

На правах рукописи

Лукьянцева Елена Сергеевна



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

Специальность 2.6.7. Технология неорганических веществ

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

Санкт-Петербург – 2026

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

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Черемисина Ольга Владимировна

Официальные оппоненты:

Смирнов Игорь Валентинович

доктор химических наук, старший научный сотрудник, Акционерное общество «Радиовый институт имени В. Г. Хлопина, отдел ученого секретаря, ученый секретарь – начальник отдела;

Кириллов Евгений Владимирович

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

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится **28 сентября 2026 г. в 12:30** на заседании диссертационного совета ГУ.4 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, **аудитория № 1171.**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 28 июля 2026 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ГЕРАСИМОВ
Андрей Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

Однако систематические данные о кинетике жидкостной и твердофазной экстракции тяжёлых РЗЭ из концентрированной фосфорной кислоты практически отсутствуют, тогда как определение кинетических параметров имеет принципиальное

значение для технологии, поскольку именно они определяют скорость массопереноса, необходимое время контакта фаз и производительность оборудования. Не изучено влияние природы органического разбавителя на эффективность и селективность процесса, остаётся малоисследованным механизм реэкстракции минеральными кислотами. Особую неопределённость вызывает поведение примесного алюминия: в отличие от хорошо изученного железа(III), кинетика и механизмы экстракции Al^{3+} из фосфорнокислых сред в системах с Д2ЭГФК до настоящего времени оставались неисследованными несмотря на то, что его концентрация в ЭФК сопоставима с суммарным содержанием РЗЭ и критически влияет на ёмкость экстрагента и чистоту продуктов.

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

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

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

Идея работы заключается в использовании фундаментальных различий в кинетике и термодинамике экстракции тяжёлых редкоземельных элементов, обусловленных эффектом лантаноидного сжатия, для разработки методов их селективного извлечения из фосфорнокислых растворов. Реализация данной идеи предполагает ступенчатое разделение элементов при реэкстракции растворами серной кислоты различной концентрации, а также управление селективностью процесса путём подбора природы органического разбавителя - заменой ароматизированного керосина на изоалкановые разбавители и селективного удаления примесей алюминия, железа(III) и титана(IV) растворами щавелевой кислоты.

Задачи исследования:

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

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

3. Изучение влияния примесных ионов алюминия на эффективность извлечения РЗЭ, определение кинетических параметров его экстракции и разработка способа селективной очистки экстракта от алюминия, железа(III) и титана(IV).

4. Определение оптимальных условий реэкстракционного разделения тяжёлых РЗЭ с использованием растворов серной кислоты различной концентрации.

5. Разработка принципиальной технологической схемы извлечения, разделения и очистки тяжёлых РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты с обоснованием оптимальных параметров всех стадий процесса.

Научная новизна работы:

1. Впервые установлено, что замена традиционного керосина на изоалкановые разбавители Isane Biolife 58 и Elixore 205 в экстракционных системах с Д2ЭГФК позволяет повысить степень извлечения эрбия из фосфорнокислых растворов в 1,5–2 раза и увеличить коэффициент разделения пары Yb/Er в 1,5 раза. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что наблюдаемый эффект обусловлен усилением циклической димеризации экстрагента в неполярной алифатической среде и формированием более прочных координационных связей $P=O \cdots Ln^{3+}$, что подтверждается характерным низкочастотным смещением полосы валентных колебаний фосфорильной группы $\nu(P=O)$.

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

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

значительно более высоким диффузионным сопротивлением и, как следствие, ростом кажущейся энергии активации до 31–41 кДж/моль.

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

Соответствие паспорту специальности. Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ по следующим пунктам: **п. 2.** Явления переноса тепла в веществах в связи с химическими превращениями в технологических процессах. Кинетика и термодинамика химических и межфазных превращений; **п. 4.** Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты; **п. 6.** Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчётов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Теоретическая значимость работы заключается в установлении кинетических параметров экстракции тяжёлых РЗЭ из фосфорнокислых сред с высокой кислотностью и комплексобразующей способностью фосфат-ионов. Установлены лимитирующие стадии и энергии активации жидкостной и твердофазной экстракции, обоснован диффузионный характер лимитирующей стадии, выявлена связь между составом разбави-

теля и эффективностью извлечения. На основе эффекта лантаноидного сжатия установлена корреляция между ионным радиусом РЗЭ и энергией активации реэкстракции, создающая теоретическую основу для управления селективностью процесса.

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

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

Методология и методы диссертационного исследования. Методологической основой работы является комплексный подход, сочетающий анализ литературных данных с экспериментальным изучением кинетики экстракционных процессов. Теоретическую базу составили положения химии экстракции, массопереноса, химической кинетики и эффекта лантаноидного сжатия.

Эксперименты проводили на модельных растворах, воспроизводящих состав экстракционной фосфорной кислоты. В качестве экстрагента использовали Д2ЭГФК, в качестве разбавителей — керосин, Isane Biolife 58 и Elixore 205. Жидкостную экстракцию изучали на установке Parallel Auto-MATE Reactor System, твердофазную — на термостатируемом шейкере-инкубаторе Shaking Incubator 3032. Кинетические параметры рассчитывали с использованием диффузионных и реакционных

моделей, энергию активации определяли по уравнению Аррениуса. Состав водной фазы устанавливали методами РФА, ICP-AES и ICP-MS, ИК-Фурье спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

Апробация результатов диссертации на 4 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 4 международных; за последние 3 года принято участие в 2 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 2 международных: XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (май 2022 г., г. Санкт-Петербург); XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова «Химия и химическая технология в XXI веке» (май 2023 г., г. Томск); VI Международная научно-практическая конференция «Научный поиск: проблемы, векторы, перспективы» (июнь 2026 г., г. Петрозаводск); II Международная научно-практическая конференция «Наука. Технологии. Образование: инновационное развитие» (июнь 2026 г., г. Петрозаводск).

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

Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 8 печатных работах, в том числе в 2 статьях — в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной

степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук, в 2 статьях — в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получен 1 патент на изобретение.

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу современного состояния редкоземельной промышленности, сырьевой базы и методов переработки РЗЭ. Рассмотрены физико-химические свойства редкоземельных элементов, стратегическая значимость и структура мирового рынка, а также перспективы извлечения РЗЭ из апатитового сырья. Проведён сравнительный анализ осадительных, сорбционных и экстракционных методов концентрирования и разделения РЗЭ, обоснован выбор экстрагента (Д2ЭГФК) и выявлены основные кинетические проблемы извлечения РЗЭ из фосфорнокислых сред.

Во второй главе описаны объект и методы исследования. Приведён химический состав технологических растворов экстракционной фосфорной кислоты, представлены характеристики используемых реактивов (экстрагенты, разбавители, модельные растворы РЗЭ) и оборудования (автоматизированная установка жидкостной экстракции, термостатируемый шейкер, спектрометры для РФА, ICP–AES, ИК-Фурье спектроскопии). Изложены методики проведения жидкостной и твердофазной экстракции, реэкстракции и аналитического контроля.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований жидкостной и твердофазной экстракции тяжёлых РЗЭ (Lu, Tm, Y, Er, Dy) из фосфорнокислых растворов. Определено влияние природы разбавителя, концентрации экстрагента, соотношения фаз, температуры и скорости перемешивания на степень извлечения. Методом ИК-спектроскопии подтверждено усиление димеризации Д2ЭГФК в среде изоалкановых разбавителей и образование координационных связей $P=O \cdots Ln^{3+}$. Рассчитаны энергии активации и установлены лимитирующие стадии процессов. Обоснован принцип ступенчатого разделения РЗЭ при реэкстракции растворами серной кислоты различной концентрации.

В четвертой главе изложены результаты исследования влияния примесей алюминия на процесс экстракции РЗЭ. Определены оптимальные условия извлечения РЗЭ в присутствии Al^{3+} (время контакта фаз 1–5 минут, температура экстракции не выше 305 К). Установлена смена лимитирующей стадии экстракции алюминия с химической на смешанную при повышении температуры. Разработан способ селективной очистки экстракта от алюминия, железа(III) и титана(IV) с использованием 0,5 М раствора щавелевой кислоты, обеспечивающий удаление 99,1 % Al^{3+} при потерях РЗЭ менее 0,8 %.

В пятой главе на основе полученных результатов разработан принципиальная технологическая схема извлечения,

разделения и очистки тяжёлых РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты. Приведены оптимальные параметры всех стадий процесса: экстракции (молярная доля Д2ЭГФК 20 %, $V_{aq}:V_{org} = 2:1$, 298 К, 350 об/мин), очистки от примесей (0,5 М $H_2C_2O_4$, $V_{aq}:V_{org} = 1:2$), ступенчатой реэкстракции (H_2SO_4 1,5–6 М) и осаждения карбонатов РЗЭ карбонатом аммония. Предусмотрена регенерация экстрагента и щавелевой кислоты. Проведена технико-экономическая оценка технологии.

В заключении изложены основные научные и практические результаты диссертации, сформулированы выводы.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях.

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

В ходе экспериментальных исследований на модельных растворах, воспроизводящих состав ЭФК (4,5 М H_3PO_4 , 0,19 М H_2SO_4), установлено, что замена традиционного ароматизированного керосина на изоалкановый разбавитель Isane Biolife 58 позволяет увеличить степень извлечения эрбия в 1,5–2 раза. При соотношении $V_{Д2ЭГФК}:V_{разбавитель} = 1:4$ степень извлечения Er составила 81,15 % по сравнению с 64,74 % для керосина, а при 1:9 — 57,44 % по сравнению с 39,23 % соответственно. Коэффициент разделения пары Yb/Er при использовании Isane Biolife 58 достигает 15,0, что в 1,5 раза выше по сравнению с керосином ($\beta = 9,2$).

Молекулярная природа наблюдаемого эффекта установлена методом Фурье-ИК спектроскопии. Определено, что смешивание Д2ЭГФК с углеводородными разбавителями усиливает процесс циклической димеризации экстрагента, сопровождающийся смещением полосы поглощения R–O–P с 1000 до 1020 см⁻¹. При этом выявлена прямая корреляция между величиной низкочастотного смещения характеристической полосы валентных колебаний фосфорильной группы $\nu(\text{P}=\text{O})$ (с 1227 до 1217 см⁻¹) и эффективностью разбавителя: максимальный сдвиг зафиксирован для Isane Biolife 58, что свидетельствует об ослаблении связи P=O за счёт донорно-акцепторного взаимодействия и формировании более прочных координационных связей $\text{P}=\text{O} \cdots \text{Ln}^{3+}$ в органической фазе (рисунок 1). Таким образом, алифатическая среда изоалканового разбавителя обеспечивает более благоприятные условия для димеризации Д2ЭГФК и реализации его экстракционной способности по сравнению с ароматизированным керосином.

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

Кинетические исследования жидкостной экстракции показали, что константа скорости процесса в значительно большей степени зависит от интенсивности перемешивания, чем от температуры. Увеличение скорости перемешивания с 150 до 600 об/мин сокращает время достижения равновесия с 10 до 3 минут, тогда как повышение температуры с 298 до 333 К не оказывает сопоставимого эффекта (рисунок 2). Рассчитанные значения кажущейся энергии активации для Lu, Tm, Y, Er, Dy находятся в интервале 7,8–23,1 кДж/моль, что свидетельствует о диффузионной природе лимитирующей стадии.

Для твердофазной экстракции на импрегнированном сорбенте Seplite LXCL-204 наилучшее соответствие экспериментальным данным ($R^2 = 0,987\text{--}0,998$) достигается при использовании модели диффузии однородных частиц, что указывает на внутридиффузионный контроль. В интервале 298–318 К кажущаяся энергия активации не превышает 16,2 кДж/моль, что характерно для диффузии ионов по водным каналам пор. При 333 К E_a возрастает до 31–41 кДж/моль вследствие пассивации пор вязким органическим слоем комплексов, через который ионы вынуждены диффундировать.

Анализ кинетики рекстракции растворами серной кислоты выявил аналогичную диффузионную природу. При этом обнаружена прямая корреляция между энергией активации рекстракции и ионным радиусом РЗЭ: E_a возрастает от 6,3 кДж/моль для Dy (ионный радиус 102,7 пм) до 9,2 кДж/моль для Lu (97,7 пм). Данная зависимость обусловлена эффектом лантаноидного сжатия: более тяжёлые элементы образуют более прочные комплексы с экстрагентом, что требует больших энергетических затрат для их десорбции.

Таким образом, совокупность полученных кинетических данных позволила обосновать технологические принципы извлечения РЗЭ и оптимизировать технологические параметры для всех стадий процесса: мольная доля Д2ЭГФК 0,2, соотношение фаз $V_{aq}:V_{org} = 2:1$, скорость перемешивания 350–450 об/мин, температура 298 К. Обусловленные эффектом лантаноидного сжатия различия в кинетических параметрах извлечения тяжёлых РЗЭ (степень извлечения изменяется от ~90 % для Lu до ~12 % для Dy) определяют физико-химическую основу для их селективного разделения.

3. Разделение алюминия и тяжёлых РЗЭ (Lu, Tm, Er, Dy, Y) в экстракционной системе с Д2ЭГФК основано на

различии механизмов лимитирования стадий комплексообразования и селективном реэкстрагировании примесей щавелевой кислотой.

Установлено, что присутствие Al^{3+} (0,1–0,4 мас. % Al_2O_3) снижает извлечение лютеция на 4–10 %, эрбия — на 2–14 % (рисунок 3). При оптимальной мольной доле $x_{D2ЭГФК} = 0,1–0,3$ извлечение лютеция достигает 80 %, алюминия — не более 15 %, а коэффициенты разделения Lu/Al при коротком времени контакта фаз 2–3 мин и температуре 298 К составляют 17,6. Низкая экстрагируемость алюминия обусловлена высокой энергией гидратации иона, отсутствием вакантных d-орбиталей и стерическими затруднениями при образовании комплекса с димерами Д2ЭГФК.

Кинетические исследования экстракции алюминия выявили смену лимитирующей стадии с повышением температуры: в интервале 283–305 К энергия активации составляет $52,1 \pm 3,1$ кДж/моль, что соответствует химическому контролю; при 309–333 К E_a снижается до $25,7 \pm 2,6$ кДж/моль, что свидетельствует о переходе к смешанному диффузионно-кинетическому режиму (рисунки 4–5). Различие в механизмах с РЗЭ, экстракция которых лимитируется диффузией, создаёт основу для их кинетического отделения от примесей.

Для селективной очистки экстракта от примесей использовался 0,5 М раствор щавелевой кислоты. Выбор $H_2C_2O_4$ обусловлен способностью Al^{3+} , Fe^{3+} и Ti^{4+} образовывать устойчивые водорастворимые оксалатные комплексы, тогда как РЗЭ в данных условиях остаются в органической фазе. При оптимальных параметрах ($C_{H_2C_2O_4} = 0,5$ моль/л, $V_{aq}:V_{org} = 1:2$, 298 К, 10 мин) извлечение алюминия составляет 82 % при потерях РЗЭ менее 0,3 % (рисунок 6). Трёхступенчатая противоточная реэкстракция обеспечивает удаление 99,1 % Al^{3+} и 99 % Fe^{3+} и Ti^{4+} , при этом суммарные потери РЗЭ не превышают 0,8 %.

На основе полученных закономерностей разработана принципиальная технологическая схема, включающая экстракцию, очистку и ступенчатую реэкстракцию тяжёлых РЗЭ с получением индивидуальных карбонатов Lu, Tm, Y, Er, Dy (рисунок 7). Выполненная технико-экономическая оценка показала, что срок окупаемости составит около 38 месяцев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

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

5. Определены условия селективной реэкстракции: варьирование концентрации H_2SO_4 позволяет реализовать ступенчатое разделение — при 1,5 М извлекаются Y, Er и Dy; при 3–5 М — Tm; при 6 М — Lu (степень извлечения 80–85 %).

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

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

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

Перспективы дальнейших исследований включают установление кинетических закономерностей средней подгруппы РЗЭ, что позволит создать единую технологическую платформу

для группового и индивидуального выделения редкоземельных элементов из фосфорнокислых растворов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. Черемисина, О.В. Роль разбавителя в экстракции редкоземельных элементов / О.В. Черемисина, **Е.С. Лукьянцева** // Южно-Сибирский научный вестник. — 2023. — № 3(49). — С. 100-107.

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

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

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

4. Cheremisina, O. Kinetics of Heavy Rare Earth Element Extraction from Phosphoric Acid Solutions. / O. Cheremisina, **E. Lukyantseva**, V. Sergeev // Eng. — 2026. — Volume 7, Issue 2. — PP. 58. DOI: 10.3390/eng7020058.

Публикации в прочих изданиях:

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

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

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

8. **Лукьянцева, Е.С.** Селективное извлечение редкоземельных элементов из фосфорнокислых растворов в присутствии алюминия / **Е.С. Лукьянцева, О.В. Черемисина** // Наука. Технологии. Образование: инновационное развитие: сборник статей II Международной научно-практической конференции (8 июня 2026 г.). — Петрозаводск: МЦНП «Новая наука», 2026. — С. 259-263.

Патенты/свидетельства на объекты интеллектуальной собственности:

9. Патент № 2846618 Российская Федерация, МПК C22B 3/24 (2006.01), C01F 17/00 (2006.01); C22B 59/00 (2006.01). Способ селективного извлечения средней группы редкоземельных элементов из растворов переработки апатита. Заявка №2024137016: заявл. 10.12.2024; опубл. 10.09.2025 / О.В. Черемисина, Е.С. Лукьянцева, В.В. Сергеев; заявитель/патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». — 10 с.

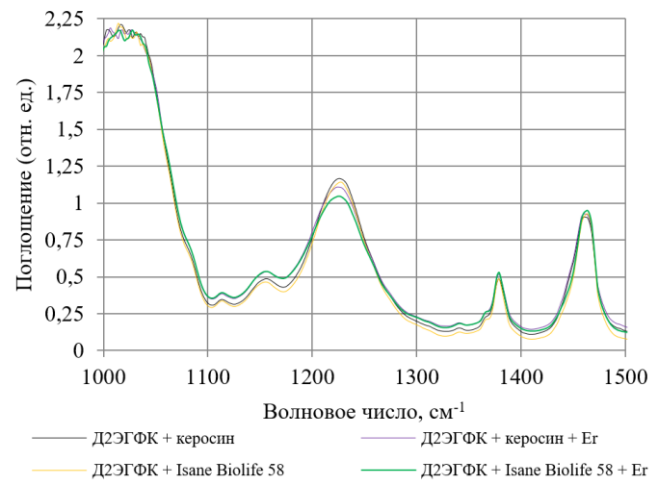


Рисунок 1 — ИК-спектры смесей экстрагента с керосином и Isane Biolife 58 до и после экстракции

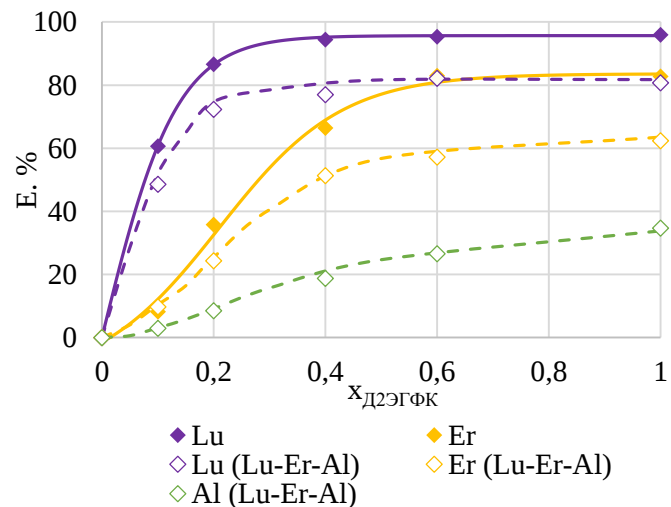
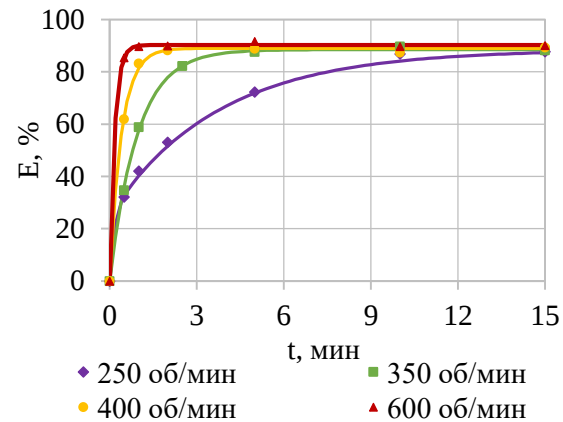
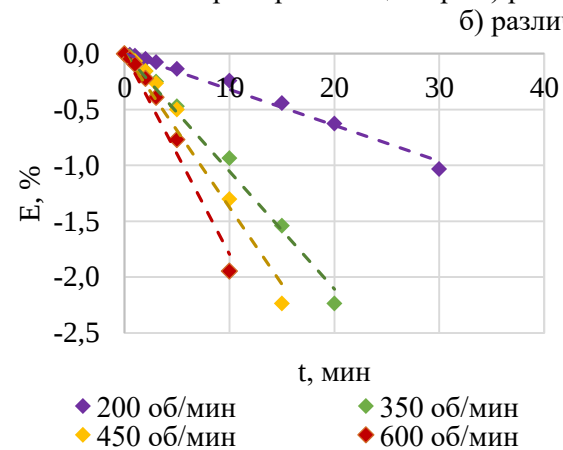


Рисунок 3 — Зависимость степени извлечения лутеция, эрбия и алюминия в индивидуальных растворах и в совместном присутствии от мольной доли Д2ЭГФК



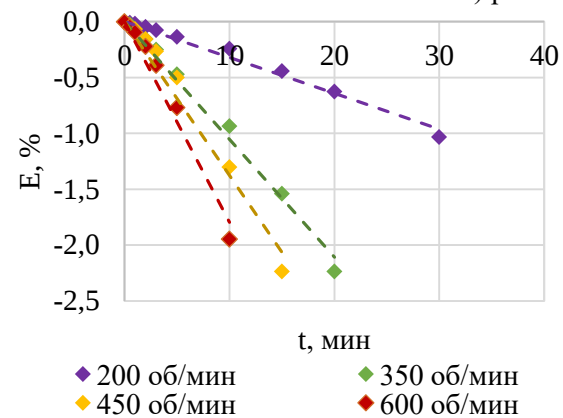
а)

Рисунок 2 — Зависимость степени извлечения от времени в процессе жидкостной экстракции на примере лутеция при а) различной интенсивности перемешивания;



б)

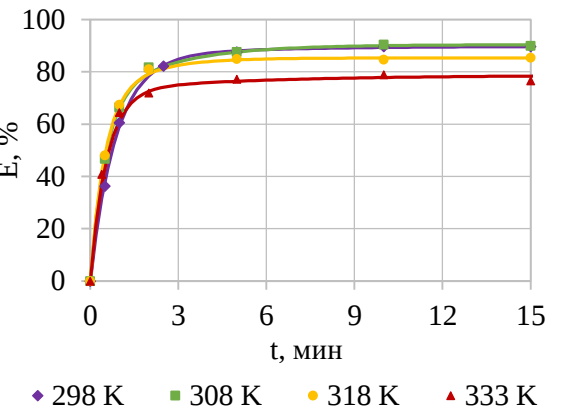
б) различной температуре



а)

Рисунок 4 — Зависимость логарифма степени приближения к равновесию экстракции алюминия от времени при а) различной интенсивности перемешивания;

б) различной температуре



б)

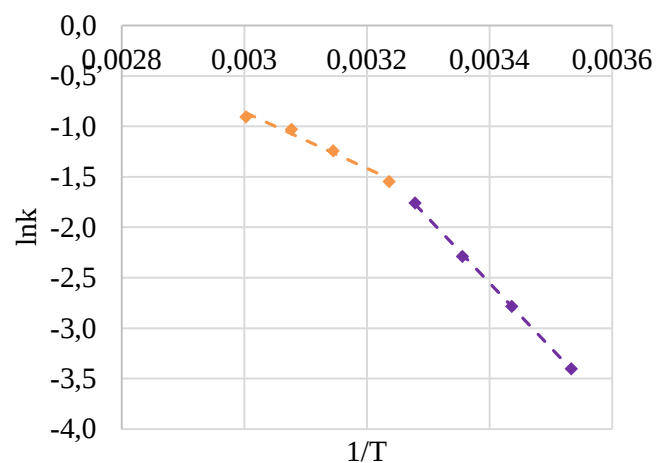


Рисунок 5 — Зависимость $\ln(k)$ извлечения алюминия от обратной температуры

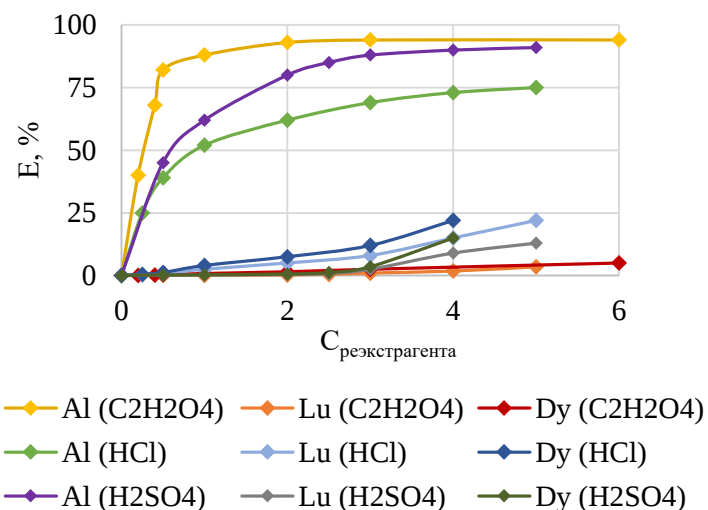


Рисунок 6 — Влияние концентрации резкстрагента на степень извлечения алюминия, лютеция и диспрозия

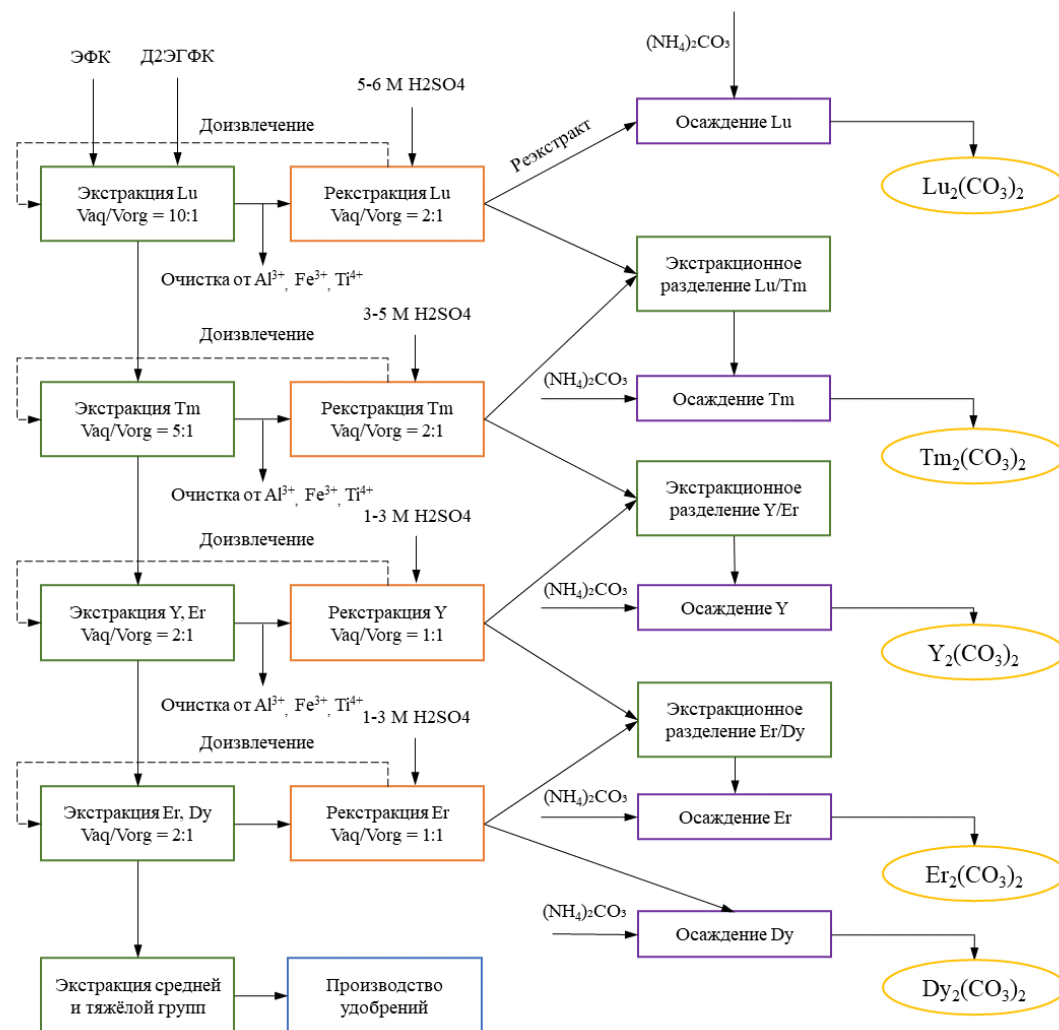


Рисунок 7 — Принципиальная схема экстракционного разделения тяжёлой подгруппы редкоземельных элементов