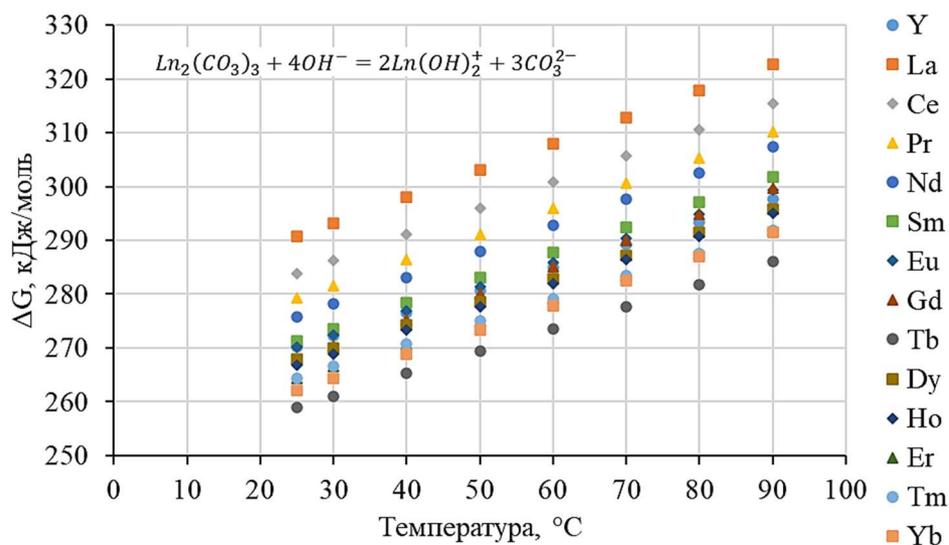


Рисунок 3.10 – Энергия Гиббса реакции образования $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ из карбоната РЗМ

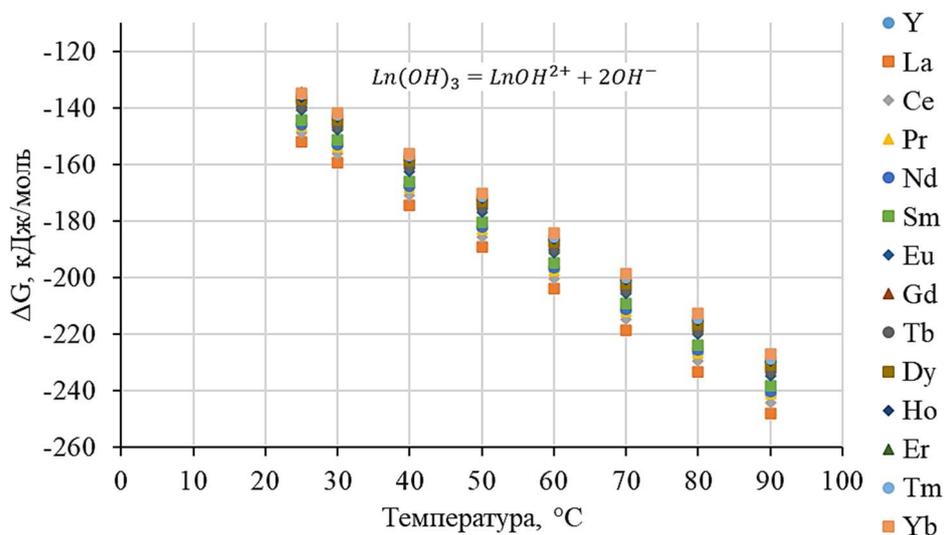


Рисунок 3.11 – Энергия Гиббса реакции образования LnOH^{2+} из гидроксида РЗМ

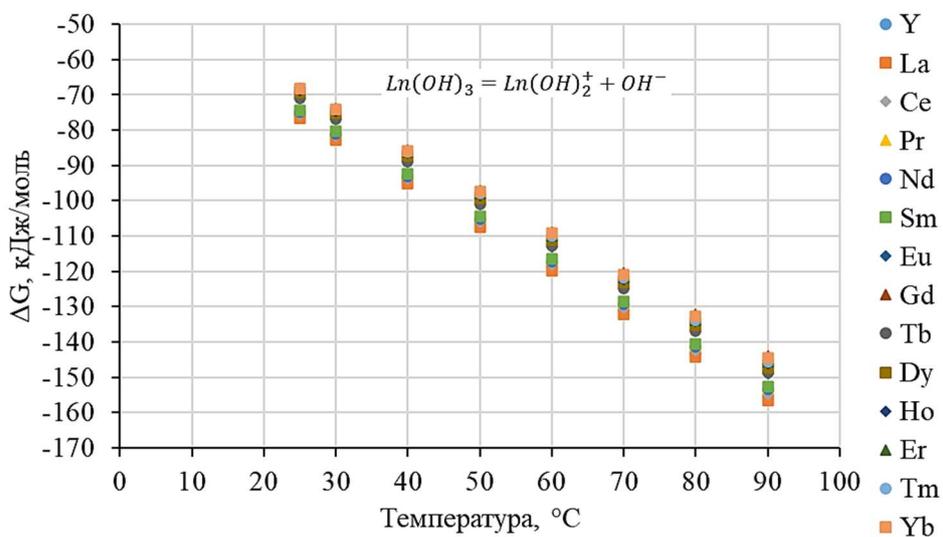


Рисунок 3.12 – Энергия Гиббса реакции образования $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ из гидроксида РЗМ.

Результаты расчетов свидетельствуют о существенном влиянии температуры на процесс образования гидроксокомплексов из гидроксидов РЗМ и смещении равновесия в сторону продуктов. В свою очередь, положительная энергия Гиббса реакции образования гидроксокомплекса РЗМ из карбоната подтверждает малую вероятность данного процесса.

Подводя итоги термодинамических расчетов энергии Гиббса и тепловых эффектов образования карбонатных и гидроксокомплексов РЗМ, можно сделать вывод, что растворение карбоната РЗМ возможно и наиболее вероятно с образованием бикарбонатного комплекса. Также термодинамически возможно образование гидроксида РЗМ с последующим переходом в бикарбонатный комплекса в области повышенных температур. При этом в области повышенных температур увеличивается влияние на систему процесса образования гидроксокомплексов вследствие растворяющегося гидроксида РЗМ.

3.2 Кинетика процесса растворения

Изучение кинетики извлечения лантаноидов является важной технологической задачей. Подходы к решению вопроса могут быть различны и обусловлены конкретными условиями: вид сырья, выщелачивающие реагенты, технологические возможности для реализации процесса и другие параметры. Извлечение редкоземельных металлов по кислотному методу уже рассматривалось в многочисленных работах. Общие принципы методики и создания математической модели обработки экспериментальных данных представлены в работах [91, 95, 34, 23]. Целью исследования кинетики являлось установление кинетических параметров процесса растворения карбонатов, определение лимитирующей стадии процесса.

В ходе исследования были получены экспериментальные зависимости извлечения лантаноида в раствор для карбонатов церия, неодима, самария, гадолиния и иттербия [77, 10, 66]. При математической обработке

кинетических зависимостей использовались нелинейные зависимости пакета ORIGIN. Достоверность аппроксимации находится в диапазоне 0,984-0,996.

На первом этапе изучения кинетики процесса исследовалось влияние интенсивности перемешивания в системе. Для этого использовалась многофункциональная система HEL Auto-MATE Reactor System. Было изучено влияние числа оборотов перемешивающего устройства при 100, 300, 500 и 1000 об/мин. Результаты отражены на рисунке 3.13 [77, 10].

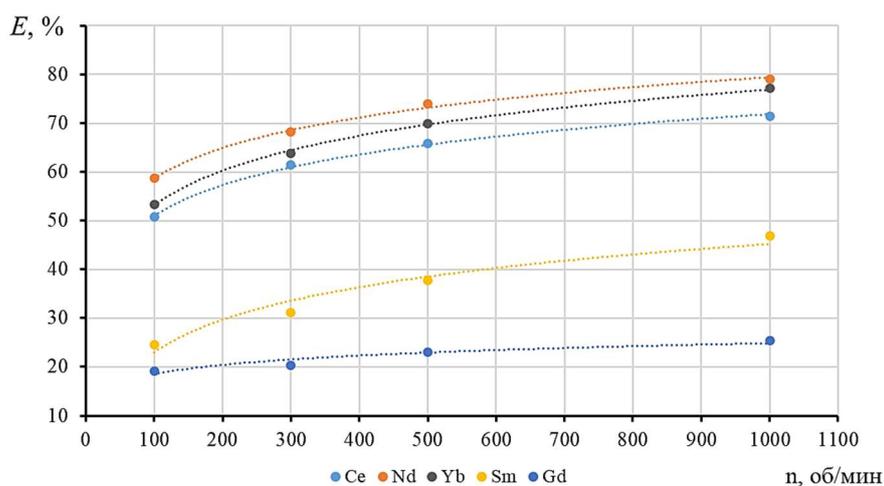


Рисунок 3.13 – Зависимость карбонатно-щелочного извлечения РЗМ от интенсивности перемешивания при температуре 25°C и концентрации карбоната калия 1 моль/л

Поскольку, превышая значение числа оборотов 1000 об/мин уже не удается добиться заметной интенсификации процесса, дальнейшие шаги экспериментального исследования были выполнены именно при данном показателе.

Рост степени извлечения в раствор по мере увеличения интенсивности перемешивания является одним из признаков протекания процесса во внешнедиффузионной области. Прослеживается увеличение степени извлечения при переходе от лёгких лантаноидов к тяжёлым, за исключением поведения неодима. Это удовлетворительно согласуется с тенденцией изменения энергии Гиббса при образовании бикарбонатного комплекса при растворении карбонатов и, особенно, гидроксидов иттрия и лантаноидов (рисунки 3.3, 3.6).

Влияние температуры и концентрации на извлечение лантаноидов при карбонатно-щелочном способе представлено на рисунках 3.14 и 3.15 [77, 10].

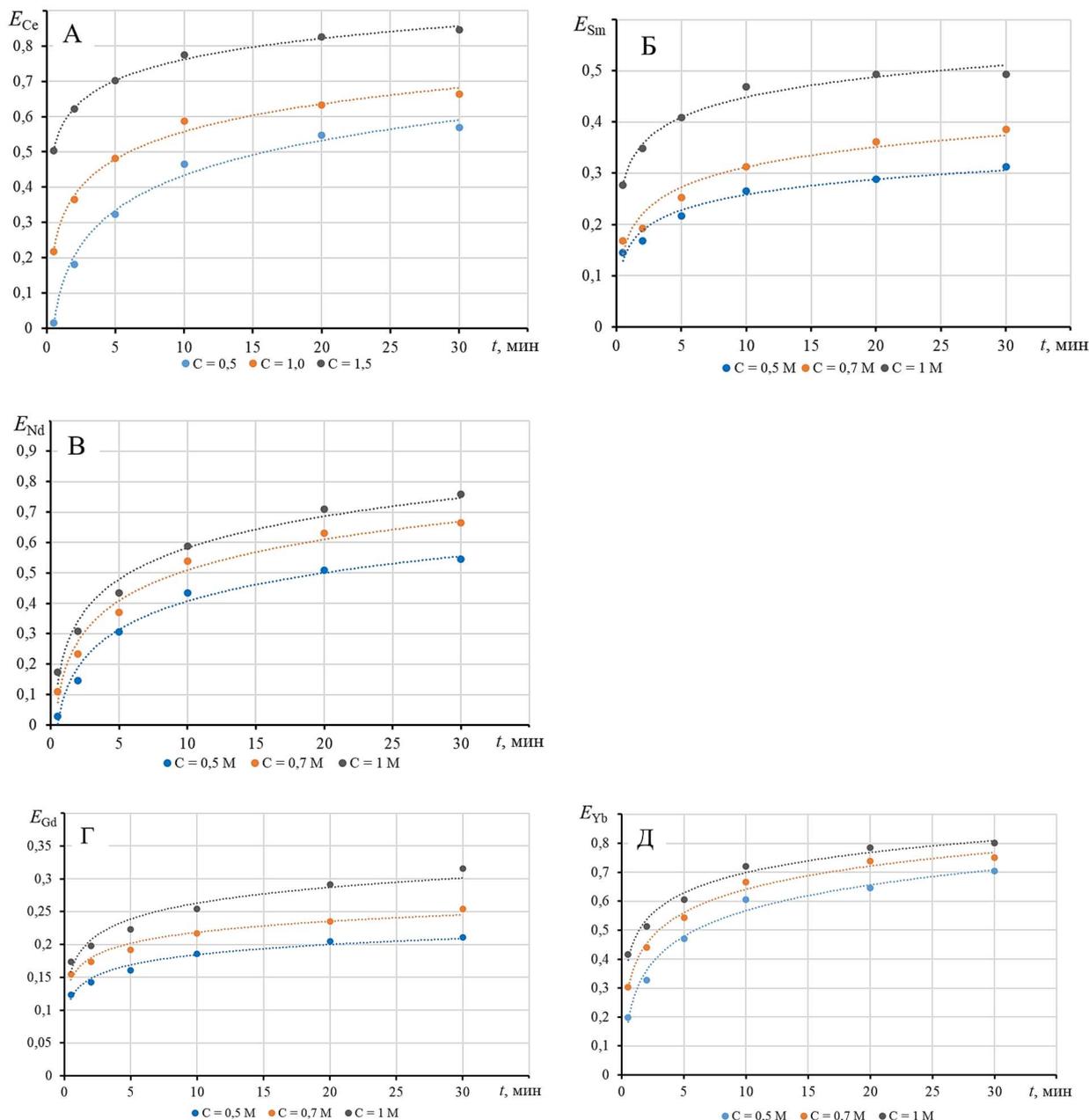


Рисунок 3.14 – Влияние концентрации карбоната калия на степень извлечения лантаноидов: церия (А), самария (Б), неодима (В), гадолия (Г), иттербия (Д)

Увеличение концентрации карбоната в растворе приводит к росту степени извлечения лантаноида в раствор, что объясняется кинетическими особенностями – законом действующих масс. С другой стороны, рост растворимости связан с действием принципа Ле-Шателье: увеличение концентрации аниона-лиганда закономерно приводит к смещению равновесия в сторону продуктов, т.е. в сторону образования карбонатных комплексов и

растворимости. Однако, увеличение растворимости при наличии столь сильного избытка карбоната заставляет предположить, что карбонатный комплекс лантаноида имеет скорее электростатическую природу существования, аналогичную образованию ионной пары.

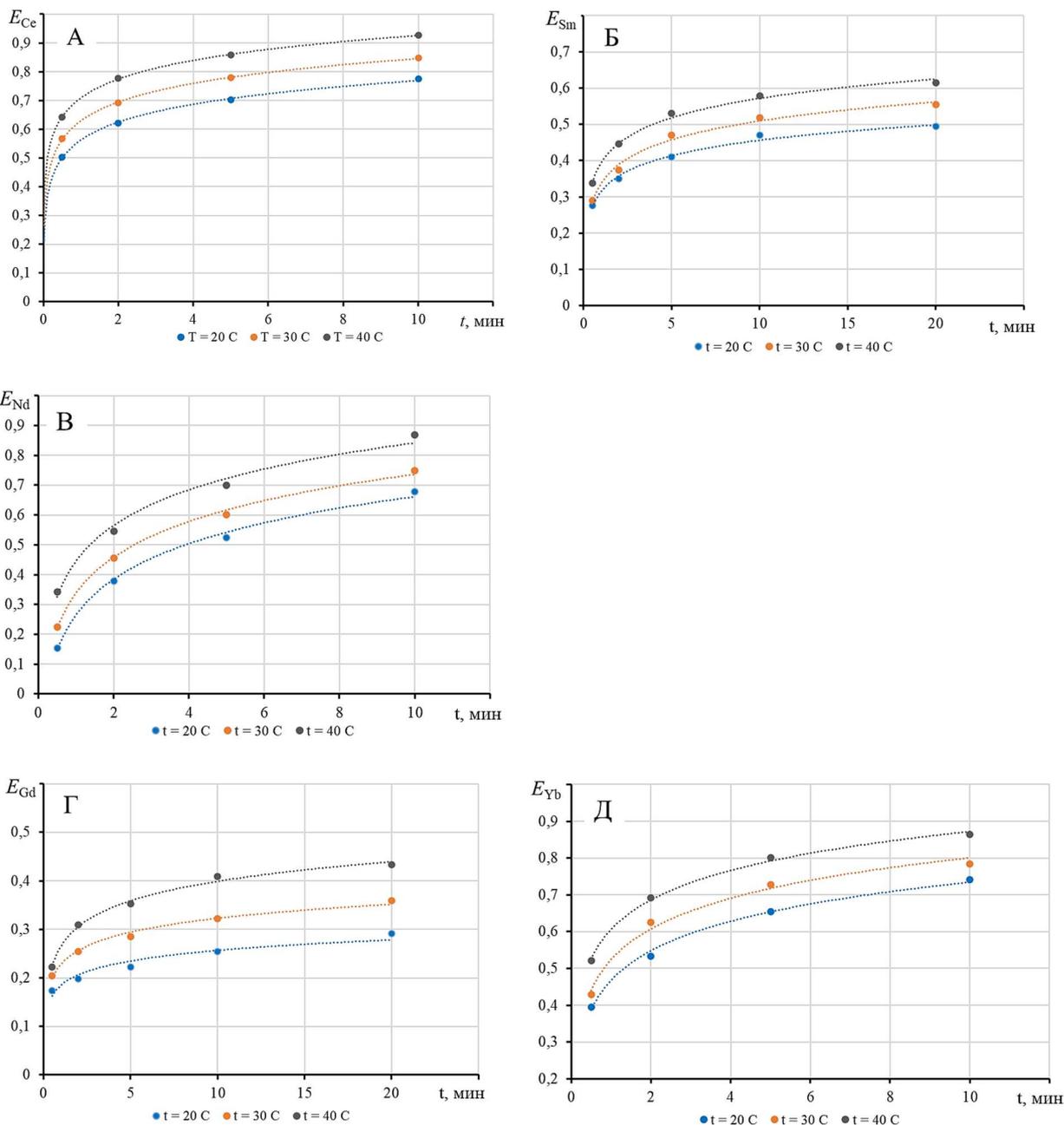


Рисунок 3.15 – Влияние температуры процесса на степень извлечения лантаноидов: церия (А), самария (Б), неодима (В), гадолия (Г), иттербия (Д)

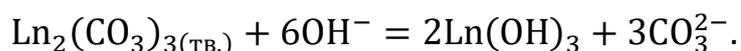
При увеличении температуры происходит закономерный рост степени извлечения лантаноидов в раствор, что объясняется с одной стороны увеличением скорости реакции, с другой – термодинамическими

особенностями протекания процесса, в частности эндотермическим характером образования бикарбонатных комплексов при реакции карбонатов и/или гидроксидов РЗМ с карбонат-ионом

Чтобы описать стадии процесса, сначала необходимо определить его лимитирующую стадию, порядок реакции и энергию активации процесса. Существуют различные математические модели, описывающие гетерогенную реакцию. Любая гетерогенная реакция протекает через ряд последовательных стадий, которыми могут являться внешняя и внутренняя диффузия реагента из раствора на поверхность твердой фазы, адсорбция, реакция на поверхности твердой фазы, десорбция продукта и обратный массоперенос продукта в жидкую фазу.

Внутренняя диффузия мало вероятна по нескольким причинам. Пористая структура твердой фазы не характерна для карбонатов лантаноидов, а скорость процесса увеличивается по мере роста интенсивности перемешивания (рисунок 3.13).

Если предположить образование промежуточной твердой фазы гидроксида лантаноида, то этот вид соединений также не склонен к формированию пористых поверхностей. Кроме того, согласно правилу Пилинга и Бедвордса при образовании гидроксида лантаноида по реакции



Коэффициент Пилинга-Бедвордса, например, для неодима

$$K_{\text{П-Б}} = 2 \cdot \frac{M_{\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3} / d_{\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3}}{M_{\text{Nd}(\text{OH})_3} / d_{\text{Nd}(\text{OH})_3}} = 2 \cdot \frac{468/2,9}{195/4,8} = 2 \cdot \frac{161}{40} = 8.$$

больше 1, т.е. образуется заведомо более плотная фаза, для которой внутренняя диффузия не характерна.

Для описания процессов, вполне вероятно, ограниченных внешней диффузией вполне приемлема модель диффузионного слоя Нернста, которую широко применяют для описания выщелачивания [55, 80, 121].

По данному методу можно установить порядок реакции и эффективную энергию активации. В быстрых химических реакциях концентрация вещества на границе фазы равна нулю. Уравнение скорости реакции будет иметь вид уравнения первого порядка (3.18):

$$w = \beta \cdot C_0, \quad (3.18)$$

где β – коэффициент массопереноса,
 C_0 – начальная концентрация реагента.

Карбонат-ионы находятся в избыточном количестве относительно осадка карбоната лантаноида. Скорость процесса определялась по количеству карбоната РЗМ, участвующего в реакции в единицу времени. Поэтому скорость процесса может быть выражена через массу карбоната лантаноида и тогда кинетическое уравнение запишется следующим образом (3.19):

$$w = \frac{dm_t}{dt} = \beta \cdot m_t, \quad (3.19)$$

где m_t – масса карбоната лантаноида в момент времени t .

Масса остаточного карбоната рассчитана по уравнению (3.20):

$$m_t = m_0 \cdot (1 - E), \quad (3.20)$$

где m_0 – исходная масса карбоната РЗМ,

E – степень извлечения, масс. доля.

Результаты вычислений представлены в таблице 3.6

Таблица 3.6 – Зависимость остаточной массы карбоната лантаноида от температуры и продолжительности перемешивания

$T, ^\circ\text{C}$	Продолжительность перемешивания, мин.			
	0,5	2	5	10
Остаточная масса карбоната лантаноида, г				
церий				
20	0,0248	0,0189	0,0149	0,0113
30	0,0217	0,0154	0,0110	0,0076
40	0,0179	0,0112	0,0071	0,0037

Продолжение таблицы 3.6

T, °C	Продолжительность перемешивания, мин.			
	0,5	2	5	10
Остаточная масса карбоната лантаноида, г				
самарий				
20	0,0362	0,0325	0,0295	0,0265
30	0,0355	0,0313	0,0265	0,0241
40	0,0331	0,0277	0,0235	0,0211
неодим				
20	0,0423	0,0311	0,0238	0,0161
30	0,0388	0,0272	0,0199	0,0126
40	0,0329	0,0227	0,0150	0,0066
гадолиний				
20	0,0413	0,0401	0,0389	0,0373
30	0,0398	0,0373	0,0358	0,0339
40	0,0389	0,0345	0,0323	0,0296
иттербий				
20	0,0302	0,0234	0,0173	0,0129
30	0,0285	0,0187	0,0136	0,0108
40	0,0239	0,0154	0,0100	0,0068

Интегрируя уравнение 3.19 и представляя зависимость в полулогарифмических координатах, получаем линейное уравнение (3.21):

$$-\ln m_t = \beta \cdot t + b, \quad (3.21)$$

в котором угловой коэффициент β играет роль коэффициента массопереноса. Для математической обработки выбран диапазон времени перемешивания не более 20 минут, т.к. при большей продолжительности перемешивания реакция близка к состоянию равновесия.

Зависимости массы остаточной массы карбоната лантаноида от продолжительности процесса при концентрации карбоната 1,0 моль/л в полулогарифмических координатах показаны на рисунке 3.16.

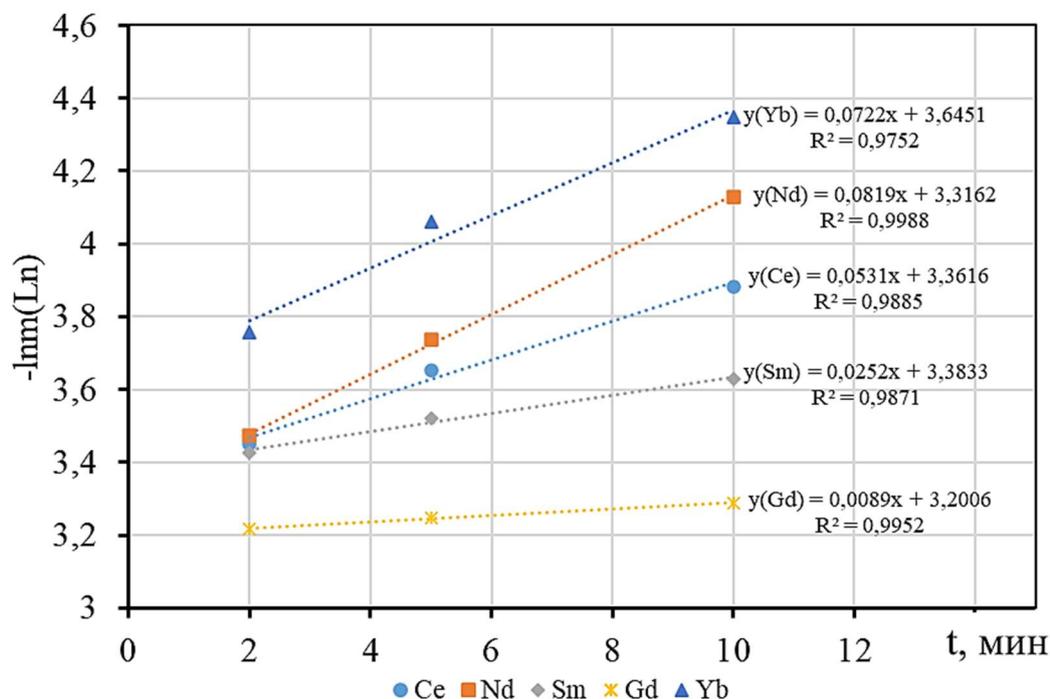


Рисунок 3.16 – Зависимость массы карбоната лантаноида от времени при концентрации карбонатного раствора 1,0 моль/л в полулогарифмических координатах. Зависимости удовлетворительно описываются линейными зависимостями (таблица 3.7) с достоверностью 0,97-0,99.

Таблица 3.7 – Зависимости массы карбоната лантаноида от времени при разных концентрациях карбоната в растворе в полулогарифмическом виде

[K ₂ CO ₃], моль/л	Уравнение зависимости
<i>Карбонат церия</i>	
0,5	$-lnm_t = 0,0525 \cdot t + 3,037$
1,0	$-lnm_t = 0,0531 \cdot t + 3,278$
1,5	$-lnm_t = 0,0642 \cdot t + 3,856$
<i>Карбонат неодима</i>	
0,5	$-lnm_t = 0,0559 \cdot t + 3,032$
0,7	$-lnm_t = 0,0678 \cdot t + 3,104$
1,0	$-lnm_t = 0,0708 \cdot t + 3,191$

Продолжение таблицы 3.7

[K ₂ CO ₃], моль/л	Уравнение зависимости
<i>Карбонат самария</i>	
0,5	$-\ln m_t = 0,016 \cdot t + 3,149$
0,7	$-\ln m_t = 0,0203 \cdot t + 3,173$
1,0	$-\ln m_t = 0,0307 \cdot t + 3,340$
<i>Карбонат гадолиния</i>	
0,5	$-\ln m_t = 0,0074 \cdot t + 3,130$
0,7	$-\ln m_t = 0,0077 \cdot t + 3,166$
1,0	$-\ln m_t = 0,0103 \cdot t + 3,190$
<i>Карбонат иттербия</i>	
0,5	$-\ln m_t = 0,0729 \cdot t + 3,224$
0,7	$-\ln m_t = 0,0735 \cdot t + 3,378$
1,0	$-\ln m_t = 0,0754 \cdot t + 3,531$

Среднее значение углового коэффициента полулогарифмических зависимостей является коэффициентом массопереноса (константа скорости реакции) и составляют: 0,0631 для церия, 0,0648 для неодима, 0,0223 для самария, 0,0085 для гадолиния и 0,0739 для иттербия.

В рассматриваемой системе параметры процесса постоянны: начальная концентрация реагента, количество реагента, размер и форма частиц, скорость потока фаз. В этой связи кажущаяся энергия активации процесса может быть вычислена по температурной зависимости скорости превращения вещества при произвольно выбранной (равной для всех температур) степени извлечения в раствор согласно уравнению (3.22):

$$\frac{(dE/dt)_{T_1}}{(dE/dt)_{T_2}} = \frac{k_{T_1}(m_0 - Em_0)^n}{k_{T_2}(m_0 - Em_0)^n} = \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}}, \quad (3.22)$$

где E – степень извлечения комплекса лантаноида,

m_0 – исходная масса карбоната лантаноида,

k_{T_i} – константа скорости реакции при T_i ,

n – порядок реакции.

Согласно уравнению Аррениуса (3.23):

$$\beta = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3.23)$$

где A – предэкспоненциальный множитель,

E_a – энергия активации,

R – универсальная газовая постоянная,

T – температура.

Связь коэффициента массопереноса и температуры с учётом степени извлечения в раствор может быть представлено в виде уравнений (3.24), (3.25):

$$\ln \left[\frac{(dE/dt)_{T_1}}{(dE/dt)_{T_2}} \right] = \ln \left(\frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} \right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.24)$$

или

$$\ln \left(\frac{dE}{dt} \right) = \ln \beta = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right). \quad (3.25)$$

Зависимости извлечения лантаноида от температуры в полулогарифмическом виде за время 10 минут показаны на рисунке 3.17.

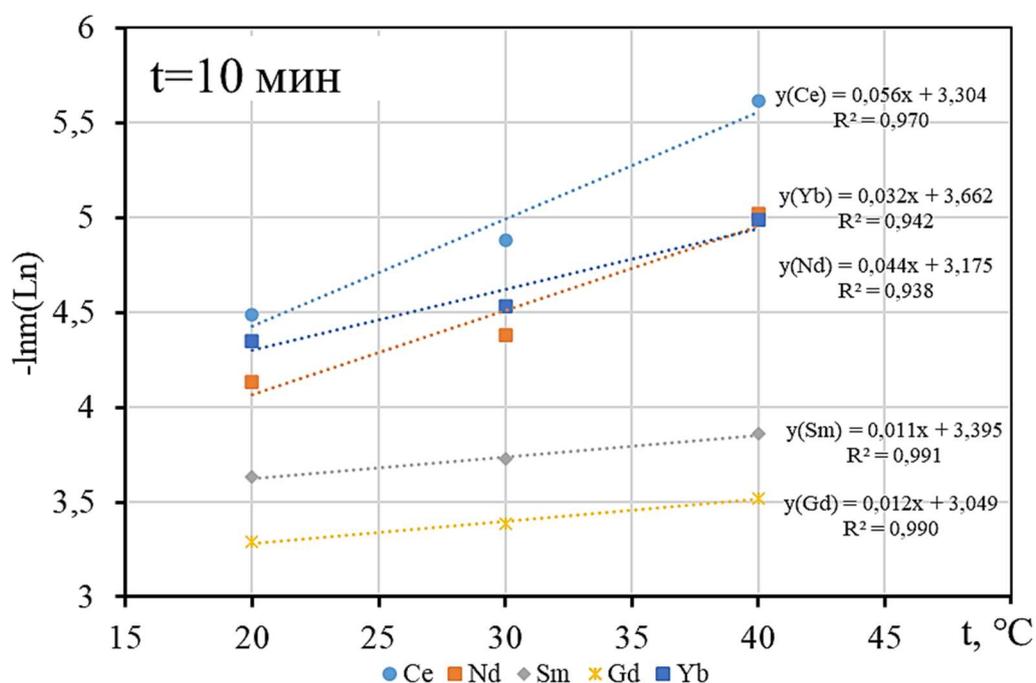


Рисунок 3.17 – Зависимость массы карбоната лантаноида от температуры при времени реакции 10 минут в полулогарифмических координатах

Зависимости достаточно хорошо (с достоверностью 0,93-0,99) описываются линейными уравнениями, которые отражены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Уравнения аппроксимации логарифма массы карбонатов лантаноидов от температуры при времени процесса 10 мин

Лантаноид	Уравнение зависимости
церий	$-\ln m_t = 0,056 \cdot t + 3,304$
неодим	$-\ln m_t = 0,044 \cdot t + 3,175$
самарий	$-\ln m_t = 0,011 \cdot t + 3,395$
гадолиний	$-\ln m_t = 0,012 \cdot t + 3,049$
иттербий	$-\ln m_t = 0,032 \cdot t + 3,662$

Зависимости логарифма коэффициента массопереноса от обратной температуры представлена на рисунке 3.18.

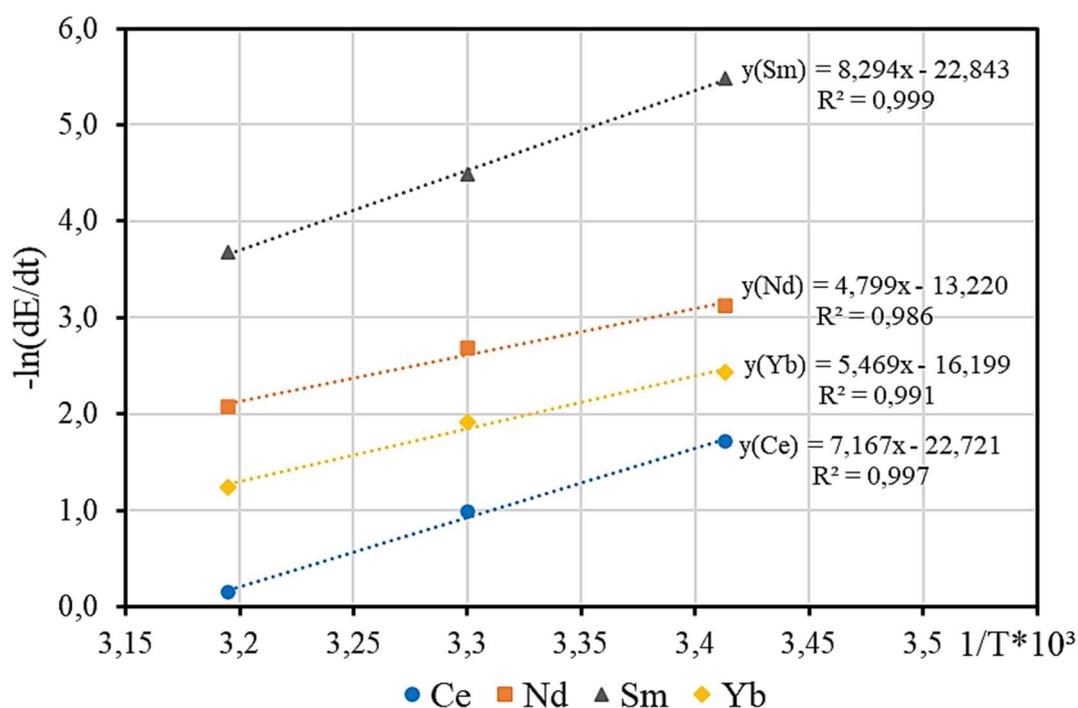


Рисунок 3.18 – Зависимость логарифма коэффициента массопереноса от обратной температуры при достижении степени превращения $E = 0,5$

Угловой коэффициент зависимостей пропорционален энергии активации. Расчетное значение энергии активации также представлено в таблице 3.9 [77]. Эффективная энергия активации находится в диапазоне от 40 до 63 кДж/моль, что характерно для режимов диффузии или переходных режимов.

Таблица 3.9 – Кинетические параметры извлечения лантаноидов

Карбонат лантаноида	Энергия активации, кДж/моль	Константа Аррениуса, мин ⁻¹	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

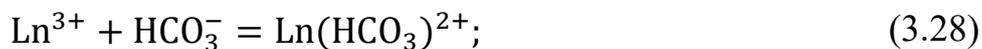
Для гетерогенных твердожидкостных систем, где происходит реакция растворения малорастворимого соединения, характерна реакция первого порядка, что было подтверждено экспериментально. Представленные кинетические данные описывают комплексный процесс диффузии иона комплексобразующего агента-карбоната на поверхность осадка лантаноида, диссоциации и образования комплексного соединения; в этом отношении рассматриваемую систему нельзя назвать идеальной. Важным параметром является размер осадка и степень аморфности. Анализ кинетических параметров растворения карбонатов лантаноидов и образования карбонатных комплексов позволяет сделать вывод о сложности процесса. Необходимо учитывать различные факторы, а именно: температуру системы, концентрацию карбонат-иона - который действует как комплексобразующий агент, влияние интенсивности перемешивания, и природу реагирующих веществ. Были получены эмпирические уравнения, описывающие зависимость растворения карбоната лантаноида от этих факторов.

Результаты исследования могут быть использованы при моделировании процесса карбонизации техногенного сырья и извлечения редкоземельных металлов. Поддержание процесса на оптимальных параметрах позволит получить наибольшую степень извлечения, снизить энергетические и капитальные затраты на реализацию, повысить рентабельность, увеличить глубину переработки минерального сырья.

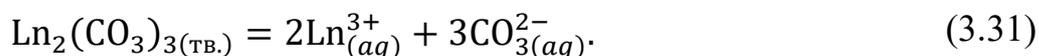
3.3 Расчет констант равновесия для процесса карбонатно-щелочного растворения

Согласно исследованиям, в техногенном сырье РЗМ встречаются в виде сульфатов, карбонатов, фторидов и фосфатов, а сами металлы способны адсорбироваться в виде ионов Ln^{3+} . При рассмотрении сосуществования редкоземельных ионов с другими ионами раствора требуется учитывать все возможные процессы комплексообразования и осаждения образуемых соединений. Математическая модель процесса осаждения-растворения может быть построена на различных алгоритмах и содержать индивидуально подобранные коэффициенты.

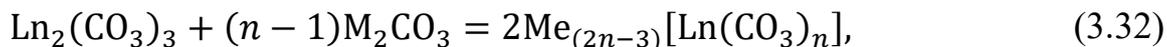
Технический раствор, используемый в технологии карбонатно-щелочного выщелачивания, может содержать различные неорганические анионы, являющиеся комплексообразователями с РЗМ. Наиболее значимыми являются анионы OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- и SO_4^{2-} . Внимательно изучив систему, можно уверенно сказать, что подавляющую роль будут играть химические реакции карбонатного комплексообразования (3.26-3.28) и гидролиза (3.29-3.30). Стоит отметить, что комплексообразование идет в несколько ступеней с образованием комплексов различной прочности. В связи с этим требуется учитывать все возможные константы устойчивости комплексов (3.26) - (3.30):



Гетерогенное равновесие твердого карбоната и раствора описывается реакцией (3.31):

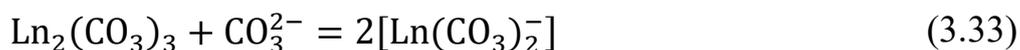


Общая реакция растворения карбонатной формы лантаноида с получением карбонатных комплексов состава имеет вид (3.32):



где М – Na, K, NH₄.

Уравнение (3.32) в ионном виде представляет выражение (3.33):



На реакцию (3.32) оказывает влияние концентрация карбонат-иона, pH среды [8, 17], природа РЗМ, интенсивность перемешивания и температура. В рассматриваемой системе наряду с гетерогенным равновесием сосуществуют процессы комплексообразования, которые также влияют на процесс растворения малорастворимого соединения лантаноида. Также следует учесть высокую ионную силу раствора, и как следствие, низкие коэффициенты активности ионов. В результате обработки изотерм растворимости будет определяться константа равновесия для реакции (3.33).

Схема исследования состояла из следующих основных этапов и методов:

1) приготовление модельных осадков (Ln₂(CO₃)₃, Ln(OH)₃), получаемых осаждением из нитратных сред, последующее отделение осадков под действием вакуума и сушка при обычных условиях;

2) приготовление модельных карбонатных растворов концентрацией от 0,15 до 3 моль/л;

3) карбонатное выщелачивание РЗМ с применением HEL Auto-MATE Reactor System (для термостатического перемешивания); карбонизация фосфатов осуществлялась при температуре 90 °С, интенсивности перемешивания 100-1000 об./мин, в течение 0,5-60 минут с последующей выдержкой 12 часов, при исходном соотношении ж : т = 2000 (таблица 3.10).

4) Оценка извлеченных в раствор ионов REE³⁺ фотометрическим или титриметрическим методом анализа (Arsenazo III), а также исследование твердой фазы рентгенофазовым анализом;

5) математическая обработка данных (построение изотерм растворимости).

Таблица 3.10 – Основные параметры процесса извлечения РЗМ при построении изотерм

Концентрация ионов CO_3^{2-} в карбонатном растворе, моль/кг	0,15-1,11
Ионная сила, моль/кг	0,44-3,35
Отношение Ж:Т	2000
Интенсивность перемешивания, об/мин	1000
Температура, °С	25°С
Время перемешивания, мин	60
Время выдержки до равновесия, час	12
рН	8,0-12,5

В ходе карбонатно-щелочного способа экспериментально были получены изотермы растворимости карбонатов редкоземельных элементов [78], представленные на рисунках 3.19 и 3.20.

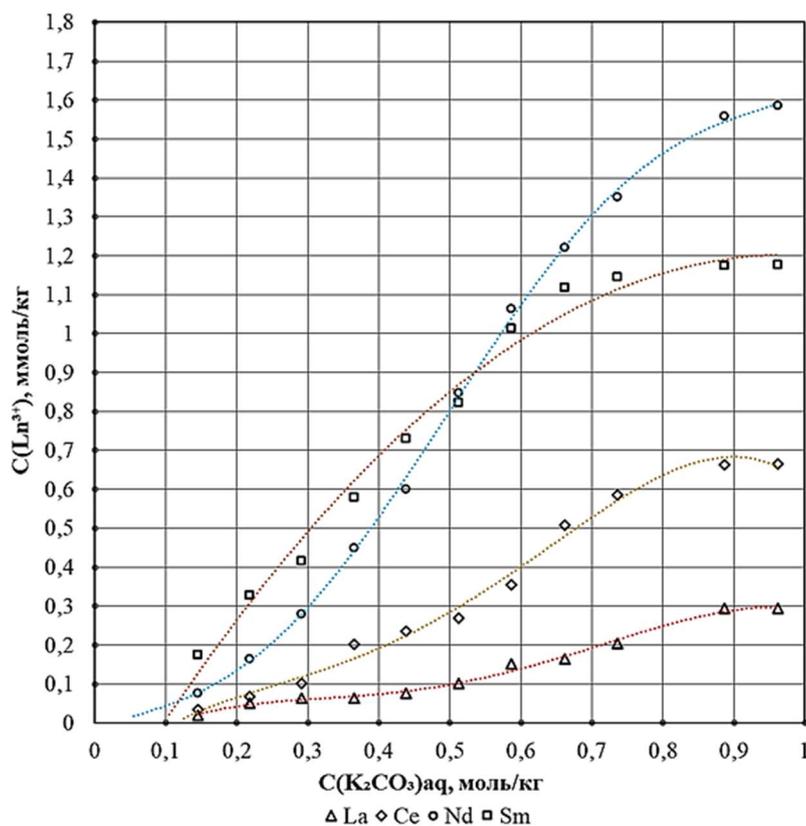


Рисунок 3.19 – Изотермы растворимости карбонатов лантана, церия, неодима и самария

С ростом концентрации карбонат-иона в растворе увеличивается концентрация карбонатного комплекса РЗМ в диапазоне 0,05-1,6 ммоль/кг.

Обращает внимание тенденция роста растворимости по мере роста молярной массы (порядкового номера) лантаноида. При концентрации карбоната в растворе более 0,5 моль/кг происходит изменение поведения неодима относительно остальных лантаноидов лёгкой группы. Вероятно, это может быть связано с устойчивостью гидратированных комплексов, либо с комплексообразованием с участием гидроксо-форм неодима.

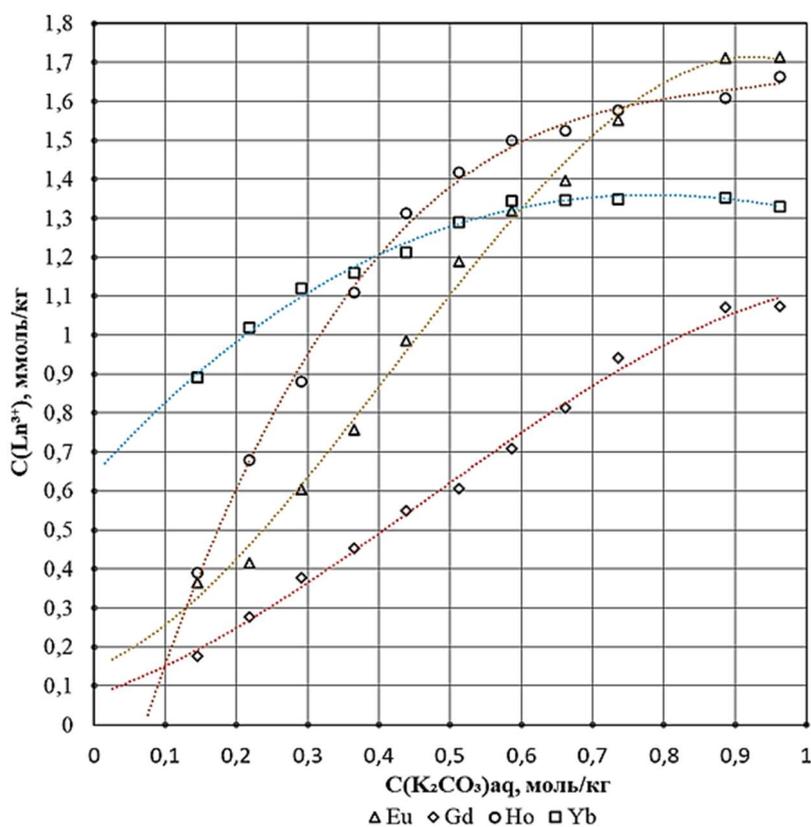


Рисунок 3.20 – Изотермы растворимости карбонатов европия, гадолиния, гольмия и иттербия

Для тяжёлых лантаноидов прослеживается та же тенденция к росту растворимости по мере увеличения порядкового номера элемента, что и для РЗМ цериевой группы. При содержании карбоната в растворе более 0,5 моль/кг меняется поведение некоторых лантаноидов, особенно европия.

Изотерма растворимости карбоната иттрия представлена на рисунке 3.21.

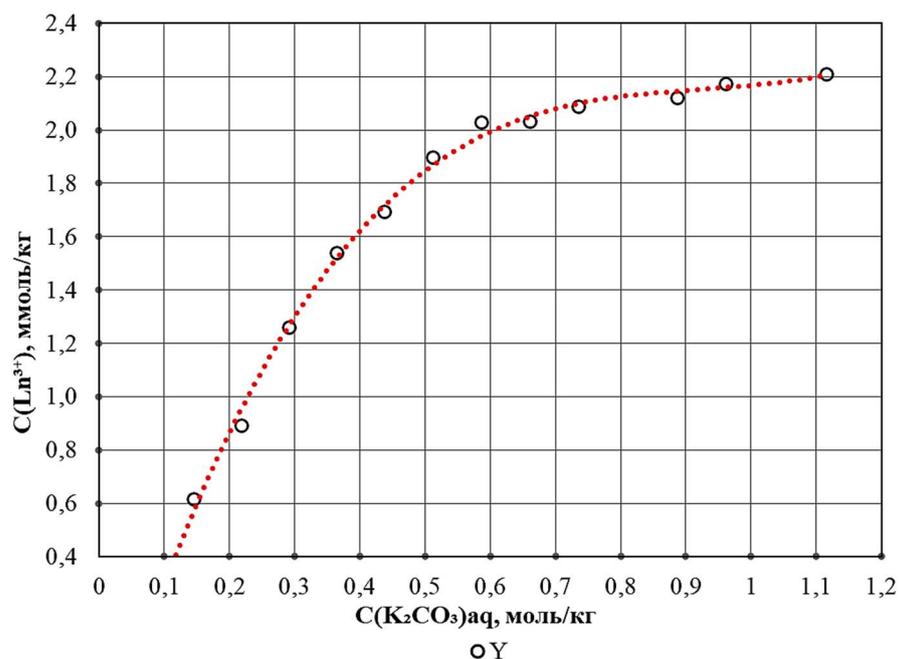


Рисунок 3.21 Изотерма растворимости карбоната иттрия

С ростом концентрации карбонат-иона в растворе увеличивается концентрация карбонатного комплекса иттрия до значения 2,2 ммоль/кг. Дальнейшее растворение не происходит, поскольку достигается его предельная растворимость, по-видимому, из-за затруднений в растворимости гидроксо-форм.

Неполная растворимость карбонатов лантаноидов может быть связана с образованием гидроксосоединений, например, гидроксидов, образование которых в щелочной среде растворов карбонатов весьма вероятно, а растворение гидроксосоединений лантаноидов образованием карбонатных комплексов термодинамически затруднено (рисунок 3.6).

Константа равновесия для реакции (3.33), согласно закону действующих масс, будет иметь вид (3.34):

$$K = \frac{a^2(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-)}{a(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-]^2 \cdot \gamma^2(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-)}{[\text{CO}_3^{2-}]} = Q \cdot \Pi_\gamma, \quad (3.34)$$

где Q – концентрационная константа процесса растворения,

a – активность,

γ – коэффициент активности,

Π_γ – параметр учета влияния коэффициентов активности.

Концентрационная константа равновесия зависит от состава раствора, в частности от его ионной силы: $Q = f(F)$, где F является функцией ионной силы раствора. Согласно теории Дебая-Хюккеля, уравнение расчета F имеет вид (3.35), а ионная сила рассчитывается по формуле (3.36):

$$F = \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (3.35)$$

где I – ионная сила раствора.

Ионную силу раствора вычисляют по известному уравнению:

$$I = 0,5 \sum (C_i \cdot z_i^2), \quad (3.36)$$

где C_i – моляльные концентрации ионов,

z_i – заряды рассматриваемых ионов.

В рассматриваемой системе ионная сила раствора целиком определяется моляльной концентрацией карбоната калия. Зависимости концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора показаны на рисунках 3.22 - 3.24.

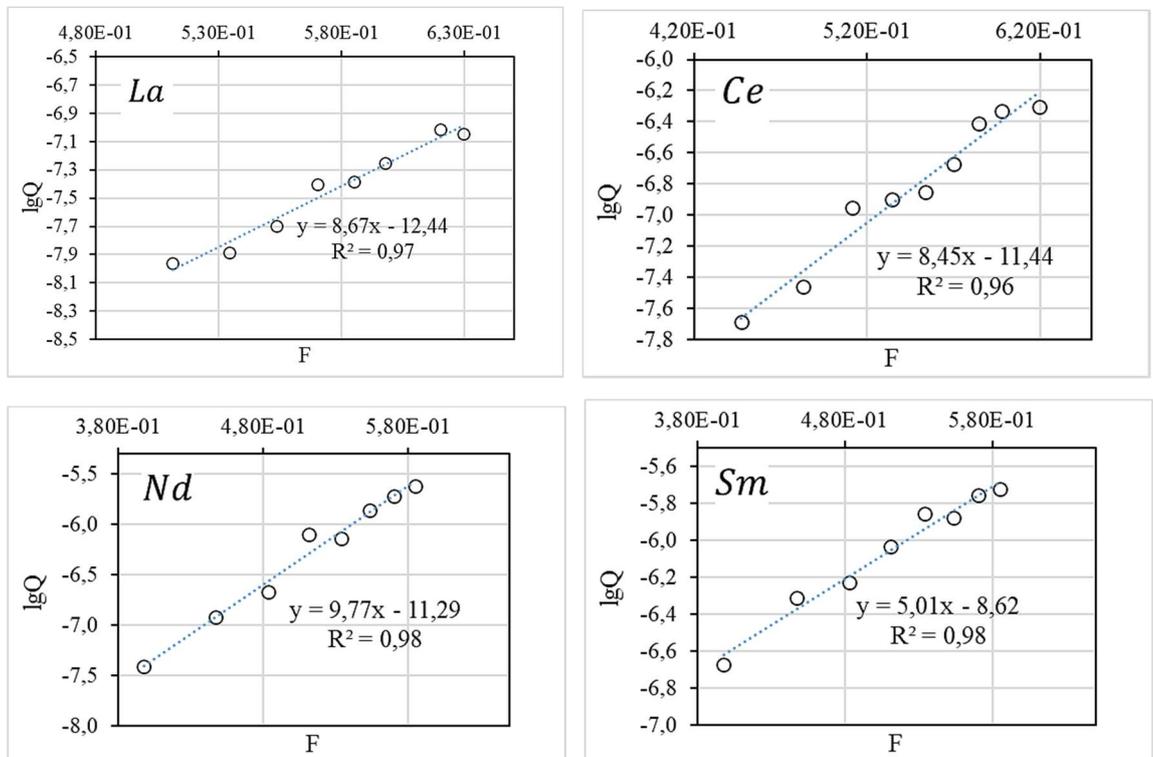


Рисунок 3.22 – Зависимости концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора La, Ce, Nd, Sm.

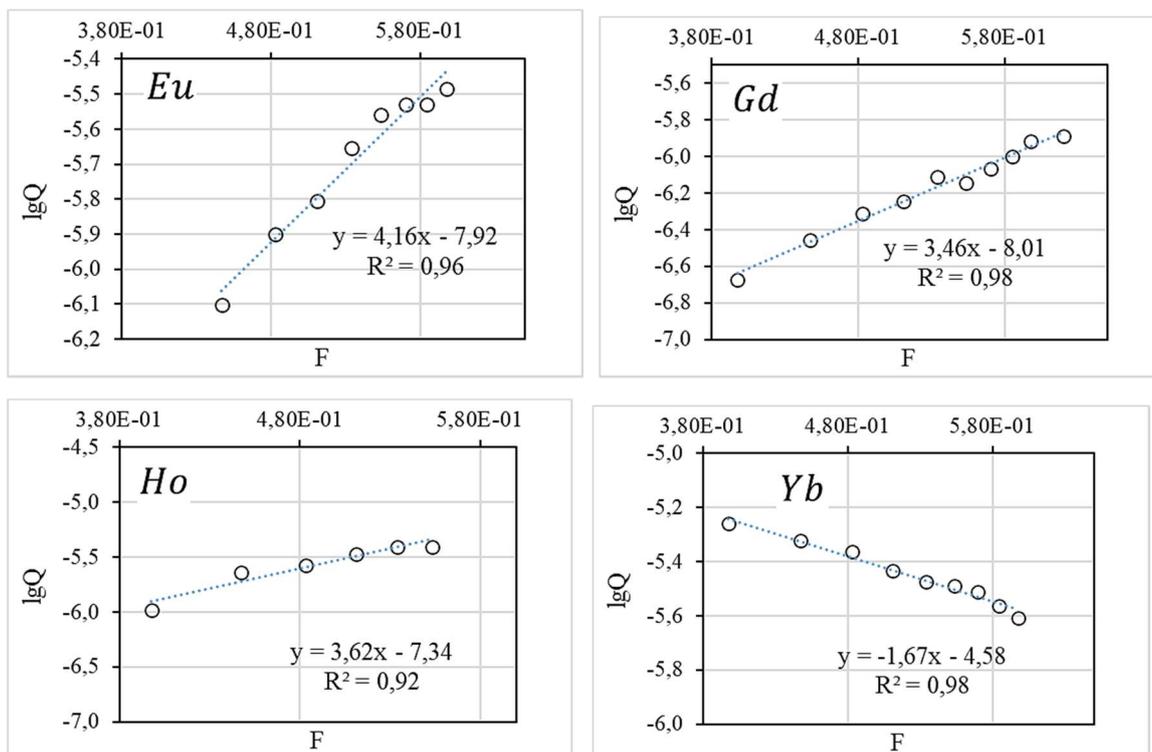


Рисунок 3.23 – Зависимости концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора Eu, Gd, Ho, Yb.

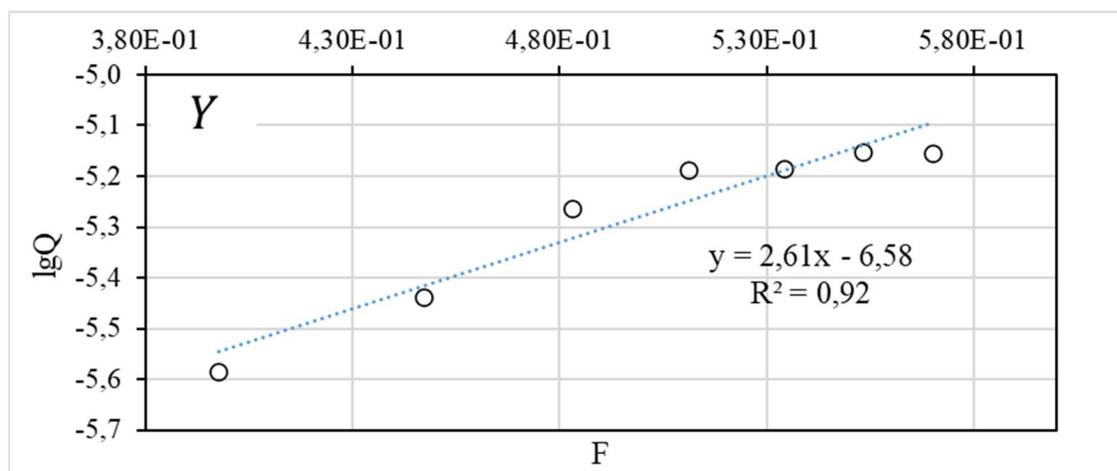


Рисунок 3.24 – Зависимость концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора для Y

Достоверность аппроксимации высокая и составляет 0,92-0,98. Интерполяцией на нулевую ионную силу раствора, были получены константы процесса растворения [78], представленные в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Константы равновесия, определенные в эксперименте

Карбонат РЗМ	$\log K$	Константа равновесия
Y	-6,58	$2,61 \cdot 10^{-7}$

Продолжение таблицы 3.11

La	-12,44	$3,62 \cdot 10^{-13}$
Ce	-11,44	$3,63 \cdot 10^{-12}$
Nd	-11,29	$5,18 \cdot 10^{-12}$
Sm	-8,62	$2,43 \cdot 10^{-9}$
Eu	-7,92	$1,20 \cdot 10^{-8}$
Gd	-8,02	$9,66 \cdot 10^{-9}$
Ho	-7,34	$4,53 \cdot 10^{-8}$
Yb	-4,58	$2,63 \cdot 10^{-5}$

Величина константы равновесия увеличивается почти линейно с порядковым номером лантаноида (рисунок 3.25).

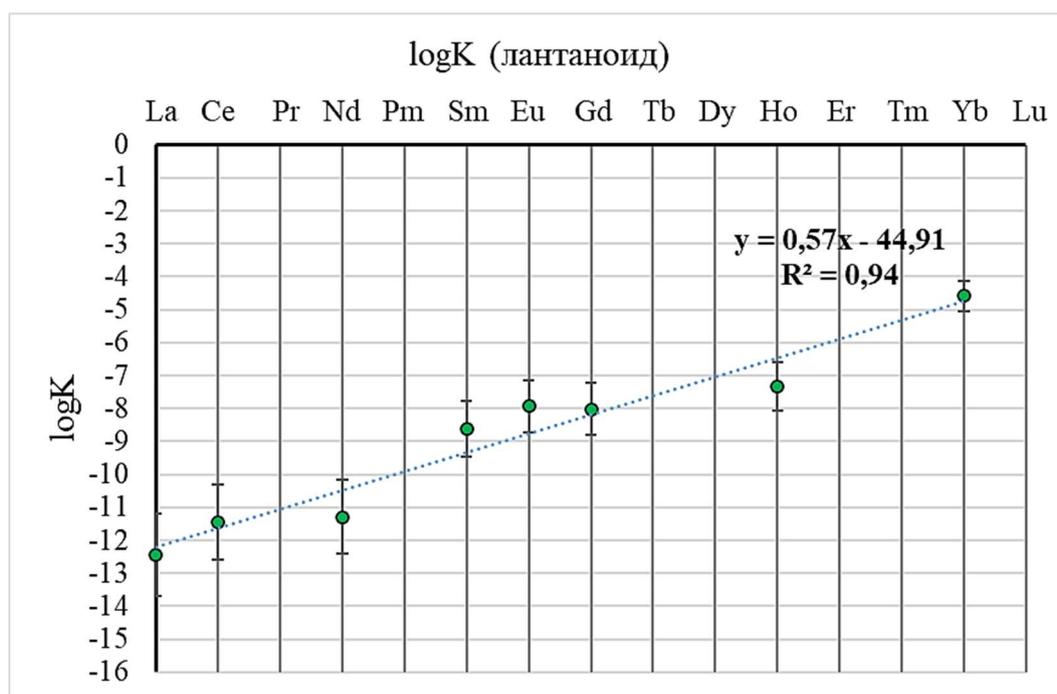


Рисунок 3.25 – Зависимость константы равновесия от номера лантаноида

Уравнение аппроксимации (3.37) константы равновесия в карбонатно-щелочной системе от номера лантаноида имеет вид:

$$K_{Ln} = 0,57 \cdot N_{Ln} - 44,91, \quad (3.37)$$

где N_{Ln} – номер i -го лантаноида.

Формула позволяет оценить константы равновесия для элементов, с которыми эксперимент проведён не был.

Используя данные констант равновесия карбонатно-щелочного растворения, были рассчитаны значения констант равновесия от температуры и энергия Гиббса реакции растворения с комплексообразованием.

Энергия Гиббса растворения карбоната лантаноида в щелочном карбонатом растворе вычислена по известной формуле (3.38):

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K \quad (3.38)$$

где R – универсальная газовая постоянная,

T – температура.

Расчеты показаны на рисунке 3.26.

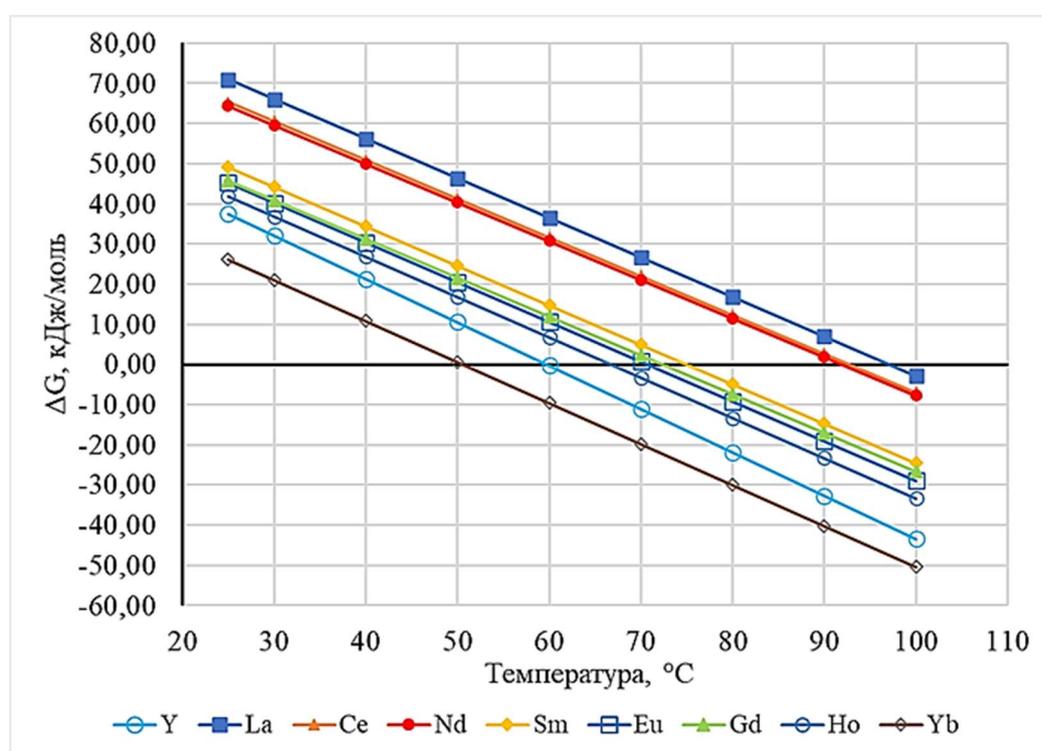


Рисунок 3.26 – Зависимость энергии Гиббса реакции растворения от температуры

Снижение значения энергии Гиббса реакции растворения с увеличением температуры является следствием эндотермичности реакций образования бикарбонатных комплексов при растворении карбоната/гидроксида лантаноида. Сравнивая ход зависимости с теоретически полученными (рисунки 3.3 и 3.6), можно предположить, что ограничением растворимости карбонатов РЗМ в карбонатно-щелочных средах является образование гидроксо-соединений, для которых растворимость с образованием

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

Зависимости константы равновесия от температуры для изученных лантаноидов показаны на рисунок 3.27.

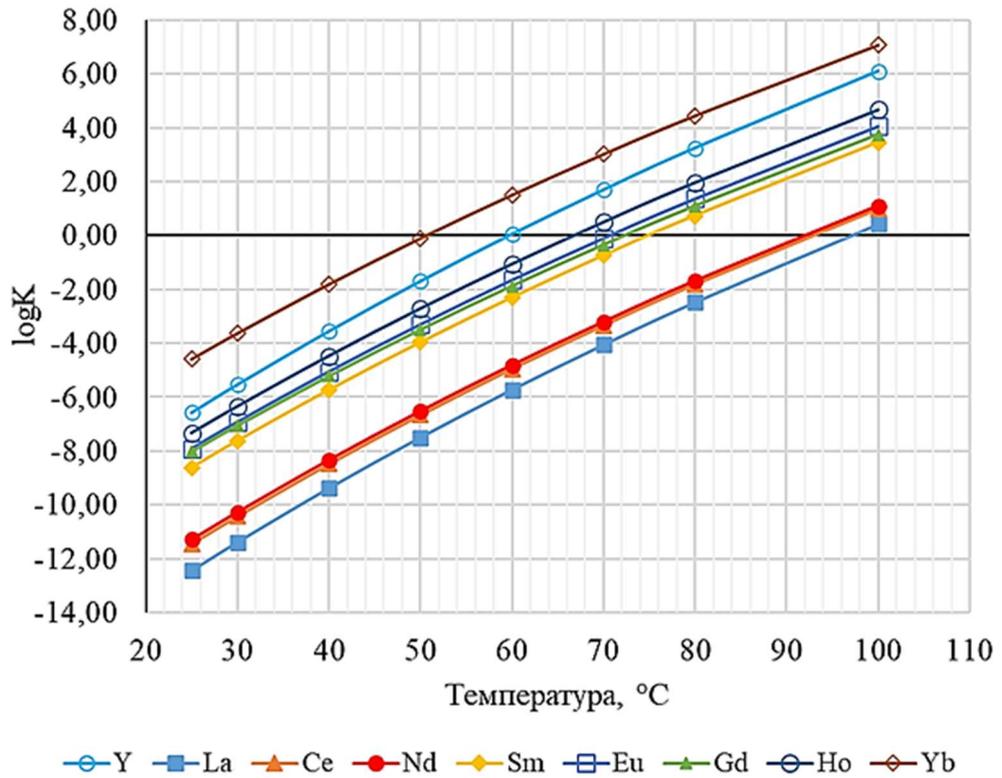


Рисунок 3.27 – Зависимость константы равновесия реакции растворения карбоната с образованием бикарбоната РЗМ от температуры

Согласно уравнению изобары, модифицированному для начальной температуры 298 К, расчет константы равновесия при температуре Т производится по формуле (3.39):

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \frac{\Delta_r H_{298}^0}{R} \cdot \frac{(T - 298)}{T \cdot 298} \quad (3.39)$$

где $\Delta_r H_{298}^0$ – стандартный тепловой эффект реакции.

Угловой коэффициент линейной зависимости логарифма константы равновесия от температуры пропорционален тепловому эффекту. Значения теплового эффекта реакции растворения карбоната РЗМ с образованием бикарбонатного комплекса (рисунок 3.28).

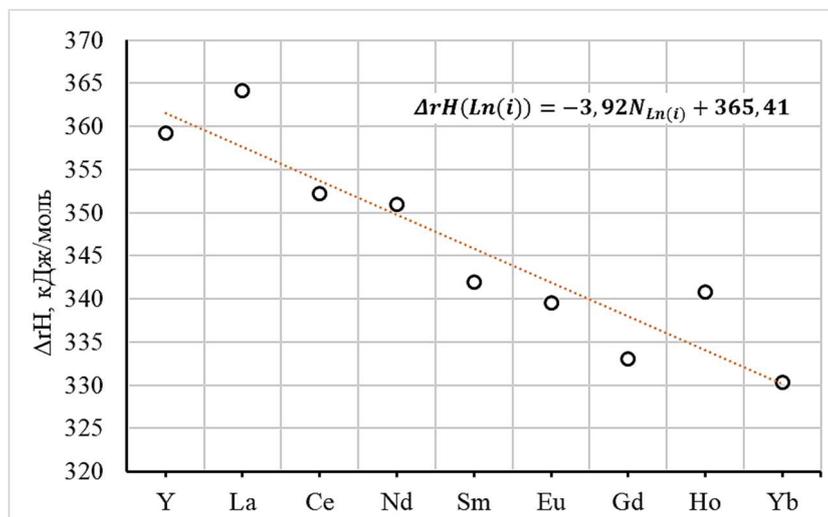


Рисунок 3.28 – Зависимость теплового эффекта реакции растворения карбоната РЗМ с образованием бикарбонатного комплекса

Положительный тепловой эффект реакции свидетельствует о эндотермичности реакции. Следует отметить, что рост температуры интенсифицирует процесс извлечения РЗМ из осадка в раствор с образованием бикарбонатного комплекса РЗМ.

По полученным значениям энергии Гиббса и теплового эффекта реакции растворения были оценены величины энергии Гиббса и теплового эффекта образования бикарбонатного комплекса.

Энергия Гиббса образования бикарбонатного комплекса вычислена согласно закону Гесса по уравнению (3.3). Сравнение значений стандартной энергии Гиббса образования бикарбонатного комплекса лантаноида приведено на рисунке 3.29.

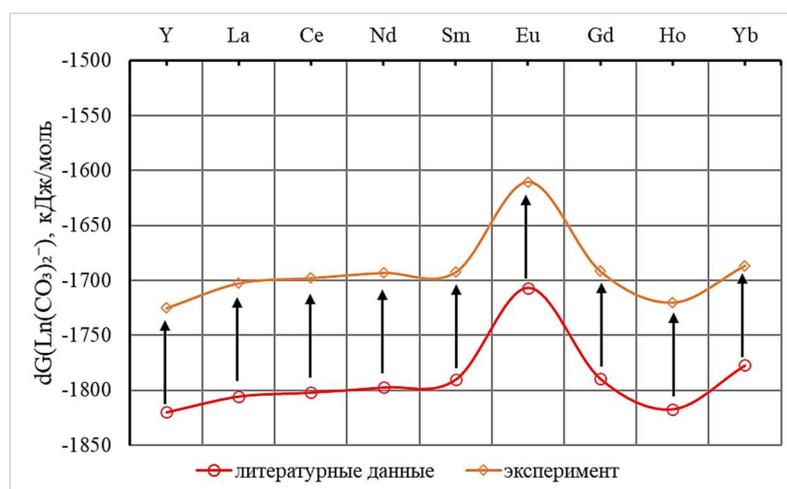


Рисунок 3.29 – Энергия Гиббса образования бикарбонатного комплекса РЗМ

Данные, полученные на основании эксперимента, более положительные, в отличие от вычисленных по справочным данным. Тем не менее, несмотря на разницу между экспериментальными данными и литературными, можно с уверенностью сказать, что образование бикарбонатного комплекса РЗМ термодинамически возможно.

Для расчёта теплового эффекта образования бикарбонатного комплекса использовано известное уравнение (3.40):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.40)$$

где ΔS – изменение энтропии реакции.

Оценка энтропии образования бикарбонатного комплекса лантаноида выполнена с помощью формулы расчета по Пауэллу и Латимеру (3.41) с учётом поправок по Крестову:

$$S_{298}^0 = \frac{3}{2} R \cdot \ln M \cdot \frac{1,17 \cdot 10^4}{(r_{\text{крист.}} + x)^2} + 155 \quad (3.41)$$

где M – молярная масса иона,

z – заряд иона,

x – постоянная, равная 1 для анионов и 2 для катионов,

$r_{\text{эф.}}$ – эффективный радиус, равный сумме кристаллографического радиуса и величины x .

Рассчитанные значения стандартной энтальпии образования бикарбонатного комплекса отражены на рисунке 3.30.

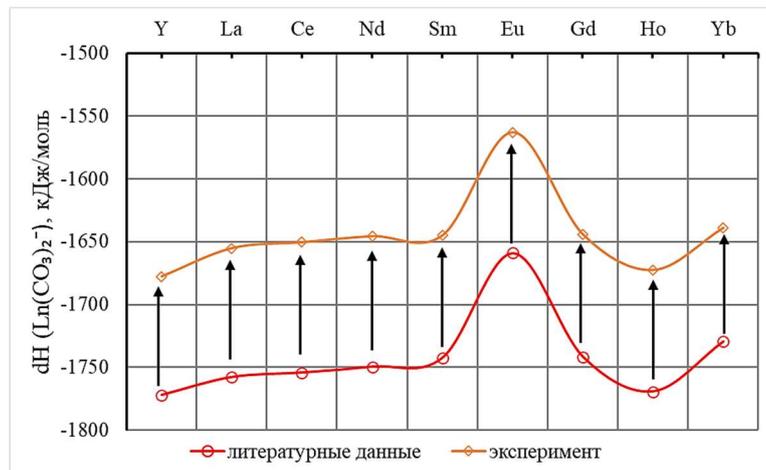


Рисунок 3.30 – Энтальпия образования бикарбонатного комплекса РЗМ

Различие в значениях рассчитанных энтальпий образования экспериментальных данных от литературных обусловлено наличием вторичных реакций комплексообразования и образования гидроксосоединений.

Растворы с карбонатными комплексами РЗМ участвовали в исследовании их стабильности. Растворы помещались в темное место в закрытом сосуде и выдерживались кратно суткам в течение до 300 часов. Далее измеряли концентрацию комплексов лантаноидов в растворе. Результаты экспериментов по осаждению отражены на рисунке 3.31.

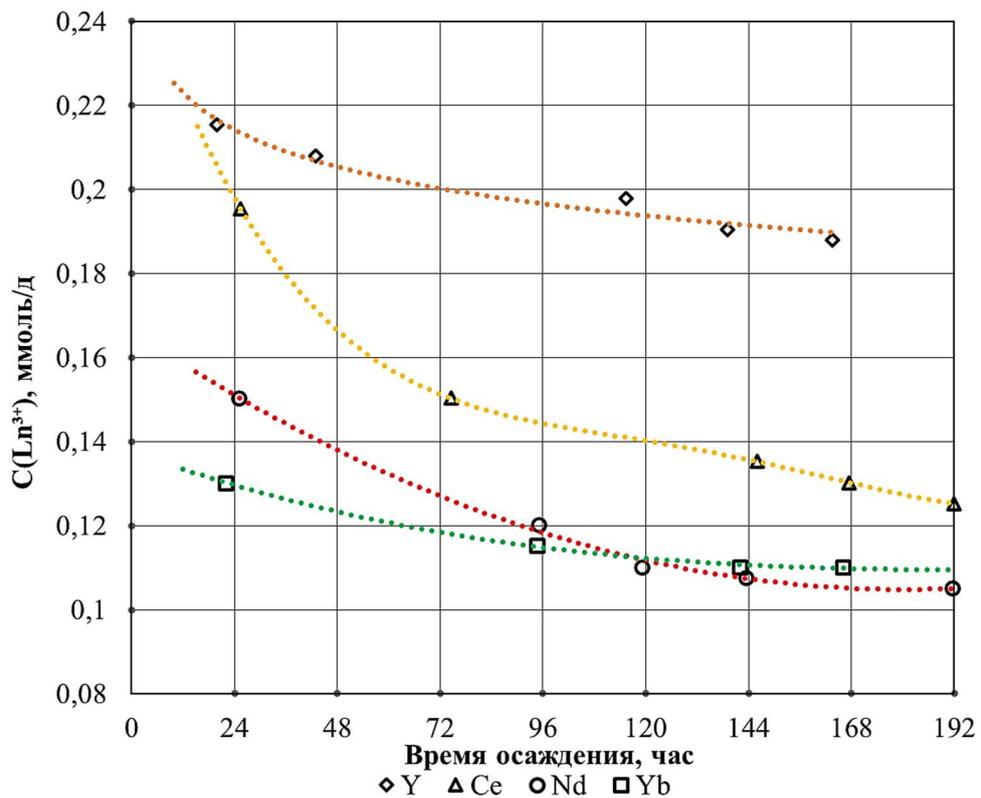


Рисунок 3.31 – Исследование процесса осаждения РЗМ

В результате эксперимента снижение степени извлечения РЗМ в растворе составили, % масс.: 9,9 для Y, 6,3 для La, 32,3 для Ce, 21,1 для La и 10,5 для Yb. Такая особенность может быть использована в технологии извлечения РЗМ как малозатратный производственный передел.

3.4 Выводы по главе 3

1. Процесс растворения в системе твердая фаза карбоната РЗМ – раствор является сложным, в нем образуются различные карбонатные и гидроксокомплексы лантаноидов, однако наиболее устойчивой формой является бикарбонатный комплекс лантаноида $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2]^-$. Концентрация бикарбонатного комплекса на несколько порядков выше, чем других комплексов.

2. Процесс карбонатно-щелочного извлечения РЗМ протекает в области внешней диффузии, что доказывается тем, что процесс растворения описывается уравнением реакции первого порядка, увеличением скорости процесса при росте скорости перемешивания и значением энергии активации от 39 до 63 кДж/моль.

3. Растворение карбонатов лантаноидов может достигать 90 % по степени извлечения. Неполное растворение обусловлено термодинамическими ограничениями – образованием в щелочной среде гидроксосоединений лантаноидов, чему косвенно свидетельствует снижение концентрации РЗМ в растворе при его охлаждении до температуры менее 90-100 °С, предположительно, вследствие разложения бикарбонатных комплексов лантаноидов до гидроксосоединений переменного состава.

3. На основании математической обработки изотермы растворимости данных получены термодинамические характеристики процесса карбонатно-щелочного извлечения комплексов лантаноидов: константы равновесия, энергии Гиббса, тепловые эффекты.

4. Доказан эндотермический характер растворения карбонатов лантаноидов в карбонатно-щелочных средах, показано, что процесс переходит в область самопроизвольного протекания при температуре более 90-100 °С.

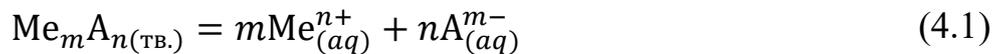
5. Полученные результаты удовлетворительно соотносятся с имеющимися термодинамическими данными о константах устойчивости карбонатных комплексов лантаноидов. Эмпирические данные использованы в

создании программы расчета термодинамических параметров сложных карбонатно-щелочных систем.

ГЛАВА 4 СОЗДАНИЕ ПРОНОЗНОЙ МОДЕЛИ РАСТВОРИМОСТИ КАРБОНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗМ

4.1 Построение математической модели карбонатно-щелочной системы

Рассмотрим систему, содержащую твердую фазу и раствор. В качестве твердой фазы выступает навеска карбоната редкоземельного металла, в качестве раствора – раствор карбоната калия, содержащий одноименный анион. В растворе происходит гетерогенная химическая реакция, в результате которой происходит растворение твердой фазы. Гетерогенное равновесие может быть представлено уравнением (4.1):



и характеризуется термодинамической константой равновесия или произведением растворимости (ПР) (4.2):

$$K_s^0 = \text{ПР}^T = a_{\text{Me}}^m a_{\text{A}}^n, \quad (4.2)$$

где a_{Me}^m , a_{A}^n – активности ионов, находящихся в равновесии в насыщенном растворе.

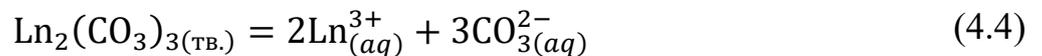
Как любая константа равновесия, ПР зависит от температуры.

Записав выражение (4.1) в приближении идеального раствора, получают произведение концентраций и концентрационную форму произведения растворимости (4.3):

$$\text{ПР}^P = [\text{Me}_{(\text{ақ})}^{n+}]^m [\text{A}_{(\text{ақ})}^{m-}]^n = \text{const} \quad (4.3)$$

Величина концентрационного произведения растворимости связана не только с температурой, но и с составом раствора, и служит основанием для расчёта растворимости, степени извлечения в раствор и других характеристик процесса, связанных с его материальным балансом.

Произведем расчет произведения растворимости для рассматриваемой системы для реакции (4.4):



Следовательно, обозначив малорастворимое соединение как s^0 , получим выражение произведения растворимости (4.5):

$$ПР = [Ln_{(aq)}^{3+}]^2 [CO_{3(aq)}^{2-}]^3 = (2s^0)^2 (3s^0)^3 = 108(s^0)^5 \quad (4.5)$$

Растворимость можно найти по выражению (4.6). Полученное уравнение имеет вид (4.6):

$$s^0 = \sqrt[5]{\frac{ПР}{108}}, \text{ моль/л.} \quad (4.6)$$

В рассматриваемой системе наряду с гетерогенным равновесием сосуществуют процессы комплексообразования, которые также влияют на процесс растворения малорастворимого соединения лантаноида. Также следует учесть высокую ионную силу раствора, и как следствие, низкие коэффициенты активности карбонат-иона и комплексных ионов.

Равновесия в растворе комплексных соединений могут быть описаны на основании молярных долей отдельных комплексов, которые имеют связь с содержанием свободного лиганда в растворе. Суммарная концентрация комплексообразующего иона представляет собой выражение (4.7):

$$C_{Me} = [Me] + [MeL] + [MeL_2] + [MeL_2] \dots + [MeL_n], \quad (4.7)$$

где $[Me]$ – концентрация простого иона Ln^{3+} , $[MeL_n]$ – концентрации комплексов РЗМ.

Заменив концентрации комплексов на произведения их составных частей на константу устойчивости комплексов, получим (4.8):

$$C_{Me} = [Me] + \beta_1[Me][L] + \beta_2[Me][L]^2 + \dots + \beta_n[Me][L]^n = [Me](1 + \sum_i^n \beta_i[L]^i) \quad (4.8)$$

Мольные доли рассматриваемых комплексов получаются делением концентраций на суммарную концентрацию комплексообразующего иона по уравнениям (4.9) - (4.12):

$$x_{Me} = \frac{[Me]}{C_{Me}} = \frac{1}{1 + \sum_i^n \beta_i[L]^i}; \quad (4.9)$$

$$x_{MeL} = \frac{[MeL]}{C_{Me}} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \sum_i^n \beta_i[L]^i} = x_{Me}\beta_1[L]; \quad (4.10)$$

$$x_{MeL_2} = \frac{[MeL_2]}{C_{Me}} = \frac{\beta_2[L]^2}{1 + \sum_i^n \beta_i[L]^i} = x_{Me}\beta_2[L]^2. \quad (4.11)$$

В общем виде:

$$x_{MeL_n} = \frac{[MeL_n]}{C_{Me}} = \frac{\beta_n[L]^n}{1 + \sum_i^n \beta_i[L]^i} = x_{Me}\beta_n[L]^n. \quad (4.12)$$

Следовательно, равновесные концентрации комплексов могут быть рассчитаны по формулам (4.13) - (4.15):

$$[Me] = C_{Me}x_{Me} \quad (4.13)$$

$$[MeL] = C_{Me}x_{MeL} \quad (4.14)$$

$$[MeL_2] = C_{Me}x_{MeL_2} \quad (4.15)$$

Общий вид уравнения представляет выражение (4.16):

$$[MeL_n] = C_{Me}x_{MeL_n} \quad (4.16)$$

В рассматриваемой системе, которая включает в себя малорастворимое соединение лантаноида, воду, водорастворимую соль (карбонат калия), наряду с простыми катионами лантаноида возможны следующие комплексы лантаноида [78]: $[LnCO_3^+]$, $[Ln(CO_3)_2^-]$, $[LnHCO_3^{2+}]$, $[LnOH^{2+}]$, $[Ln(OH)_2^+]$.

Суммарная концентрация комплексообразующего иона представляет собой выражение (4.17):

$$C_{Me} = [Ln^{3+}] + [LnCO_3^+] + [Ln(CO_3)_2^-] + [LnHCO_3^{2+}] + [LnOH^{2+}] + [Ln(OH)_2^+] \quad (4.17)$$

Выразив концентрации комплексов через их константы устойчивости, получим формулу расчета суммарной концентрации комплексообразующего иона (4.18).

$$C_{Me} = [Ln^{3+}] + \beta_{LnCO_3^+}[Ln^{3+}][CO_3^{2-}] + \beta_{Ln(CO_3)_2^-}[Ln^{3+}][CO_3^{2-}]^2 + \quad (4.18)$$

$$+ \beta_{LnHCO_3^{2+}}[Ln^{3+}][HCO_3^-] + \beta_{LnOH^{2+}}[Ln^{3+}][OH^-] +$$

$$+ \beta_{Ln(OH)_2^+}[Ln^{3+}][OH^-]^2$$

Для упрощения математической записи выражений введён параметр A , используемый в формуле (4.19):

$$A = 1 + \beta_{LnCO_3^+}[CO_3^{2-}] + \beta_{Ln(CO_3)_2^-}[CO_3^{2-}]^2 + \beta_{LnHCO_3^{2+}}[HCO_3^-] + \quad (4.19)$$

$$+ \beta_{LnOH^{2+}}[OH^-] + \beta_{Ln(OH)_2^+}[OH^-]^2.$$

Мольные доли катионов лантаноида и его различных комплексов могут быть найдены по следующим формулам (4.20) - (4.25):

$$x_{Ln^{3+}} = \frac{1}{A} \quad (4.20)$$

$$x_{LnCO_3^+} = \frac{\beta_{LnCO_3^+}[CO_3^{2-}]}{A} \quad (4.21)$$

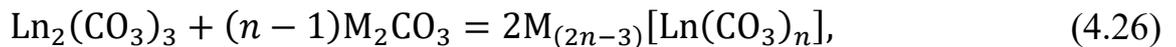
$$x_{Ln(CO_3)_2^-} = \frac{\beta_{Ln(CO_3)_2^-}[CO_3^{2-}]^2}{A} \quad (4.22)$$

$$x_{LnHCO_3^{2+}} = \frac{\beta_{LnHCO_3^{2+}}[HCO_3^-]}{A} \quad (4.23)$$

$$x_{LnOH^{2+}} = \frac{\beta_{LnOH^{2+}}[OH^-]}{A} \quad (4.24)$$

$$x_{Ln(OH)_2^+} = \frac{\beta_{Ln(OH)_2^+}[OH^-]^2}{A} \quad (4.25)$$

Основные расчетные формулы могут быть выведены из уравнений равновесия гетерогенных реакций осадок-карбонатный раствор. Концентрации карбонатного комплекса выражаются через концентрацию карбоната калия. Химическая реакция описывается уравнением (4.26):



где $M - Na, K, NH_4$

Константа равновесия реакции (4.26) связана с энергией Гиббса по уравнению (4.27):

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (4.27)$$

С другой стороны константа равновесия процесса образования бикарбонатного комплекса может быть записана в следующем виде (4.28):

$$K = \frac{a^2(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-)}{a(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} \cdot \frac{\gamma^2(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-)}{\gamma(\text{CO}_3^{2-})} = Q \cdot \Pi_\gamma. \quad (4.28)$$

Концентрация карбонат-иона, определяемая в математической модели, может быть рассчитана по формуле (4.29):

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_{\text{M}_2\text{CO}_3} - 2[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-]. \quad (4.29)$$

Для расчёта коэффициентов активности за основу взяты:

1) теоретические представления Питцера, адаптированные к расчёту коэффициентов активности комплексов РЗМ с неорганическими лигандами Миллеро, для этого используется уравнение расчета коэффициента активности иона вида (4.30):

$$\ln \gamma_i = z_i^2 \cdot f^\gamma + I \cdot B_i^0 + f^1 \cdot B_i^1 + I^2 \cdot C_i \quad (4.30)$$

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

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

где z – заряд иона,

B_i^0, B_i^1, C_i – вириальные коэффициенты Питцера,

I – ионная сила, моль/кг.

2) подход Розенберга-Хили, которые для расчёта коэффициентов активности в концентрированных щелочных растворах предложили полуэмпирические формулы (4.31), (4.32):

$$\log \gamma_i = \frac{\alpha_0 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \alpha_3 \cdot I - \alpha_4 \cdot I^{3/2}, \quad (4.31)$$

$$\log \gamma_i = \frac{\alpha_1 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (4.32)$$

где $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_3, \alpha_4$ – вириальные коэффициенты Розенберга-Хили.

Ядро метода расчета Розенберга-Хили, 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 α_i , которые определяются эмпирически.

Коэффициенты активности карбонат-иона и бикарбонатного комплекса предложено рассчитывать в работе [78] по формулам (4.33), (4.34)]:

$$\log \gamma_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-} = \frac{\alpha_1 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}; \quad (4.33)$$

$$\log \gamma_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-} = \frac{\alpha_0 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \alpha_3 \cdot I - \alpha_4 \cdot I^{\frac{3}{2}}. \quad (4.34)$$

Суммируя все представленные ранее реакции, можно вывести общие уравнения (4.35) и (4.36), положенные в основу программы для ЭВМ:

$$K = \Pi_\gamma \cdot \frac{[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-]^2}{C_{\text{M}_2\text{CO}_3} - 2[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-]} \quad (4.35)$$

$$[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-] = \frac{-2K + \sqrt{4K^2 + 4\Pi_\gamma K C_{\text{M}_2\text{CO}_3}}}{2\Pi_\gamma} \quad (4.36)$$

Полученное уравнение (4.36) представляет собой зависимость карбонатного комплекса лантаноида от термодинамической константы процесса растворения карбоната лантаноида.

Далее с помощью комплекса математических вычислений Mathcad написан алгоритм нахождения равновесной концентрации редкоземельного металла, представленный на рисунке 4.1.

$$\begin{pmatrix} \text{pH} \\ [\text{H}] \\ [\text{OH}] \\ [\text{CO}_3] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3] \\ \text{REE} \end{pmatrix} := \left(\begin{array}{l} (\text{pH}_1 \leftarrow 1 \quad \text{pH}_2 \leftarrow 14) \\ \text{while } (\text{pH}_2 - \text{pH}_1 > 0.00001) \\ \left[\begin{array}{l} \text{pH} \leftarrow \frac{(\text{pH}_1 + \text{pH}_2)}{2} \quad [\text{H}] \leftarrow 10^{-\text{pH}} \quad [\text{OH}] \leftarrow \frac{K_w}{[\text{H}]} \\ [\text{CO}_3] \leftarrow \Sigma C \cdot \left[\frac{K_1 \cdot K_2}{([\text{H}])^2 + K_1 \cdot [\text{H}] + K_1 \cdot K_2} \right] \\ \left([\text{HCO}_3] \leftarrow \frac{[\text{CO}_3] \cdot [\text{H}]}{K_2} \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] \leftarrow \frac{[\text{HCO}_3] \cdot [\text{H}]}{K_1} \right) \\ I \leftarrow 0.5 \cdot \left([\text{CO}_3] \cdot z\text{CO}_3^2 + \Sigma C \cdot 2 \cdot z\text{REE}^2 \right) \\ \gamma_{\text{carb}} \leftarrow 10^{\frac{-0.50422^2 \cdot I^{0.5}}{(1+4.5 \cdot 0.32371)^{0.5}}} \\ \gamma_{\text{REE}} \leftarrow 10^{\frac{\alpha_1 \cdot I^{0.5}}{(1+I)^{0.5}}} \\ \Pi\gamma \leftarrow \frac{\gamma_{\text{REE}}^2}{\gamma_{\text{carb}}} \\ \left[\text{REE} \leftarrow \frac{\left[-2 \cdot K_3 + \left[4 \cdot (K_3)^2 + 4 \cdot \Pi\gamma \cdot K_3 \cdot \Sigma C \right]^{0.5}}{2 \cdot \Pi\gamma} \right] \\ (\Sigma K_t \leftarrow [\text{H}] + [\text{K}] + \text{REE} \quad \Sigma A_n \leftarrow [\text{HCO}_3] + 2 \cdot [\text{CO}_3] + [\text{OH}]) \\ \text{pH}_1 \leftarrow \text{pH} \quad \text{if } \Sigma K_t > \Sigma A_n \\ \text{pH}_2 \leftarrow \text{pH} \quad \text{otherwise} \end{array} \right. \\ \left. \begin{pmatrix} \text{pH} \\ [\text{H}] \\ [\text{OH}] \\ [\text{CO}_3] \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ [\text{HCO}_3] \\ \text{REE} \end{pmatrix} \right) \end{array} \right)$$

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 4.1 – Расчетный алгоритм математической модели

Апробация работоспособности алгоритма выполнена моделированием с данными по Gd, Nd, Sm, Ho и Yb и сравнением с полученными экспериментальными данными. Значение параметров, положенных в основу расчета, указаны в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Подбор параметров математической модели

Элемент	$K_{\text{эксп.}}$	ΔG , кДж/моль	α_0	α_3	α_4
La	$3,63 \cdot 10^{-13}$	70,9	-6,50	-0,78	0,28
Ce	$3,63 \cdot 10^{-12}$	65,3	-6,35	-0,78	0,28
Nd	$5,18 \cdot 10^{-12}$	64,4	-6,75	-0,74	0,28
Sm	$2,42 \cdot 10^{-9}$	49,1	-3,65	-0,40	0,22
Eu	$1,20 \cdot 10^{-8}$	45,2	-3,34	-0,4	0,18
Gd	$9,66 \cdot 10^{-9}$	45,7	-3,00	-0,33	0,14
Ho	$4,53 \cdot 10^{-8}$	41,9	-2,9	-0,27	0,14
Yb	$2,63 \cdot 10^{-5}$	26,1	-0,18	-0,12	0,04

Результаты моделирования представлены на рисунках 4.2 и 4.3.

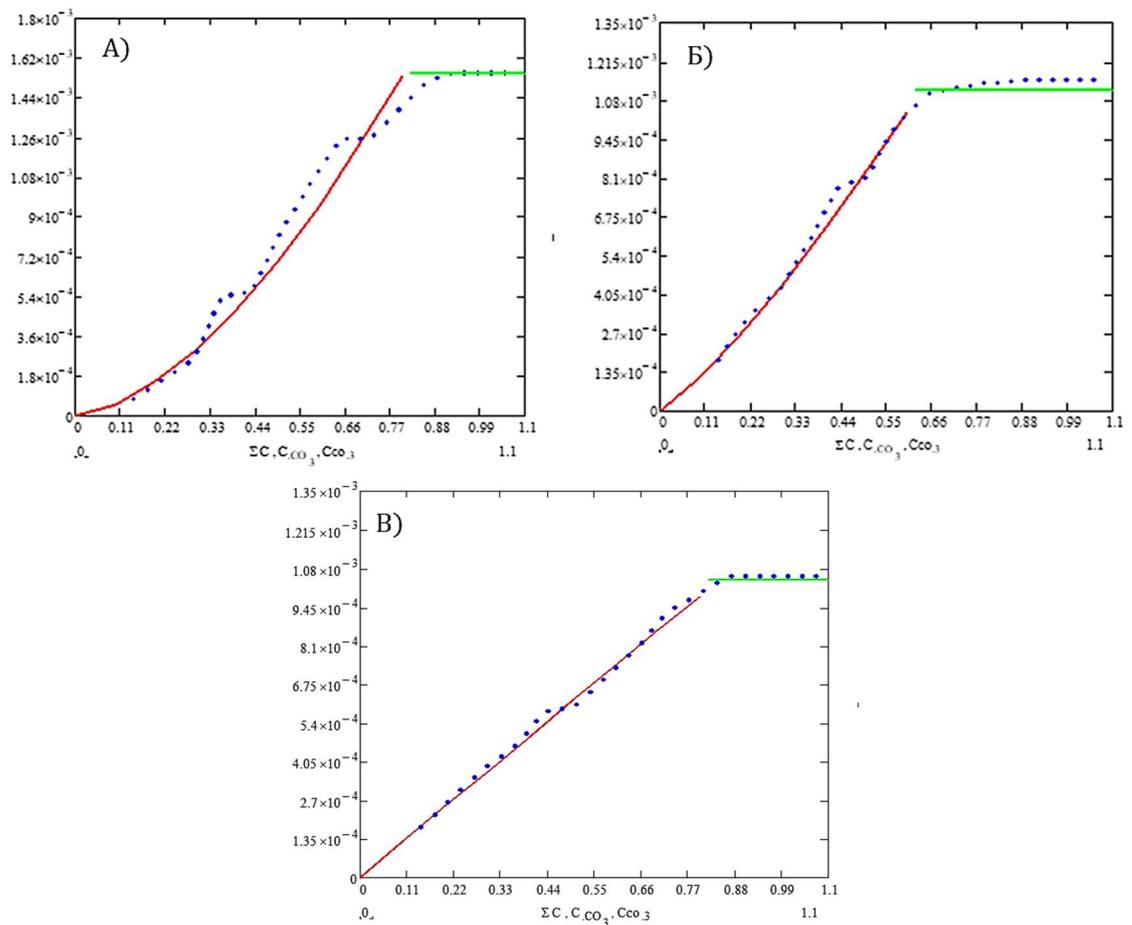


Рисунок 4.2 – Расчет математической модели: А. Nd, Б. Sm, В. Gd

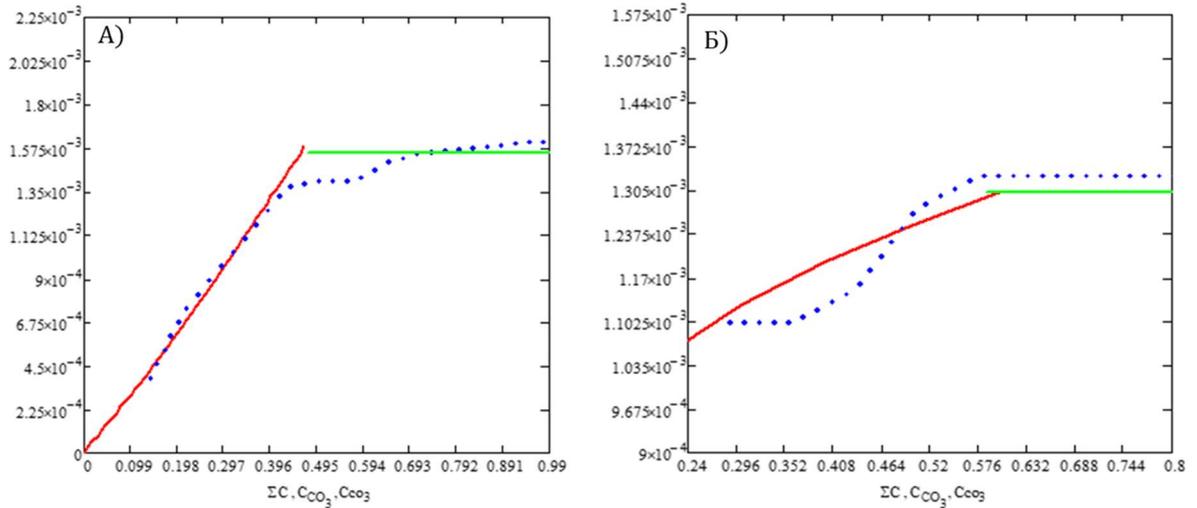


Рисунок 4.3 – Расчет математической модели: А. Но, Б. Уб

Поскольку рН среды является функцией концентрации карбоната калия и входит в расчетный алгоритм, то следует представить зависимость кислотности среды от концентрации карбонатного раствора. Такая зависимость отражена на рисунке 4.4

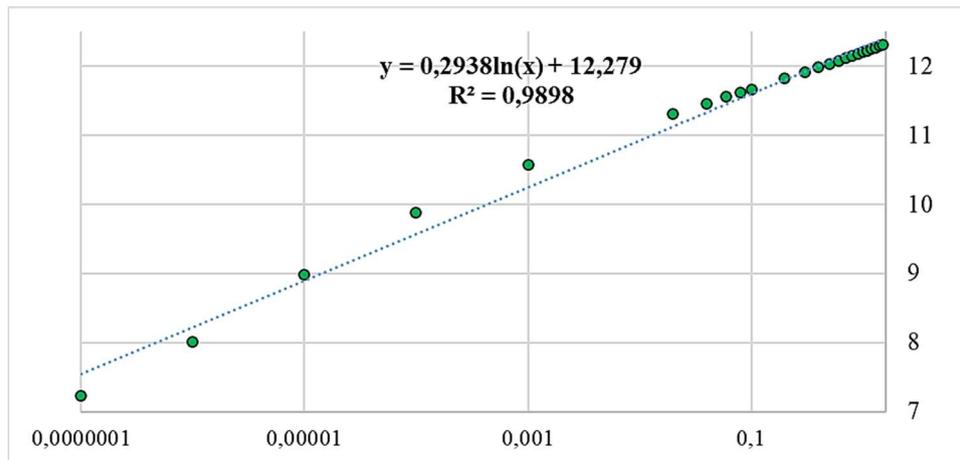


Рисунок 4.4 – Зависимость рН системы от концентрации карбонатного раствора

Можно заметить, что зависимость, полученная в результате работы расчетного алгоритма программы ЭВМ, хорошо аппроксимируется логарифмической линией тренда.

После нахождения суммарной концентрации комплексообразующего иона требуется рассчитать равновесный состав всех форм сосуществования свободных ионов лантаноида Ln^{3+} и комплексов. Для этого используются расчетные формы мольных долей (4.20) - (4.25), составляющих суммарной

концентрации, выраженные через суммарные константы устойчивости. Данные по концентрации карбонат-, гидрокарбонат, гидроксид-иону предоставляет программа ЭВМ.

В результате расчета равновесного водно-солевого состава получены концентрации $[\text{LnCO}_3^+]$, $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-]$, $[\text{LnHCO}_3^{2+}]$, $[\text{LnOH}^{2+}]$, $[\text{Ln}(\text{OH})_2^+]$, а также незакомплексованных ионов лантаноида $[\text{Ln}^{3+}]$. Рассчитанные мольные доли представлены в таблице 4.2 [78].

Таблица 4.2 – Мольные доли комплексов лантаноидов при моделировании

Элемент	$x(\text{Ln})$	$x(\text{LnCO}_3^+)$	$x(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-)$
Nd	$3,92 \cdot 10^{-13}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,99
Sm	$3,75 \cdot 10^{-13}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$	0,99
Gd	$1,10 \cdot 10^{-13}$	$5,90 \cdot 10^{-6}$	0,99
Ho	$1,66 \cdot 10^{-13}$	$9,11 \cdot 10^{-6}$	0,99
Yb	$6,98 \cdot 10^{-14}$	$5,91 \cdot 10^{-6}$	0,99
Nd	$5,68 \cdot 10^{-13}$	$5,10 \cdot 10^{-9}$	$1,32 \cdot 10^{-5}$
Sm	$4,83 \cdot 10^{-13}$	$6,71 \cdot 10^{-9}$	$2,39 \cdot 10^{-5}$
Gd	$1,55 \cdot 10^{-13}$	$1,87 \cdot 10^{-9}$	$2,01 \cdot 10^{-5}$
Ho	$2,37 \cdot 10^{-13}$	$2,65 \cdot 10^{-9}$	$2,12 \cdot 10^{-5}$
Yb	$1,24 \cdot 10^{-13}$	$2,10 \cdot 10^{-9}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$

Умножая мольные доли компонентов концентрацию лиганда и гидроксильных ионов, можно получить молярную концентрацию возможных комплексов лантаноида. Расчеты представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Молярные концентрации комплексов лантаноидов при моделировании

Элемент	$[\text{Ln}]$	$[\text{LnCO}_3^+]$	$[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-]$	$[\text{LnHCO}_3^{2+}]$	$[\text{LnOH}^{2+}]$	$[\text{Ln}(\text{OH})_2^+]$
Nd	$6,06 \cdot 10^{-16}$	$1,93 \cdot 10^{-8}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$8,76 \cdot 10^{-16}$	$7,86 \cdot 10^{-12}$	$2,04 \cdot 10^{-8}$
Sm	$4,31 \cdot 10^{-16}$	$1,77 \cdot 10^{-8}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$5,55 \cdot 10^{-16}$	$7,70 \cdot 10^{-12}$	$2,75 \cdot 10^{-8}$

Продолжение таблицы 4.3

Элемент	[Ln]	[LnCO ₃ ⁺]	[Ln(CO ₃) ₂ ⁻]	[LnHCO ₃ ²⁺]	[LnOH ²⁺]	[Ln(OH) ₂ ⁺]
Gd	1,15·10 ⁻¹⁶	6,16·10 ⁻⁹	1,04·10 ⁻³	1,62·10 ⁻¹⁶	1,96·10 ⁻¹²	2,10·10 ⁻⁸
Ho	2,67·10 ⁻¹⁶	1,47·10 ⁻⁸	1,61·10 ⁻³	3,82·10 ⁻¹⁶	4,26·10 ⁻¹²	3,41·10 ⁻⁸
Yb	9,07·10 ⁻¹⁷	7,69·10 ⁻⁹	1,30·10 ⁻³	1,61·10 ⁻¹⁶	2,73·10 ⁻¹²	3,28·10 ⁻⁸

Проверка введенных условий расчета не представляет из себя сложной задачи: 1) сумма мольных долей свободных ионов лантаноида Ln^{3+} и связанного в комплекс лантаноида равна 1; 2) сумма молярных концентраций названных частиц равна суммарной концентрации в состоянии термодинамического равновесия (горизонтальный участок изотермы растворимости).

Расчет растворимости малорастворимого лантаноида в чистой воде ведется по формуле (4.6). Данные по произведению растворимости и рассчитанные значения теоретической растворимости представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Расчет теоретической растворимости карбонатов лантаноидов

Элемент	pПР	s^T , моль/л
Nd	-34,65	4,61·10 ⁻⁸
Sm	-34,5	4,94·10 ⁻⁸
Gd	-34,7	4,50·10 ⁻⁸
Ho	-33,8	6,81·10 ⁻⁸
Yb	-33,3	8,58·10 ⁻⁸

Для расчета реального произведения растворимости с учетом влияния ионной силы, заряда и размера иона, используются коэффициенты активности, рассчитанные программой ЭВМ. При этом выражение расчета имеет вид (4.37):

$$PP^p = \frac{PP^T}{\gamma_{Ln}^2 \gamma_{CO_3^{2-}}^3}. \quad (4.37)$$

Далее рассчитывается реальная растворимость соединения. Полученные результаты расчета представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Расчет растворимости карбонатов лантаноидов, моль/л

Элемент	C (карб.)	γ_{Ln}	γ_{carb}	PP^p	s^p , моль/л
Nd	0,8	$1,41 \cdot 10^{-3}$	0,11	$8,44 \cdot 10^{-27}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$
Sm	0,65	$1,38 \cdot 10^{-2}$	0,12	$1,00 \cdot 10^{-28}$	$9,85 \cdot 10^{-7}$
Gd	0,85	$3,61 \cdot 10^{-2}$	0,11	$1,22 \cdot 10^{-29}$	$6,47 \cdot 10^{-7}$
Ho	0,55	$3,48 \cdot 10^{-2}$	0,13	$6,57 \cdot 10^{-29}$	$9,05 \cdot 10^{-7}$
Yb	0,6	1,63	0,12	$1,05 \cdot 10^{-31}$	$2,50 \cdot 10^{-7}$

Далее произведем расчет произведения растворимости с учетом дополнительного влияния побочных процессов, в частности, комплексообразования. При этом используется выражение (4.38):

$$PP^y = \frac{PP^p}{x_{Ln^{3+}}}. \quad (4.38)$$

Особенность состоит в том, что мольная доля свободных карбонат-ионов близка к единице ввиду большой концентрации одноименного иона в растворе. Далее производятся аналогичные расчеты, получая значения условной растворимости. Результаты представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Сравнение значений теоретической реальной и условной растворимостей

Элемент	s^T , моль/л	s^p , моль/л	s^y , моль/л
Nd	$4,61 \cdot 10^{-8}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$	$7,24 \cdot 10^{-4}$
Sm	$4,94 \cdot 10^{-8}$	$9,85 \cdot 10^{-7}$	$3,01 \cdot 10^{-4}$
Gd	$4,50 \cdot 10^{-8}$	$6,47 \cdot 10^{-7}$	$2,53 \cdot 10^{-4}$
Ho	$6,81 \cdot 10^{-8}$	$9,05 \cdot 10^{-7}$	$3,26 \cdot 10^{-4}$
Yb	$8,58 \cdot 10^{-8}$	$2,50 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$

Таким образом, доказано, что взаимодействия между ионами, а также комплексообразования существенно увеличивает растворимость малорастворимого карбоната лантаноида. Умножив значение условной растворимости на молярную массу вещества, можно получить значение объемной растворимости в г/л. Расчет и сравнение с экспериментальными данными представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Сравнение расчетной модели растворения с экспериментальными данными

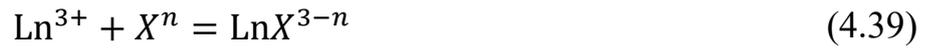
Элемент	C (эксп.), моль/л	s (усл.), моль/л	s (усл.), г/л	C (Ln расч.), г/л	m (Ln) расчет, г	m (Ln) эксперимент, г
Nd	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$7,24 \cdot 10^{-3}$	0,34	0,68	0,068	0,0361
Sm	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-3}$	0,14	0,29	0,029	0,0276
Gd	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	0,12	0,25	0,025	0,0258
Ho	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$3,26 \cdot 10^{-3}$	0,17	0,33	0,033	0,0410
Yb	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	0,06	0,11	0,011	0,0342

Отличие реальных экспериментальных данных у некоторых элементов может свидетельствовать об образовании гидроксокомплексов, которые не учтены в расчетном алгоритме.

4.2 Проверка математической модели

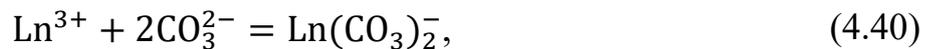
Основная сложность в проверке математической модели, созданной в результате обработки большого количества экспериментальных данных, состоит в определении а) коэффициентов активности ионов, участвующих в комплексообразовании, б) коэффициентов активности комплексных ионов. В работе [88] авторы предлагают использовать для расчета коэффициента активности комплексного иона модифицированный метод ионных пар.

В работе [87] был предложен расчет коэффициентов активности на основании экспериментальных данных. Авторы приводят уравнение образования ионной пары из комплексообразующих (4.39):



В проведенном исследовании происходит реакция растворения с одновременным комплексообразованием (4.26). В результате процесса образуется равновесие, характеризуемое термодинамической константой равновесия, описываемой по реакции (4.28).

Реакция комплексообразования бикарбонатного комплекса идентична реакции (4.39) и записывается в виде (4.40):



Концентрационная константа устойчивости комплекса LnX рассчитывается по формуле (4.41):

$$Q_{\text{LnX}} = K_{\text{LnX}} \cdot \frac{\gamma_{\text{Ln}} \cdot \gamma_X}{\gamma_{\text{LnX}}} \quad (4.41)$$

где K_{LnX} – это термодинамическая константа устойчивости комплекса LnX , γ_i – коэффициенты активности ионов и ионной пары (также комплексного иона по Миллеро в [86]).

Коэффициент активности ионной пары может быть рассчитан по формуле (4.42):

$$\gamma_{\text{LnX}} = \frac{K_{\text{LnX}}}{Q_{\text{LnX}}} \cdot \gamma_{\text{Ln}} \cdot \gamma_X \quad (4.42)$$

Авторы работы [86] указывают на то, что параметры Q_{LnX} , γ_{Ln} , γ_X могут быть получены из расчета по экспериментальным данным, а K_{LnX} уже определена расчетным методом. В рассматриваемой системе уравнение расчета коэффициента активности комплексного иона будет иметь вид (4.43):

$$\gamma_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-} = \frac{K_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-}}{Q_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-}} \cdot \gamma_{\text{Ln}^{3+}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (4.43)$$

Расчет коэффициента активности карбонат-иона в диапазоне ионной силы от 0,06 до 3 моль/кг может быть осуществлен а) по третьему приближению Дебая-Хюккеля, б) с использованием модели Миллеро-Питцера

[86]. Внешний вид зависимости, представленной на рисунке 4.5, свидетельствует о применимости двух названных способов, дающих идентичные результаты. В конечном варианте был выбран метод Питцера, данные вириальных коэффициентов карбонат-иона представлены в таблице 4.8 (составлено по [86]).

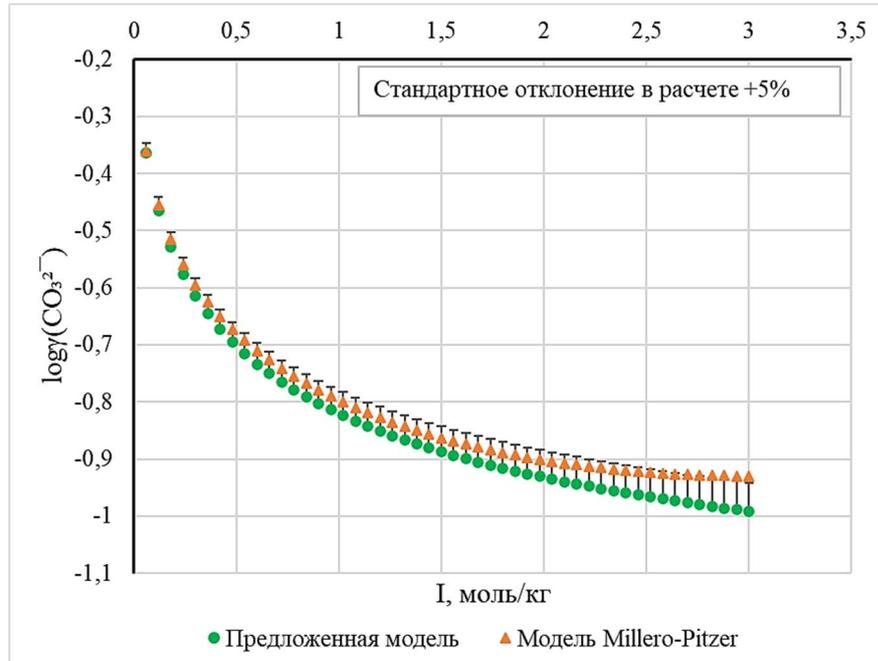


Рисунок 4.5 – Сравнение коэффициентов активности карбонат-иона

Расчет коэффициента активности иона трехвалентного лантаноида $\gamma_{Ln^{3+}}$ может быть также рассчитан в широком диапазоне ионной силы по формуле приведенного уравнения Питцера (4.30). Параметры f^V и f^1 рассчитываются по заданным значениям ионной силы в диапазоне 0,06-2,8 моль/кг. Вириальные коэффициенты Питцера находятся также в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Вириальные коэффициенты Питцера

Ион	B_i^0	B_i^1	C_i
Nd^{3+}	0,9332	2,383	-0,0085
Sm^{3+}	0,9539	2,4394	-0,00835
Gd^{3+}	0,9332	2,383	-0,00835
Ho^{3+}	0,80	2,10	-0,00835
CO_3^{2-}	0,2922	0,9011	0,0099

Для ионов неодима и самария были использованы коэффициенты Питцера. Для гадолиния приняты в связи со схожестью свойств коэффициенты самария. Для гольмия приведены коэффициенты, при которых наблюдается наилучшее соответствие с экспериментальными данными. Чтобы найти концентрационную константу устойчивости комплекса для реакции (4.40), применяется уравнение (4.44):

$$Q_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-} = \frac{[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-]}{[\text{Ln}^{3+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^2} \quad (4.44)$$

Концентрации карбонатного комплекса были определены ранее в результате многочисленных экспериментов при построении изотерм растворимости. Концентрация свободных ионов лантаноида Ln^{3+} иона лантаноида определяется из произведения растворимости твердой фазы (карбоната лантаноида) по формуле (4.45):

$$[\text{Ln}^{3+}] = \left(\frac{\text{PP}_{\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]^3} \right)^{0,5} \quad (4.45)$$

Данные по произведению растворимости, а также термодинамические константы устойчивости комплексов K_{LnX} определены многими исследователями и представлены в таблице 4.9 (составлено на основании [123, 87, 111]).

Таблица 4.9 – Произведения растворимости реакции растворения карбоната лантаноида

Ион лантаноида	$\log \text{PP}_{\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3}$	$\log K_{\text{LnX}}$
Nd^{3+}	-34,65	13,09
Sm^{3+}	-34,5	12,9
Gd^{3+}	-34,7	13,1
Ho^{3+}	-33,8	12,8

Рассчитав концентрацию свободных ионов лантаноида Ln^{3+} ионов лантаноида, рассчитывают концентрационную константу $Q_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-}$ по

реакции (4.44). Далее по формуле (4.43) вычисляется коэффициент активности комплексного иона лантаноида. Сравнение рассчитанных коэффициентов активности бикарбонатного комплекса РЗМ по предлагаемой модели и модели Millero-Pitzer представлено на рисунках 4.6-4.9.

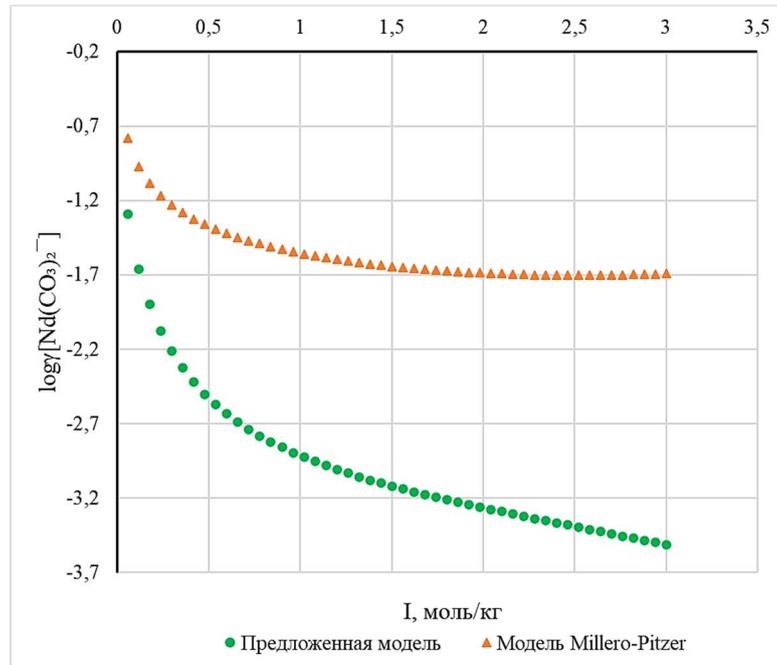


Рисунок 4.6 – Сравнение коэффициентов активности бикарбонатного комплекса неодима

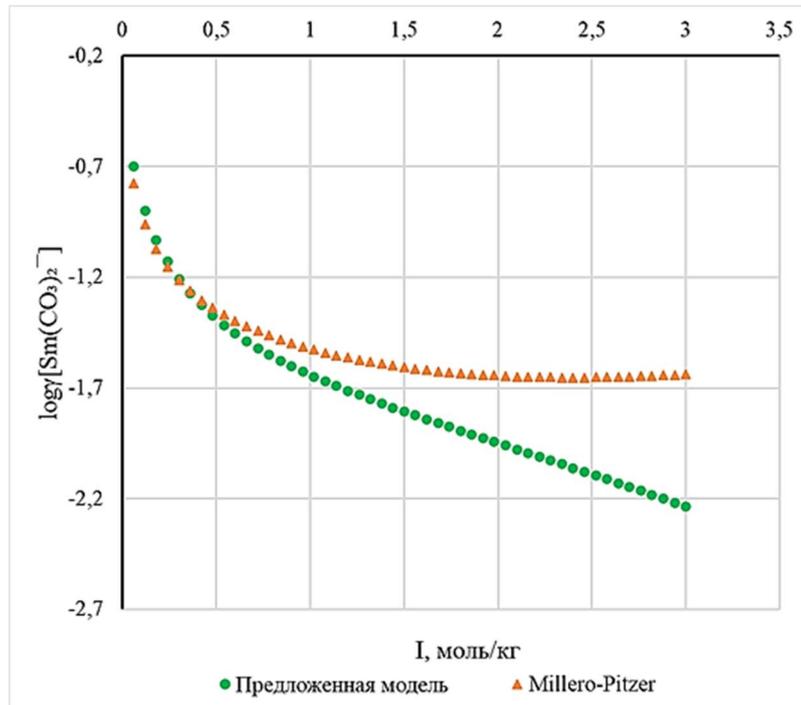


Рисунок 4.7 – Сравнение коэффициентов активности бикарбонатного комплекса самария

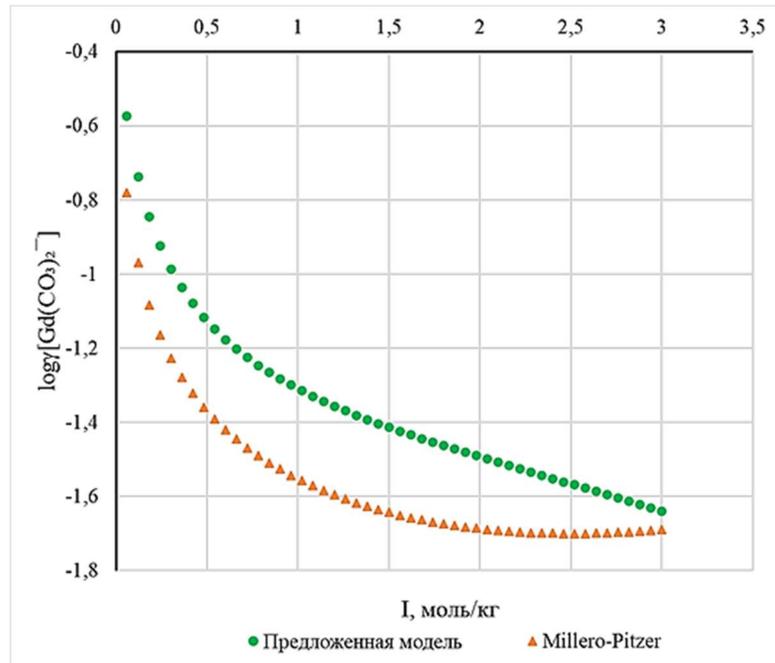


Рисунок 4.8 – Сравнение коэффициентов активности бикарбонатного комплекса гадолиния

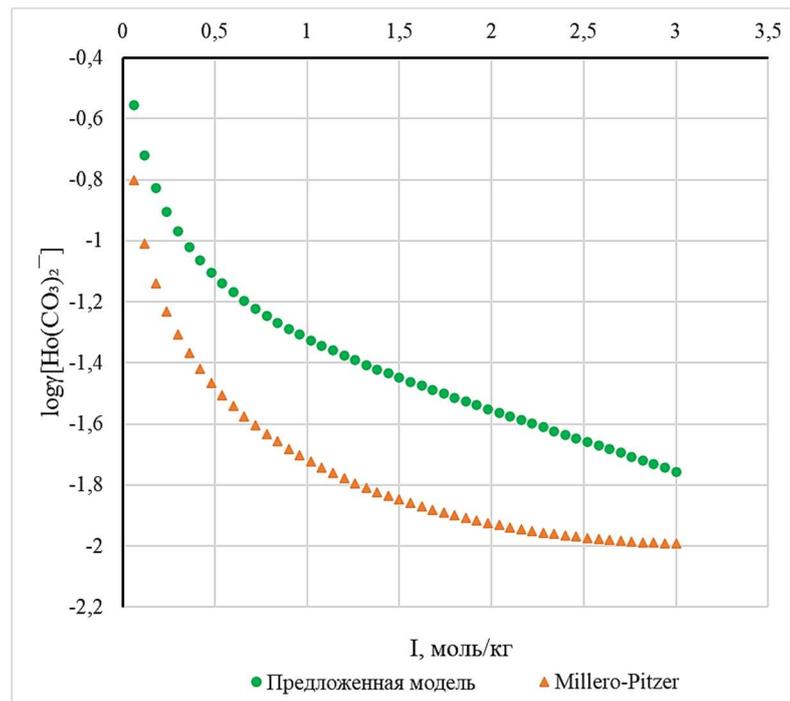


Рисунок 4.9 – Сравнение коэффициентов активности бикарбонатного комплекса гольмия

Коэффициент активности карбонат-иона практически идентичен и согласуется в двух методиках расчета. Коэффициент активности бикарбонатного комплекса РЗМ существенно различается. Различия обусловлены: а) использованием в предлагаемой модели константы

равновесия процесса, а не константы устойчивости комплекса; б) различной средой и агентом, используемым для повышения ионной силы раствора (для предлагаемой модели карбонат-ион одновременно выполняет роли аниона-лиганда и повышает ионную силу раствора).

Для вычисления концентрации бикарбонатного комплекса в математической модели может быть использована формула (4.46), полученной из (4.36):

$$[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-] = \frac{-2K_{\text{эксп.}} + \sqrt{4K_{\text{эксп.}}^2 + 4\Pi_{\gamma}K_{\text{эксп.}}[\text{CO}_3^{2-}]}}{2\Pi_{\gamma}} \quad (4.46)$$

Используется значение термодинамической константы равновесия процесса растворения с комплексообразованием $K_{\text{эксп.}}$ вместе с рассчитанным значением Π_{γ} , а концентрация карбонат-ионов задается в диапазоне от 0,02 до 1 моль/кг. Используя массив данных, получаемый при расчете концентрации карбонатного комплекса лантаноида в растворе по методике Миллера на базе теории Питцера, сравним их с экспериментальными данными диссертационного исследования (рисунки 4.10-4.13).

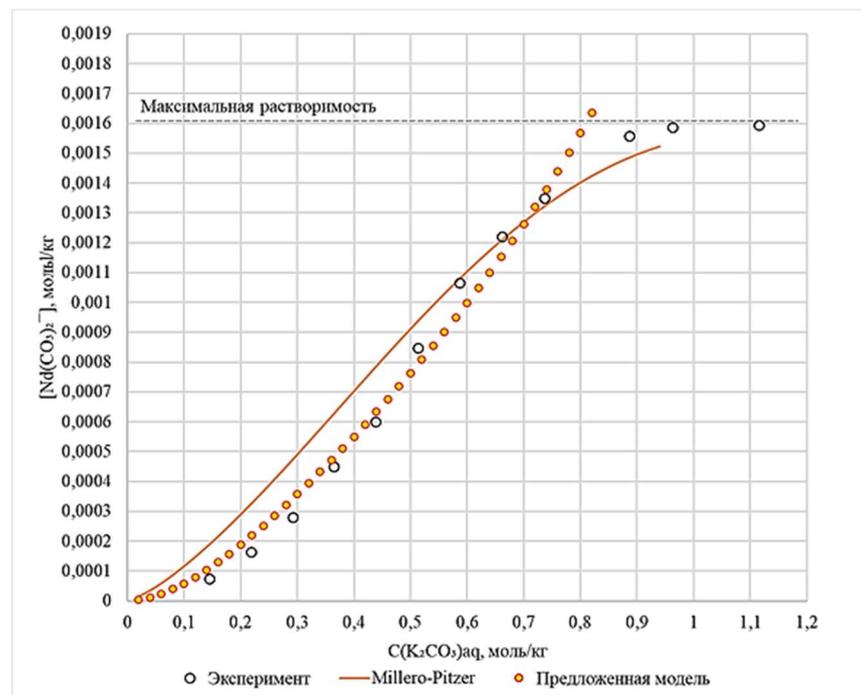


Рисунок 4.10 – Расчет концентрации карбонатного комплекса неодида по Millero-Pitzer

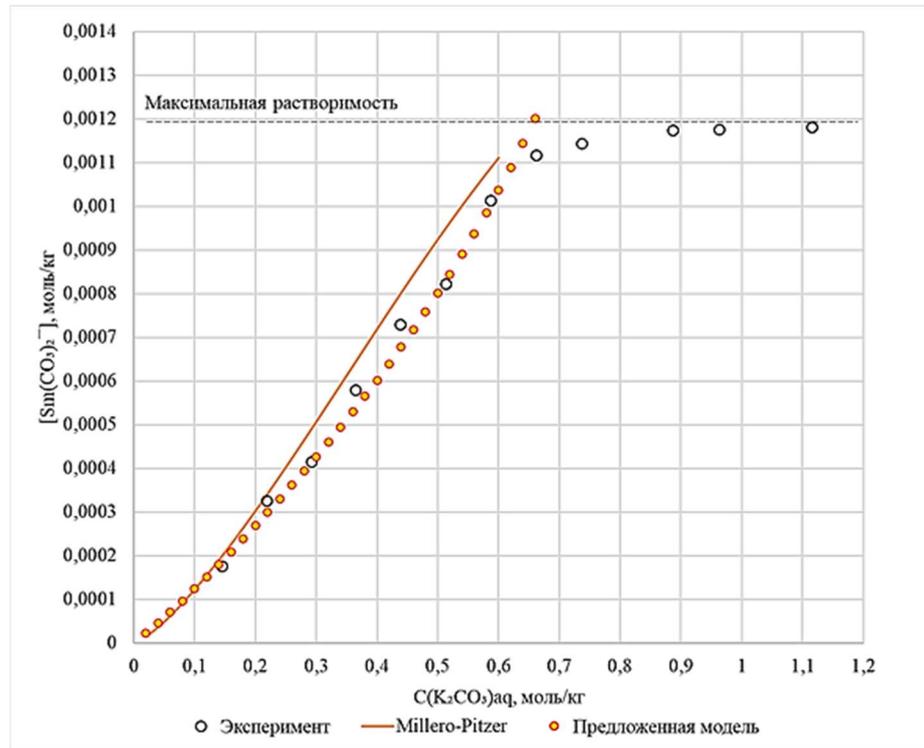


Рисунок 4.11 – Расчет концентрации карбонатного комплекса самария по разработанной модели и по Millero-Pitzer

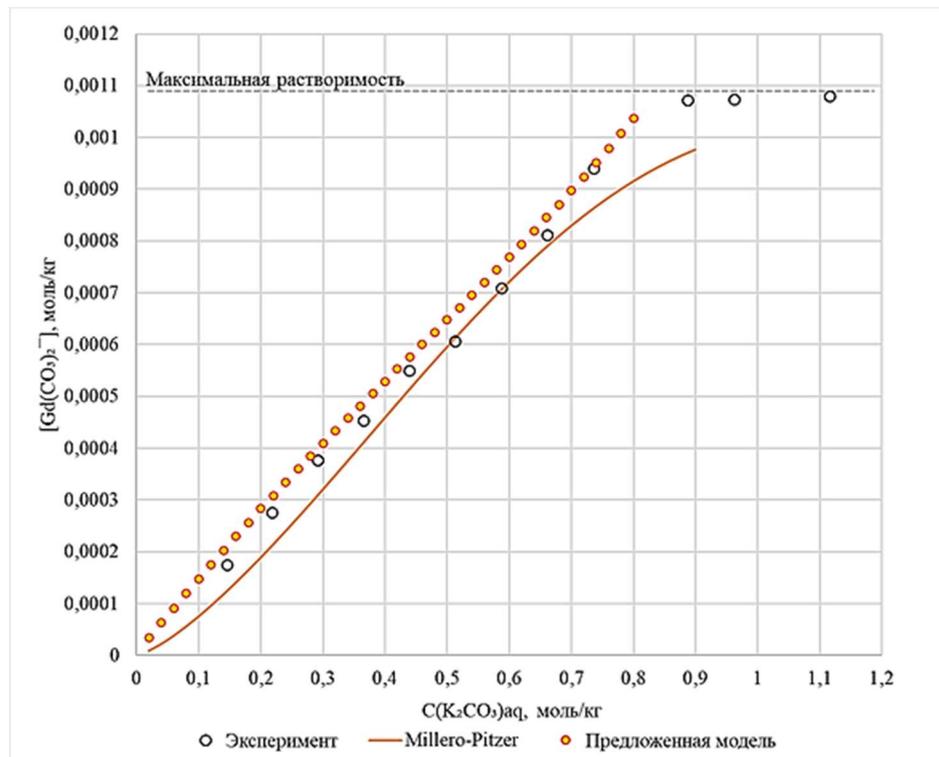


Рисунок 4.12 – Расчет концентрации карбонатного комплекса гадолиния по разработанной модели и по Millero-Pitzer

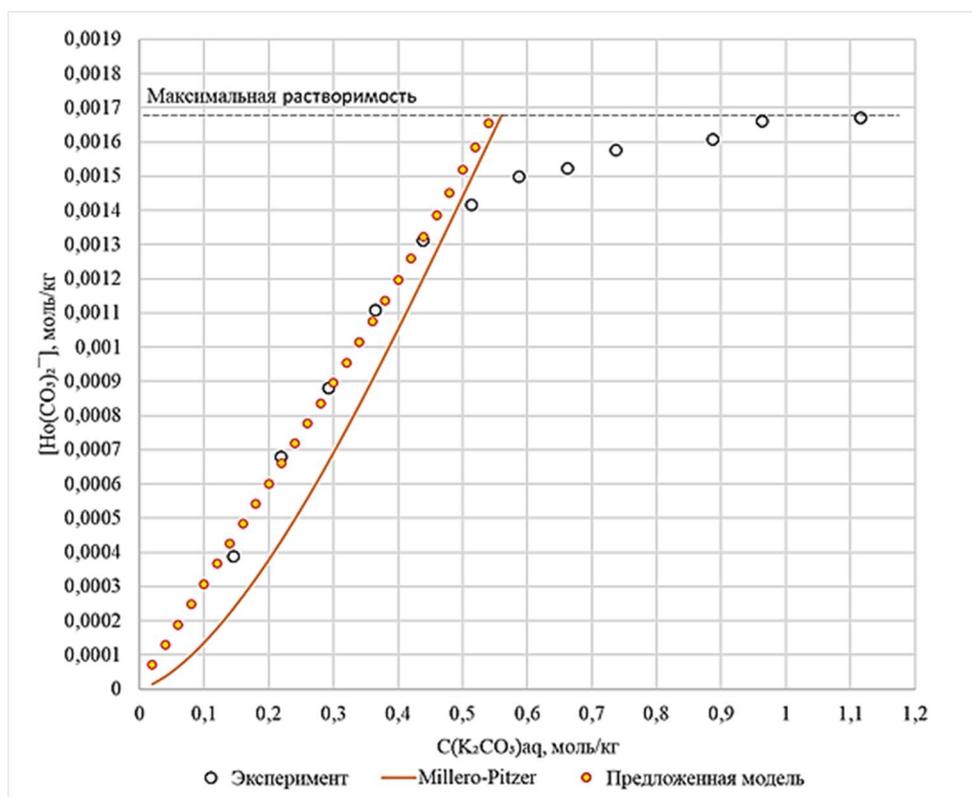


Рисунок 4.13 – Расчет концентрации карбонатного комплекса гольмия III по разработанной модели и по Millero-Pitzer

На заключительном этапе разработки математической модели можно сделать несколько заключений:

1. методика может быть использована для расчета концентрации карбонатного комплекса лантаноида с высокой точностью, о чем свидетельствует практически полное соответствие с экспериментальными данными, представленными на рисунках.

2. методика расчета коэффициентов активности по модели Millero-Pitzer дает схожие результаты с данными, получаемыми на основании полуэмпирической модели, рассматриваемой в диссертационном исследовании.

3. методика расчета, основанная на полуэмпирической модели, является более точной, что и доказано в представленных расчетах.

4.3 Выводы по главе 4

1. Разработана методика описания состояния равновесия комплексов лантаноидов в карбонатно-щелочных системах. Представлен расчет растворимости осадка карбоната лантаноида согласно имеющимся в литературе данным. Полуэмпирический метод, предлагаемый в диссертационном исследовании, лучше описывает коэффициенты активности и карбонатно-щелочную систему в целом, чем существующий метод Миллеро-Питцера. Это связано с высокой точностью расчетов, достигаемых при использовании специально подобранных вириальных коэффициентов, а также с высокой применимостью к карбонатно-щелочным системам.

2. Сравнение с экспериментальными результатами доказало различие между показателями, что обуславливается не идеальностью карбонатно-щелочной системы с точки зрения классического подхода описания коэффициентов активности, существенным влиянием комплексообразования карбонатных комплексов РЗМ при высокой ионной силе карбонат-иона.

3. На основе математического моделирования предложен алгоритм, послуживший основой создания программы ЭВМ для расчета гетерогенной реакции извлечения лантаноидов из карбонатно-щелочных систем. Определены эмпирические параметры уравнения расчета коэффициентов активности бикарбонатного комплекса лантаноида.

4. Результаты расчета коэффициентов активности бикарбонатного комплекса лантаноидов в карбонатно-щелочных системах прошли сравнение с имеющимися подходами в описании свойств сложных многокомпонентных растворов. Была выбрана наиболее подходящая к рассматриваемой системе модель Миллеро, основанная на вириальных коэффициентах Питцера. Работоспособность разработанной математической модели и программы ЭВМ подтверждена наименьшей, менее 5%, ошибкой в сравнении с указанной альтернативной моделью.

5. Предложенная программа позволяет оценивать растворимость других малорастворимых соединений лантаноидов в карбонатно-щелочных средах.

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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беседин, А.А. Агломерационное спекание красного шлама / А.А. Беседин, В.А. Утков, В.Н. Бричкин, В.М. Сизяков // Обогащение руд. – 2014. – 2. – С. 28–31.
2. Вайлерт, А.В. Автоклавно-гидрометаллургическая переработка красного шлама глиноземного производства / А.В. Вайлерт, И.Н. Пягай, В.Л. Кожевников, Л.А. Пасечник, С.П. Яценко // Цветные металлы. – 2014. – 3. – С. 31–35.
3. Вардан, Г.А. Современные подходы к решению проблем, связанных с утилизацией красного шлама // Г.А. Вардан, А.С. Аверюшкин, М.М. Калугин, Г.Г. Карамян, Г.А. Мартоян / Отделение физических наук РАН. – 2017. – С. 3–6. – ISBN 978–5–906906–43–4.
4. Вялов, В.И. Повышение инвестиционной привлекательности неликвидных месторождений топливно-энергетического сырья Российской Федерации за счет содержащихся в них редких металлов / В.И. Вялов, И.А. Неженский, А.С. Балахонова, Е.П. Шишов // Разведка и охрана недр. – 2014. – 9. – С. 18–20.
5. Достова, Т.М. Извлечение суммы редкоземельных элементов методом комплексной обработки отходов глиноземных производств Уральского алюминиевого завода / Т.М. Достова, Е.В. Сальникова // Вестник ОГУ. – 12. – 131. – 2011. – С. 1–3.
6. Дубовиков, О.А. Обезвоживание красного шлама и основные направления его переработки / Дубовиков О.А., Бричкин В.Н., Беседин А.А. // Обогащение руд. – 2014. – 1. – С. 44–49.
7. **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.

8. **Кашурин, Р.Р.** Влияние рН 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.

9. **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.

10. **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.

11. Комиссарова, Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия / Л.Н. Комиссарова // М.: Эдиториал УРСС. – 2001. – 512 с.

12. Крупнейшая база данных по рынку металлов в открытом доступе: сайт базы данных. – URL: <http://www.infogeo.ru/metalls/worldprice/?act=rzm> (дата обращения: 20.12.2019). – Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.

13. Медведев, А.С. Получение технического оксида скандия из красного шлама / А.С. Медведев, Р.Т. Хайруллина, С.С. Киров, А.Г. Сусс // Уральского алюминиевого завода // Цветные металлы. – 2015. – 12. – С. 47–52.

14. Медведев, А.С. Карбонизационное выщелачивание скандия из красного шлама с применением предварительной газации пульпы углекислым газом / А.С. Медведев, С.С. Киров, Р.Т. Хайруллина, А.Г. Сусс // Цветные металлы. – 2016. – 6. – С. 67–73.

15. Пягай, И.Н. Карбонизационный способ переработки отходов глиноземного производства – альтернативная технология извлечения редких

металлов / И.Н. Пягай, Э.А. Кремчеев, Л.А. Пасечник, С.П. Яценко С.П. // Цветные металлы. – 2020. – 10. – С. 56–63.

16. Сабирзянов, Н.А. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита / Н.А. Сабирзянов, С.П. Яценко // Российская акад. наук, Уральское отд-ние, Ин-т химии твердого тела. – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН. – 2006. – Р. 384. – ISBN 5-7691-1629-3.

17. Свахина, Я.А. Исследование влияния рН 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.

18. Трошкина, И.Д. Извлечение скандия из нетрадиционного железорудного сырья / И.Д. Трошкина, Ф.Я. Вацура, О.А. Жукова, И.Е. Тарганов, А.А. Руденко // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – 1. – 211. – РР. 68–70.

19. Трушко, В.Л. Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства / В.Л. Трушко, В.А. Утков, В.Ю. Бажин // Записки Горного института. – 2017. – 227. – С. 547–553.

20. Утков, В.А. Современные вопросы металлургической переработки красных шламов / В.А. Утков, В.М. Сизяков // Записки Горного института. – 2013. – 202. – С. 39–43.

21. Abdulvaliyev, R.A. Gallium and vanadium extraction from red mud of Turkish alumina refinery plant: Hydrogarnet process / R.A. Abdulvaliyev, A. Akcil, S.V. Gladyshev, E.A. Tastanov, K.O. Beisembekova, N.K. Akhmediyeva, H. Deveci // Hydrometallurgy. – 2015. – 157. – РР. 72–77.

22. Abhilash, Sinha S. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud / Sinha S. Abhilash, M.K. Sinha, B.D. Pandey // Mineral Processing. – 2014. – 127. – РР. 70–73.

23. Agarwal, S. Thermodynamic Aspects for Rare Earth Metal Production / S. Agarwal, H. In Kim, K.H. Park, J.Y. Lee // Rare-Earth Metal Recovery for Green Technologies. Springer, Cham. – 2020. – PP. 36–56.
24. Anawati, J. Recovery of scandium from Canadian bauxite residue utilizing acid baking followed by water leaching / J. Anawati, G. Azimi // Waste Management. – 2019. – 95. – PP. 549–559. – ISSN 0956-053X.
25. 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. – 177. – PP. 146–151.
26. Berta, K. Red mud with other waste materials as artificial soil substitute and its effect on *Sinapis alba* / K. Berta, R. Kurdi, P. Lukács, M. Penk, V. Somogyi // Journal of Environmental Management. – 2021. – 287. – P. 112311.
27. Binnemans, K. Towards zero-waste valorization of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review / K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T.V. Gerven, Y. Pontikes // Journal of Cleaner Production. – 2015. – 99. – PP. 17–38.
28. Borra, C.R. Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery / C.R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2016. – 2. – 1. – PP. 28–37.
29. Borra, C.R. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud) / C.R. Borra, Y. Pontikes, K. Binnemans, T.V. Gerven // Minerals Engineering. – 2015. – 76. – PP. 20–27.
30. Boyarintsev, A.V. Evaluation of Main Factors for Improvement of the Scandium Leaching Process from Russian Bauxite Residue (Red Mud) in Carbonate Media / A.V. Boyarintsev, H. Ye Aung, S.I. Stepanov, A.A. Shoustikov, P.I. Ivanov, and V.G. Giganov // ACS Omega. – 2022. – 7. – 1. – PP. 259–273.
31. Cakici, A.I. Utilization of red mud as catalyst in conversion of waste oil and waste plastics to fuel / A.I. Cakici, J. Yanik, S.U.T. Karayildirim, H. Anil // Journal of material cycles and waste management. – 2004. – 6. – 1. – PP. 20–26.

32. Cantrell, K.J. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions / K.J. Cantrell, R.H. Byrne // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1987. – 51. – PP. 597–605.
33. Chatterjee, S. Aqueous Binary Lanthanide(III) Nitrate $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ Electrolytes Revisited: Extended Pitzer and Bromley Treatments / S. Chatterjee, E.L. Campbell, D. Neiner, N.K. Pence, T.A. Robinson, T.G. Levitskaia // *Journal of Chemical & Engineering.* – 2015. – 60. – 10. – PP. 2974–2988.
34. Chen, L. Thermodynamics and Kinetics of Sulfuric Acid Leaching Transformation of Rare Earth Fluoride Molten Salt Electrolysis Slag / L. Chen, J. Xu, X. Yu, L. Tian, R. Wang, Z. Xu // *Front. Chem.* – 2021. – 9. – PP. 1–11.
35. Cheremisina, O.V. Separation of rare-earth metals and titanium in complex apatite concentrate processing / O.V. Cheremisina, V.V. Sergeev, A.T. Fedorov, D.A. Alferova // *Obogashchenie Rud.* – 2020. – 5. – PP. – 30–34.
36. Cheremisina, O.V. Sorption of rare earth coordination compounds / O.V. Cheremisina, E.A. Cheremisina, M.A. Ponomareva, A.T. Fedorov // *Journal of Mining Institute.* – 2020. – 244. – 4. – PP. 474–481.
37. Cheremisina, O. Extraction of Rare Earth Metals by Solid-Phase Extractants from Phosphoric Acid Solution / O. Cheremisina, M. Ponomareva, V. Sergeev, Y. Mashukova, D. Balandinsky // *Metals.* – 2021. – 11. – P. 991.
38. Cherepovitsyn, A. Prospects for the Development of the Russian Rare-Earth Metal Industry in View of the Global Energy Transition - A Review / A. Cherepovitsyn, V. Solovyova // *Energies.* – 2022. – 15. – P. 387.
39. Costis, S. Assessment of the leaching potential of flotation tailings from rare earth mineral extraction in cold climates / Costis S., Coudert, L., Mueller K. K., Cecchi E., Neculita C. M., Blais, J.F. // *Science of The Total Environment.* – 2020. – P. 139225.
40. Critical Minerals: Rare Earths and the U.S. Economy: статья на сайте. – URL: <https://www.ncpathinktank.org/pdfs/bg175.pdf> (дата обращения: 10.01.2022). – Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.

41. Dorin, T. Chapter 12 - Aluminium Scandium Alloys / T. Dorin, M. Ramajayam, A. Vahid, T. Langan // *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*. – 2018. – PP. 439–494.
42. Eduafo, P. Experimental Investigation of Recycling Rare Earth Metals from Waste Fluorescent Lamp Phosphors / P. Eduafo, M. Strauss, B. Mishra // *Rare Metal Technology 2015*, 1st ed.; Neelameggham, N.R., Alam, S., Oosterhof, H., Jha, A., Dreisinger, D., Wang, S., Eds.; Springer: Cham, Switzerland. – 2015. – PP. 253–280.
43. Encyclopedia Britannica: сайт энциклопедии. – URL: <https://www.britannica.com/science/rare-earth-element/Abundance-occurrence-and-reserves> (дата обращения: 10.12.2019). – Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.
44. Evan, K. The history, challenges and new developments in the management and use of bauxite residue / K. Evan // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2016. – 2. – PP. 316-331.
45. Feng, Y. Analysis on Physical and Mechanical Properties of Red Mud Materials and Stockpile Stability after Dilatation / Y. Feng, C. Yang // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2018. – PP. 1–14.
46. Ferri, D. Studies on metal carbonate equilibria. The cerium(III) carbonate complexes in aqueous perchlorate media / D. Ferri, I. Grenthe, S. Hietanen, F. Salvatore // *Acta Chem. Scand.* – 1983. – 37. – PP. 359–365.
47. Firsching, F.H. Solubility products of the rare-earth carbonates / F.H. Firsching, J.J. Mohammadzadei // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1986. – 31. – 1. – PP. 40–42.
48. Firsching, F.H. Solubility products of the trivalent rare-earth phosphates / F.H. Firsching, S.N. Brune // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1991. – 36. – 1. – PP. 93–95.
49. Firsching F.H., Kell J.C. The solubility of the rare-earth-metal phosphates in sea water / F.H. Firsching, J.C. Kell // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1993. – 38. – 1. – PP. 132–133.

50. Gergoric, M. Recovery of Rare-Earth Elements from Neodymium Magnet Waste Using Glycolic, Maleic, and Ascorbic Acids Followed by Solvent Extraction / M. Gergoric, A. Barrier, T. Retegan // *J. Sustain. Metall.* – 2019. – 5. – PP. 85–96.
51. Ghosh, A. Process Evaluation of Scandium Production and Its Environmental Impact / A. Ghosh, S. Dhiman, A. Gupta, R. Jain // *Environments.* – 2023. – 10. – 1. – 8. – PP. 1–29.
52. Grafe, M. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry / M. Grafe, G. Power, C. Klauber // *Hydrometallurgy.* – 2011. – 108. – 1. – 2. – PP. 60–79.
53. Gu, F. Crystallization of Rare Earth Carbonate Nanostructures in the Reverse Micelle System / F. Gu, Z. Wang, D. Han, G. Guo, H. Guo // *Crystal Growth & Design.* – 2007. – 7. – 8. – PP. 1452–1458.
54. Guignot, S. Modeling the Osmotic and Activity Coefficients of Lanthanide Nitrate Aqueous Solutions at 298.15 K from Low Molalities to Supersaturation / S. Guignot, A. Lassin, C. Christov, A. Lach, L. André, P. Henocq // *Journal of Chemical & Engineering.* – 2019. – 64. – 1. – PP. 345–359.
55. Gupta, C.K. *Chemical Metallurgy: Principles and Practice* / C.K. Gupta // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Hoboken, NJ, USA. – 2003. – PP. 322–327.
56. Hassas, B.V. Effect of various ligands on the selective precipitation of critical and rare earth elements from acid mine drainage / B.V. Hassas, M. Rezaee, S.V. Pisupati // *Chemosphere.* – 2021. – 280. – P. 130684.
57. Hassas, B.V. Precipitation of Rare Earth Elements from Acid Mine Drainage by CO₂ Mineralization Process / B.V. Hassas, M. Rezaee, S.V. Pisupati // *Chemical Engineering Journal.* – 2020. – P. 125716.
58. Innocenzi, V. Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations / V. Innocenzi, F. Veglio // *J. Power Sources.* – 2012. – 211. – PP. 184–191.
59. Institut für seltene Erden und strategische Metalle : сайт Института редких металлов и металлургии. – URL: <https://en.institut-seltene-erden.de/>

- erden.de/seltene-erden-und-metalle/seltene-erden/ (дата обращения: 10.02.2021).
– Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.
60. Institut für seltene Erden und strategische Metalle: сайт Института редких металлов и металлургии. – URL: <https://ise-metal-quotes.com/> (дата обращения: 20.02.2022). – Режим доступа: по подписке. – Текст: электронный.
61. Janssen, R.P.T. Geochemistry of some rare earth elements in groundwater, Vierlingsbeek, the Netherlands / R.P.T. Janssen, W. Verweij // *Water Res.* – 2003. – 39. – 6. – PP. 1320–1350.
62. Ji, Y. Roles of Lanthanum and Cerium in Grain Refinement of Steels during Solidification / Y. Ji, M. Zhang, H. Ren // *Metals.* – 2018. – 8. – 11. – P. 884.
63. Johannesson, K.H. The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing / K.H. Johannesson, W. Berry Lyons // *Limnol. Oceanogr.* – 1994. – 39. – 5. – PP. 1141–1154.
64. Kalashnikov, A.O. Rare Earth Deposits of the Murmansk Region, Russia – A Review / A.O. Kalashnikov, N.G. Konopleva, Ya.A. Pakhomovsky, G.Yu. Ivanyuk // *Economic Geology.* – 2016. – 111. – 7. – PP.1529–1559.
65. **Kashurin, R.R.** Prospective recovery of rare earth elements from waste / **R.R. Kashurin**, S.A. Gerasev, T.E. Litvinova, I.T. Zhadovskiy // *Journal of Physics Conference Series.* – 2020. – 1679. – 5. – PP. 1–6.
66. **Kashurin, R.R.** Kinetics of carbonation of light lanthanides / IV International Scientific Conference: AGRITECH-IV-2020: Agribusiness, Environmental Engineering and Biotechnologies, Krasnoyarsk // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.* – 2021. – P. 052063.
67. Kim, P. Trends in Structure and Thermodynamic Properties of Normal Rare Earth Carbonates and Rare Earth Hydroxycarbonates / P. Kim, A. Anderko, A. Navrotsky, R. Riman // *Minerals.* – 2018. – 8. – 3. – 106. – PP.1–24.
68. Kiskira, K. Study of Microbial Cultures for the Bioleaching of Scandium from Alumina Industry By-Products / K. Kiskira, T. Lyemperopoulou, L.A. Tsakanika, C. Pavlopoulos, K. Papadopoulou, K.M. Ochsenkühn, G. Lyberatos, M. Ochsenkühn-Petropoulou // *Metals.* – 2021. – 11. – P. 951.

69. Kumari, A. Recovery of rare earths from spent NdFeB magnets of wind turbine: Leaching and kinetic aspects / A. Kumari, M. Sinha, S. Pramanik, S. Sahu // *Waste Manag.* – 2018. – 75. – PP. 486–498.
70. Lalomov, A. Rare-metal potential of placer deposits and weathering crusts of the Russian Arctic / A. Lalomov, A. Bochnerova // *Arctic: Ecology and Economy.* – 2008. – PP. 111–122.
71. Lambrini, V.T. Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC / V.T. Lambrini, M.Th. Ochsenkuhn-Petropoulou, L.N. Mendrinou // *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* – 2004. – 379. – PP. 796–802.
72. Lathabai, S. The effect of scandium on the microstructure, mechanical properties and weldability of a cast Al–Mg alloy / S. Lathabai, P. Lloyd // *Acta Mater.* – 2002. – 50. – 17. – PP. 4275–4292.
73. Lee, J.H. Examination of comparative rare earth element complexation behaviour using linear free energy relationships / J.H. Lee, R.H. Byrne // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1992. – 56. – PP. 1127–1137.
74. Lee, S. Influence of scandium and zirconium on grain stability and superplastic ductilities in ultrafine-grained Al–Mg alloys / S. Lee, A. Utsunomiya, H. Akamatsu, K. Neishi, M. Furukawa, Z. Horita, T. Langdon // *Acta Mater.* – 2002. – 50. – 3. – PP. 553–564.
75. Li, G. Extraction of scandium from scandium-rich material derived from bauxite ore residues / G. Li, Q. Ye, B. Deng, J. Luo, M. Rao, Z. Peng, T. Jiang // *Hydrometallurgy.* – 2018. – 176. – PP. 62–68.
76. Li, S. Leaching of Rare Earth Elements from Phosphogypsum Using Mineral Acids / S. Li, M. Malik, G. Azimi // *REWAS 2022: Developing Tomorrow's Technical Cycles (Volume I). The Minerals, Metals & Materials Series.* Springer, Cham. – 2022. – PP. 267–274.
77. 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. Gerasev // *Metals.* – 2021. – 11. – 11. – PP. 1–14.

78. Litvinova, T.E. Complex Formation of Rare-Earth Elements in Carbonate–Alkaline Media / T.E. Litvinova, **R.R. Kashurin**, D.S. Lutskiy // *Materials*. 2023. – 16. – 8. – P. 3140.
79. Liu, Y. Hidden values in bauxite residue (red mud): recovery of metals / Y. Liu, R. Naidu // *Waste Management*. – 2014. – 34. – 12. – PP. 2662–2673.
80. Liu, Z. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O–CO₂ solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction H₂O+CO₂=H⁺+HCO₃⁻ / Z. Liu, W. Dreybrodt // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1997. – 61. – PP. 2879–2889.
81. Lukyantseva, E. Increasing the depth of apatite processing by extracting rare-earth elements / E. Lukyantseva, V. Sergeev // *E3S Web of Conferences*. 2021. – 266. – P. 02002.
82. Mahmoud, M. The Use of Rare Earth Metals in Al–Si–Cu Casting Alloys / M. Mahmoud, Y. Zedan, A. Samuel, V. Songmene, F. Samuel // *International Journal of Metalcasting*. – 2021. – PP. 1-18.
83. Maksimov, A.I. Thermodynamic modeling of the water – Nitric acid – Rare earth nitrate systems / A.I. Maksimov, N.A. Kovalenko, I.A. Uspenskaya // *Calphad*. – 2019. – 67. – P. 101683. – ISSN 0364–5916.
84. Marquis, E. Nanoscale structural evolution of Al₃Sc precipitates in Al(Sc) alloys / E. Marquis, D. Seidman // *Acta Mater*. – 2001. – 49. – 11. – PP. 1909–1919.
85. Melnikov, N. Methodical Approaches for Feasibility Study of Potential Development of Arctic Mineral Deposits / N. Melnikov, A. Giliarova, A. Kalashnik, O. Churkin // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM*. – 2017. – 17. – 13. – PP. 549–554.
86. Millero, F.J. Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionic components of natural waters / F.J. Millero, D.R. Schreiber // *American Journal of Science*. – 1982. – 282. – 9. – PP. 1508–1540.
87. Millero, F.J. Stability constants for the formation of rare earth-inorganic complexes as a function of ionic strength / F.J. Millero // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1992. – 56. – 8. – PP. 3123–3132. – ISSN 0016–7037.

88. Mombelli, D. Iron Recovery from Bauxite Tailings Red Mud by Thermal Reduction with Blast Furnace Sludge / D. Mombelli, S. Barella, A. Gruttadauria, C. Mapelli // *Applied Sciences*. – 2019. – 9. – 22. – P. 4902.
89. Morillo, M.D. Selective Recovery of Europium and Yttrium Ions with Cyanex 272-Polyacrylonitrile Nanofiber / M.D. Morillo, J.L. Diaz, M.A. García, M. Faccini // *Nanomaterials*. – 2019. – 9. – 12. – P.1648.
90. Oakes, C. Enthalpies of Dilution of NdCl_3 (aq) at Temperatures from 297.89 K to 372.08 K and an Extended Pitzer Ion-Interaction Model for the $\text{NdCl}_3+\text{H}_2\text{O}$ System / C. Oakes, J. Rard, D. Archer // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2004. – 49. – PP. 313–325.
91. Obuz, H.E. Leaching Kinetics of Rare-Earth Elements from Complex Ores by Acidic Solutions / H.E. Obuz, H. Günes, A. Kara, D. Ugurluer, Y. Babuccuoglu, M. Alkan // *Extraction 2018. The Minerals, Metals & Materials Series*. Springer, Cham. – 2018. – PP. 2391–2398.
92. Occhicone, A. Red Mud-Blast Furnace Slag-Based Alkali-Activated Materials / A. Occhicone, M. Vukčević, I. Bosković, C. Ferone // *Sustainability*. – 2021. – 13. – P. 11298.
93. Ochsenkühn-Petropulu, M. Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method / M. Ochsenkühn-Petropulu, Th. Lyberopulu, G. Parissakis // *Analytica Chimica Acta*. – 1995. – 315. – 1. – 2. – PP. 231–237.
94. Ochsenkuhn-Petropulu, M. Pilot-plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud / M. Ochsenkuhn-Petropulu, K.S. Hatzilyberis, L.N. Mendrinou, C.E. Salmas // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2002. – 41. – 23. – PP. 5794–5801.
95. Prameswara, G. Leaching Behaviour and Kinetic of Light and Heavy Rare Earth Elements (REE) from Zircon Tailings in Indonesia / G. Prameswara, I. Trisnawati, P. Mulyono, A. Prasetya, H.T.B.M. Petrus // *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*. – 2021. – 73. – PP. 988–998.

96. Pyagai, I. Influence of Impurities on the Process of Obtaining Calcium Carbonate during the Processing of Phosphogypsum / I. Pyagai, O. Zubkova, R. Babykin, M. Toropchina, R. Fediuk // *Materials*. – 2022. – 15. – P. 4335.

97. Qian, L. Controlled synthesis of light rare-earth hydroxide nanorods via a simple solution route / L. Qian, Y. Gui, S. Guo, Q. Gong, X. Qian // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2009. – 70. – PP. 688–693.

98. Rao, L. Solubility of $\text{NaNd}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{c})$ in Mixed Electrolyte ($\text{Na-Cl-CO}_3\text{-HCO}_3$) and Synthetic Brine Solutions / L. Rao, D. Rai, A.R. Felmy, C.F. Novak // *Actinide Speciation in High Ionic Strength Media*. – 1999. – PP. 153–169.

99. Rard, J.A. Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25.degree.C. 2. The rare earth perchlorates / J.A. Rard, H.O. Weber, F.H. Spedding // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1977. – 22. – 2. – PP. 187–201.

100. Rard, J.A. Critical Evaluation of the Standard Molar Entropies, Enthalpies of Formation, Gibbs Energies of Formation and Heat Capacities of the Aqueous Trivalent Rare Earth Ions, and the Corresponding Standard Molar Entropies, Enthalpies of Formation and Gibbs Energies of Formation of the Thermodynamically Stable $\text{RECl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ and $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ // J.A. Rard / *Journal of Solution Chemistry*. – 2016. – 45. – PP. 1332–1376.

101. Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues: отчет на сайте. – URL: https://reviewboard.ca/upload/project_document/EA1011-001_US_EPA_-_Rare_Earth_Elements_-_Associated_Environmental_Issues.PDF (дата обращения: 20.12.2021). – Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.

102. Rare Earth Magnets and Motors: A European Call for Action A report by the Rare Earth Magnets and Motors Cluster of the European Raw Materials Alliance: отчет на сайте. – URL: <https://erma.eu/app/uploads/2021/09/01227816.pdf> (дата обращения: 10.12.2021). – Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.

103. Rare Earths Mining Potential in the United States: статья на сайте. – URL: <http://www.ncra.org/pdfs/st348.pdf> (дата обращения: 11.01.2022). – Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.

104. Ritters, S.K. Making the most of red mud / S.K. Ritters // *Chemical and Engineering News*. – 2014. – 92. – 8. – P. 33.

105. Roy, R.N. Activity Coefficients of (Hydrogen Chloride + Europium Chloride) (aq) Using Harned's Rule and the Pitzer Formalism / R.N. Roy, L.N. Roy, D. Gregory, A. VanLanduyt, D. Pierrot, F.J. Millero // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2001. – 46. – 3. – PP. 551–556.

106. Rychkov, V.N. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum / V.N. Rychkov, E.V. Kirillov, S.V. Kirillov, V.S. Semenishchev, G.M. Bunkov, M.S. Botalov, D.V. Smyshlyaev, A.S. Malyshev // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – 196. – PP. 674–681. – ISSN 0959–6526.

107. Scandium. A review of the element, its characteristics, and current and emerging commercial applications: отчет на сайте. – URL: <https://scandiummining.com/site/assets/files/5740/scandium-white-paperemc-website-june-2014-.pdf> (дата обращения: 15.12.2021). – Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.

108. Sergeev, V.V. Interaction Features of Sodium Oleate and Oxyethylated Phosphoric Acid Esters with the Apatite Surface / V.V. Sergeev, O.V. Cheremisina, A.T. Fedorov, A.A. Gorbacheva, D.A. Balandinsky // *ACS Omega*. – 2022. – 7. – 3. PP. 3016–3023.

109. Shen, L. Overview on China's Rare Earth Industry Restructuring and Regulation Reforms / L. Shen, W. Na, S. Zhong, L. Gao // *Journal of Resources and Ecology*. – 2007. – 8. – PP. 213–222.

110. Singh, U. Studies on Beneficiation and Leaching Characteristics of Rare Earth Elements in Indian / U. Singh, S.A. Thawrani, M.S. Ansari, S.P. Puttewar, A. Agnihotri // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2019. – 60 – PP. 335–340.

111. Spahiu, K. A Selected Thermodynamic Database for REE to be Used in HLNW Performance Assessment Exercises / K. Spahiu, J. Bruno // *MBT Tecnologia*

Ambiental. – 1995. – PP. 2–22. : отчет на сайте. – URL: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/28/019/28019633.pdf (дата обращения: 10.02.2021). – Режим доступа: открытый. – Текст: электронный.

112. Stepanov, S. Chemical Aspects of Scandium carbonate leaching from Red Muds / S. Stepanov, M. Aung, Kh. Aung, A. Boyarintsev // Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies. – 2018. – 80. – PP. 349–355.

113. Szucs, A.M. Reaction Pathways toward the Formation of Bastnäsite: Replacement of Calcite by Rare Earth Carbonates / A.M. Szucs, A. Stavropoulou, C. O'Donnell, S. Davis, J.D. Rodriguez-Blanco // Crystal Growth & Design. – 2020. – 21. – 1. – PP. 512–527.

114. Takahashi, T. Separation and recovery of rare earth elements from phosphors in waste fluorescent lamp (part II) – Separation and recovery of rare earth elements by chelate resin / T. Takahashi, K. Tomita, Y. Sakuta, A. Takano, N. Nagano // Rep. Hokkaido Ind. Res. Inst. – 1996. – 295. – PP. 37–44.

115. Trujillo, E. China-Measures Related to the Exportation of Rare Earths, Tungsten, and Molybdenum / E. Trujillo // The American Journal of International Law. – 2017. – 109. – 3. – P. 616.

116. Tsakiridis, P.E. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker / P.E. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis // Journal of Hazardous Materials. – 2004. – 116. – 1. – 2. – PP. 103–110.

117. Ujaczki, E. Recovery of rare earth elements from Hungarian red mud with combined acid leaching and liquid-liquid extraction / E. Ujaczki, Y-S. Zimmerman, V. Feigl, M. Lenz // Bauxite residue valorization and best practices conference: Proceedings, Leuven, Belgium. – 2015. – PP. 1–7.

118. Vasconcellos, M. Solubility behavior of rare earths with ammonium carbonate and ammonium carbonate plus ammonium hydroxide: Precipitation of their peroxycarbonates / M. Vasconcellos, S.M.R. Rocha, W. Pedreira, C. Queiroz, A. Abrão // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – 451. – PP. 426–428.

119. Wang, W. Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA / W. Wang, Y. Pranolo, C.Y. Cheng // Separation and purification technology. – 2013. – 108. – PP. 96–102.

120. Wang, X. Synthesis and Characterization of Lanthanide Hydroxide Single-Crystal Nanowires / X. Wang, Y. Li // Angewandte Chemie (International ed. in English). – 2002. – 41. – 24. – PP. 4790–4793.

121. Wang, Y. Analysis of Diffusion-Controlled Dissolution from Polydisperse Collections of Drug Particles with an Assessed Mathematical Model / Y. Wang, B. Abrahamsson, L. Lindfors, J. Brasseur // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2015. – 104. – PP. 2998–3017.

122. Wenzel, M. Hydrometallurgical Recovery of Rare Earth Metals from Spent FCC Catalysts / M. Wenzel, K. Schnaars, N. Kelly, L. Götzke, S.M. Robles, K. Kretschmer, P.N. Le, D.T. Tung, N.H. Luong, N.A. Duc, D.V. Sy, K. Gloe, J.J. Weigand // Rare Metal Technology 2016. 1st ed.; Alam, S., Kim, H., Neelameggham, N.R., Ouchi, T., Oosterhof, H., Eds. Springer: Berlin/Heidelberg, Germany. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA. – 2016. – PP. 37–46.

123. Wood, S.A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters / S.A. Wood // Chemical Geology. – 1990. – 82. – PP. 159–186. – ISSN 0009–2541.

124. Wu, S. Simultaneous recovery of rare earths and uranium from wet process phosphoric acid using solvent extraction with D2EHPA / S. Wu, L. Wang, P. Zhang, H. El-Shall, B. Moudgil, X. Huang, L. Zhao, L. Zhang, Z. Feng // Hydrometallurgy. – 2018. – 175. – PP. 109–116.

125. Xin, Y. Synthesis of rare earth (Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) hydroxide and oxide nanorods (nanobundles) by a widely applicable precipitation route / Y. Xin, Z. Wang, Y. Qi, Z. Zhang, S. Zhang // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – 507. – 1. – PP. 105–111.

126. Xue, M. Preparation of cerium-loaded Y-zeolites for removal of organic sulfur compounds from hydrodesulfurized gasoline and diesel oil. Journal of

colloid and interface science / M. Xue et al. // Journal of colloid and interface science. – 2006. – 298. – PP. 535–42.

127. Yang, X. Rare earth elements recycling from waste nickel-metal hydride batteries / X. Yang, J. Zhang, X. Fang // Journal of Hazardous materials. – 2014. – 279. – PP. 384–388.

128. Yang, Y. Metastable Dissolution Regularity of Nd^{3+} in Na_2CO_3 Solution and Mechanism / Y. Yang, X. Zhang, L. Li, T. Wei, K. Li // ACS Omega. – 2019. – 4. – PP. 9160–9168.

129. Zhang, L. High-yield synthesis of single-crystal short Eu_2O_3 nanorods through a facile sol–gel template approach / L. Zhang, H. Jiu, J. Luo, Q. Chen // Journal of Crystal Growth. – 2007. – 309. – PP. 192–196.

130. Zinoveev, D. Extraction of Valuable Elements from Red Mud with a Focus on Using Liquid Media – A Review / D. Zinoveev, L. Pasechnik, M. Fedotov, V. Dyubanov, P. Grudinsky, A. Alpatov // Recycling. – 2021. – 6. – 2. – P. 38.

СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА***РИСУНКИ***

Рисунок 1.1 – Редкоземельные металлы

Рисунок 2.1 – Реакторная установка с автоматизированной подачей реагентов и термостатированием

Рисунок 2.2 – Пример изотерм растворимости

Рисунок 2.3 – Влияние интенсивности перемешивания на извлечение РЗМ

Рисунок 2.4 – Влияние концентрации карбонатного раствора и температуры на процесс извлечения РЗМ

Рисунок 3.1 – Энергия Гиббса образования комплексов РЗМ

Рисунок 3.2 – Энергия Гиббса образования монокарбоната РЗМ от температуры

Рисунок 3.3 – Энергия Гиббса образования бикарбоната РЗМ

Рисунок 3.4 – Энергия Гиббса образования гидроксида РЗМ

Рисунок 3.5 – Энергия Гиббса образования монокарбонатного комплекса РЗМ из гидроксида

Рисунок 3.6 – Энергия Гиббса образования бикарбонатного комплекса РЗМ из гидроксида

Рисунок 3.7 – Тепловой эффект реакции образования комплексов из карбоната и гидроксида РЗМ.

Рисунок 3.8 – Энергия Гиббса реакции образования комплексов из карбоната и гидроксида РЗМ.

Рисунок 3.9 – Энергия Гиббса реакции образования $LnOH^{2+}$ из карбоната РЗМ.

Рисунок 3.10 – Энергия Гиббса реакции образования $Ln(OH)_2^+$ из карбоната РЗМ.

Рисунок 3.11 – Энергия Гиббса реакции образования $LnOH^{2+}$ из гидроксида РЗМ.

Рисунок 3.12 – Энергия Гиббса реакции образования $Ln(OH)_2^+$ из гидроксида РЗМ.

Рисунок 3.13 – Зависимость карбонатно-щелочного извлечения РЗМ от интенсивности перемешивания

Рисунок 3.14 – Влияние концентрации карбоната калия на степень извлечения лантаноидов: церия (А), самария (Б), неодима (В), гадолиния (Г), иттербия (Д).

Рисунок 3.15 – Влияние температуры процесса на степень извлечения лантаноидов: церия (А), самария (Б), неодима (В), гадолиния (Г), иттербия (Д).

Рисунок 3.16 – Зависимость массы карбоната лантаноида от времени при концентрации карбонатного раствора 1,0 моль/л в полулогарифмических координатах.

Рисунок 3.17 – Зависимость массы карбоната лантаноида от температуры при времени реакции 10 минут в полулогарифмических координатах.

Рисунок 3.18 – Зависимость логарифма коэффициента массопереноса от обратной температуры при достижении $E=0,5$.

Рисунок 3.19 – Изотермы растворимости карбонатов лантана, церия, неодима и самария

Рисунок 3.20 – Изотермы растворимости карбонатов европия, гадолиния, гольмия и иттербия

Рисунок 3.21 – Изотерма растворимости карбоната иттрия

Рисунок 3.22 – Зависимости концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора La, Ce, Nd, Sm.

Рисунок 3.23 – Зависимости концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора Eu, Gd, Ho, Yb.

Рисунок 3.24 – Зависимость концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора для Y.

Рисунок 3.25 – Зависимость константы равновесия от номера лантаноида

Рисунок 3.26 – Зависимость энергии Гиббса реакции растворения от температуры

Рисунок 3.27 – Зависимость константы равновесия реакции растворения карбоната с образованием бикарбоната РЗМ от температуры

Рисунок 3.28 – Зависимость стандартного теплового эффекта реакции растворения карбоната РЗМ с образованием бикарбонатного комплекса

Рисунок 3.29 – Стандартная энергия Гиббса образования бикарбонатного комплекса РЗМ

Рисунок 3.30 – Стандартная энтальпия образования бикарбонатного комплекса РЗМ

Рисунок 3.31 – Исследование процесса самоосаждения РЗМ

Рисунок 4.1 – Расчетный алгоритм математической модели

Рисунок 4.2 – Расчет математической модели: А. Nd, Б. Sm, В. Gd

Рисунок 4.3 – Расчет математической модели: А. Но, Б. Уь

Рисунок 4.4 – Зависимость рН системы от концентрации карбонатного раствора

Рисунок 4.5 – Сравнение коэффициентов активности карбонат-иона

Рисунок 4.6 – Сравнение коэффициентов активности бикарбонатного комплекса неодима

Рисунок 4.7 – Сравнение коэффициентов активности бикарбонатного комплекса самария

Рисунок 4.8 – Сравнение коэффициентов активности бикарбонатного комплекса гадолия

Рисунок 4.9 – Сравнение коэффициентов активности бикарбонатного комплекса гольмия

Рисунок 4.10 – Расчет концентрации карбонатного комплекса неодима по Millero-Pitzer

Рисунок 4.11 – Расчет концентрации карбонатного комплекса самария по Millero-Pitzer

Рисунок 4.12 – Расчет концентрации карбонатного комплекса гадолия по Millero-Pitzer

Рисунок 4.13 – Расчет концентрации карбонатного комплекса гольмия по Millero-Pitzer

ТАБЛИЦЫ

Таблица 1.1 – Применение РЗМ в отраслях промышленности

Таблица 1.2 – Стоимость редкоземельных металлов

Таблица 1.3 – Относительная распространенность лантаноидов, нормированная к элементу церий, а также некоторые абсолютные концентрации.

Таблица 1.4 – Растворимость осадков РЗМ

Таблица 1.5 – Примеры месторождений редкоземельных металлов

Таблица 1.6 – Месторождения, технологии обогащения и объемы производства РЗМ

Таблица 1.7 – Способы извлечения РЗМ

Таблица 1.8 – Физические способы разделения РЗМ

Таблица 1.9 – Промышленное и техногенное сырье скандия и его содержание

Таблица 1.10 – Состав красных шламов Уральского и Иранского заводов переработки бокситов

Таблица 1.11 – Редкоземельные металлы в красном шламе

Таблица 1.12 – Извлечение редкоземельных металлов из красного шлама минеральными кислотами

Таблица 3.1 – Значения энергий Гиббса образования бикарбоната РЗМ

Таблица 3.2 – Значения энергий Гиббса образования монокарбонатного комплекса РЗМ

Таблица 3.3 – Значения стандартных энергий Гиббса образования гидрокарбонатного комплекса РЗМ

Таблица 3.4 – Значения констант нестойкости гидроксокомплексов лантаноидов

Таблица 3.5 – Значения стандартных энергий Гиббса образования гидроксокомплексов РЗМ

Таблица 3.6 – Зависимость остаточной массы карбоната лантаноида от температуры и продолжительности перемешивания

Таблица 3.7 – Зависимости извлечения лантаноидов от концентрации карбонатного раствора в полулогарифмическом виде

Таблица 3.8 – Зависимости извлечения лантаноидов от температуры в полулогарифмическом виде

Таблица 3.9 – Кинетические параметры извлечения лантаноидов

Таблица 3.10 – Основные параметры процесса извлечения РЗМ при построении изотерм

Таблица 3.11 – Константы равновесия, определенные в эксперименте

Таблица 4.1 – Подбор параметров математической модели

Таблица 4.2 – Молярные доли комплексов лантаноидов при моделировании

Таблица 4.3 – Молярные концентрации комплексов лантаноидов при моделировании в системе

Таблица 4.4 – Расчет теоретической растворимости карбонатов лантаноидов

Таблица 4.5 – Расчет реальной растворимости карбонатов лантаноидов

Таблица 4.6 – Сравнение значений теоретической реальной и условной растворимостей

Таблица 4.7 – Сравнение расчетной модели растворения с экспериментальными данными

Таблица 4.8 – Вириальные коэффициенты Питцера

Таблица 4.9 – Произведения растворимости реакции растворения карбоната лантаноида

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021665464

**Программа термодинамического расчета состава фаз
гетерогенных карбонатно-щелочных систем
лантаноидов**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Кашурин Руслан Романович (RU), Литвинова
Татьяна Евгеньевна (RU), Николаев Михаил Юрьевич
(RU)*

Заявка № 2021664702

Дата поступления 22 сентября 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 27 сентября 2021 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Г.П. Ивлиева'.

Г.П. Ивлиева

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**RU2021665464**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2021665464 Дата регистрации: 27.09.2021 Номер и дата поступления заявки: 2021664702 22.09.2021 Дата публикации и номер бюллетеня: 27.09.2021 Бюл. № 10	Автор(ы): Кашурин Руслан Романович (RU), Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU), Николаев Михаил Юрьевич (RU) Правообладатель(и): федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)
---	---

Название программы для ЭВМ:
Программа термодинамического расчета состава фаз гетерогенных карбонатно-щелочных систем лантаноидов

Реферат:
Программа предназначена для расчета состава фаз, термодинамических параметров систем и вывода изотерм растворимости. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: ввод данных, расчет равновесного состава гетерогенной химической реакции между малорастворимым карбонатом лантаноида и карбонатно-щелочной системой, вывод с помощью выходного устройства ПК. Программа может быть использована в учебном процессе для студентов специальности 18.03.01 «Химическая технология неорганических веществ» в рамках дисциплины «Физическая химия». Программа создана в рамках проекта № 19-19-00377, поддержанного РНФ в конкурсе 2019 года «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами» от 22.04.2019 г.

Язык программирования: Python

Объем программы для ЭВМ: 3,7 КБ

ПРИЛОЖЕНИЕ Б**Акт о внедрении результатов диссертации**

Утверждаю

Генеральный директор
АО «ГК «Русредмет»

Нечаев А.В.

Дата «08» 11 2022 г.

**АКТ**

о внедрении результатов кандидатской диссертации
Кашурина Руслана Романовича на тему: «Влияние природы неорганического аниона лиганда на поведение иттрия и лантаноидов при переработке техногенного сырья» по научной специальности 1.4.4. – Физическая химия

Комиссия научно-технического совета в составе:

Председатель Нечаев А.В.

Члены комиссии: Поликарпов П.С., Жуков С.В., Чемяков А.М., Войцехович Т.В.

Настоящим актом подтверждает принципиальное решение о намерении внедрения результатов диссертационного исследования Кашурина Р.Р. «Влияние природы неорганического аниона лиганда на поведение иттрия и лантаноидов при переработке техногенного сырья», представленного на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 1.4.4 – «Физическая химия» в деятельности АО «ГК «Русредмет» по использованию в моделировании извлечения редкоземельных металлов из карбонатно-щелочных систем в промышленном масштабе в период 2022-2023 г.

Форма внедрения результатов диссертационной работы:

-экспериментальные данные исследования с рекомендациями для создания производственной установки;

-методика изучения карбонатно-щелочного растворения малорастворимых карбонатов и гидроксидов лантаноидов;

-математическая модель описания процессов растворения малорастворимых карбонатов и гидроксидов лантаноидов и комплексообразования для определения термодинамических и кинетических параметров процесса.

Использование указанных результатов позволяет:

-проводить оценку степени извлечения редкоземельных металлов в карбонатно-щелочной системе;

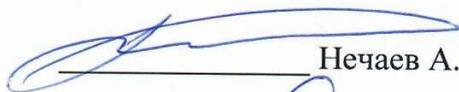
-прогнозировать и регулировать скорость проведения процесса с достижением максимального извлечения редкоземельных металлов;

-снизить эксплуатационные затраты при проведении технологического процесса;

Решение принято членами научно-технического совета АО «ГК «Русредмет».

Председатель комиссии

Генеральный директор


Нечаев А.В.

Члены комиссии:

Первый заместитель генерального директора


Поликарпов П.С.

Исполнительный директор

Заместитель руководителя НИЦ-

Начальник аналитической лаборатории


Жуков С.В.

Зам. начальника аналитической
лаборатории


Чемяков А.М.

Ведущий инженер по ФХМА


Войцехович Т.В.