

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

На правах рукописи

Федоров Александр Томасович



**РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ
ЭКСТРАКЦИИ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В ПРОЦЕССЕ
ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Черемисина Ольга Владимировна

Санкт-Петербург – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ. АНАЛИЗ МИРОВОГО ОПЫТА.....	11
1.1 Анализ современного состояния редкоземельной промышленности в России и мире .	11
1.2 Характеристика апатитового сырья	16
1.3 Методы выщелачивания редкоземельных металлов из фосфогипса и извлечения из фосфорнокислых растворов	18
1.3.1 Сернокислотные процессы переработки апатита (фосфатного сырья)	19
1.3.2 Методы извлечения РЗМ из фосфогипса.....	20
1.4 Потенциальные источники РЗМ	24
1.4.1 Извлечение РЗМ из бытовых отходов: флуоресцентных ламп, неодимовых магнитов, использованных батарей.....	24
1.4.2 Извлечение РЗМ из монацитового концентрата	27
1.4.3 Извлечение РЗМ из альтернативных минеральных источников	29
1.5 Методы извлечения редкоземельных металлов из сложносольевых растворов	30
1.5.1 Кристаллизационные методы	30
1.5.2 Осадительные методы.....	31
1.5.3 Сорбционные методы	32
1.6 Экстракция редкоземельных металлов из растворов	33
1.6.1 Экстракция ди-2-этилгексилфосфорной кислотой.....	34
1.6.2 Экстракция с использованием трибутилфосфата	39
1.6.3 Экстракция с использованием твердотельных экстрагентов.....	41
1.6.4 Экстракция РЗМ другими экстрагентами	42
1.7 Методы предварительной очистки органической фазы от примесей	44
1.8 Экстракционное разделение РЗМ в комплексных системах.....	47
1.9 Анализ современных физических методов интенсификации процессов экстракции и разделения РЗМ	51
1.10 Выводы по главе 1	53
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	57
2.1 Физико-химические свойства фосфорнокислых технологических растворов, образующихся при переработке апатита	57
2.2 Характеристика используемых реактивов	58
2.3 Экспериментальные установки и методики аналитического контроля.....	59
2.4 Методика проведения эксперимента.....	60

2.5 Методика обработки экспериментальных данных	61
2.6 Выводы по главе 2.....	62
ГЛАВА 3 ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ	64
3.1 Эффективность использования Д2ЭГФК в процессах экстракции редкоземельных металлов из растворов фосфорной кислоты.....	64
3.1.1 Влияние концентрации экстрагента на концентрирование и разделение иттрия, иттербия, эрбия и диспрозия.....	67
3.1.3 Концентрирование и разделение тяжелой группы РЗМ в совместном присутствии на стадии экстракции из водной фазы в органическую	75
3.1.4 Экстракция примесных компонентов из фосфорнокислых растворов.....	81
3.2 Выводы по главе 3.....	83
ГЛАВА 4 ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ Д2ЭГФК.....	86
4.1 Реэкстракция РЗМ различными минеральными кислотами и определение условий разделения тяжелых РЗМ	86
4.1.1 Влияние концентрации реэкстрагента на коэффициенты разделения РЗМ тяжелой группы	86
4.1.2 Влияние скорости перемешивания фаз на показатели реэкстракции тяжелой группы РЗМ.....	88
4.1.3 Влияние температуры на степень реэкстракции РЗМ.....	90
4.1.4 Влияние соотношения фаз на показатели реэкстракции тяжелой группы РЗМ.....	91
4.1.5 Влияния нейтрального экстрагента на реэкстракцию РЗМ из органической фазы на основе Д2ЭГФК.....	93
4.2 Очистка экстракта РЗМ от примесей ионов железа (3+) и титана (IV)	95
4.2.1 Очистка экстракта от примесей железа (3+).....	95
4.2.2 Очистка экстракта от примесей титана (IV).....	99
4.3 Очистка, концентрирование и разделение РЗМ на индивидуальные компоненты на стадии реэкстракции	104
4.4 Выводы по главе 4.....	109
ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИТТРИЯ, ИТТЕРБИЯ И ДИСПРОЗИЯ ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭФК И ИХ РАЗДЕЛЕНИЯ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	112
5.1 Аппаратурное оформление процесса разделения РЗМ	112

5.1.1 Экстракция РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты	112
5.1.2 Подготовка экстрагентов	113
5.1.3 Извлечение иттербия и очистка получаемого экстракта	113
5.1.4 Извлечение иттрия и диспрозия	114
5.1.5 Осаждение карбонатов редкоземельных металлов	115
5.1.6 Регенерация щавелевой кислоты	115
5.2 Расчет экстракционной установки	116
5.2.1 Последовательность технологических операций и материальный баланс	117
5.3 Техника- экономическая оценка эффективности применения технологии получения карбонатов РЗМ	123
5.4 Выводы по главе 5	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	134
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Сокращенная принципиальная технологическая схема процесса экстракции и разделения РЗМ	153

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Острой проблемой экономической безопасности страны является недостаточное снабжение отечественных предприятий индивидуальными соединениями редкоземельных металлов (РЗМ). Наиболее востребованы в высокотехнологичных производствах РЗМ тяжелой группы. Обеспечить отечественную промышленность редкими землями возможно за счет комплексной переработки апатитовых руд Хибинских месторождений, в которых сосредоточено около 40% отечественных запасов РЗМ. Концентрат, получаемый при переработке апатита, характеризуется низким содержанием РЗМ (до 1 %), поэтому экономически привлекательными могут быть только те технологии, которые обеспечат получение индивидуальных РЗМ без изменения основной схемы переработки апатитовых концентратов и свойств технологических продуктов.

При переработке апатитового концентрата около 15-20% РЗМ переходят в растворы фосфорной кислоты (ФК), остальная часть распределяется в твердый отход – фосфогипс. Селективная добыча какого-либо РЗМ на отечественных предприятиях, реализующих дигидратную технологию переработки апатита, не производится. Производители вынуждены извлекать из сырья коллективный концентрат РЗМ. Ввиду сходства химических свойств лантаноидов промышленное разделение производится только на подгруппы. Таким образом, разработка высокоэффективной и экономически рентабельной технологии получения индивидуальных РЗМ из продуктов переработки апатитового концентрата является актуальной исследовательской задачей.

Наиболее рентабельным источником РЗМ являются технологические растворы ФК, не требующие дополнительной подготовки сырья для проведения операции извлечения. Однако низкое содержание РЗМ при высоком значении ионного фона в ФК серьезно ограничивает возможности применения гидрометаллургических способов, таких как кристаллизация или ионный обмен. Эффективным методом, позволяющим получить концентраты РЗМ даже из высокосолевых систем с низким значением рН, является экстракция. Широкий

диапазон параметров экстракционного способа, использование селективных экстрагентов и реэкстрагирующих веществ обеспечат разделение РЗМ не только на группы, но и на индивидуальные компоненты. Следует отметить, что значительным преимуществом экстракционных процессов является простота исполнения и возможность ускоренной адаптации к промышленным масштабам.

Значительный вклад в исследования извлечения РЗМ из бедного сырья и их разделения на индивидуальные элементы внесли: Ферсман А.Е., Власов К.А., Сидоренко А.В., Тананаев И.В., Локшин Е.П., Тареева О.А., Nagaphani Kumar V., Gergoric M., Hasegava H., Kuang S., Kumari A., Panda R., Wu S., Wang L., Zhao L., Wang J. И др. Не смотря на большое количество работ, посвященных тематике разделения РЗМ на группы, отсутствуют прикладные решения получения индивидуальных РЗМ экстракционным способом из технологических растворов фосфорных кислот и их физико-химическое обоснование.

Следует отметить отсутствие работ, посвященных решению проблемы очистки экстрактов РЗМ от примесных компонентов, серьезно снижающих как эффективность экстракции, так и усложняющих процедуру разделения РЗМ. Поэтому разработка эффективной технологии извлечения РЗМ, очистки от сопутствующих компонентов, разделения на индивидуальные лантаноиды является актуальной задачей.

Цели и задачи

Разработка технологических решений получения индивидуальных РЗМ в основной технологии переработки апатитового концентрата, основанных на выявлении и установлении физико-химических факторов экстракции РЗМ из фосфорнокислых растворов. Повышение экстракционной способности экстрагента и чистоты получаемого экстракта по отношению к РЗМ за счет попутной очистки органической фазы от примесных компонентов непосредственно в процессе экстракции с использованием селективных реэкстрагентов и трибутилфосфата (ТБФ), обеспечивающего антагонистический эффект.

Основные задачи исследования:

1. Критический анализ приоритетных технологий извлечения РЗМ.

Выявление факторов, определяющих и влияющих на процесс извлечения РЗМ;

2. Исследование процесса извлечения РЗМ из производственных фосфорнокислых растворов с использованием экстракционных методов;

3. Определение физико-химических параметров экстракции РЗМ из растворов фосфорной кислоты;

4. Установление параметров процесса извлечения РЗМ из органической фазы экстракта на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК);

5. Обоснование эффективности процесса извлечения РЗМ из фосфорнокислых растворов и экономическая оценка разработанного метода;

6. Разработка технологической схемы экстракционного выделения РЗМ из технологических растворов фосфорной кислоты и попутное разделение на индивидуальные оксиды и другие соединения редкоземельные металлов.

Научная новизна

Получены новые термодинамические данные, характеризующие особенности и различия поведения РЗМ в процессе экстракции Д2ЭГФК из фосфорнокислых растворов. Установлен механизм экстракции редкоземельных элементов органическим экстрагентом Д2ЭГФК из растворов фосфорной кислоты. Определены значения сольватных чисел РЗМ. Увеличение сольватного числа от Dy до Yb объясняется возрастающим значением заряда на атоме редкоземельного металла и, как следствие, повышением устойчивости комплексов РЗМ с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. Согласно рассчитанным значениям эффективных термодинамических констант и стандартных энергий Гиббса экстракционного процесса получен ряд экстрагируемости ионов РЗЭ. Увеличение относительной устойчивости комплексов РЗМ с Д2ЭГФК коррелирует с уменьшением ионного радиуса РЗЭ.

Установлены оптимальные параметры процесса экстракции РЗМ из промышленных растворов и их извлечения из органической фазы, обеспечивающие наибольший коэффициент разделения смежных РЗМ при низкой степени извлечения железа и титана. Выявлен антагонистический эффект процесса реэкстракции РЗМ с использованием нейтрального экстрагента ТБФ в составе

органической фазы на основе Д2ЭГФК.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработаны способы попутного извлечения РЗМ из технологических растворов переработки апатитового концентрата и эффективного разделения на индивидуальные компоненты.

Установлены технологические параметры экстракционного извлечения, очистки экстракта и реэкстракции РЗМ без изменения основной технологии получения полупродукта для производства фосфорных удобрений и его физико-химических свойств.

Получены карбонаты иттрия, иттербия с содержанием примесных элементов менее 0,1%.

Разработанные технологические решения извлечения РЗМ из промышленных фосфорнокислых растворов выщелачивания апатитового концентрата и их разделения на индивидуальные соединения могут быть использованы на предприятиях, перерабатывающих апатитовый концентрат.

Методология и методы исследований

В работе над диссертацией использована совокупность экспериментальных и теоретических методов исследований. Анализ состава проб водной и органических фаз проведен с применением фотометрических методов, инфракрасной спектроскопии, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Экспериментальные исследования выполнялись в лабораторном и укрупненном лабораторном масштабах с использованием модельных и реальных технологических растворов фосфорных кислот.

Положения, выносимые на защиту

1. Эффективное разделение тяжелой группы РЗМ на стадии экстракции из водной в органическую фазу достигается использованием Д2ЭГФК: для извлечения иттербия используют органический раствор с объемной долей Д2ЭГФК $x=0,3-0,4$, иттрия, эрбия и диспрозия – не менее 0,7.

2. Очистка органической фазы, содержащей РЗМ, от ионов железа (III) и титана (IV) обеспечивается использованием щавелевой кислоты концентрацией

0,75 – 1 моль/л, разделение РЗМ достигается действием серной кислоты концентрацией 2-6 моль/л при соотношении фаз $V_{aq}/V_{org}=0,5, 1$ и ТБФ в составе органической фазы, создающего антагонистический эффект.

Степень достоверности и апробация результатов

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций обеспечена статистической представительностью выборок данных, корректным применением методов математической обработки информации, непротиворечивостью полученных результатов, подтверждением прогнозных выводов результатами экспериментальных исследовательских испытаний, апробацией основных положений диссертационного исследования в публикациях автора, научных исследованиях и выступлениях на научных конференциях.

Содержание и основные положения работы докладывались на XXI Международной научно-практической конференции «Исследование различных направлений современной науки», Москва. 24 апреля 2017 г.; Международной научно-практической конференции «Наука. Технологии. Инновации», Казань, 11 мая 2018; Международном форуме-конкурсе молодых учёных «Проблемы недропользования», СПб. 18-20 апреля 2018; 69-ой Международной научной конференции «Resource Issues 2018», г. Фрайберг, Германия, 6-8 июня 2018 г.), XVI Международном форуме-конкурсе студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» 17-19 июня 2020, Санкт-Петербург.

Публикации

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 15 печатных работах, в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК) и в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science, в 6 статьях – в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science; получено 2 патента.

Структура диссертации

Диссертация состоит из оглавления, введения, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложения. Содержит 159 страниц машинописного текста, 37 рисунков, 38 таблиц, список литературы из 167 наименований и 1 приложение на 7 страницах.

Работа выполнена в рамках проекта № 19-19-00377 от 22.04.2019 «Технологические основы извлечения и селекции стратегически значимых редкоземельных элементов из продуктов апатитового производства», поддержанного РНФ в конкурсе 2019 года «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., проф. О.В. Черемисиной и к.т.н., асс. В.В. Сергееву за помощь в определении общей идеи работы и интерпретации полученных результатов, а также сотрудникам кафедры физической химии и металлургии за ценные замечания при выполнении работы.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ. АНАЛИЗ МИРОВОГО ОПЫТА

1.1 Анализ современного состояния редкоземельной промышленности в России и мире

Редкоземельные металлы – особая группа из 17 элементов, обладающих похожими химическими и некоторыми физическими свойствами. Ввиду их уникальных свойств, редкоземельные металлы нашли широкое применение во многих отраслях современной высокотехнологичной промышленности – в металлургии, керамике, электронике, оптике, медицине и многих других [62,76,79,92,138,142].

Несмотря на название «редкоземельные», эти элементы довольно часто встречаются в земной коре, даже чаще, чем серебро, золото или платина. Однако, в большинстве руд содержание РЗМ настолько мала, что их разработка нерентабельна. Экономически выгодные месторождения РЗМ встречаются, в основном, в четырех горных породах: карбонатитах, солончаково-вулканических породах, залежах ионно-адсорбционных глин и в россыпных монатит-ксенотим-содержащих месторождениях. Даже в этих горных породах рентабельные для добычи концентрации РЗМ редки [131,158]. Именно поэтому редкоземельные металлы добываются в качестве попутных продуктов при добыче других сырьевых ресурсов.

В последние несколько лет потребление редкоземельных металлов в различных формах (мишметалл, групповые и индивидуальные соединения РЗМ) растет. При этом, качество вводимых в эксплуатацию руд, содержащих РЗМ, падает. Китай, являющийся мировым лидером по запасам редкоземельного сырья, производит более 70% РЗМ [167]. Этот фактор значительно повлиял на модернизацию промышленности КНР. Доминирование Китая в производстве редкоземельных продуктов и его политика экспорта редкоземельных металлов привело к тому, что остальные страны вынуждены искать другие, менее рентабельные, источники лантаноидов.

По данным статьи «Редкоземельные металлы России» интернет-ресурса nedradv.ru [30], «за рубежом запасы редких земель представлены высококачественными рудами с содержанием оксидов редкоземельных металлов до 10%. Это бастнезитовые месторождения Китая и США, богатые монацитом и ксенотимом россыпи в Индии, Австралии, Бразилии, Сьерра-Леоне [37], коры выветривания щелочных гранитов и алюмосиликатных пород в Китае, Австралии, Бразилии».

Около 70% запасов суммы оксидов РЗМ Китая заключено в уникальном полигенном ниобий-редкоземельно-железорудном месторождении Байюнь-Обо, богатого бастнезитовыми рудами с высоким содержанием редких земель цериевой группы. По сведениям того же источника, «Китай располагает наибольшими запасами иттрия и лантаноидов иттриевой группы, которые содержатся в абсорбционных глинах южных провинций». Среднее содержание $\Sigma \text{Ln}_2\text{O}_3$ в таких ионно-абсорбционных рудах достигает 5%.

Крупным производителем редкоземельных металлов стала Австралия. Здесь разрабатывается самое богатое по содержанию РЗМ (до 23,6% $\Sigma \text{Ln}_2\text{O}_3$) месторождение Маунт-Уэлд, образованное выветриванием бастнезитовых карбонатитов. В Австралии известны крупные месторождения РЗМ в «карбонатитах, щелочных трахитах и гранитах, а также крупнейшие россыпи», содержащие «ильменит, рутил, циркон и монацит» [11].

По данным отчета 2019 года «в Индии значительные запасы монацита заключены в минеральных песках прибрежных месторождений на юге страны». В 2018 г. в стране было произведено 1,8 тыс. т. $\Sigma \text{Ln}_2\text{O}_3$ [167].

Сырьевая база РЗМ Бразилии базируется на месторождениях, образованных «латеритными корами выветривания карбонатитов, а также прибрежными монацитовыми россыпями Атлантического побережья страны» [167]. Они сохраняют важное значение для страны и сейчас.

Месторождение Маунтин-Пасс в США является вторым по значимости разрабатываемым месторождением РЗМ. В первом квартале 2018 года производство редкоземельных металлов на месторождении Маунтин-Пасс было

возобновлено. К концу 2018 года производство бастнезитового концентрата в США составило 15 тыс.т. Мировые запасы РЗМ и объемы их производства по странам представлены в таблице 1.1 [167].

Таблица 1.1 – Запасы РЗМ и объемы их производства в ведущих странах в 2018 году

Страна	Запасы, млн т	Производство, тыс. тонн	Доля в мировом производстве, %
Китай	44	120	72,4
Австралия	3,4	20	12,2
Россия	12,2	2,6	1,6
Индия	6,9	1,8	1,0
Бразилия	22	1,0	0,6
США	1,4	15	9
Мьянма	-	5	3
Вьетнам	22	0,4	0,2
Другие страны	4,4	-	-

Российская Федерация, находясь на втором месте в мире по запасам лантаноидов, производит около 2,6 тыс. тонн РЗМ в виде суммы карбонатов, что составляет более 2 % мирового рынка [30], в то время как современное производство и потребление редкоземельной продукции ориентировано на выпуск индивидуальных металлов [11].

Резервы редких земель Российской Федерации составляют около 26,9 млн. тонн (12,2 млн. тонн разрабатываемых и осваиваемых месторождений), «что составляет 20% от мировых запасов оксидов РЗМ Отечественная сырьевая база РЗМ отличается высокой степенью концентрации — около 70% запасов сосредоточено в месторождениях Северо-Западного федерального округа (СЗФО), еще 17% и 13% соответственно в объектах Дальневосточного и Сибирского федеральных округов» [30].

На территории Мурманской учтено более 10 млн тонн лантаноидов, что составляет более запасов РФ. Разработка месторождений ориентирована на фосфор, а РЗМ, при их низком среднем содержании в рудах (0,24-0,42% $\Sigma \text{Ln}_2\text{O}_3$), являются попутными компонентами.

В лопаритовых рудах титан-ниобий-тантал-редкоземельного Ловозерского месторождения содержится почти 25% редких земель страны. Это единственный объект в России, где ведется извлечение РЗМ в концентраты для их дальнейшей переработки в индивидуальные оксиды и соединения РЗМ. Содержание в рудах разрабатываемых участков Карнасурт и Кедыквырпахк — 1,39% ΣTR_2O .

Несмотря на значительное количество руд, содержащих лантаноиды, (около 1 млн тонн) Ярегского месторождения нефтеносных песчаников в Республике Коми, низкое качество этих руд не позволяет рассматривать это месторождение в качестве источника редкоземельных металлов.

Прогнозные ресурсы РЗМ категории Р1 в Мурманской области не локализованы, сейчас оценены прогнозные ресурсы категории Р2 в рудах месторождения Африканда.

В месторождениях Томторское и Селигдарское Дальневосточного ФО сосредоточено значительное количество высококачественных руд редкоземельных металлов наиболее ценных групп.

Томторское месторождение характеризуется богатыми монацитовыми рудами с содержанием суммарного оксида редкоземельных металлов до 8%. Однако, запасы этого месторождения составляют менее 1% всех отечественных запасов.

Около 15% запасов редкоземельных металлов сосредоточено в апатитовых рудах Селигдарского месторождения в виде попутных компонентов с содержанием оксидов РЗМ около 0,35%.

Основные запасы лантаноидов Дальневосточного ФО учтены в Якутии на Томторском месторождении (более 600 тыс. тонн категории Р1 и более 1500 тыс. тонн категории Р2). Ориентировочные запасы редкоземельных металлов категории Р1 в Приморском крае не превышают 2,5 тыс. тонн, 40 тыс. тонн – в категории Р2.

В месторождениях Сибирского федерального округа заключены запасы РЗМ в количестве 3,4 млн т. Среднее содержание ΣLn_2O_3 около 0,37%, при этом относительная массовая доля тяжелых РЗМ составляет от 30 до 40%, на отдельных участках, при этом содержание лантаноидов достигает 1,5%.

В Красноярском крае в Чуктуконском месторождении заключено до 2% редких земель России. Тем не менее, руды этого месторождения характеризуются значительным содержанием оксидов редкоземельных металлов – более 7%.

В Иркутской области расположено Белозиминское апатит-редкометальное месторождение, которое можно отнести к крупным: запасы превышают 6% всех запасов РЗМ страны. Улуг-Танзекское тантал-ниобиевое месторождение (Республика Тыва) характеризуется малой концентрацией лантаноидов (около 0,05% $\Sigma \text{Ln}_2\text{O}_3$).

Значительная часть (до 90%) отечественных запасов рудного редкоземельного сырья категории Р1 сосредоточена в Сибирском федеральном округе, более 6 млн тонн только в Красноярском крае, в области Чуктуконского месторождения. В Республике Тыва находится комплексное Карасугское месторождение бастнезитовых карбонатитов, в котором содержится более 100 тыс. тонн редкоземельных металлов (запасы категории Р1). В республике также известно Арысканское редкометальное месторождение, где найдены участки с значительным количеством руд редкоземельных металлов тяжелой группы. Прогнозные ресурсы категории Р1 составляют 30 тыс. т. Низкий объем прогнозных руд категории Р1 (2 тыс. т) находятся в месторождениях на территории Иркутской области.

Государственным балансом запасов полезных ископаемых Российской Федерации учтено 17 коренных месторождений с запасами РЗМ. Четыре перспективных месторождения лантаноидов на данный момент не лицензированы: богатые по лантаноидам Селигдарское и Белозиминское, средние Чуктуконское и Улуг-Танзекское, а также большая часть Ловозерского и Ярегского месторождений.

Несмотря на крупный объем сырьевой базы редкоземельных металлов Российской Федерации, ее рентабельная разработка осложнена низким качеством редкоземельных руд и отсутствием технологий разделения коллективного редкоземельного концентрата на индивидуальные соединения. Более того, отсутствие в России большого числа высокотехнологичных предприятий снижает

спрос на высокочистые соединения РЗМ. В ходе выполнения государственной программы «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности» разработана технология извлечения попутных редкоземельных элементов из отходов производства минеральных удобрений и разделения группового концентрата с выделением индивидуальных оксидов. В дальнейшем государственной программой предусматривается создание производств полного технологического цикла, вплоть до конечной продукции с высокой добавленной стоимостью [11].

1.2 Характеристика апатитового сырья

Рост потребности в редкоземельных металлах при недостатке их рудных месторождений вынуждает исследователей искать новые источники редкоземельного сырья. Благодаря большой распространенности и относительно высокому содержанию РЗМ (около 1%) одним из перспективных источников лантаноидов является апатит и продукты его переработки – фосфогипс и экстракционная фосфорная кислота [57,60].

Апатит – минерал, кристаллизующийся в пирамидальном гемиэдрическом отделении гексагональной системы. Долгое время его смешивали с аквамаринном, плавиковым шпатом, отсюда и произошло его название от греческого слова *απατάω* – обманываю.

Состав апатитов выражается общей формулой $\text{Ca}_{10}\text{R}_2(\text{PO}_4)_6$, где R – F, Cl или OH. Наиболее распространены фторапатиты $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$, менее распространены гидроксоapatиты $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$, еще реже – хлорапатиты $\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$. Содержание веществ в апатите: оксид кальция (CaO): 53—56 %; P_2O_5 : 41 %; фтор (F): до 3,8 % (фторапатит); хлор (Cl): до 7 % (в виде хлорапатита); часто в нем можно обнаружить примеси различных элементов, таких как Mn, Fe, Sr, Al, Th, лантаноидов, солей угольной кислоты, (например, (CaCO_3)), также другие примеси.

Апатиты в небольших количествах входят в состав многих магматических горных пород, но промышленно ценные, концентрированные месторождения апатитов встречаются редко. Крупнейшее месторождение апатитов находится в Хибинской тундре на Кольском полуострове, где минерал залегает в огромных

количествах: толщина слоя апатитовой руды достигает 180 м. Хибинская апатитовая руда содержит фторапатит и другие минералы – нефелин $[(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2] \cdot nSiO_2$, титаномагнетит $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$, сфен $CaTiSiO_5$ эгирин $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ и пр. Особенно велико содержание в руде нефелина, поэтому ее обычно называют апатит-нефелиновой породой. Наиболее богатые апатитом разновидности породы содержат в среднем 74% апатита и 15-20% нефелина. Как нежелательное включение апатит может содержаться в большинстве вулканических пород в виде призматических кристаллов.

Апатит-нефелиновая руда подвергается флотационному обогащению, в результате которого она разделяется на апатитовый концентрат и нефелиновые хвосты. Чистый кальций-фторапатит содержит 42,22 % P_2O_5 , 55,59 % CaO, 3,77 % F. Вследствие частичного изоморфного замещения, природный минерал содержит в среднем 40,7 % P_2O_5 , и 2,8 - 3,4 % F. [49,127]. Состав хибинского апатитового концентрата представлен в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Состав апатитового концентрата [21]

Компонент	Содержание, масс %
P_2O_5	39,1
TiO_2	0,71
Fe_2O_3	0,79
Al_2O_3	0,45
SiO_2	1,9
CaO	49,3
SrO	2,8
Ln_2O_3	0,98
MnO	0,02
MgO	0,10
Na_2O	0,4
K_2O	0,15
F	3,3

При разложении природных соединений фосфора растворами концентрированной H_2SO_4 образуется H_3PO_4 и кальциевая соль серной кислоты Ca_2SO_4 (фосфогипс). В ходе этого процесса часть лантаноидов переходит в раствор выщелачивания (раствор H_3PO_4) (до 20%), другая часть остается в твердом осадке – фосфогипсе (до 90%). При этом большая часть наиболее ценной тяжелой группы, включая соединения Yb, Y, Er и Dy, переходят в фосфорнокислые растворы.

Именно эти редкоземельные металлы представляют особую ценность для промышленности из-за их значительного дефицита и уникальных физических и химических свойств. Использование растворов фосфорной кислоты в качестве источника редкоземельных металлов позволит ликвидировать дисбаланс между их потреблением и производством.

1.3 Методы выщелачивания редкоземельных металлов из фосфогипса и извлечения из фосфорнокислых растворов

Рост потребности в редкоземельных металлах при недостатке их рудных месторождений вынуждает исследователей искать новые источники редкоземельного сырья. Одним из перспективных источников лантаноидов является фосфогипс.

Фосфогипс – крупнотоннажный отход переработки апатитового концентрата в процессе производства минеральных удобрений. Отвалы фосфогипса занимают значительные земельные площади, загрязняя почву и грунтовые воды растворимыми соединениями фтора и фосфора. Кроме этого, фосфогипс содержит существенное количество примесей, среди которых есть и редкоземельные металлы (около 1 масс.%), которые присутствуют в нем как в форме изоморфного замещения кальция, так и в виде частиц монацита, ксенотима, алланита и карбоната в апатите [77].

Существующие процессы переработки фосфатных пород, в зависимости от используемых минеральных кислот, можно разделить на несколько типов: сернокислотные, солянокислотные, азотнокислотные и фосфорнокислотные процессы. Наиболее широко изучены именно сернокислотные процессы переработки фосфатных руд ввиду их наибольшего распространения – в настоящее время около 80% фосфатов обрабатывается серной кислотой [16].

Фосфогипс существует в основном в двух формах: дигидратной и полугидратной, в зависимости от степени гидратации сульфата кальция. Обычно, при производстве одной тонны фосфорной кислоты, образуется 4-5 тонн фосфогипса, складываемого в отвалы. Таким образом, отвалы фосфогипса занимают огромные территории, которые могли быть использованы под

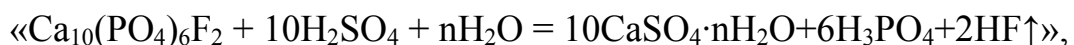
сельскохозяйственные и другие нужды [93]. К тому же, получаемый фосфогипс содержит в своем составе множество опасных примесей – радиоактивные элементы ^{235}U , ^{226}Ra , ^{232}Th и тяжелые металлы, Cd и Ni [45,160,165]. При длительном хранении фосфогипса эти элементы могут проникать в грунтовые воды и почву, загрязняя их [134,140].

С целью обеспечения рентабельной утилизации фосфогипса многие исследователи сосредоточили свои усилия на разработке технологий переработки фосфогипса в строительный материал, сульфатно-аммиачные удобрения, мелиорирующие вещества и сложные компосты [2]. Использование фосфогипса в этих целях ограничено в связи с высоким содержанием вредных примесей в конечном продукте. С другой стороны, эти примеси, включающие редкоземельные металлы и уран, делают фосфогипс их альтернативным источником. Таким образом, извлечение редкоземельных металлов будет более рентабельным при совмещении их добычи с кондиционированием фосфогипса для дальнейшего использования в промышленности и сельском хозяйстве [41,67,118,119,139].

Обычно процессы извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса включают в себя кислотное выщелачивание с последующим их извлечением из растворов осаждением, жидкостной экстракцией или ионно-обменной адсорбцией. В последнее время появились работы по исследованию выщелачивания органическими растворителями и выщелачиванию с применением микроорганизмов (биовыщелачивание) [44].

1.3.1 Сернокислотные процессы переработки апатита (фосфатного сырья)

Процессы переработки фосфатов можно разделить на следующие подгруппы: дигидратные, полугидратные, ангидратные, полудигидратные и процессы полудигидратной рекристаллизации [77,117]. Химический процесс переработки фосфатов можно выразить следующим уравнением:



где $n = 0; 0,5; 2$ зависит от температуры процесса разложения фосфатных руд.

Наиболее широко распространен дигидратный («мокрый») процесс производства фосфорной кислоты благодаря его простоте. В этом процессе апатитовая руда обрабатывается концентрированной серной кислотой при температуре 72-83 °С, в результате получается двухводный сульфат кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – фосфогипс – и фосфорная кислота с содержанием P_2O_5 около 30%, отделяемая от фосфогипса фильтрацией. При этом около 15-20% РЗМ переходят в фосфорную кислоту, 80-85% - в фосфогипс, где находятся в форме изоморфного замещения ионов кальция [38,49,127].

При полугидратном процессе апатит обрабатывается серной кислотой при повышенной температуре 90-110 °С, что позволяет получить раствор H_3PO_4 с концентрацией P_2O_5 от 39 до 53% [147]. При этом образуется полугидрат сульфата кальция – «фосфогипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)», в который переходит около 95% всех РЗМ в основном, в форме фосфат гидратов РЗМ ($\text{LnPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Ln – редкоземельный металл) [70,107].

Полугидратный-дигидратный процесс состоит из двух основных способов: полугидратного и дигидратного. Отделение фосфорной кислоты происходит при использовании полугидратного способа, при этом содержание P_2O_5 в кислоте варьируется в диапазоне 35-50%. «Более чем 90% РЗМ переходят в полугидрат сульфата кальция (гипс), далее выделяются в растворы выщелачивания при проведении процесса рекристаллизации, затем переходят в фосфогипс – дигидрат сульфата кальция» [109].

В полу-дигидратном рекристаллизационном процессе разложение фосфатной руды проводится при таких же условиях, что и в полугидратном процессе, с последующей рекристаллизацией до дигидрата и фильтрацией фосфорной кислоты с содержанием P_2O_5 около 30%. Распределение РЗМ происходит так же, как и в полу-дигидратной технологии.

1.3.2 Методы извлечения РЗМ из фосфогипса

При извлечении РЗМ из фосфогипса – дигидрата сульфата кальция серной кислотой при нормальных условиях были получены невысокие показатели извлечения – от 12% до 40%. Установлено, что невозможно полностью перевести

РЗМ в водную фазу, пока кристаллическая решетка фосфогипса не разрушена [80]. Авторы работы [111] показали, что РЗМ, присутствующие в виде отдельной фазы, легко растворяются серной кислотой, в то время как ионы РЗМ, включенные в кристаллическую решетку гипса, трудноизвлекаемы. Ключевое препятствие для выщелачивания РЗМ – это недостаточная степень диффузии протонов, сульфат-ионов и ионов РЗМ через слои кристаллической решетки сульфата кальция, плотно связанные ионами кальция. Walawalkar и сопр. [148] отмечают низкую растворимость гипса в серной кислоте из-за влияния эффекта общего иона. С целью увеличения эффективности выщелачивания РЗМ из $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при помощи серной кислоты Kijkowska и сопр. [91] разлагали фосфогипс при высоком соотношении Ж:Т (до 10 мл на 1 грамм), достигнув 72% извлечения РЗМ. Авторы работы [39] извлекли 49% РЗМ, растворив фосфогипс в смеси серной и фосфорной кислот. Тодоровский и сопр. [141] интенсифицировали процесс выщелачивания РЗМ, применив метод механоактивации. Hammas-Nasri и сопр. [81] предложили метод двухстадийного процесса обработки фосфогипса серной кислотой для очистки его от примесей и концентрирования РЗМ. Локшин и сопр. [111] обрабатывали фосфогипс серной кислотой на протяжении 3025 часов при соотношении Ж:Т = 2:1, при этом степень извлечения РЗМ была в 3 раза выше (68,2%) по сравнению с обработкой фосфогипса в течении 1 часа при тех же условиях (17,2%).

При сравнении процессов выщелачивания РЗМ из фосфогипса соляной и азотной кислотой, определено, что наиболее эффективным является азотнокислое выщелачивание. Одним из возможных объяснений этого явления может быть относительно низкая растворимость сульфата кальция в соляной кислоте из-за эффекта высаливания [148]. С другой стороны, Ismail и сопр. [87] показали, что при выщелачивании соляной кислотой, редкоземельные металлы частично осаждаются в виде фторидов.

Азотная кислота является наиболее эффективной минеральной кислотой для выщелачивания РЗМ из фосфогипса по причине более высокой растворимости сульфата кальция в азотнокислых растворах [87,148]. Эффективность извлечения

РЗМ азотной кислотой варьируется от 40 до 50% при низком соотношении Ж:Т. Отмечено, что при экстракции РЗМ из египетского фосфогипса 2 М азотной кислотой степень извлечения растет при увеличении отношения Ж:Т до 3, при дальнейшем увеличении степень извлечения падает [73]. Схожее поведение было обнаружено при исследовании влияния температуры, вызванное частичным осаждением РЗМ в виде фторид-иона в растворе выщелачивания [87]. Высокая степень извлечения (до 93%) была получена при использовании 15% азотной кислоты с соотношением Ж:Т = 10:1 [108]. При высоких соотношениях Ж:Т эффективность извлечения РЗМ достигает пика при концентрации азотной кислоты около 15%, при дальнейшем увеличении концентрации степень извлечения падает. Добавление соединений $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 не оказывают заметного влияния на процесс выщелачивания РЗМ.

С помощью растворов азотной кислоты в работе [35] предлагается извлекать редкоземельные металлы из шлаков производства желтого фосфора. Были получены оптимальные параметры процесса выщелачивания – концентрация кислоты 7,5 моль/л, отношение Ж:Т = 1:2,6 и 1:3, температура 50-80 °С, время выщелачивания 1 час, скорость перемешивания пульпы 500 оборотов в минуту. При оптимальных условиях концентрация РЗМ в растворе достигла 0,19 г/л, степень извлечения РЗМ, кальция, алюминия и железа достигла 85 %, 98 %, 80,7% и 11,8%, соответственно.

Преимуществом выщелачивания РЗМ с применением органических сольвентов является их более высокая селективность по отношению к целевым компонентам и облегчение дальнейшего разделения редкоземельных металлов. В работах [71,72] предложен метод использования органических жидкостей для удаления радиоактивных примесей и извлечения РЗМ из фосфогипса. Авторы проводили очистку фосфогипса от радиоактивных элементов органическими растворами трибутилфосфата (ТБФ), три-октилфосфин оксида (ТОФО), и смесью ТБФ и ТОФО в керосине. При двухстадийной обработке фосфогипса 0,5М раствором ТБФ в соотношении Ж:Т 1 мл/г в течении 2 часов при температуре 55°С эффективность извлечения радиоактивных элементов составила 65,6-72,8%,

редкоземельных металлов – 68,5%. При этом двухстадийное выщелачивание РЗМ смесью 0,7М ТБФ и 0,9М ТОФО показала большую эффективность. Оптимальная эффективность извлечения радиоактивных элементов (94,6%) и редкоземельных металлов была достигнута при предварительной обработке фосфогипса 0,5М растворами карбоната натрия. Усиливающий эффект также наблюдался при добавлении нонилфенол этоксилата (НФЕ) в смесь азотной и соляной кислот в процессе выщелачивания РЗМ [94]. Даже несмотря на относительно высокие показатели извлечения РЗМ при выщелачивании органическими растворами, потери органического реагента из-за его адсорбции на фосфогипсе могут вести к значительному увеличению стоимости процесса и серьёзным экологическим проблемам.

В работе [44] исследовано выщелачивание РЗМ из синтетического фосфогипса при помощи серной, фосфорной, глюконовой кислот и биологического выщелачивающего агента (БВА), представляющего собой отработанную питательную среду, полученную при росте штамма NRRL B58 бактерии рода *Gluconobacter oxydans* на глюкозе. Полученный БВА в основном состоит из глюконовой кислоты, но также содержит и другие вещества, обеспечивающих образование комплексов с РЗМ. Выщелачивание проводилось при соотношении Ж:Т = 50:1, концентрации кислоты и БВА 220 ммоль/л, рН=2.1, температуры процесса 25 °С, скорости перемешивания 150 мин⁻¹ и времени проведения процесса 24 часа. В результате эксперимента установлено, степень извлечения Nd, Sm, Eu, Ce и Yb ниже при выщелачивании БВА, чем при выщелачивании серной кислотой. Однако, степень извлечения Y при выщелачивании БВА составила 91,2%, в то время как при выщелачивании серной кислотой только 80,6%. При концентрации кислот 220 ммоль/л степень извлечения РЗМ с применением БВА во всех случаях была большей, чем при использовании глюконовой кислоты. При выщелачивании растворами минеральных кислот с показателем рН = 2.1, что соответствует раствору глюконовой кислоты концентрацией 220мМ, извлечение РЗМ не происходило.

1.4 Потенциальные источники РЗМ

Помимо апатитового концентрата существует множество других источников редкоземельного сырья – монацит, отходы промышленных предприятий (например, красный шлам), бытовые отходы – разбитые стекла мобильных телефонов, ЖК-дисплеи, отработанные неодимовые магниты, аккумуляторные батареи, флуоресцентные лампы и др. В некоторых случаях, переработка такого вида сырья может быть выгоднее, чем переработка минерального сырья, поскольку не требуется проводить глубокую очистку с извлечением индивидуальных металлов, например, для стальных сплавов с невысоким содержанием РЗМ [125].

1.4.1 Извлечение РЗМ из бытовых отходов: флуоресцентных ламп, неодимовых магнитов, использованных батарей

Помимо рудных месторождений и промышленных отходов редкоземельных металлов, часть исследователей обращает внимание на получение лантанидов из бытовых отходов, таких как флуоресцентные лампы, электронные компоненты, стекла смартфонов, аккумуляторные батареи, неодимовые магниты. Во флуоресцентных лампах редкоземельные металлы содержатся в специальном напылении на внутренней стороне колбы лампы, что требует предварительной очистки лампы от ртути. Основными редкоземельными компонентами напыления являются соединения иттрия, гадолиния, тербия, лантана, легируемые европием, церием и другими металлами. Содержание РЗМ в напылении может достигать 10-20% в пересчете на оксиды. Гидрометаллургические процессы извлечения РЗМ идут после предварительной физической и механической очистки исходного сырья от стекла, металлов, пластика и порошков фосфорных соединений. Эти порошки выщелачиваются различными минеральными кислотами для получения растворов, насыщенных РЗМ. Процесс выщелачивания осложняется тем, что РЗМ в напылении находится в форме алюминатов, труднорастворимых в кислотах. После выщелачивания, лантаниды извлекаются осадительными методами или поступают на дальнейшую переработку экстракцией. В работе [85] проведено разделение тербия и иттрия от остальных редкоземельных металлов ди-2-этилгексилфосфорной кислотой из растворов выщелачивания флуоресцентных

ламп. При рН 0.5, степень извлечения составила 47% для Y, 7% для Tb, 4% для Ce. В работе [52] удалось успешно выделить европий из порошков напыления флуоресцентных ламп, содержащих иттрий и европий, при помощи фотохимического восстановления европия (III) до европия (II) в присутствии изопропанола в качестве акцептора радикалов. Степень извлечения европия составила 88% при чистоте получаемого осадка EuSO_4 более 98%. В работе [103] предлагается технология щелочного спекания, при которой нерастворимый Al_2O_3 переходит в водорастворимую форму NaAlO_2 , отделяемый от РЗМ фильтрацией и промывкой. Осадок РЗМ выщелачивается соляной кислотой, при этом удается извлечь до 99,8% РЗМ.

Неодимовые магниты на 30-40% состоят из редкоземельных металлов (15-30% которых составляет неодим, до 7,5% - диспрозий) и на 60-70% из других элементов, в основном, железа. Основными источниками отработанных неодимовых магнитов являются жесткие диски, динамики, электродвигатели ветреных турбин. При переработке неодимовых магнитов возникают трудности, связанные с примагничиванием сырья к технологическому оборудованию, что требует проведения процесса предварительного размагничивания при высоких температурах. Это, в свою очередь, вызывает проблему расплавления пластиковых компонентов исходного сырья [145]. В работе [121] магнитный порошок выщелачивается разбавленной серной кислотой, при этом в раствор, кроме РЗМ, переходит двухвалентное железо (до 98% растворенного железа). Для очистки раствора, двухвалентное железо окисляется до трехвалентного при помощи MnO_2 при комнатной температуре в течении часа, что позволяет осадить его в качестве акагенита ($\beta\text{-FeOOH}$) с помощью некоторых оснований при невысоких температурах (60 °C). После очистки от железа, редкоземельные металлы осаждаются щавелевой кислотой, затем марганец и кобальт регенерируются электролизом. В работе [78] рассматривается возможность извлечения редкоземельных металлов из неодимовых магнитов при помощи технологии плазменной сепарации. Авторами рассчитано, что при помощи плазменной сепарации можно рентабельно отделять суммарный концентрат РЗМ от железа и

других компонентов неодимовых магнитов, более того, получение индивидуальных РЗМ описанным методом возможно при повышении стоимости на них.

В работе [129] проведено исследование разделения металлов при переработке смеси бытовых батарей различных типов гидрометаллургическими методами. Были исследованы процессы селективного осаждения металлов гидроксидом натрия и жидкостная экстракция экстрагентом Суанех 272. Наилучшие результаты разделения были достигнуты экстракцией при различных значениях pH. Наибольшая степень извлечения церия и лантана составила 80% при $\text{pH} = 3,5$. Также, разработан двух-стадийный метод отделения суммы редкоземельных металлов, никеля и цинка от кобальта, железа и марганца в процессе переработки использованных Ni-MH аккумуляторных батарей [113,114]. Первая стадия экстракции заключается в выщелачивании порошка катода и анода батарей концентрированной серной кислоты в муфельной печи при температуре 300 °C с целью получения водорастворимых сульфатов первой группы металлов (РЗМ, Ni и Zn). Далее, сульфаты РЗМ, Ni и Zn выщелачивались водой при температуре 75 °C в течении часа, при этом в водной раствор переходило до 91% РЗМ, 94% Zn и 91% Ni. Вторая стадия заключалась в выщелачивании оставшихся ценных компонентов при помощи раствора 0,1 М гидросульфита натрия в 1М растворе серной кислоты при температуре 90 °C в течении часа, при этом степень извлечения кобальта и марганца составила 55% и 74% соответственно. В работе [126] предложена технология 4 стадийной экстракции, очистки и выделения РЗМ из растворов выщелачивания отработанных автомобильных никель-метал-гидридных батарей. В первой, предварительной, стадии происходит очистка исходного раствора от железа и цинка (извлекается до 99,9% металлов) смесью Суанех 923 (8%), ТВР (10%) и керосина (82%). Во второй, основной, стадии экстракции смесью Суанех 923 (70%), ТВР (10%), керосина (10%) и деканола (10%) сумма редкоземельных металлов переходит в органическую фазу, в рафинате остается никель, калий и магний. Далее, экстракт очищается от со-экстрагированных марганца, никеля и кобальта смесью 0,9М нитрата натрия и 0.1М азотной кислоты.

Сумма редкоземельных металлов извлекается 1М раствором соляной кислоты.

Отработанные аккумуляторные батареи один из наиболее предпочтительных для переработки типов бытовых отходов, поскольку содержат значительные количества ценных металлов, таких как лантан и других редкоземельных металлов. В последнее время разработано множество гидрометаллургических процессов извлечения РЗМ из отработанных никель-металлогидридных батарей. Из-за сложности разделения РЗМ, большая часть этих методов позволяют извлечь только сумму РЗМ, без их разделения на индивидуальные металлы. Предлагаемый в работе [120] процесс жидкостной экстракции РЗМ с применением водных двухфазных систем, позволяющий отделить лантан от других редкоземельных металлов, заключается в смешении исходного сернокислого раствора, электролита и полимера, формирующих двухфазную водную систему. В результате, были получены высокие коэффициенты разделения пар La/Ce – 180, La/Pr – 184, La/Nd – 185. В работе [17] представлена характеристика различных пирометаллургических процессов переработки вторичного сырья редкоземельных металлов. К таким методам относится переплавка отработанных неодимовых магнитов – этот метод не требует использования реагентов, однако получаемая продукция обладает более низкими характеристиками, чем исходный продукт. Также, этот метод накладывает серьезные ограничения на используемое вторичное сырье. Также, возможно применение экстракции неодима расплавом магния, что обуславливается высокой растворимостью неодима в расплаве, в отличие от железа. Этот метод, также, позволяет извлечь из неодимового скрапа и другого ценного компонента – никеля. Несмотря на свои плюсы в виде простой реализации процесса и высокой селективностью, его распространение ограничивается высокой энергоемкостью, меньшей универсальностью, по сравнению с гидрометаллургическими процессами и невозможностью обрабатывать сырье с большим содержанием кислорода.

1.4.2 Извлечение РЗМ из монацитового концентрата

Одним из основных источников редкоземельных металлов является монацит - минерал, представляющий собой смесь ортофосфатов редкоземельных металлов и тория, отвечающий формуле $(Ce, La, Nd, \dots, Th)PO_4$. В монаците обычно

содержится от 3,5 до 10 % оксида тория (ThO_2) и 0,1-0,4% оксида урана (U_3O_8). Большой интерес к монациту в России объясняется существованием в Свердловской области запаса монацитового концентрата в размере 82 тысяч тонн, хранящегося на складах предприятия «Уралмонацит» в районе Красноуфимска. Его накопление связано с добычей урана в XX веке, а также с закупками этого концентрата у других стран для нужд ядерной (в том числе, ториевой) энергетики. В связи с широкой географией происхождения этого концентрата, его состав широко варьируется. В красноуфимском монаците содержится до 54% редких земель, что, теоретически, может удовлетворить потребности ядерной энергетики по гадолинию на 372%, по эрбию на 72%, по диспрозию на 88% [3]. Поскольку монацитовый концентрат представляет собой термически и химически стабильные кристаллы фосфатов, его растворение в кислотах и щелочах затруднено. Для извлечения редкоземельных металлов из монацита применяют метод высокотемпературного выщелачивания концентрированными кислотами, концентрированными щелочами под высоким давлением, карбонатом аммония, предварительную механическую активацию исходного сырья [99]. При проведении процесса избегают перегрева раствора выше 250 °С, так как это приводит к образованию пирофосфата тория, практически нерастворимого в растворах серной кислоты. Способ извлечения редкоземельных металлов из руд Томторского месторождения, минералы которых включают монацит, предложен авторами работы [116]. Способ заключается в автоклавном азотнокислом выщелачивании РЗМ в присутствии кислорода (парциальное давление кислорода – 300 кПа, общее давление 500 кПа) при температуре 120 °С в течение 60 минут часов из полученного осадка гидроксидов редкоземельных металлов, полученных из руд Томторского месторождения. По этому способу удалось извлечь до 98% РЗМ. В работе [101] предложен процесс термической обработки корейского монацита гидроксидом и карбонатом натрия для декомпозиции содержащихся в нем фосфатов, затрудняющих извлечение РЗМ. Авторами определено, что более выгодно использовать гидроксид натрия, поскольку это позволяет снизить температуру спекания. После спекания, фосфаты удалялись растворением в

горячей воде, а нерастворимый концентрат РЗМ выщелачивался соляной кислотой с переходом в раствор до 90% РЗМ. В исследовании [51] определена температура проведения процесса обработки монацита серной кислотой (200 °С), при которой не происходит образование малорастворимого оксида церия в получаемом сульфатном агломерате, что увеличивает степень извлечения церия при выщелачивании полученного сульфатного агломерата церия водой. Более 95% РЗМ было извлечено из Корейского монацита по технологии обесфосфоривания руды раствором щелочи с переводом РЗМ в форму нерастворимых гидроксидов и последующего их выщелачивания 6М соляной кислотой с последующей переработкой экстракционными методами или осаждением [124]. Технология осаждения редкоземельных металлов из растворов выщелачивания монацита при помощи оксалата натрия предложена в работе [100], что позволяет осадить до 98% РЗМ в течении 10 минут при комнатной температуре. Полученные оксалаты прокаливаются при 400 °С в течении 3 часов для получения оксидов РЗМ.

1.4.3 Извлечение РЗМ из альтернативных минеральных источников

В работе [163] для большей диверсификации ресурсной базы РЗМ, в качестве их источника рассматриваются угольные месторождения. РЗМ в углях находятся в форме минералов редких земель, таких как монацит и ксенотим, в форме адсорбированных ионов, а также в виде органических ассоциатов с гуминовыми кислотами. На рассматриваемом месторождении West Kentucky №13 Иллинойского угольного бассейна наиболее насыщенным по РЗМ минералом (929 ppm РЗМ) оказался фторапатит, залегающий в виде глинистых отложений неглубоко от вершины угольного пласта. В ходе выщелачивания 1,2 М серной кислотой при температуре 75 °С из образцов угля бассейна Иллинойс было извлечено более 60% РЗМ. Увеличение эффективности выщелачивания была достигнута при предварительном измельчении и обработке раствором гидроксида натрия.

В работе [106] разработан процесс извлечения РЗМ из агломератов диаспор-бомитовых бокситов после извлечения глинозема. При низкотемпературной агломерации бокситов в присутствии щелочи редкоземельные металлы переходят

в форму гидроксидов, хорошо растворимых даже в слабых кислотах. В работе определены оптимальные условия извлечения РЗМ разбавленной серной кислоты: рН исходной шихты 2-2,5, температура 60-70 °С, соотношение Ж:Т=10:1. При этом удалось извлечь более 70% РЗМ.

1.5 Методы извлечения редкоземельных металлов из сложносолевых растворов

1.5.1 Кристаллизационные методы

Ines Hammam-Nasri, Karima Horchani-Naifer, Mokhtar Férid и Donatella Barca [81] исследовали извлечение РЗМ из тунисского фосфогипса методом двойного выщелачивания. Метод заключается в растворении фосфогипса в серной кислоте с последующим ее выпариванием. В результате получается осадок, богатый РЗМ. Затем этот осадок вторично подвергался выщелачиванию серной кислотой. Результаты показали, что первая стадия выщелачивания приводит к растворению примесей (таких как фосфаты и фториды), что ведет к накоплению РЗМ в осадке (около 52%). Вторая стадия выщелачивания привела к растворению вышеназванных элементов в растворе серной кислоты. Кристаллический осадок, полученный после испарения, соответствует смеси фаз ангидрит-монацита с содержанием редкоземельных металлов около 86%. Также, данный метод показал свою эффективность при очистке фосфогипса, который далее может быть безопасно использован в промышленности.

В работе [81] отмечено, что для «кристаллизации фосфатов РЗМ из пересыщенных растворов экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) предлагают использование в качестве затравочного материала гранулированного, термически обработанного полугидрата фосфата церия (III) $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизация концентрата РЗМ осуществляется в колонном кристаллизаторе на затравочном материале, размещенном на технологических тарелках в условиях псевдо-кипящего слоя потока нагретой до 80°C ЭФК. Псевдо-кипящий слой создается потоком воздуха с расходом, обеспечивающим равномерное распределение затравочной фазы на каждой технологической тарелке. Затравочный материал непрерывно подают через верхнюю часть колонного кристаллизатора, и в процессе

работы кристаллизатора материал перемещается сверху вниз в противотоке с направлением движения ЭФК. Стадия отделения концентрата РЗМ предусматривает отделение продукта кристаллизации от собственно затравочных гранул и активацию поверхности затравочного материала с помощью ультразвукового диспергатора».

Недостатком кристаллизационных методов является необходимость проведения конверсии для получения карбонатов редкоземельных металлов, а также сложность получения концентратов индивидуальных редкоземельных металлов достаточной чистоты.

1.5.2 Осадительные методы

Mahmood Alemrajabi, Åke C. Rasmuson, Kivanc Korkmaz, Kerstin Forsberg, сотрудники кафедры химической инженерии и технологии КТН Королевского института технологии в Швеции, [42] исследовали извлечение РЗМ из апатитового концентрата, получаемого в процессе производства удобрений по азотно-фосфорной технологии. Сначала, апатит растворяется в концентрированной азотной кислоте, после чего $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ отделяется кристаллизацией. Затем, раствор нейтрализуется аммиаком, вследствие чего РЗМ осаждаются, в основном, в виде фосфатов ($\text{REEP}O_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и в соединении с кальцием в виде $\text{REE}_n\text{Ca}_m(\text{PO}_4)_{(3n+2m)/3}$. В этой работе исследуется степень совместного осаждения РЗМ в течении охлаждающей кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с затравкой. Была определена растворимость тетрагидрата нитрата кальция в растворах азотно-фосфорной кислоты при температурном диапазоне от -2°C до 20°C . Определено, что при конечном $\text{pH}=1,8$ достигнуты условия максимального извлечения РЗМ при минимальном одновременном осаждении кальция. Также, установлено, что скорость осаждения РЗМ и железа наиболее благоприятны при большем времени осаждения и более высокой температуре. Наконец, было исследовано влияние затравки с синтезированными кристаллами фосфатов РЗМ, а также смеси фосфатов Ca и РЗМ, на скорость осаждения и состав осадка.

В патенте Локшина Э.П. и др. [110] разработан «способ выделения редкоземельных металлов путем введения в растворы ЭФК серной кислоты и

соединений натрия. Обнаружено, что в присутствии ионов натрия повышение концентрации серной кислоты уменьшает растворимость РЗМ в фосфорнокислых растворах. Полученный концентрат содержит двойные сульфаты лантаноидов с натрием, дигидрат сульфата кальция и гексафторсиликат натрия. При этом степень извлечения РЗМ в концентрат составляет 91%, а основной сооседающей примесью является гексафторсиликат натрия».

Основными недостатками осадительных методов является необходимость изменения химического состава исходных растворов, что ограничивает дальнейшее их использование для производства фосфорных удобрений. Более того, получаемый осадок содержит большее количество редкоземельных примесей, таких как кальций, железо, титан алюминий и др. Таким образом, получение чистых концентратов индивидуальных редкоземельных металлов при помощи осадительных методов крайне затруднено.

1.5.3 Сорбционные методы

В работе [32] установлено, что «использование сильнокислотных макропористых катионитов для сорбции РЗМ из ЭФК. Установлено, что лучшим по сорбции РЗМ из ЭФК оказался сорбент Purolite C-150, его емкость составила- 17 кг на тонну ионообменной смолы при 20°C, при этом также отмечено относительно низкое содержание примесей в сорбенте».

В статье [31] отмечено, что «сорбция РЗМ из растворов ЭФК сульфокатионитом КУ-2*8 в H⁺-форме с динамической обменной емкостью 1,63 ммоль/см³. В процессе исследования обнаружено, что помимо РЗМ хорошо сорбируются катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также высоко зарядные катионы примесных элементов. При этом отмечено уменьшение степени извлечения тяжелых РЗМ, прежде всего иттербия и лютеция».

В работе [83] рассмотрен широкий ряд ионообменных смол для извлечения редкоземельных металлов из фосфорнокислых растворов. Авторы выделяют две перспективные смолы, содержащие аминфосфоновые группы - Amberlite IRC-747 и Lewatit TP-260. Используя представленные смолы, авторам удалось извлечь до 80% РЗМ из фосфорнокислых растворов. Адсорбционная емкость сорбентов

составила 1,8 мэкв/г. Тем не менее, при проведении сорбции на реальных растворах, эффективность извлечения снизилась в 4 раза вследствие адсорбции примесей, таких как железо и алюминий.

Недостатками сорбционных методов является высокое содержание примесей в получаемых концентратах редкоземельных металлов, невысокая степень извлечения редкоземельных металлов, а также сложность получения концентратов индивидуальных РЗМ.

1.6 Экстракция редкоземельных металлов из растворов

Высокочистые соединения РЗМ имеют множество применений в различных отраслях высокотехнологичной промышленности, что не только способствует повышению спроса на них, но и обуславливает необходимость решения сложной технической задачи их получения, разделения и очистке.

В силу низкого содержания РЗМ в технологических растворах выщелачивания традиционного и нетрадиционного сырья наиболее рентабельными методами их извлечения являются гидрометаллургические способы.

Эффективным методом переработки многокомпонентного сырья, обеспечивающим извлечение целевых компонентов, является жидкостная или твердофазная экстракция, имеющая значительные технологические преимущества, главным образом простоту исполнения и возможность ускоренной адаптации к промышленным масштабам [57]. Широкий ассортимент экстрагентов РЗМ (Д2ЭГФК, Суанех 272, неodeкановая (версатиковая) кислота, нафтенная кислота, ТБФ, Aliquat 336, PC88A и др.) позволяет построить оптимальную экстракционную систему для извлечения и разделения смежных РЗМ из различных сред, от сильноокислых с $\text{pH} \ll 1$ до щелочных. Кроме того, ведутся разработки новых экстрагентов, предназначенных для селективного извлечения конкретных редкоземельных металлов [95]. При использовании экстракционных методов возможно достижение наибольших коэффициентов разделения смежных пар РЗМ. В работе [98] достигнуто практически полное извлечение лантана, церия, неодима и празеодима за 7 стадий из растворов выщелачивания ($\text{pH} 3,5$) при использовании

5% раствора РС88А в керосине с добавлением 3% изодеканола (для лучшего разделения фаз и предотвращения формирования 3 фазы) в течение 5 минут при соотношении О:В = 1:1. На стадии экстракции авторами были получены высокие коэффициенты разделения пар Ce/La (60.85), Nd/La (72.17), Pr/La (98.33). Реэкстракция проведена 10% раствором серной кислоты.

1.6.1 Экстракция ди-2-этилгексилфосфорной кислотой

Широкое распространение для извлечения и разделения РЗМ получил метод экстракции с использованием различных органических соединениях благодаря ряду преимуществ: простота, гибкость и готовность адаптации к применению в крупном промышленном масштабе.

В силу сложного состава промышленных растворов необходимо использование нескольких циклов экстракции с различными типами экстрагентов, либо сочетание методов осаждения и экстракции для первичного извлечения легких и тяжелых РЗМ. Кроме того, экстракционное разделение индивидуальных РЗМ зависит от различий в образовании комплексов металла с экстрагентом, что обуславливает трудность разделения РЗМ на индивидуальные компоненты».

В качестве экстрагента редкоземельных металлов широкое применение нашла ди-2-этилгексилфосфорная кислота, рисунок 1.1 (а). Экстракция РЗМ при использовании Д2ЭГФК протекает по катионообменному механизму, заключающимся в обмене экстрагируемого металла на катион экстрагента на границе раздела фаз. Затраты энергии при переходе катиона в органическую фазу компенсируются переходом иона того же знака из органической в водную фазу.

При проведении экстракции используются растворы ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в разбавителе (например, керосине), где ее молекулы находятся в димеризованной форме, что обусловлено водородными связями между водородом кислоты и кислородом группы P=O, рисунок 1.1 (б).

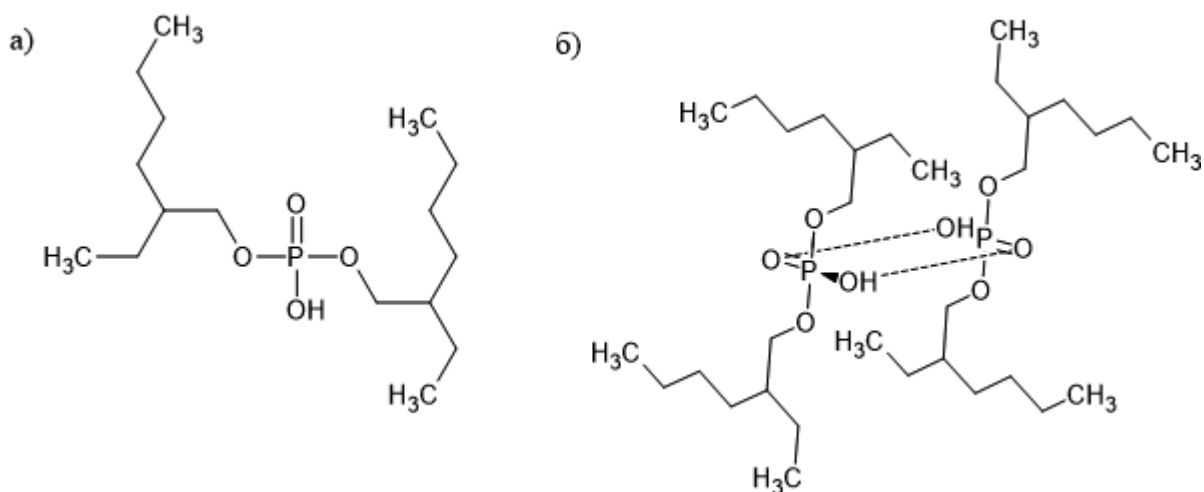


Рисунок 1.1 – Структурная схема молекулы Д2ЭГФК (а) и ее димера (б)

В слабокислой среде Д2ЭГФК экстрагирует катионы по реакциям катионного обмена. С понижением рН среды возможно дополнительное присоединение (сольватация) молекул кислоты к катиону до максимального координационного числа катиона [5].

На эффективность процесса экстракции кроме особенностей химических свойств активного вещества - экстрагента значительное влияние оказывают и физические свойства инертного разбавителя – плотность, вязкость, диэлектрическая постоянная и растворимость. В основном, ароматические разбавители имеют большую плотность, чем алифатические, что может препятствовать коагуляции и диспергированию частиц. Значительное влияние на эффективность экстракции влияет полярность разбавителя. Обычно в неполярных разбавителях молекулы экстрагента полимеризуются или само-организуются, в то время как в полярных разбавителях они существуют в виде мономерных молекул [50,64]. В работе [48] проведено исследование влияния 11 разбавителей (7 алифатических – сольвенты «Шелл», произведенные по технологии GTL «Gas-To-Liquid» (GS190, GS215, GS250), «Шелл Флюид» G70, «ШеллСол» D70, «ШеллСол» D80, н-додекан; 2 алифо-ароматических - «ШеллСол» 2325 и «ШеллСол» 2046AR; 2 ароматических - «ШеллСол» A150 и толуол) на процесс экстракции Nd и Dy из солянокислых растворов при помощи Д2ЭГФК. Установлено, что смеси экстрагента с алифатическими растворителями увеличивают показатели экстракции, в то время как смеси с ароматическими экстрагентами подавляют

образование эмульсий и гелей. Наибольший коэффициент разделения D_u и N_d был достигнут при использовании ароматического растворителя «ШеллСол» А150. Авторы отмечают, что влияние растворителей на процесс экстракции, в основном, определяется относительным содержанием алифатических и ароматических углеводородов. Таким образом, можно подобрать разбавитель для придания экстракционной системе необходимых физических и химических свойств, с учетом доступности конкретных веществ.

Помимо классических экстракционных методов простого смешения органической и водной фаз, все чаще находят применение более современные процессы массообмена, такие как мембранно-жидкостной эмульсионный процесс, заключающийся в обработке водной фазы эмульсией экстрагента и, так называемой, внутренней водной фазой. Внутренняя водная фаза заключается в капле, сформированной из экстрагента, инертного разбавителя и поверхностно-активного вещества. В работе [46] предлагается процесс очистки сточных вод текстильной промышленности от метиленового синего применением мембранно-жидкостной экстракции (МЖЭ), в качестве экстрагента используется Д2ЭГФК, в качестве ПАВ – сорбитан моноолеат. Авторами установлено оптимальное соотношение концентраций экстрагента и ПАВ в составе мембраны (9 и 6% соответственно), обеспечивающее достаточную прочность мембраны при низкой вязкости, облегчающей диффузию экстрагируемых комплексов во внутреннюю водную фазу. Также, установлено, что повышение концентрации кислоты во внутренней водной фазе снижает прочность мембраны, повышение скорости перемешивания приводит к разрушению эмульсии. Учитывая высокую вязкость технических растворов ФК и наличие дисперсных фаз применение технологии мембранно-жидкостной эмульсионной экстракции для извлечения РЗМ из продуктов переработки апатитовых концентрата затруднено.

В работах [155,156] приведены результаты применения полуволокнистых жидкостных мембран (hollow fiber supported liquid membrane - HFSLM). Полуволокнистые мембраны представляют собой класс искусственных мембран, содержащих полупроницаемый барьер в форме полого волокна. Системы

половолоконистых жидкостных мембран (ПВЖМ) позволяют за одну ступень провести процессы экстракции и реэкстракции целевого иона. Преимуществом использования ПВЖМ по сравнению с традиционными методами является снижение потребления энергии, капитальных и текущих расходов, а также количества используемого экстрагента. Благодаря этому, ПВЖМ широко используются для разделения ионов металлов, радиоактивных и редкоземельных металлов. Метод заключается в следующем: органический экстрагент улавливается гидрофобными микропорами полого волокна и начинает работать как жидкостная мембрана. Затем раствор, содержащий целевой ион редкоземельного металла, пропускается внутри волокна, а раствор реэкстрагента в режиме противотока пропускается с внешней стороны волокна. Таким образом, образование экстрагируемых комплексов РЗМ с экстрагентом происходит с внутренней стороны волокна, а реэкстракция – с внешней. Процесс протекает в непрерывном режиме, соотношение фаз можно менять, регулируя относительный расход питающего раствора и раствора реэкстрагента. Авторами проведено исследование по экстракции неодима из бедного по отношению к лантаноидам азотнокислого раствора. Степень экстракции достигла 95%, реэкстракции – 87%. Оптимальные условия экстракции были достигнуты при уровне рН раствора питания равного 4,5, использовании в качестве экстрагента – 2-этилгексил-2-этилгексил фосфорной кислоты, в качестве реэкстрагента – HCl, концентрацией 4 моль/л, при равном расходе растворов в 100 мл/мин. Авторами также было проведено исследование синергетической экстракции неодима из растворов выщелачивания монацита методом ПВЖМ. В качестве синергетической экстракционной системы применялась смесь экстрагентов Суанех 272 и триоктилфосфиноксида (ТОФО). Оптимальная производительность была достигнута при концентрации Суанех 272 равной 0,1 М, концентрации ТОФО равной 0,05 М, концентрации реэкстрагента – азотной кислоты – 4 моль/л и одинаковым расходом реэкстрагента и питающего раствора – 100 мл/мин. Степень извлечения ионов неодима достигала 98%. Авторы работы [166] использовали экстрагенты на основе алкилфосфорных кислот (М2ЭГФК, Д2ЭГФК) для извлечения РЗМ из рекристаллизационных растворов

кислот, полученных при переработке апатитовых руд Кольского полуострова. При помощи жидкостной экстракции и последующего осаждения были получены двойные сульфаты Na-Ln с содержанием РЗМ 24-25% при степени извлечения 80-85%. Авторами установлено, что повышение концентрации серной кислоты, фосфатов и фторидов ведет к снижению эффективности экстракции РЗМ на стадии рекристаллизации при использовании алкилфосфорных кислот.

В работе [159] исследована совместная экстракция и последующее разделение редкоземельных металлов и урана из технологических растворов экстракционных фосфорных кислот экстрагентом на основе Д2ЭГФК. В процессе экстракции в органическую фазу переходит до 90% тяжелых РЗМ и до 95% урана, в водной фазе остаются легкие редкоземельные металлы, извлекаемые выпариванием. 98,1% тяжелых РЗМ отделяют от урана (U) трехстадийной реэкстракцией 6 М раствором соляной кислоты. Органическая фаза очищается от U 15% раствором HF или 20% раствором Na_2CO_3 и поступает на экстракционного извлечения.

В работе [75] исследуется влияние различных органических разбавителей (Solvent 70, гексан, октан, циклогексанон, хлороформ, 1-октанол и толуол) на процесс экстракции и реэкстракции РЗМ при использовании Д2ЭГФК в качестве экстрагента. В качестве исходного сырья авторы используют растворы выщелачивания отработанных неодимовых магнитов. РЗМ в исходной водной фазе представлены неодимом, диспрозием, празеодимом и гадолинием; также в водной фазе присутствует бор и кобальт. Эксперименты по реэкстракции были проведены с использованием двух различных органических фаз – Д2ЭГФК концентрации 0,3 М, растворенной в гексане, и Д2ЭГФК концентрации 1,2 М, растворенной в октане; реэкстрагентом служила соляная кислота концентрации 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 и 3 М. Обработка проводилась в течении 5 минут, температура процесса – 15 °С, отношение О:В = 1:1. Результаты процесса реэкстракции показали, что с ростом концентрации реэкстрагента растет степень извлечения РЗМ.

Широкое применение для экстракционного разделения РЗМ нашли краун-эфиры ввиду их высокой селективности к лантаноидам, возможности образования

устойчивых комплексов с катионами, равными по размеру полости краун-эфира. При этом требуемый уровень селективности краун-эфиров достигается изменением звеньев цепи и введением различных заместителей [102], что значительно ограничивает доступность экстрагентов. С другой стороны, в работе [68] выявлено, что они практически не извлекают РЗМ из сильнокислотных растворов.

Авторами работы [122] было проведено исследование экстракционного извлечения суммы редкоземельных металлов из фосфорнокислых растворов, полученных при переработке фосфатных руд Абу-Тартура растворами соляной кислоты. В качестве экстрагента использовались растворы салицилальдегид азина в толуоле. Авторами установлена полная емкость экстрагента по редкоземельным металлам, достигающая 105 мг РЗМ на грамм экстрагента, а также определены оптимальные параметры экстракции РЗМ из фосфорнокислых растворов (соотношение органической фазы к водной 1:1 при комнатной температуре в течение 15 минут, разделение фаз проводилось в течение минуты) и их реэкстракции из насыщенного экстрагента 2М соляной кислотой (соотношение органической фазы к водной 1:1 при комнатной температуре в течение 25 минут, разделение фаз проводилось в течение минуты). Авторами сообщается, что салицилальдегид азин успешно применен для извлечения РЗМ из технологических фосфорнокислых растворов Абу-Тартура.

1.6.2 Экстракция с использованием трибутилфосфата

Трибутилфосфат (ТБФ) $(C_4H_9O)_3PO$ (рисунок 1.2) – нейтральный кислородосодержащий экстрагент с центральным атомом фосфора, применяющийся, в основном, для экстракции редкоземельных металлов и урана в пьюрекс-процессе (Plutonium-Uranium Recovery by EXtraction, PUREX). Электронное облако в молекуле ТБФ смещено к оксидному кислороду. Эффективность экстракции зависит от полярности группы и доступности кислорода.

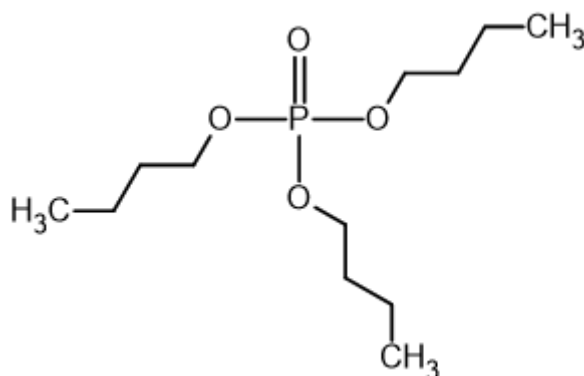
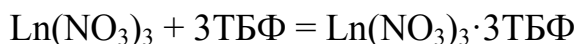


Рисунок 1.2 – Структурная формула молекулы трибутилфосфата

Активные группы молекул нейтральных экстрагентов реагируют только с катионами, так как положительный полюс диполя экранирован различными заместителями. Для сохранения электронейтральности катионы и анионы должны экстрагироваться в соотношении, соответствующем нейтральной молекуле. Состав экстрагируемых соединений разнообразен и зависит от электронно-донорной способности активного атома экстрагента и сродства протона и аниона кислоты или катиона и аниона соли. Для ТБФ характерен сольватный тип экстракции редкоземельных металлов:



Затраты энергии при переходе молекул из водной фазы в органическую компенсируются энергией сольватации этих молекул экстрагентом. Лучшие условия для экстракции создаются, если в растворе присутствуют нейтральные молекулы, чему способствует высокая концентрация одноименного иона в растворе.

В работе [88] проведено исследование экстракции трибутилфосфатом редкоземельных металлов (иттрия, лантана, церия и неодима) из азотнокислых растворов выщелачивания апатитового концентрата. В работе определена оптимальная концентрация трибутилфосфата (3,65 моль/л), концентрация ионов водорода (0,63 моль/л), время контакта фаз (5 минут), отношение органической фазы к водной (2:1), при комнатной температуре (25 °С) степень извлечения РЗМ достигала 95%. Кроме экстракции авторы исследовали процесс очистки органической фазы от примесей деионизированной водой и одновременной

реэкстракции-осаждения оксалатов суммы РЗМ. Чистота получаемых данным способом оксидов РЗМ составила около 90%.

1.6.3 Экстракция с использованием твердотельных экстрагентов

Твердые экстрагенты – новый вид экстрагентов, представляющий собой полимерную матрицу (полистирол, стиролдивинилбензол, Chromosorb-W и др.), на поверхности которой закреплены функциональные группы экстрагентов (ТБФ, Д2ЭГФК, Aliquat 336 и др.) Различают два способа закрепления экстрагента на поверхности полимера. Первый способ заключается в адсорбции экстрагента на поверхности полимерной матрицы для получения так называемых импрегнированных смол (ИС, SIR). Второй способ представляет собой процесс полимеризации исходного раствора мономера в присутствии экстрагента. В этом случае получаемые твердотельные экстрагенты называются экстракционными смолами или смолами типа Левекстрел (Levextrel resins), характеризующиеся меньшим вымыванием экстрагента из полимерной матрицы и его более равномерным распределением в объеме гранулы. Экстракция с использованием твердых экстрагентов (ТВЭКС-ов) имеет ряд важных преимуществ по сравнению с классической жидкостной экстракцией, таких как незначительное использование органических растворителей, а порой и отсутствие таковых, высокие коэффициенты обогащения, быстрое разделение фаз и возможность совмещения с различными методами определения РЗМ. Широкий диапазон материалов сорбента вкупе с различными хелатообразующими реагентами и элюентами делают эту технику крайне привлекательной для экстракции. Механизм сорбции зависит от природы сорбента и может протекать как простая сорбция, комплексообразование или ионообменная сорбция. Выбор материала основы ТВЭКС для извлечения РЗМ должен учитывать состав обрабатываемого раствора.

В качестве ТВЭКС широкое применение находят так называемые полимеры с ионным отпечатком (ion imprinted polymers -IIPs) - полимеры с особыми зонами для связывания с определенным ионом или комплексом металла. Металл или его комплекс (так называемый шаблон) химически связывается с одним или несколькими функциональными мономерами, после чего фиксируется в твердом

полимере после протекания полимеризации. После удаления шаблона, получают твердый полимер с отпечатком, соответствующим шаблону по форме, размеру и функциональности. Такие полимеры способны избирательно присоединять шаблон или его структурные аналоги. В работе [130] исследовалось концентрирование и разделение редкоземельных металлов методом сорбции на полимерах с ионным отпечатком для проведения анализов геологических образцов и образцов воды. Авторы отмечают высокую селективность метода по целевому элементу.

1.6.4 Экстракция РЗМ другими экстрагентами

В работе [135] исследовалось экстракционное разделение лантана, европия и эрбия, представляющих три подгруппы РЗМ – легкую, среднюю и тяжелую соответственно. В качестве экстрагента авторами были использованы N,N-дибутилдигликоль аминная кислота и N,N-диокилдигликоль аминная кислота, синтезированные авторами. Также, авторы провели сравнение показателей экстракции при использовании различных растворителей – тетрахлорметана и дихлорметана. Результаты исследования показали, что оба экстрагента, растворенные в CH_2Cl_2 , эффективно экстрагируют ионы лантана, европия и эрбия из солянокислых сред, моделирующих состав растворов выщелачивания отработанных никель-металлгидридных батарей, с образованием комплексов вида LaL_3 , EuL_3 и ErL_2Cl (где L – кислотный остаток HL^{I} и HL^{II}). Установлено, что экстракция проходит более эффективно при растворении экстрагентов в тетрахлорметане, чем при растворении их в дихлорметане. Также установлено, что при использовании N,N-дибутилдигликоль аминной кислоты (HL^{I}) происходит более эффективное разделение РЗМ, чем при применении N,N-диокилдигликоль аминной кислоты (HL^{II}).

Экстракция лантана и неодима из солянокислых растворов, моделирующих растворы выщелачивания, при помощи экстракционной системы состава 10% Суапех 272, 2% изодеканола и 88% керосина была исследована в работе [123]. За 2 ступени экстракции в течение 5 минут при соотношении фаз 1:1 и $\text{pH}=3,3$ авторам удалось извлечь 97% лантана и неодима. Реэкстракция редкоземельных металлов

из полученного экстракта проводилась 10% раствором соляной кислоты, степень извлечения составила 99 % для лантана и 95 % для неодима.

В работе [43] представлены результаты исследования экстракции редкоземельных металлов La, Dy и Y из солянокислых растворов динонил фенилфосфорной (DNPPA) кислотой. Авторами определены коэффициенты разделения РЗМ в исследуемой экстракционной системе, а также влияние различных разбавителей на процесс экстракции. Установлено, что экстракция РЗМ ухудшается в следующем ряду разбавителей: додекан > ксилол > толуол > хлорбензол > дихлорбензол. Определена степень реэкстракции РЗМ из органической фазы (около 90%) при использовании серной кислоты концентрацией 7 моль/л и соотношении фаз 1:1 за одну ступень реэкстракции.

В работе [112] проведено исследование экстракции и разделение тория и редкоземельных металлов при использовании синтезированного авторами экстрагента – 2-этилгексил-N, N'-ди(2-этилгексил) фосфордиамидат (далее - L). Проведено сравнение эффективности этого экстрагента с ди-2-этилгексил эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты (ДЕНЕНР), ТБФ и Cyanex 923 при экстракции из растворов азотной, соляной и серной кислот различных концентраций. Авторами определено, что экстракционная способность исследованных экстрагентов по торью снижается в ряду L > Cyanex 923 > ТБФ > ДЕНЕНР. Синтезированный экстрагент L позволяет эффективно отделять торий от редкоземельных элементов, причем наилучшие показатели процесса получены при экстракции из азотнокислых сред.

Одним из перспективных типов экстрагентов являются сверхкритические жидкости (например, сверхкритический диоксид углерода) благодаря их дешевизне, экологичности и высокой селективности по отношению к РЗМ. Применение сверхкритического диоксида углерода в качестве экстрагента накладывает следующие ограничения на условия проведения процесса: 1) ионы металла должны сохранять нейтральный заряд при их ассоциации с отрицательнозаряженными частицами; 2) элемент должен быть координационно насыщен и 3) образующийся комплекс металл-лиганд должен быть неполярным

для растворения в фазе неполярного CO_2 . В работе [136] исследуется процесс экстракции редкоземельных металлов из предварительно обработанного бастнезитового концентрата с помощью сверхкритического диоксида углерода с добавлением трибутилфосфата и азотной кислоты. Эффективность извлечения La, Ce, Pr и Nd по этой технологии оказалась равной эффективности традиционного процесса выщелачивания азотной кислотой, однако, экстракция РЗМ из щелочных растворов выщелачивания бастнезита протекает немного быстрее.

Сверхкритический диоксид углерода обладает большей селективностью к РЗМ в процессе выщелачивания, чем минеральные кислоты, что подтверждается снижением степени извлечения кальция в два раза по сравнению с азотнокислым выщелачиванием.

1.7 Методы предварительной очистки органической фазы от примесей

Для облегчения разделения редкоземельных металлов после стадии экстракции необходимо провести предварительную очистку экстракта от примесей. В качестве побочных металлов чаще всего выступает железо в связи с его высоким содержанием в исходном сырье и высоким коэффициентом распределения в растворы некоторых экстрагентов. Также нежелательными примесями являются радиоактивные элементы, такие как уран и торий, часто встречающиеся совместно с редкоземельными металлами. Очистка от железа позволяет значительно повысить качество готовой продукции, так как обычно его содержание достигает 60% от общего содержания РЗЭ в экстракте, очистка от радиоактивных веществ позволяет проводить дальнейшие операции разделения полученных концентратов редкоземельных металлов.

В работе [162] проведено исследование процесса очистки раствора экстрагента (смеси 10% Д2ЭГФК, 5% ТБФ и 85% керосина) от ионов ванадия (IV) при помощи перекиси водорода. На первой стадии реэкстракции извлекается до 45% ванадия, при проведении 3 стадий реэкстракции в режиме противотока степень извлечения составляет 97%.

В работе [40] был исследован процесс очистки раствора Д2ЭГФК (60% керосина, 40% Д2ЭГФК марки А) от железа и редкоземельных металлов в процессе

экстракции цинка. В качестве реэкстрагента использовали соляную, серную и азотную кислоты. Концентрации кислот варьировались в диапазоне от 1 до 7 М, отношение О:В выбиралось в диапазоне от 0,25 до 6,0 при температуре от 30 до 55 °С. Результаты исследования показали, что соляная кислота более эффективна при реэкстракции железа, в то время как серная кислота лучше извлекает редкоземельные металлы. Более 80% иттрия и эрбия были извлечены раствором 5 М соляной кислоты, более 90% РЗМ (особенно иттрий, иттербий и эрбий) извлекались серной кислотой концентрацией 5 М. Наблюдалось повышение степени извлечения РЗМ при снижении соотношения фаз О:В до 0,5 и увеличении температуры, причем зависимость степени извлечения от температуры характеризовалась s-образной кривой с достижением плато при 50 °С. Однако влияние соотношения фаз О:В на реэкстракцию более существенно, чем влияние температуры. Оптимальными условиями извлечения РЗМ из органической фазы: реэкстрагент – 5М H₂SO₂, отношение фаз О:В 1:2, температура 50 °С.

В работе [105] было проведено исследование процесса очистки смеси экстрагентов Д2ЭГФК и ТБФ, насыщенной редкоземельными металлами, от железа растворами H₂SO₃ и Na₂SO₃. Определено, что растворы этих реактивов эффективно очищают органическую фазу от примесей железа. Эффект H₂C₂O₄, солей (оксалат натрия и оксалат аммония) и буферного раствора (оксалат аммония и щавелевая кислота) на показатели реэкстракции Fe(III) из Д2ЭГФК исследовано в работе [36]. В этой работе также исследовано влияние ТБФ на процесс реэкстракции. Концентрация железа в исходной водной фазе – 2 г/л. Органическая фаза была получена путем смешения 4% ТБФ (98%) и 20% Д2ЭГФК (97%) с керосином. Реэкстракция железа из органической фазы проводилась растворами серной, соляной и азотной кислот различной концентрации (от 2 до 6 моль/л), а также растворами щавелевой кислоты, оксалата натрия, оксалата аммония и оксалатными буферными растворами в течение 10 минут при температуре 40 °С, в то время как экстракция была проведена при комнатной температуре.

Степень извлечения железа повышается даже при добавлении модифицирующих добавок низких концентраций (солей щавелевой кислоты и

буферных растворов), при этом использование буферного раствора щавелевой кислоты и оксалата аммония обеспечивало максимальную степень извлечения (до 75%) по сравнению с применением только раствора щавелевой кислоты. Полученные автором результаты: зависимость степени извлечения железа (III) из органической фаз, содержащей 4% ТБФ [36] от концентрации щавелевой кислоты, оксалата аммония, оксалата натрия и буферных растворов представлены на рисунке 1.3.

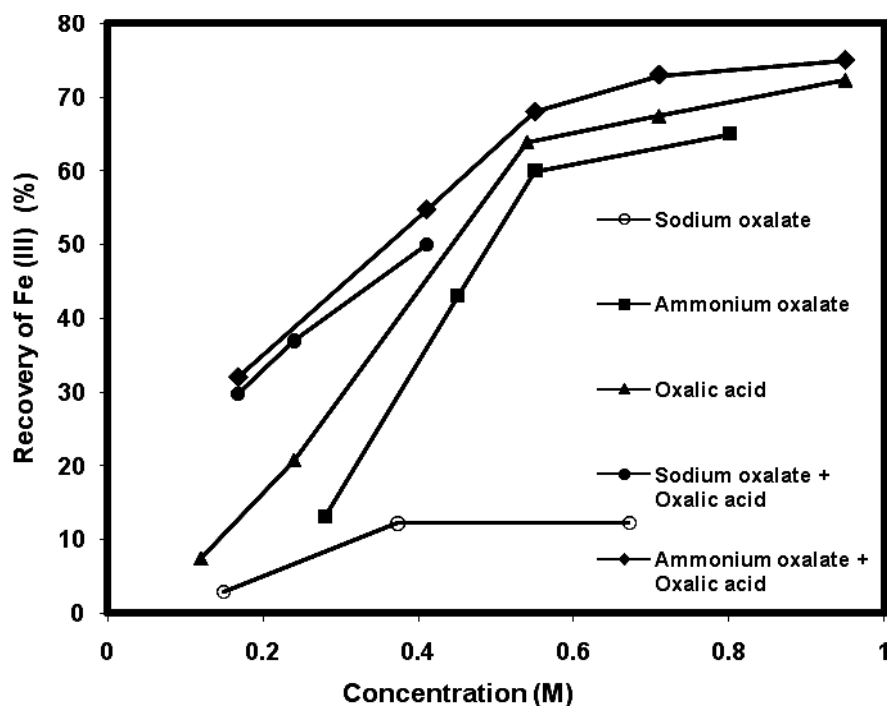


Рисунок 1.3 – Зависимость степени извлечения железа (III) из органической фазы от концентрации реагентов [36]

Повышение содержания ТБФ в органической фазе приводит к повышению степени извлечения железа. Зависимость степени извлечения железа (III) от концентрации ТБФ приведена на рисунке 1.4.

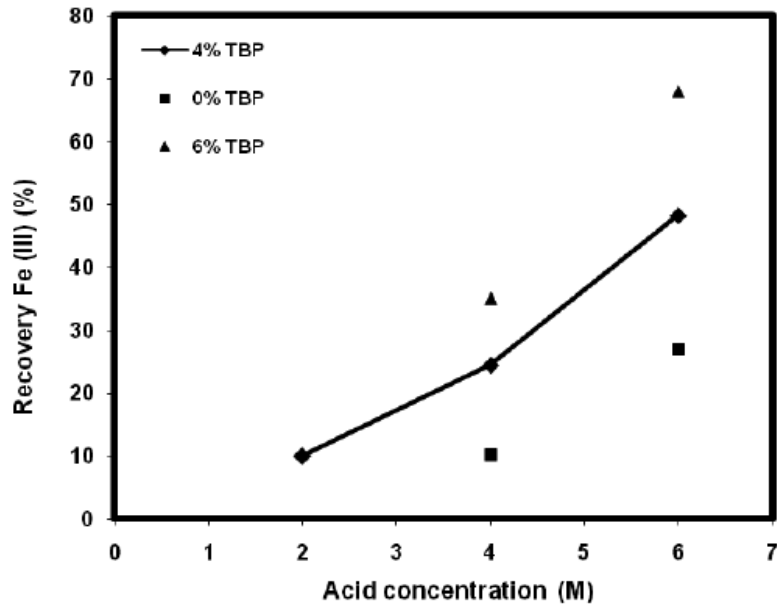


Рисунок 1.4 – Влияние ТБФ на процесс реэкстракции железа [40]

1.8 Экстракционное разделение РЗМ в комплексных системах

В настоящее время получение суммарного концентрата редкоземельных металлов не вызывает значительных технологических трудностей, однако стоимость такого концентрата достаточно низкая по сравнению со стоимостью индивидуальных соединений редкоземельных металлов. Разделяют коллективные концентраты РЗЭ, используя осадительные, кристаллизационные, сорбционные методы и методы жидкостной экстракции.

Для извлечения РЗМ из растворов кислот со значением pH меньше 1 часто применяют кислые и нейтральные экстрагенты, в которых присутствуют фосфорные функциональные группы. Определено, что при увеличении энергии связи С-Р уменьшении разветвленности углеводородной цепи и значения показателя константы кислотности pK_a возрастает экстракционная способность кислых экстрагентов [20,151]. В [150] исследован процесс экстракции РЗМ несимметричной (2,3-диметилбутил)(2,4,4'-триметилпентил)фосфиновой кислотой (INET-3) (смесь экстрагентов Cyanex 272 и P507) из солянокислых растворов. Авторами были определены коэффициенты разделения соседних РЗМ системы гольмий/эрбий/тулий/иттербий: коэффициент разделения Er/No составил 3,25, Tm/Er - 2,73, Yb/Tm - 2,96 и Lu/Yb - 1,53, что выше значений при экстракции с использованием только Cyanex 272. В работе [96] было исследовано извлечение

лантаноидов из растворов HCl бинарной экстракционной системой 2-этилгексил-3-(2-этилгексиламин)пентан-3-ил-фосфиновой кислоты (НЕНАРР, H₂A₂) и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (ДЕНРА, H₂B₂) в n-гептане и их разделение. Авторы отмечают значительный синергетический эффект использования этой смеси при экстракции лютеция.

В работе [115] проведены исследования по разделению легкой и тяжелой групп РЗМ из солянокислых растворов, моделирующих растворы выщелачивания монацита после извлечения церия. Оптимальные коэффициенты разделения были получены при концентрации экстрагента – ДЭГФК – в изопарафине в диапазоне от 15 до 20 об.% и при pH от 0.8 до 1. В работе исследование экстракции Экстракцию трехвалентных ионов редкоземельных металлов из солянокислых растворов с использованием различных органических фосфорных кислот – моно-(2-этилгексил) эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕНЕНР), ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (НДЕНР), 1-гексил-4-этилоктиловый эфир изопропилфосфоновой кислоты (ННЕОИРР), Cyanex 272, Cyanex 302 и Cyanex 302 – в качестве экстрагентов проведено исследовали авторы работы [153].

В работе [47] приведены результаты процесса экстракции редкоземельных металлов из органического раствора этиленгликоля менее полярным нейтральным экстрагентом Cyanex 923, растворенным в n-додекане. Авторы сравнивают экстракцию РЗМ из этиленгликоля с их экстракцией из водных растворов. Установлено, что редкоземельные металлы легкой группы легче экстрагируются из водных растворов, в то время как тяжелые РЗМ легче экстрагируются из этиленгликоля. Таким образом можно эффективно разделять тяжелую и легкую группы редкоземельных металлов. Авторами работы [47] установлено, что коэффициенты разделения смежных редкоземельных элементов выше при их экстракции из органической фазы на основе этиленгликоля.

В работе [89] исследовалась твердофазная экстракционная сепарация эрбия от иттрия, диспрозия, гольмия, тербия и тулия при помощи ионно-импринтированных полимерных частиц. Авторами получен высокий коэффициент разделения иттрия и эрбия – около 160, что значительно превышает коэффициент

разделения этих металлов при использовании жидкостной экстракции ди-2-этилгексилфосфорной кислотой.

Chang Hongtao, Li Mei, Liu Zhaogang, Hu Yanhong, Zhang Fushun [53] из Школы материаловедения и инженерии Университета Науки и технологии Внутренней Монголии, Баотоу, Китай провели исследование влияния кислотности питающей пульпы, концентрации уксусной кислоты и концентрации редкоземельных металлов в исходных растворах на коэффициент распределения, коэффициент разделения и емкость экстрагента по легким РЗМ в системах Д2ЭГФК-НСI ((C₈H₁₇O)₂PO₂H) и P507(2ЭГ2МЭГФК)-НСI (2ЭГ-2МЭГФК: P507(НЕН/ЕНР), экстрагент P507, (2-этилгексил)-моно (2-этилгексил) эфир фосфиновой кислоты, C₁₆H₃₅O₃P) в присутствии уксусной кислоты. Результаты показали, что коэффициенты распределения и разделения снижались с увеличением кислотности и увеличивались с повышением концентрации уксусной кислоты и концентрации РЗМ, причем, экстракционная емкость возрастала с увеличением содержания уксусной кислоты. Максимальный коэффициент разделения пар Ce/La составил 4,09, Pr/Ce – 1,96, Nd /Pr – 1,53 в системе Д2ЭГФК-НСI в присутствии уксусной кислоты при значении рН исходного раствора равного 2, соотношении водной фазы к органической 1:1 и концентрации РЗМ в водном растворе – 0,35 моль/л. Авторы отмечают большую эффективность разделения РЗМ в системе Д2ЭГФК-НСI, чем в системе P507(2ЭГ2МЭГФК)-НСI.

Относительно высокие коэффициенты разделения Y от других РЗМ ($\beta(Y/Er) = 2,00$, $\beta(Y/Tm) = 2,01$, $\beta(Y/Yb) = 2,57$ и $\beta(Y/Lu) = 2,46$) были получены в работе [154] в процессе экстракции РЗМ из растворов выщелачивания ионно-адсорбционных глин с высоким содержанием иттрия при помощи (2,6-диметилгептил)феноксиуксусной ((2,6-dimethylheptyl) phenoxy acetic acid (POAA)) и (2,6-диметилгептил)пропановой ((2,6-dimethylheptyl) propanoic acid (POPA)) кислот.

В последнее время возросло число научных работ, посвященных исследованию экстракции и разделению РЗМ ионными жидкостями – расплавами солей, температура плавления которых ниже температуры кипения воды. Основное

отличие этих систем от обычных растворов состоит в том, что они состоят не из молекул, а из ионов. Ионные жидкости обладают следующими свойствами, определяющими повышенный интерес к ним: первое – широкий диапазон температур, при котором они остаются жидкими (от $-90 - -70$ °С до $+300 - +350$ °С), второе – ионные жидкости очень хорошие растворители, в том числе и для полимерных материалов. Также ионные жидкости могут обладать как кислотными (в том числе, суперкислотными), так и основными свойствами, у многих из них низкое давление насыщенных паров, они негорючие, малотоксичные, обладают высокой ионной проводимостью. Число ионных жидкостей лимитировано доступностью подходящих органических молекул (катионов) и неорганических, органических или металлокомплексных анионов [10]. Большое количество возможных сочетаний катиона и аниона позволяет создавать ионную жидкость для широкого спектра технологических процессов [128]. Считается, что ионные жидкости могут в скором времени заменить традиционные органические сольвенты, благодаря своей гибкости и безопасности для окружающей среды [144]. Многие исследователи отмечают увеличение показателей экстракции редкоземельных металлов ионными жидкостями или их смесями по сравнению с традиционными экстрагентами (например, Cyanex 923, Д2ЭГФК) [84,85,132,144,161].

Появилось много работ в области биосорбции РЗМ. Биосорбция – быстрый, обратимый, рентабельный и экологически безопасный альтернативный способ получения редкоземельных металлов. Этот процесс не способствует производству химических отходов, легко контролируется и может быть внедрен в большинство производственных процессов. При этом биосорбенты недороги и высокоэффективны при извлечении металлов из сложносолевых и низкоконцентрированных по целевым компонентам растворов [65]. В работе [90] было проведено исследование по интенсификации растворения некоторых металлов из стабилизированного пепла бурого угля при помощи хемолитоавтотрофных ацидофильных и гетеротрофных микроорганизмов. Авторы сообщают об увеличении растворимости РЗМ с ростом их массы. Исследование сорбции

празеодима на гранулах и пене, синтезированных из биомассы водорослей вида *Laminaria digitata*, показало высокую эффективность концентрирования металла (в 8-10 раз по сравнению с исходной концентрацией в растворе) при максимальной емкости 110-120 мг/г [152]. Десорбция празеодима проводилась смесью растворов соляной кислоты (2 моль/л) и хлорида кальция (0,05 моль/л), при оптимальных условиях степень концентрирования металла достигала 8.

1.9 Анализ современных физических методов интенсификации процессов экстракции и разделения РЗМ

Исследователи, занимающиеся проблемой извлечения РЗМ из бедного сырья, в своих работах описывают, в основном, химические способы получения редких земель. Тем не менее, существует множество работ, направленных на повышение эффективности использования известных химических методов при помощи различных физических воздействий на растворы и реакционные смеси. Н. Hasegawa и сотр. [82] провели исследование влияния температуры и ультразвукового воздействия на извлечение РЗМ из промышленной золы различного происхождения (зола металлургических производств, ТЭС и др.) при использовании соединений, образующих хелатные комплексы с РЗЭ. Извлечение целевых металлов проводилось с использованием аминополикарбоксилатных хелатов в варьируемых условиях эксперимента и при ультразвуковом воздействии. Наилучшие показатели извлечения были достигнуты при концентрации хелатных соединений 0,1 моль/л и поддержании температуры в диапазоне от 60 до 80 °С. Однако, облучение ультразвуком позволило провести процесс растворения РЗМ при значительно более низкой концентрации хелатов (около 0,01 моль/л) и при комнатной температуре (25±0,5 °С).

Исследование влияния статического магнитного поля на процесс осаждения РЗМ было проведено Junfeng Wang, Dongmei Zhu, Xihui Fang, Tingsheng Qiu, Yanbo Liu и Hualei Zhu [149] из Университета науки и технологии провинции Цзянси, Ганьчжоу в Китае. Технология использования магнитного поля позволила снизить расход щавелевой кислоты для осаждения РЗМ на 5%, а также увеличить скорость их осаждения и кристаллизации. Оптимальные условия разделения были получены

при значении pH раствора равного 2, отношении $\text{Re}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2,5:1$, напряженностью магнитного поля 400 кА/м и времени намагничивания, равного 20-ти минутам. В работе [34] предлагается использовать комбинированное воздействие ультразвуковых колебаний и магнитных полей на пульпу фосфогипса при выщелачивании РЗМ раствором активированной серной кислоты. Смесь фосфогипса готовят на основе сернокислых растворов, прошедших электрохимическую активацию, выщелачивание РЗМ идет в режиме циркуляции смеси при одновременном воздействии ультразвуковых колебаний в режиме кавитации и омагничивания. В ходе выщелачивания, зоны наложения ультразвуковых колебаний и магнитного поля размещают последовательно по потоку пульпы при этом сначала на реакционную смесь накладываются ультразвуковые колебания, затем – магнитное поле. Затем, полученную активированную смесь при помощи фильтрации разделяют на раствор лантаноидов и твердый остаток, который в дальнейшем промывается. Осаждение лантаноидов из полученного после фильтрации раствора осуществляют в виде редкоземельных солей щавелевой кислоты, для чего в указанные растворы вводят $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, полученные соли редких земель фильтруют от исходного раствора для получения коллективного концентрата РЗМ. Концентрация H_2SO_4 в исходной пульпе составляет от 5 до 15 мас.%, соотношении твердой и жидкой фаз в пульпе 1 к 2 - 3. Terence Donohue [69] из Отдела Лазерной Физики Военно-Морской Исследовательской Лаборатории Вашингтона, США было проведено исследование фотохимического разделения церия и смеси РЗМ в водном растворе. Разделение было проведено путем фотоокисления Ce^{3+} в подкисленном водном растворе с последующим выделением Ce^{4+} осаждением при помощи солей йодноватой кислоты. Коэффициенты разделения превышают значение 100, при этом степень извлечения составляет более 95%. В работе [8] рассмотрено влияние омагничивания водных растворов на различные технологические процессы. В частности, отмечается значительное повышение эффективности процесса производства фосфорной кислоты из руд, содержащих апатит и фосфорит, особенно на стадии фильтрации и кристаллизации Ca_2SO_4 . Применение магнитного

поля на смесь раствора H_3PO_4 и фосфогипса, приводит к уменьшению пересыщения раствора по Ca_2SO_4 , причем его осаждения в выпарных аппаратах может снижаться в 2-4 раза. В процессах выщелачивания и биовыщелачивания повышается растворяющая способность омагниченных растворов и биологическая активность микроорганизмов. Например, при выщелачивании меди омагниченным раствором серной кислоты (напряженность поля 60-80 кА/м) отмечено 20% повышение степени извлечения целевого металла в раствор.

1.10 Выводы по главе 1

Отсутствие в России богатых месторождений редкоземельных металлов при недостаточном уровне разработанности существующих (начало вскрышных работ на Томторторском месторождении – 2021 год) [14], а также радиоактивность монацитовых руд приводит к необходимости поиска альтернативных источников редкоземельного сырья. При этом, в России имеется хорошо разработанные месторождения апатита, содержащего до 1% РЗМ, более того, имеется налаженная промышленная инфраструктура по производству фосфорных удобрений из апатитовых руд. Это делает продукты переработки апатита – фосфогипс и экстракционную фосфорную кислоту – доступным сырьем для получения редкоземельных металлов.

Даже с учетом низкого содержания РЗМ в этих продуктах, наличие в них редкоземельных элементов наиболее ценных групп, а также значительные объемы их переработки могут полностью обеспечить потребности России в редкоземельных металлах при их рациональном использовании.

Получаемые в процессе переработки апатитового концентрата растворы промышленной фосфорной кислоты являются готовым сырьем редких земель, не нуждающемся в дополнительных операциях подготовки (выщелачивание, дробление, обогащение и др.) для экстракции лантаноидов и значительных капитальных затрат для модернизации существующего производства. Теоретический объем производства РЗМ из промышленных растворов H_3PO_4 на предприятиях Российской Федерации достигает 4 – 5 тыс. тонн в год в пересчете на сумму оксидов редкоземельных металлов [29]. Главным преимуществом

применения промышленных растворов H_3PO_4 по сравнению с другими источниками РЗМ (например, фосфогипса) является принципиальная возможность извлечения всего спектра редких земель с повышенным содержанием наиболее ценных групп лантаноидов. Именно этот фактор обуславливает потенциальную экономическую привлекательность рассматриваемого нерудного источника РЗМ.

В литературном обзоре рассмотрены различные методы извлечения РЗМ из различных типов природного и техногенного сырья, рентабельная разработка которых по различным причинам, затруднена. Для Российской Федерации наиболее важными из таких источников редкоземельного сырья являются продукты переработки апатитового концентрата – фосфогипс и экстракционная фосфорная кислота – благодаря большому объему производства как ЭФК, так и фосфогипса. Накопившийся фосфогипс, учитывая его объемы, наносит не только вред окружающей среде, но и осложняет процедуру выделения РЗМ из законсервированного «лежалого» сырья.

В отличие от ЭФК, для извлечения РЗМ из фосфогипса потребуется проведение серии подготовительных операций, таких как фильтрация и выщелачивание, в том числе и концентрированными растворами кислот при высоких температурах и значительном времени проведения процесса. К тому же, рентабельность переработки фосфогипса, даже при условии успешной реализации редкоземельных продуктов, обеспечивается применением отработанного фосфогипса в других отраслях промышленности. В свою очередь, это осложняется необходимостью дополнительного кондиционирования фосфогипса, что еще больше снижает экономическую привлекательность технологии выщелачивания. Таким образом, в качестве альтернативного источника РЗМ выбрана технологическая фосфорная кислота – полупродукт производства минеральных удобрений.

Согласно литературным данным основными методами извлечения РЗМ из технологических сложносолевых растворов являются сорбционные, кристаллизационные, осадительные и экстракционные способы/технологии.

Недостатками сорбционных методов является высокое содержание примесей в получаемых коллективных концентратах РЗМ, невысокая степень извлечения РЗЭ, а также сложность получения индивидуальных компонентов.

Основными недостатками осадительных методов является следственное изменение химического состава исходных растворов, что ограничивает дальнейшее их использование для производства фосфорных удобрений. Более того, получаемый осадок содержит большее количество примесей, таких как кальций, железо, титан, алюминий и др., что существенно затрудняет дальнейшую переработку коллективных концентратов.

Недостатком кристаллизационных методов является необходимость проведение конверсии для получения карбонатов редкоземельных металлов, а также сложность получения концентратов индивидуальных редкоземельных металлов достаточной чистоты.

В отличие от приведенных способов экстракционные методы позволяют получать концентраты РЗМ заданной чистоты, а широкий диапазон параметров экстракционных процессов, использование селективных экстрагентов и рэкстрагирующих веществ обеспечивают разделение РЗМ не только на группы, но и на индивидуальные компоненты с минимальным содержанием или отсутствием примесей. Значительным преимуществом экстракционных процессов является простота исполнения и возможность ускоренной адаптации к промышленным масштабам. Использование широкого ассортимента эффективных экстрагентов РЗМ (Д2ЭГФК, Cyanex 272, неodeкановая кислота, нафтенная кислота, ТБФ, Aliquat 336, PC88A и др.) позволяет построить оптимальную экстракционную систему для извлечения и разделения определенных пар РЗМ из различных сред, от сильноокислых с $pH \ll 1$ до щелочных.

Согласно литературным данным наиболее перспективными направлениями интенсификации процесса извлечения РЗМ (иттербия) из органической фазы, состоящей из Д2ЭГФК и неполярного растворителя, являются:

- 1) увеличение температуры процесса рэкстракции до 40-50 °С,

2) применение модифицирующих водную фазу реагентов – буферного раствора оксалата аммония и щавелевой кислоты,

3) Использование добавок, модифицирующих органическую фазу (например, ТБФ).

Использование физических методов наряду с химическими позволяет интенсифицировать и оптимизировать гидрометаллургические процессы. Наиболее используемыми в настоящее время физическими методами являются ультразвуковое и электромагнитное воздействия на реакционную смесь в процессе выщелачивания РЗМ. Применение физических методов обеспечивает повышение степени извлечения целевого компонента [18], вплоть до его практически полного извлечения, при снижении расхода используемых реагентов.

Для реализации процесса извлечения РЗМ из технологических фосфорнокислых растворов и разделения на индивидуальные компоненты необходимо выявление физико-химических особенностей экстракции РЗЭ из растворов фосфорной кислоты, определяющих условия их эффективного разделения и получения целевого продукта.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Физико-химические свойства фосфорнокислых технологических растворов, образующихся при переработке апатита

В качестве объектов исследования использованы модельные растворы фосфорной кислоты и технологические растворы экстракционной фосфорной кислоты, получаемые при переработке апатита по сернокислотной дигидратной технологии в условиях Балаковского филиала АО «Апатит».

Производственные растворы оборотной экстракционной фосфорной кислоты (ОЭФК), полученные при переработке апатита, имеют следующий вещественный состав: Ln (0,07-0,08%); P₂O₅ (16-22% или 3,08 моль/л H₃PO₄); SO₃ (1,3-1,5%), F (0,8-1,1%), Al₂O₃ (0,1-0,2%), CaO (0,3-0,8%), Fe₂O₃ (0,1-0,2%), SiO₂ (0,7-1,4%), где Ln – сумма редкоземельных металлов. Состав использованных в настоящей работе производственных растворов фосфорной кислоты (ФК) представлен в таблице 2.1. Плотность раствора экстракционной фосфорной кислоты составляет 1360 кг/м³.

Относительное содержание РЗМ в растворах ЭФК в пересчете на оксиды (Ln₂O₃) представлено в таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Состав производственных растворов, использованных в работе

Компонент	РЗМ	P ₂ O ₅	SO ₃	F	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Массовое содержание, %	0,07-0,1	16-28	1,2-1,8	0,8-1,5	0,1-0,4	0,3-0,8	0,1-0,4	0,7-1,4

Таблица 2.2 – Относительное содержание оксидов РЗМ (Ln₂O₃) в растворах ЭФК

Оксид РЗМ	Содержание, отн.%	Оксид РЗМ	Содержание, отн.%	Оксид РЗМ	Содержание, отн.%
La ₂ O ₃	15,07	Sm ₂ O ₃	3,175	Dy ₂ O ₃	1,92
Ce ₂ O ₃	37,54	Eu ₂ O ₃	0,96	Ho ₂ O ₃	0,335
Pr ₂ O ₃	4,67	Gd ₂ O ₃	3,51	Y ₂ O ₃	12,51
Nd ₂ O ₃	18,335	Tb ₂ O ₃	0,425	Er ₂ O ₃	0,88
				Yb ₂ O ₃	0,51

Среднее массовое содержание РЗМ тяжелой группы в 1 л раствора ЭФК следующее: иттрия – 138,6 мг, диспрозия – 22,19 мг, эрбия – 10,17 мг и иттербия – 5,9 мг.

Экспериментальные исследования выполнены с использованием модельных растворов ФК, моделирующих состав производственных, и технологических фосфорнокислых растворов, предоставленных Балаковским филиалом АО «Апатит» Группы «ФосАгро».

2.2 Характеристика используемых реактивов

Для приготовления растворов, моделирующих состав производственных растворов ЭФК, использованы нитраты гексагидратов соответствующих РЗМ и нонагидрат нитрата железа (3+) марки «х.ч.», серная кислота концентрацией 94% и плотностью 1,83 г/см³, ортофосфорная кислота концентрацией 85% и плотностью 1,69 г/см³.

Экстракцию проводили ди-2-этилгексилфосфорной кислотой производства «Acros Organics» с концентрацией Д2ЭГФК не менее 97% и Д2ЭГФК производства ООО «Волгоградпромпроект» марки «D» с концентрацией Д2ЭГФК не менее 60%.

Растворы с различным содержанием Д2ЭГФК готовили на основе инертного разбавителя – керосина марки «ч» с массовой долей предельных углеводородов не менее 95%.

Реэкстракцию проводили из органической фазы на основе Д2ЭГФК и/или смеси Д2ЭГФК и трибутилфосфата, структурные формулы которых представлены на рисунке 2.1.

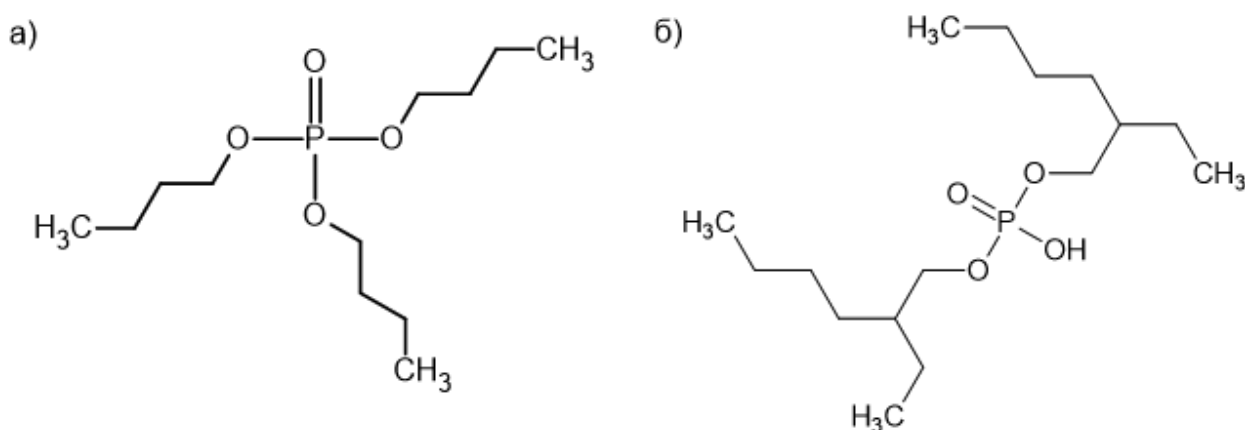


Рисунок 2.1. Структурные формулы экстрагентов: а) – трибутилфосфат, б) – ди - 2 - этилгексилфосфорная кислота

В экспериментах по интенсификации реэкстракции РЗМ из органической фазы использовали трибутилфосфат концентрацией не менее 95% производства

«Acros Organics», раствор перекиси водорода марки «ч.д.а.» концентрацией H_2O_2 не менее 29%, аммоний щавелевокислый 1-водный марки «х.ч.» с содержанием $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не менее 99,8%. Для очистки органической фазы от железа и титана применялись растворы щавелевой кислоты, приготовленные из 2-х водной щавелевой кислоты марки «х.ч.» с содержанием $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не менее 99,5%.

Извлечение РЗМ из органической фазы проводили с использованием растворов серной кислоты концентрацией от 0,5 моль/л до 6 моль/л, приготовленных из концентрированной (94%) серной кислоты плотностью 1,83 г/см³.

Для осаждения редкоземельных металлов из водных растворов использовали карбонат натрия марки «х.ч.» с концентрацией Na_2CO_3 не менее 99,8% и карбонат аммония марки «х.ч.» с концентрацией $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ не менее 99,8%.

2.3 Экспериментальные установки и методики аналитического контроля

Экспериментальное исследование по экстракционному извлечению и разделению РЗМ проводили с использованием специализированного оборудования для проведения процессов экстракции.

Контакт фаз при исследовании экстракционных равновесий выполняется при помощи автоматизированных установок: Parallel Auto-MATE Reactor System, оборудованной магнитной мешалкой, электрическим нагревателем и термопарой для работ со смесями общим объемом до 200 мл или AutoLAB Chemical Reactor с погружным перемешивающим устройством, электрическим нагревателем, термостатирующей рубашкой и термопарой для работ со смесями общим объемом до 1 л производства компании HEL (Великобритания). Все параметры процесса: температура, необходимая для достижения состояния равновесия, продолжительность контакта фаз, скорость перемешивания задаются и поддерживаются постоянными при помощи автоматизированной системы управления реакторной установкой SCADA.

Экспериментальные исследования для установления предела насыщения редкоземельными металлами органической фазы и объемного соотношения водной

и органической фаз выполнены в лабораторном масштабе с использованием каскада экстракторов. Определение оптимального времени контакта фаз осуществляли в термостатированной ячейке при постоянных значениях скорости перемешивания и соотношения фаз.

Концентрации РЗМ определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием энергодисперсионных спектрометров РЕАН производства АО "Научные приборы" (Россия), материал анода – Мо; среда измерения – воздух; детектор некогерентно рассеянного излучения Si-pin-диод, 16,57 кэВ) и PANalytical Epsilon 3, предназначенных для анализа элементов от Na до Am в концентрационном диапазоне от $10 \cdot 10^{-4}$ до 100%. Анализ на содержание суммы РЗМ в водной фазе выполняли фотометрическим методом с индикатором арсеназо (III) в ацетатном буферном растворе при $\text{pH} = 3$ и длине волны 670 нм [19]. Для анализа состава и строения соединений в водных растворах и органических средах использованы методы РАМАН и инфракрасной спектроскопии в спектральном диапазоне: $3500\text{--}50 \text{ см}^{-1}$ разрешения $0,8 \text{ см}^{-1}$ и длины волны лазера 1064 нм.

Степень диссоциации и константу диссоциации Д2ЭГФК определяли кондуктометрическим методом (АНИОН-4154, погрешность $\pm 2\%$), получив зависимости электропроводности от концентрации электролита в инертном разбавителе. Точную концентрацию экстрагента определяли титрованием спиртовым раствором щёлочи с фенолфталеином.

2.4 Методика проведения эксперимента

Производственная ЭФК (или модельный раствор) и экстрагент – смесь раствора Д2ЭГФК и керосина (или только Д2ЭГФК) – загружаются в автоматизированный реактор в различных объемных пропорциях, устанавливаются необходимые параметры процесса экстракции – скорость перемешивания (200-500 оборотов в минуту), температура (20 до 60 °С) и время проведения процесса (от 2 до 60 минут). После завершения работы мешалки, смесь отстаивается 2-10 минут, после чего водная фаза выгружается через нижний слив реактора, либо вся смесь переносится в делительную воронку, где происходит процесс разделения. В экспериментах по определению емкости органической фазы

в реактор возвращается экстракт РЗМ и добавляется новая порция ЭФК. Схема установки представлена на рисунке 2.2.

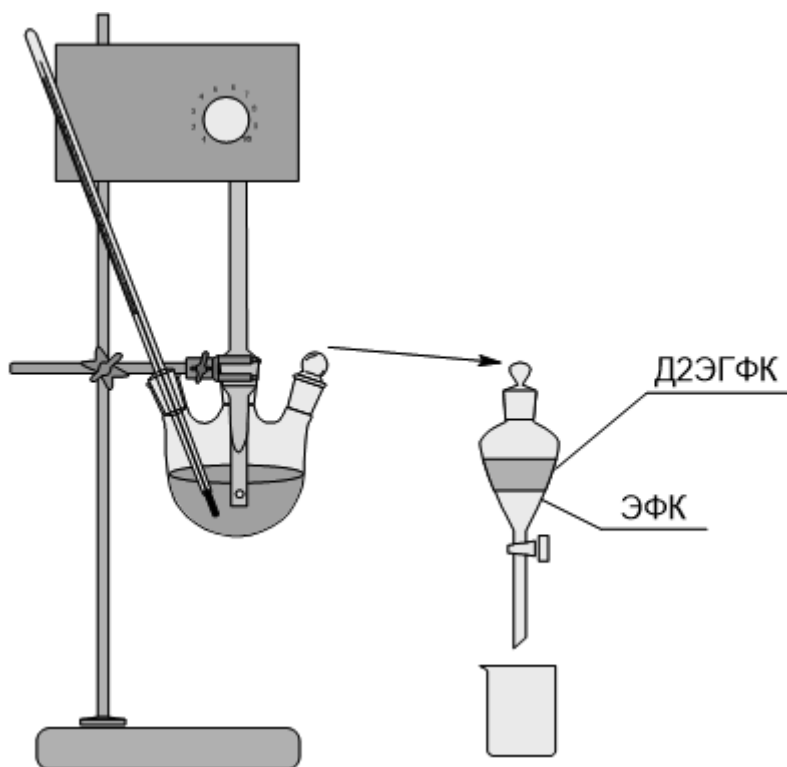


Рисунок 2.2. – Схема экспериментальной установки

Процесс реэкстракции проводится аналогичным образом, с тем отличием, что в реактор загружается экстракт, насыщенный РЗМ, и реэкстрагент – растворы щавелевой или серной кислот.

Осаждение соединений редкоземельных металлов проводилось следующим образом. В подогреваемый водяной баней до 60 °С реэкстракт редкоземельного элемента добавляется карбонат аммония (тв.) до нейтрализации раствора, после чего раствор фильтруется и промывается горячей дистиллированной водой для очистки осадка от сульфата аммония. Полученный осадок карбоната соответствующего РЗМ сушится и направляется на анализ.

2.5 Методика обработки экспериментальных данных

По измеренным значениям концентрации редкоземельных металлов в водной и органической фазах после разделения рассчитываются степень извлечения РЗМ из экстракта E , коэффициенты распределения D и коэффициенты разделения различных редкоземельных металлов β по формулам (2.1 – 2.3):

$$D = C_{орг}/C_{вод}, \quad (2.1)$$

$$E = Q_{орг}/Q_{исх} = \frac{C_{орг}V_{орг}}{C_{орг}V_{орг} + C_{вод}V_{вод}}, \quad (2.2)$$

$$\beta_{1/2} = D_1/D_2, \quad (2.3)$$

где $C_{орг}$ и $C_{вод}$ – равновесные концентрации компонента в водной и органической фазах при достижении равновесия, $C_{исх}$ – исходная концентрация элемента в водной фазе, моль/л; $V_{орг}, V_{вод}$ – объемы органической и водной фаз; $Q_{орг}, Q_{исх}$ – содержание вещества в органической и исходной водной фазах; D_1 и D_2 – коэффициенты распределения лучше экстрагируемого компонента 1 и хуже экстрагируемого компонента 2.

Количество ступеней экстракции определяли по уравнению (2.4), отвечающему извлечению РЗМ в органическую фазу при проведении противоточной экстракции с постоянным коэффициентом распределения:

$$n = \frac{\lg C_0 / C_i}{\lg(1 + D \cdot V_{орг} / V_{aq})} \quad (2.4)$$

где n – теоретическое число ступеней экстракции, C_0 – начальная концентрация экстрагируемого вещества в водной фазе, моль/л, C_i – конечная концентрация экстрагируемого вещества в водной фазе, моль/л, $V_{орг}, V_{aq}$ – объемы органической и водной фаз.

2.6 Выводы по главе 2

В работе над диссертацией использована совокупность экспериментальных и теоретических методов исследований. Анализ состава проб водной и органических фаз проведен с применением фотометрических методов, инфракрасной спектроскопии, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Экспериментальные исследования выполнялись в лабораторном и укрупненном лабораторном масштабах с использованием модельных и реальных технологических растворов фосфорных кислот.

В качестве основного метода анализа содержания редкоземельных металлов в пробах органических и водных фаз выбран метод рентгенофлуоресцентного анализа по причине достаточной чувствительности этого метода для определения индивидуальных РЗМ концентрации, высокой скорости проведения анализа, а

также возможности определения содержания индивидуальных элементов в пробах сложного вещественного состава.

Разработана программа и методология экспериментальных исследований, определен объект исследования. Разработана методика обработки экспериментальных данных, включающая основные количественные характеристики процесса: коэффициенты распределения и разделения, степень извлечения.

Степень достоверности результатов исследования обеспечена статистической представительностью выборок данных, корректным применением методов математической обработки информации, непротиворечивостью полученных результатов, подтверждением прогнозных выводов результатами экспериментальных исследовательских испытаний, апробацией основных положений диссертационного исследования в публикациях автора, научных исследованиях и выступлениях на научных конференциях.

ГЛАВА 3 ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

3.1 Эффективность использования Д2ЭГФК в процессах экстракции редкоземельных металлов из растворов фосфорной кислоты

Специфика многокомпонентных фосфорнокислых растворов, схожие физико-химические свойства лантаноидов и жесткие требования к качеству полупродукта фосфорных удобрений – экстракционных растворов фосфорных кислот, обуславливают сложность разделения РЗМ на индивидуальные компоненты. Концентрирование и избирательное разделение лантаноидов может быть обеспечено использованием экстракционного способа, в котором применяемый экстрагент должен отвечать следующим критериям: доступности в масштабе отечественной промышленности и относительно низкой стоимости, высокой растворимости в органической фазе и низкой в водной, способности образовывать прочные комплексы с извлекаемыми металлами в органической фазе, высокой селективности к разделяемым лантаноидам, возможности многократного использования с эффективной регенерацией, безопасности в промышленном использовании [57].

Наиболее доступными и дешевыми экстрагентами являются высшие карбоновые кислоты (нафтеновая, олеиновая), получаемые при переработки нефтяных отходов. Карбоновые кислоты практически не растворимы в водных растворах, относительно безопасны и легко регенерируются. Однако их низкая селективность по отношению к РЗМ является сдерживающим фактором промышленного использования.

Для разделения, концентрирования и очистки РЗМ широко применяются так называемые краун-эфиры – макрогетероциклические соединения, содержащие в своих циклах более 11 атомов. Благодаря своему строению краун-эфиры образуют устойчивые комплексы с катионами, диаметр которых соответствует внутреннему диаметру цикла краун-эфира. Более того, существующие технологии их синтеза позволяют создавать краун-эфиры заданного размера для извлечения катионов конкретных металлов, что достигается изменением количества звеньев цепи с

введением различных заместителей [102]. Недостатком использования краун-эфиров является высокая стоимость их синтеза. Также имеются данные о невысокой эффективности использования краун-эфиров в кислых растворах с низким значением pH [7].

Руководствуясь принципом жестких и мягких кислот и оснований по Пирсону, для жестких РЗМ ввиду их относительно высокой электроотрицательности, подбирают эффективные кислородсодержащие экстрагенты, среди которых фосфорорганические соединения являются более результативными.

В системах с высокой кислотностью и многокомпонентным составом экстракционное извлечение РЗМ изучалось преимущественно с использованием нейтральных и кислых фосфорорганических экстрагентов, таких как, ТБФ, Суанех 272, Суанех 302, Суанех 923, Д2ЭГФК, РС 88А, ДБФК и ДАФК [66,151].

У сложных эфиров фосфорной кислоты атомы кислорода намного доступнее для химической связи с лантаноидами, чем у простых эфиров, так как они связаны с атомом фосфора двойной связью. Алкилфосфиноксиды (Суанех) обладают сравнительно большей экстракционной способностью в отличие от алкилфосфатов, например, трибутилфосфата (ТБФ), что обусловлено большей полярностью фосфорильной группы при замене эфирных групп R-O на алкильные радикалы, но образующиеся прочные органические комплексы с ионами РЗМ трудно реэкстрагируются. Поэтому наибольшее применение в экстракции нашел ТБФ, использующийся кроме того в процессе эксплуатации технологической системы очистки ЭФК от органических примесей [9].

При использовании кислых фосфорорганических экстрагентов установлено, что их эффективность возрастает с увеличением энергии связи углерод-фосфор, уменьшением разветвленности цепи углеводородного радикала и уменьшением кислотности [151]. Особенностью этих экстрагентов являются относительно высокие константы диссоциации в сочетании со значительной устойчивостью их комплексов с металлами, что обуславливает высокую потенциальную эффективность использования в сильнокислотных средах.

Наиболее высокие показатели экстракции РЗМ из сильнокислотных сред были получены при использовании Д2ЭГФК, находящейся в органической фазе инертного неполярного разбавителя, что и определило выбор данного органического вещества для изучения экстракционной способности лантаноидов в фосфорнокислых системах [59,61].

В качестве инертного разбавителя Д2ЭГФК выбрали керосин в силу его доступности, дешевизны и инертности к кислым водным растворам. Кроме того, использование керосина в виде растворителя позволяет значительно снизить вязкость органической фазы и скорость расслоения гетерогенных фаз [22,23].

Особенностью технологических фосфорнокислых растворов является их высокая кислотность, наличие значительного количества макропримесей и невысокое содержание РЗМ, особенно тяжелой группы. К тому же, производственная ЭФК является товарным полупродуктом для производства минеральных фосфорных удобрений, поэтому использование селективного к РЗМ экстрагента не должно приводить ни к изменению состава и свойств фосфорнокислых растворов, ни к изменению основной технологии получения фосфорных удобрений [26].

Известно, что в слабокислой среде Д2ЭГФК экстрагирует РЗМ по катионообменному механизму [20], однако вследствие того, что фосфорильная группа кислоты $P=O$ полярна и кислород является донором электронов, возможно дополнительное присоединение (сольватация) молекул кислоты к катиону, при этом экстракция может частично протекать по донорно-акцепторному механизму. При высоких концентрациях фосфорной кислоты катионообменный механизм ухудшается вследствие смещения экстракционного равновесия в сторону исходных компонентов согласно уравнению (3.1).



где s – количество сольватирующих молекул кислоты, $\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ – комплексные ионы РЗМ (3+).

3.1.1 Влияние концентрации экстрагента на концентрирование и разделение иттрия, иттербия, эрбия и диспрозия

В зависимости от концентрации Д2ЭГФК (объемной доли x) в органической фазе получены коэффициенты распределения (D) иттрия, эрбия, иттербия и диспрозия, приведенные в таблице 3.1. Исходная концентрация каждого РЗМ составляла 5 ммоль/л.

Таблица 3.1 – Равновесные концентрации РЗМ в водной C_{aq} и органической C_{org} фазах и коэффициенты распределения в зависимости от объемной доли Д2ЭГФК

Иттербий (Yb)				Эрбий (Er)			
x	C_{aq} , ммоль/л	C_{org} , ммоль/л	D	x	C_{aq} , ммоль/л	C_{org} , ммоль/л	D
1,00	-	9,99	>100	1,00	0,35	9,29	26,34
0,70	-	9,99	>100	0,80	0,41	9,18	22,53
0,50	-	9,90	>100	0,60	0,48	9,04	18,73
0,40	-	9,90	>100	0,50	0,73	8,55	11,76
0,30	0,36	9,27	25,53	0,45	1,01	7,98	7,89
0,25	0,57	8,86	15,50	0,40	1,61	6,79	4,23
0,20	1,74	6,51	3,74	0,30	2,81	4,38	3,56
0,15	2,27	5,47	2,41	0,25	2,37	5,26	2,22
0,12	2,70	4,60	1,70	0,20	2,66	4,68	1,76
0,09	2,89	4,22	1,46	0,15	3,61	2,77	0,77
0,05	4,56	0,89	0,19	0,10	4,35	1,30	0,30
0,03	4,86	0,27	0,06	0,05	4,81	0,38	0,08
0,02	4,93	0,14	0,03	-	-	-	-
Диспрозий (Dy)				Иттрий (Y)			
x	C_{aq} , моль/л	C_{org} , моль/л	D	x	C_{aq} , моль/л	C_{org} , моль/л	D
1,00	1,35	7,30	5,41	1,00	0,55	8,90	16,23
0,70	2,18	5,64	2,59	0,70	0,76	8,49	11,24
0,50	2,85	4,30	1,51	0,50	1,09	7,83	7,21
0,40	3,60	2,81	0,78	0,40	2,00	6,01	3,01
0,20	4,29	1,42	0,33	0,30	2,82	4,37	1,55
0,10	4,93	0,15	0,03	0,20	3,62	2,75	0,76
-	-	-	-	0,10	4,24	1,53	0,36

На рисунке 3.1 представлена зависимость степени извлечения РЗМ от объемной доли экстрагента. При достижении объемной доли Д2ЭГФК 0,7 степень извлечения диспрозия приближается к 60%, в то время как для иттрия, иттербия и эрбия составляет от 80 и, практически, до 100 %. Следует отметить, что максимальная степень извлечения иттербия достигается уже при концентрации органического экстрагента $x = 0,3-0,4$. Согласно полученным экспериментальным

данным с ростом концентрации Д2ЭГФК возрастет коэффициент распределения РЗМ в органическую фазу.

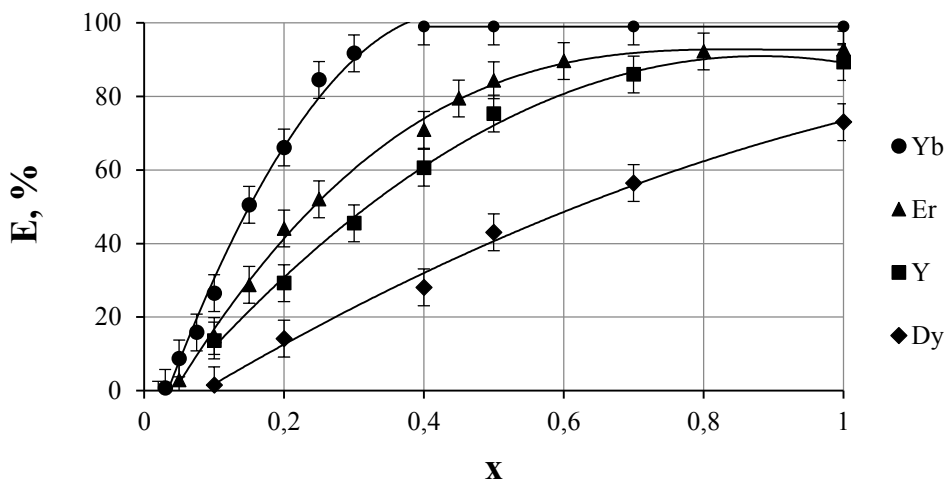


Рисунок 3.1 – Зависимость степени извлечения РЗМ тяжелой группы (E) от объемной доли Д2ЭГФК (x) в органическом растворителе; $V_{aq}/V_{org} = 2$ – отношение объемов водной и органической фаз ($V_{org} = 10$ мл); время перемешивания 10 минут при скорости перемешивания 450 об/мин, $T = 298$ К

По результатам исследования, коэффициенты распределения и степени извлечения в ряду лантаноидов увеличиваются в порядке возрастания порядкового номера элемента и уменьшения ионного кристаллографического радиуса.

Возрастающий эффективный заряд иона-комплексобразователя влияет на степень химического сродства с сольватным комплексом, что может приводить к дополнительной сольватации молекул органической кислоты по реакции (3.1):



Значения дополнительно сольватирующих молекул Д2ЭГФК определили, выразив значение термодинамической константы экстракционного равновесия (K) (3.2) согласно закону действующих масс:

$$K = \frac{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{R}_2 \cdot (\text{HR})_s] \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot \gamma_{\text{H}^+}^2}{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{(2+)}] \cdot \gamma_{\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}} \cdot [(\text{HR})_2]^{\left(\frac{2+s}{2}\right)}}, \quad (3.2)$$

где отношение концентраций ионов РЗМ в органической фазе к водной равно коэффициенту распределения (3.3):

$$\frac{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot R_2(\text{HR})_s]}{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{(2+)}]} = D. \quad (3.3)$$

Используя логарифмическую форму уравнения (3.2), получено равенство (3.4):

$$\ln K = \ln D + 2 \ln a_{\text{H}^+} - \ln \gamma_2 - \left(1 + \frac{s}{2}\right) \ln[(\text{HR})_2], \quad (3.4)$$

где a_{H^+} - активность ионов водорода, γ_2 - коэффициент активности соответствующего иона $\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$.

Коэффициенты активности ионов $\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ рассчитаны по уравнению, предложенному Лебедевым И.А. в работе [11], где экспериментально показано, что в фосфорнокислых растворах зависимость коэффициентов активности ионов от ионной силы I в интервале $I = 0 - 2,5$ моль/кг описывается уравнением (3.5):

$$-\lg \gamma_{z^+} = 0,5065 \cdot (z^+)^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,49\sqrt{I}} - 0,2392 \cdot I \right) \quad (3.5)$$

В пределах удовлетворительной погрешности для Er, Y и Dy величина s составила 2, в то время как для Yb – 3, что указывает на более прочную связь иттербия с органическим экстрагентом, и как следствие, более высокие показатели экстракции.

По определенным значениям термодинамических характеристик процесса экстракции представлен ряд экстрагируемости ионов РЗМ, коррелирующий с величиной химического сродства РЗМ к экстрагенту Д2ЭГФК:

РЗМ	$\text{Yb}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+} > \text{Er}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+} > \text{Y}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+} > \text{Dy}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$			
$\ln K$	$6,56 \pm 0,12$	$2,67 \pm 0,08$	$1,96 \pm 0,04$	$0,37 \pm 0,02$
$\Delta_r G_{298}^0$, кДж/моль	$-16,26 \pm 0,29$	$-6,62 \pm 0,20$	$-4,86 \pm 0,10$	$-0,92 \pm 0,05$

Несмотря на высокую степень димеризации Д2ЭГФК (логарифм константы димеризации $\lg K_2 = 4 \div 4,5$ [143]), количество мономерных форм экстрагента согласно расчетам сопоставимо или превышает количество ионов РЗЭ в органической фазе. Можно высказать предположение, что раздимеризация

Д2ЭГФК в керосине при взаимодействии с дигидрофосфатными комплексами РЗМ может быть обусловлена образованием межмолекулярных связей между протонами ортофосфорной кислоты и кислородом фосфорильной группы экстрагента.

Исследованы ИК-спектры Д2ЭГФК до и после экстракции эрбия и иттрия. На спектре обнаружена характерная для фосфорильной группы полоса поглощения 1227 см^{-1} (1229 см^{-1} [97]), которая смещается до значения волнового числа 1204 см^{-1} при взаимодействии Д2ЭГФК с ионами РЗЭ. Данный факт указывает на участие кислорода фосфорильной группы в образовании координационной связи $\text{P}=\text{O}\cdot\text{Ln}$. Обнаруженная характеристическая полоса в области 1100 см^{-1} характеризует валентные колебания группы $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$ [6].

В Раман спектрах экстрагента и его органических комплексов с РЗЭ обнаружена характеристическая частота 1300 см^{-1} , значение которой определяет поляризацию связи $\text{P}=\text{O}$ в силу наличия димеров Д2ЭГФК. Появление частоты 1150 см^{-1} в спектрах органических комплексов РЗЭ обусловлено поляризуемостью фосфорильной группы с ионами металла и валентным колебанием группы $\text{P}=\text{O}\dots\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$.

Результаты рентгенофлуоресцентного метода и литературные данными [4,151] подтверждают молярное стехиометрическое соотношение ионов $\text{Ln}^{3+} : \text{H}_2\text{PO}_4^- = 1:1$ в составе комплексного соединения.

По значению углового коэффициента зависимости логарифма коэффициентов распределения от логарифма концентрации органического растворителя, представленной на рисунке 3.2, вычислили величину дополнительно сольватирующих молекул Д2ЭГФК.

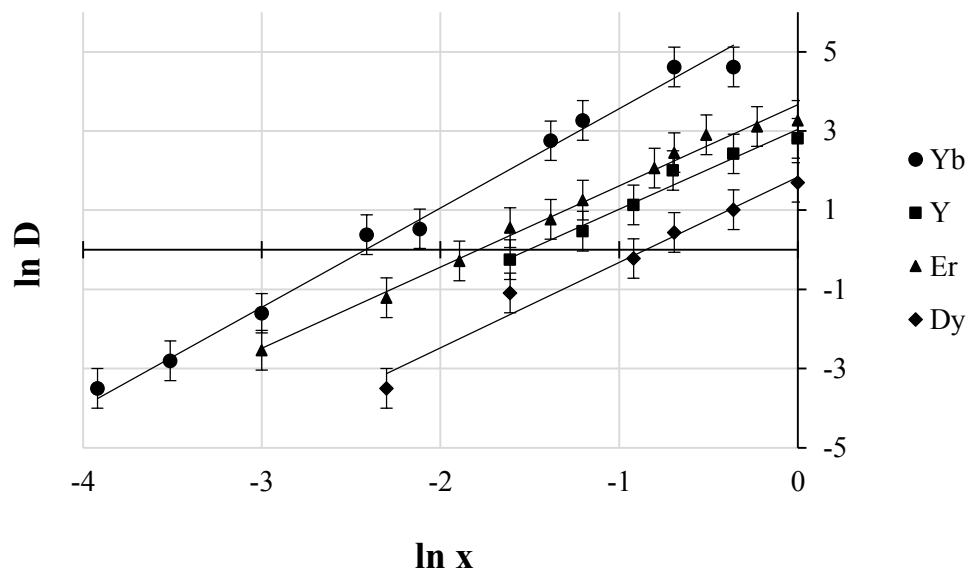


Рисунок 3.2 – Зависимость логарифма коэффициентов распределения РЗМ тяжелой группы от логарифма концентрации экстрагента ($\ln x$) при $V_{aq}/V_{org} = 2$ ($V_{org} = 10$ мл), времени перемешивания 10 минут при 450 об/мин, $T = 298$ К

По значениям коэффициентов распределения элементов между водной и органической фазами рассчитаны коэффициенты разделения (B), зависимость которых от концентрации экстрагента представлена на рисунке 3.3.

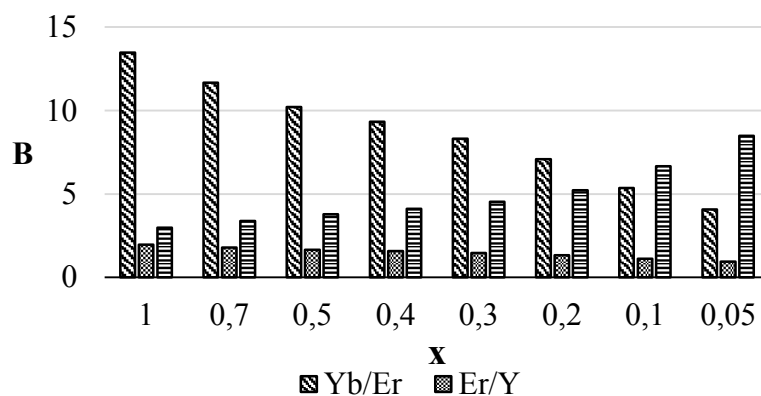


Рисунок 3.3 – Зависимость коэффициентов разделения индивидуальных РЗМ от концентрации Д2ЭГФК в органическом растворителе

С увеличением содержания Д2ЭГФК наблюдается повышение коэффициентов разделения пар элементов Yb/Er и Er/Y и уменьшение Y/Dy, при этом коэффициенты разделения пары Yb/Er значительно выше, что определяет возможность первичного выделения этих металлов из технологических растворов ЭФК [58].

Изучено влияние соотношения объема водной фазы к органической V_{aq}/V_{org} на извлечение и распределение Yb, Er, Y и Dy между фазами из модельных и производственных растворов ЭФК [55]. Зависимости коэффициентов распределения и разделения элементов от соотношения фаз при использовании Д2ЭГФК с молярными долями 0,3 и 0,5 и скорости перемешивания 450 об/мин приведены на рисунке 3.4 а, б и в таблице 3.2.

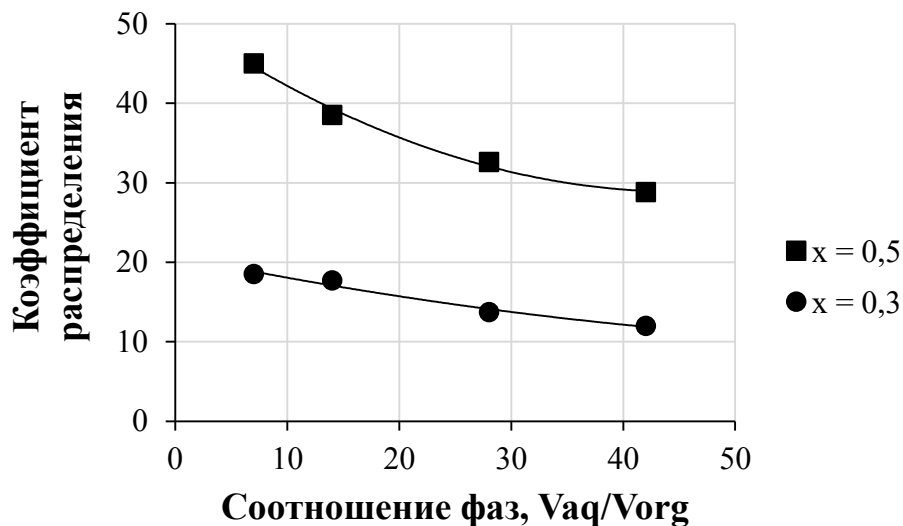


Рисунок 3.4 (а) – Влияние соотношения фаз на коэффициенты распределения иттербия в органическую фазу при использовании Д2ЭГФК ($x=0,5$ и $x=0,3$) и скорости перемешивания 450 об/мин

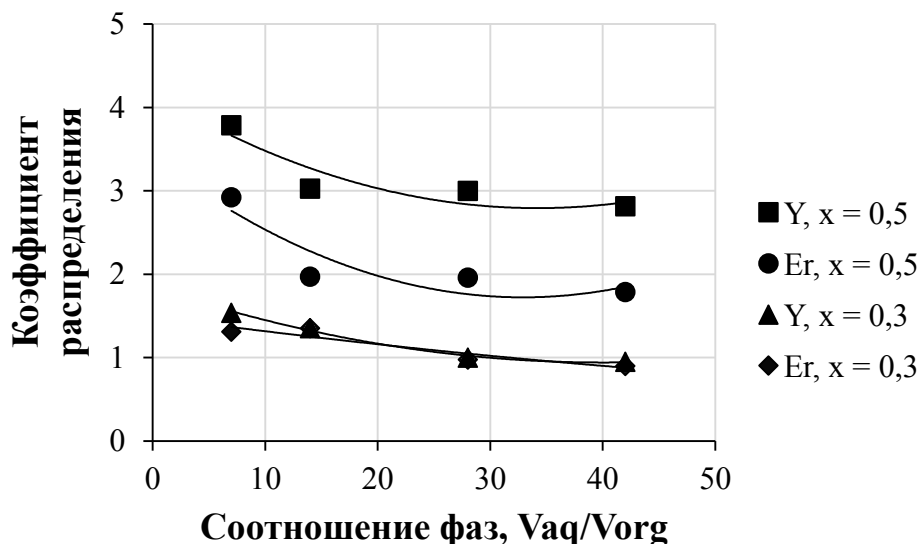


Рисунок 3.4 (б) – Влияние соотношения фаз на коэффициенты распределения иттрия и эрбия в органическую фазу при использовании Д2ЭГФК ($x=0,5$ и $x=0,3$) и скорости перемешивания 450 об/мин

Таблица 3.2 – Коэффициенты разделения (β) смежных пар РЗМ при использовании Д2ЭГФК с молярными долями 0,5 и 0,3

V_{aq}/V_{org}	Коэффициенты разделения Yb/Y Д2ЭГФК с молярными долями		Коэффициенты разделения Yb/Er Д2ЭГФК с молярными долями		Коэффициенты разделения Er/Y Д2ЭГФК с молярными долями	
	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3
42	16,16	13,78	10,2	12,89	1,58	1,07
28	16,64	14,09	10,85	13,81	1,53	1,02
14	19,57	13,23	12,68	13,23	1,54	1,00
7	15,58	14,37	11,92	12,21	1,31	1,18

Согласно полученным экспериментальным данным наблюдается резкое понижение коэффициентов распределения с увеличением соотношения фаз V_{aq}/V_{org} при использовании органического растворителя с различным содержанием Д2ЭГФК, в то время как коэффициенты разделения смежных пар элементов изменяются не столь значительно [56].

Например, для достижения степени извлечения Yb из ЭФК не менее 90% при использовании 30% раствора Д2ЭГФК в керосине, учитывая исходное содержание металлов в ЭФК, потребуется 9, 6 и 3 ступеней экстракции при соотношениях фаз, равных $V_{aq}/V_{org} = 42, 28, 14$, соответственно. Увеличение концентрации Д2ЭГФК до значения 50% сокращает число ступеней до 5, 3 и 2 при тех же условиях эксперимента, в полном соответствии со смещением равновесия при увеличении концентрации экстрагента в сторону образования сольватных комплексов РЗМ.

В таблице 3.3 представлены результаты экспериментальных исследований зависимости равновесных концентраций РЗМ в органической фазе C_{org} от содержания Д2ЭГФК и количества ступеней экстракции, где C_0 - исходное содержание РЗМ в ПЭФК.

Таблица 3.3 – Показатели экстракции РЗМ из ЭФК в зависимости от концентрации Д2ЭГФК и количества ступеней экстракции

Концентрация Д2ЭГФК	V_{aq}/V_{org}	Количество ступеней экстракции	C_0/C_{org} , ммоль/л (Y)	C_0/C_{org} , ммоль/л (Yb)	C_0/C_{org} , ммоль/л (Er)	C_0/C_{org} , ммоль/л (Fe)	$C_{org}(Y)/C_{org}(Yb)$
30%	28	5	1,61/1,07	<0,01/0,12	0,03/<0,1	20,7/1,65	8,9
50%	14	8	1,61/3,23	<0,01/0,71	0,03/0,45	20,7/8,06	4,55
100%	14	11	1,61/9,43	<0,01/1,45	0,03/0,97	20,7/9,29	6,5

При увеличении ступеней экстракции возрастает коэффициент распределения РЗМ между органической и водной фазами. Для эрбия и иттрия равновесная концентрация после 2-3 ступеней экстракции практически не возрастает, тогда как для иттербия с каждой ступенью экстракции наблюдается увеличение его содержания в органической фазе. Следует отметить существенное увеличение концентрации катионов железа (3+) в процессе экстракции с увеличением молярной доли Д2ЭГФК и количества экстракционных стадий, что снижает емкость органической фазы по отношению к РЗМ. Содержание других примесных элементов в органической фазе незначительно и составляет менее <1-2 % (таблица 3.4)

Таблица 3.4 – Количественное содержание извлеченных компонентов в экстракте

Компонент	Yb	Y	Er	Fe	Ti	Ca	Si
С, ммоль/л	0,71	3,62	0,45	8,06	1,61	<0,01	<0,01

Диспрозий целесообразнее выделять при более высоких концентрациях Д2ЭГФК. На рис. 3.5 представлена зависимость степени извлечения (E, %) диспрозия от соотношения фаз при использовании Д2ЭГФК со значением молярной доли $x=0,7$ и скорости перемешивания 450 об./мин.

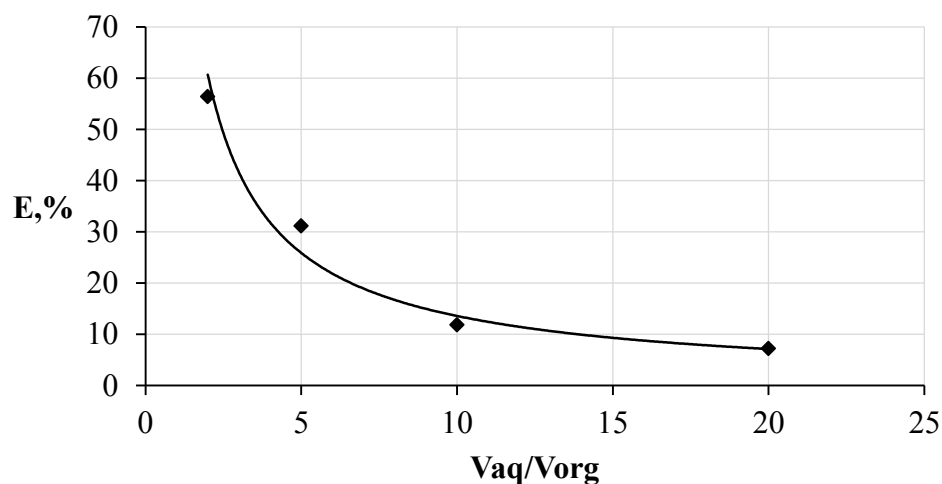


Рисунок 3.5 – Влияние соотношения фаз на степень извлечения Ду в органическую фазу

С увеличением объема водной фазы от $V_{aq}/V_{org} = 2$ до 20 понижается как степень извлечения с 57% до 7%, так и коэффициент распределения от 2,6 до 1,6.

3.1.3 Концентрирование и разделение тяжелой группы РЗМ в совместном присутствии на стадии экстракции из водной фазы в органическую

Повышенное содержание элементов легкой группы лантаноидов в растворах ЭФК затрудняют процесс разделения тяжелых РЗМ, а высокая концентрация солевого фона фосфорнокислого раствора (таблица 2.1) является причиной низкой емкости экстрагента к индивидуальным лантаноидам, обусловленной к тому же загрязнением органической фазы ионами железа (3+).

Для исследования особенностей поведения РЗМ в совместном присутствии в процессе экстракции Д2ЭГФК использовали раствор, моделирующий состав производственного раствора по фосфорной (4,5 моль/л) и серной (0,19 моль/л) кислотах, содержащий неэквивалентное и эквивалентное производственному раствору ЭФК количество тяжелых редкоземельных элементов: Y, Yb, Er и Dy.

Экстракцию проводили раствором Д2ЭГФК с мольной долей $x=0,3$ при разном соотношении фаз: 2, 5, 10 и 20 и одинаковых (5 ммоль/л) и различных (в соответствии с содержанием в технологических растворах) концентрациях иттрия, иттербия, эрбия и диспрозия, времени контакта 10 мин и скорости перемешивания 450 об/мин.

Результаты эксперимента: равновесные концентрации элементов в органической (C_{org}) и водной (C_{aq}) фазах, выраженные в ммоль/л, коэффициенты распределения D представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Показатели экстракции при разном соотношении фаз, эквивалентных концентрациях РЗМ и концентрациях, аналогичным содержанию элементов в растворе производственной ЭФК

Dy								
V_{aq}/V_{org}	$C_0 \cdot 10^{-3}$	$C_{org} \cdot 10^{-3}$	$C_{aq} \cdot 10^{-3}$	D	$C_0 \cdot 10^{-3}$	$C_{org} \cdot 10^{-3}$	$C_{aq} \cdot 10^{-3}$	D
20	5	2,19	4,89	0,45	2	0,14	1,99	0,07
10	5	2,38	4,76	0,50	2	0,12	1,99	0,06
5	5	1,99	4,60	0,43	2	0,09	1,98	0,05
2	5	1,17	4,42	0,27	-	-	-	-

Продолжение таблицы 3.5

Yb								
20	5	25,64	3,72	6,90	0,3	1,40	0,23	6,09
10	5	29,15	2,09	13,98	0,3	1,34	0,17	8,07
5	5	23,59	0,28	83,65	0,3	0,95	0,11	8,64
2	5	9,95	0,025	398,00	-	-	-	-
Y								
20	5	1,55	4,92	0,32	15	12,03	14,40	0,84
10	5	4,24	4,58	0,93	15	12,06	13,79	0,87
5	5	5,21	3,96	1,32	15	11,94	12,61	0,95
2	5	3,74	3,13	1,19	-	-	-	-
Er								
20	5	2,44	4,88	0,50	0,7	0,12	0,69	0,17
10	5	6,78	4,32	1,57	0,7	0,22	0,68	0,32
5	5	8,24	3,35	2,46	0,7	0,16	0,67	0,24
2	5	4,65	2,68	1,74	-	-	--	

Согласно экспериментальным данным степень извлечения резко снижается с увеличением количества водной фазы в связи с уменьшением коэффициентов распределения металлов в органическую фазу (рисунки 3.4, 3.5 и 3.6). При нестехиометрическом присутствии РЗМ, изменяются их коэффициенты распределения (таблица 3.5) и, как следствие, степень извлечения в экстрагент (рисунок 3.6, 3.7).

При насыщении экстрагента иттрием, содержание которого на порядок выше количества других лантаноидов, подавляется экстракция РЗМ и наблюдается эффект высаливания. Понижение растворимости РЗМ в органической фазе может определяться различными факторами, например, изменением коэффициентов активности лантаноидов, что отражается на характеристиках межфазного распределения, а также образованием нейтральных координационно насыщенных соединений с Д2ЭГФК состава $LnR_z \cdot zHR$, что приводит к уменьшению количества свободной Д2ЭГФК в органической фазе.

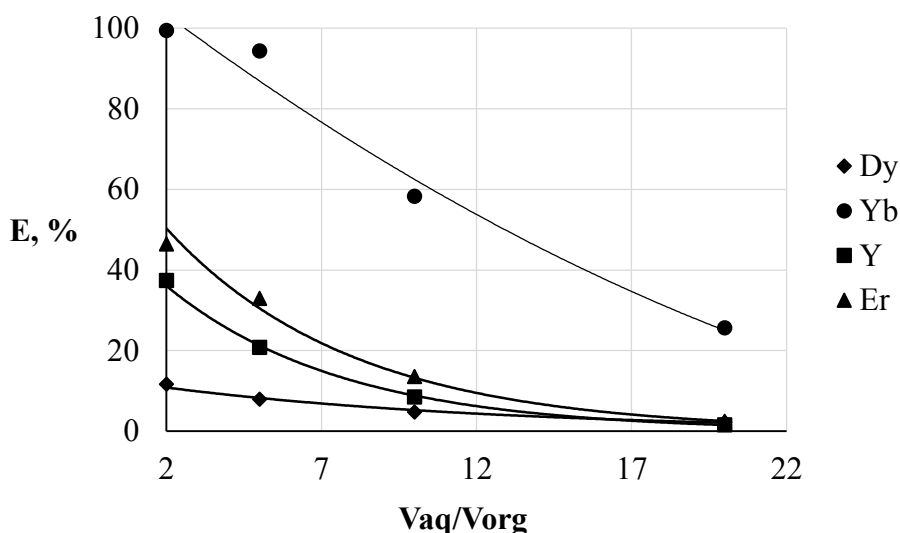


Рисунок 3.6 – Зависимость степени извлечения РЗМ тяжелой группы от количества органической фазы при исходном содержании 5 ммоль/л каждого РЗМ

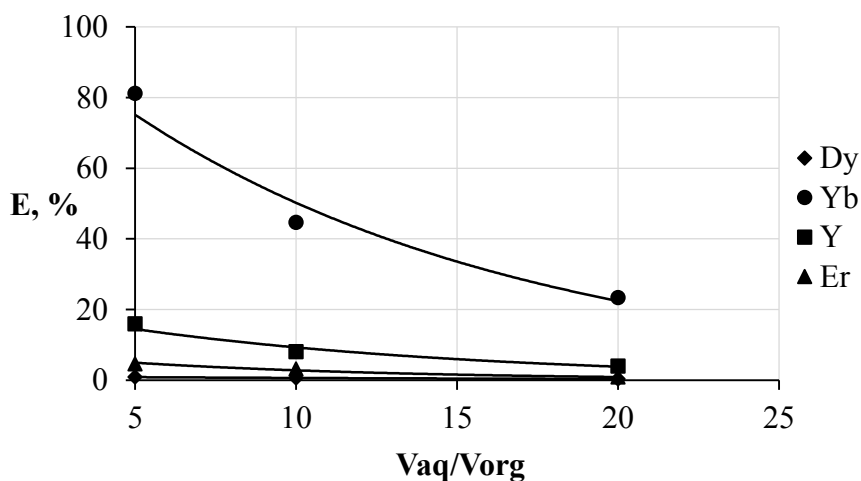


Рисунок 3.7 – Зависимость степени извлечения РЗМ тяжелой группы от содержания органической фазы при исходной концентрации редкоземельных элементов, аналогичной редким элементам в производственных растворах

Таким образом, присутствие иттрия в ЭФК оказывает влияние на степень извлечения других РЗМ в органическую фазу и ограничивает емкость экстрагента по отношению к любому лантаноиду. Однако изменение соотношения количества фаз, практически, не сказывается на коэффициентах разделения элементов: $Yb/Y=8$, $Y/Er=4$, $Er/Dy=4$.

С другой стороны, конкурировать в процессе извлечения в органическую фазу редкоземельных элементов будут и ионы иттербия в силу образования прочных экстрагируемых комплексов с более высоким сольватным числом.

С целью определения особенностей поведения РЗМ в экстракционном процессе, имитирующим технологический, провели процесс ступенчатой противоточной экстракции. Многократно используемый экстрагент уравнивали новой порцией исходного водного раствора для насыщения органической фазы РЗМ при времени перемешивания 15 мин, скорости 300 об./мин и соотношении фаз $V_{aq}/V_{org} = 5$. Полученные экспериментальные данные представлены в таблицах 3.6 и 3.7.

Таблица 3.6 – Показатели экстракции РЗМ из модельного раствора, содержащего по 0,005 моль/л каждого элемента

Ступень	$C_{org} \cdot 10^{-3}, M$			$C_{aq} \cdot 10^{-3}, M$			D			E, %		
	Yb	Y	Dy	Yb	Y	Dy	Yb	Y	Dy	Yb	Y	Dy
1	12,89	2,39	1,26	3,87	4,27	5,27	3,33	0,56	0,24	39,97	10,06	4,57
2	25,57	3,98	2,17	3,91	4,43	5,34	3,24	0,36	0,17	39,32	6,69	3,30
3	36,39	4,25	2,73	4,29	4,70	5,41	2,52	0,06	0,10	33,55	1,14	2,03
4	45,16	4,84	3,17	4,70	4,63	5,43	1,87	0,13	0,08	27,19	2,48	1,59

Таблица 3.7 – Показатели экстракции из модельного раствора, содержащего РЗМ, количественно эквивалентные редкоземельным элементам в производственных растворах

Ступень	$C_{org} \cdot 10^{-3}, M$			$C_{aq} \cdot 10^{-3}, M$			D			E, %		
	Yb	Y	Dy	Yb	Y	Dy	Yb	Y	Dy	Yb	Y	Dy
1	0,65	11,57	0,19	0,17	12,69	1,96	3,82	0,91	0,10	43,33	15,43	1,90
2	1,61	15,60	0,33	0,11	14,19	1,97	8,89	0,28	0,07	54,00	5,37	1,40
3	2,39	19,43	0,42	0,14	14,23	1,98	5,42	0,27	0,05	52,00	5,11	0,90
4	3,12	21,32	0,50	0,15	14,62	1,98	4,74	0,13	0,04	48,67	2,52	0,80
5	3,80	23,10	0,59	0,16	14,64	1,98	4,15	0,12	0,05	45,33	2,37	0,90

При проведении ступенчатой экстракции наблюдается понижение коэффициентов распределения и степени извлечения РЗМ (рисунок 3.8), что обусловлено смещением равновесия в сторону исходных компонентов реакции и постепенным насыщением органической фазы РЗМ. С другой стороны, наблюдается постепенное вытеснение диспрозия и иттрия из органической фазы концентрирующимся в ней иттербием (рисунок 3.9). Степень извлечения иттербия из водной фазы практически не изменяется, в то время как показатели экстракции иттрия и диспрозия резко снижаются. Как следствие, коэффициенты разделения

Yb/Y от ступени к ступени увеличиваются и принимают значения от 5 на первой стадии до 36 на пятой.

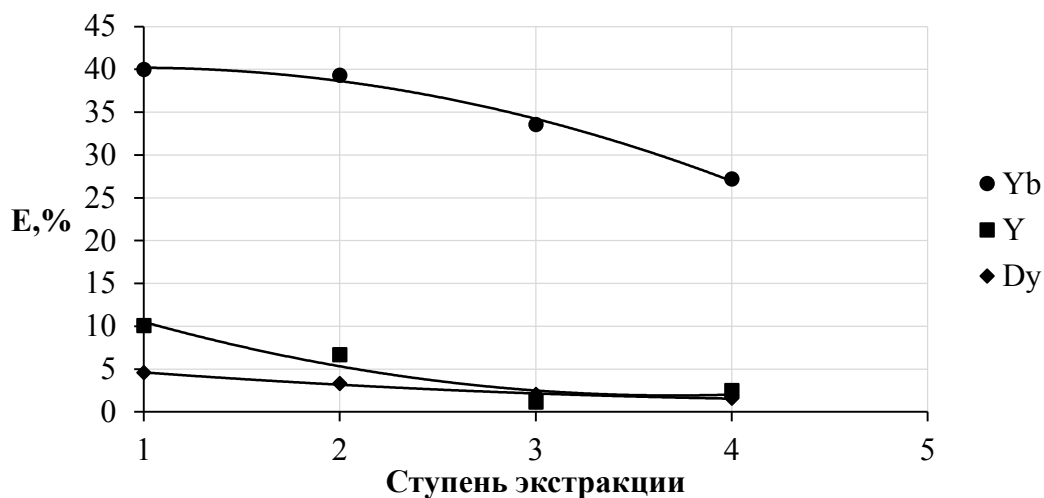


Рисунок 3.8 – Зависимость степени извлечения РЗМ из модельного раствора, содержащего по 0,005 моль/л каждого элемента

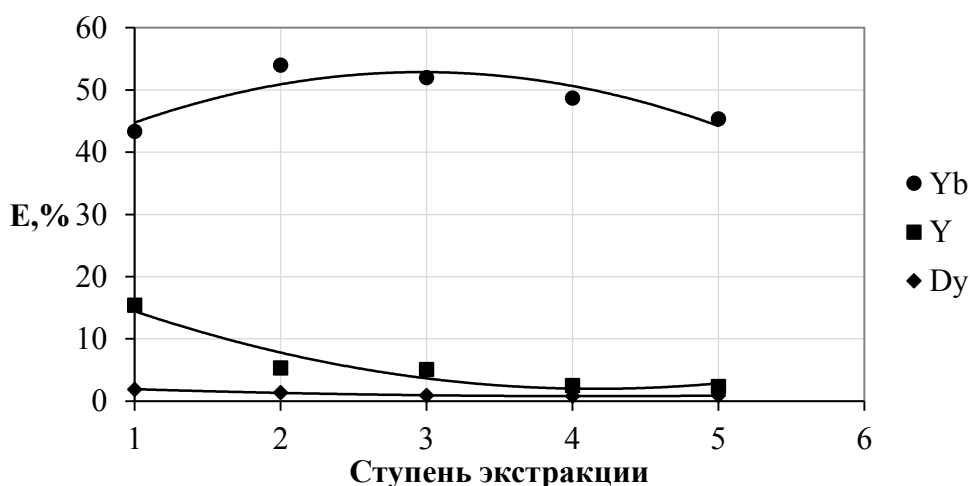


Рисунок 3.9 – Зависимость степени извлечения РЗМ из раствора, моделирующего состав по редкоземельным элементам производственной ЭФК

Таким образом, с увеличением ступеней экстракции наблюдается повышение относительного содержания иттербия в органической фазе (рисунок 3.10), несмотря на высокое содержание иттрия в исходном растворе фосфорной кислоты. Извлечение диспрозия в органическую фазу составляет меньше 1% и стремится к нулю с увеличением ступеней экстракции.

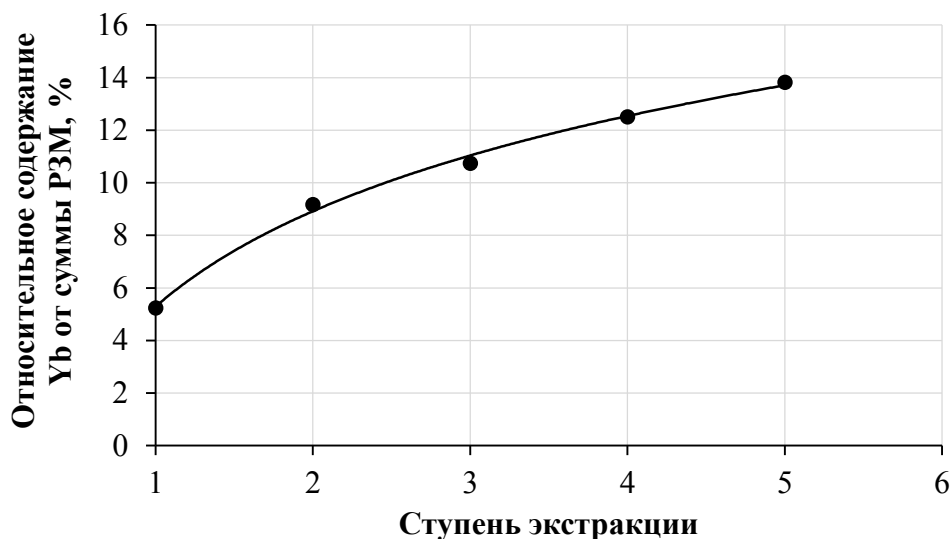


Рисунок 3.10 – Зависимость относительного содержания иттербия в органической фазе к сумме РЗМ от количества ступеней экстракции

Для определения емкости экстрагента по иттербию была проведена многоступенчатая экстракция с использованием каскада экстракторов.

На рисунке 3.11 представлена зависимость емкости органической фазы по отношению к иттербию от его равновесной концентрации в водной фазе.

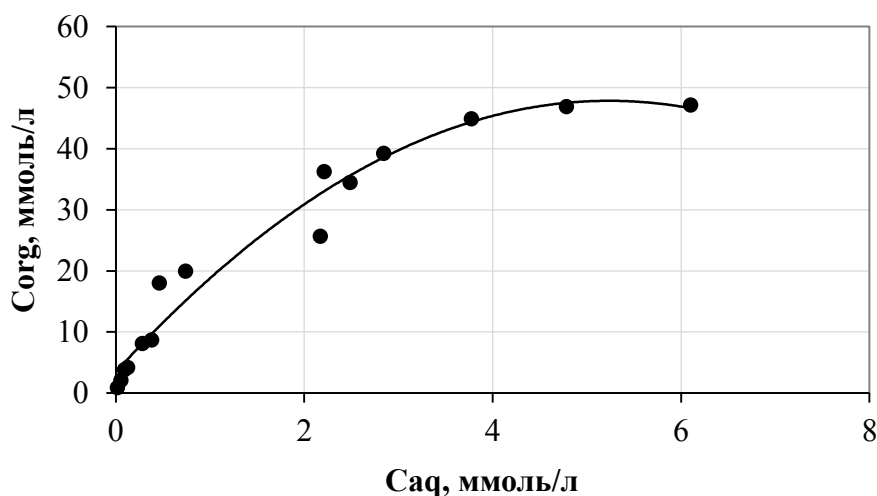


Рисунок 3.11 – Зависимость емкости органической фазы от равновесной концентрации иттербия в водном растворе

Предельная емкость экстрагента составила 0,045 моль/л. Учитывая низкое содержание Yb в растворах ЭФК, степень извлечения будет высокая даже при значительном увеличении объема водной фазы V_{aq}/V_{org} или ступеней экстракции. После концентрирования иттербия в органической фазе следует проводить экстракцию иттрия. Остаточные количества эрбия и диспрозия целесообразнее

извлекать из водной фазы после экстракции иттербия и иттрия. Для достижения степени извлечения диспрозия более 90% при соотношении фаз $V_{aq}/V_{org}=2$ потребуется 3 ступени экстракции или 6 – при соотношении фаз $V_{aq}/V_{org}=5$.

3.1.4 Экстракция примесных компонентов из фосфорнокислых растворов

Высокое содержание примесных компонентов в экстракционной фосфорной кислоте существенно снижает эффективность экстракции редкоземельных металлов. Экстракционная способность металлов обычно увеличивается с увеличением заряда иона от Me^{2+} к Me^{3+} . Этот факт в совокупности с высоким содержанием железа (3+) в ЭФК делает его основным примесным металлом, осложняющим извлечение редкоземельных металлов. В работе проведено исследование влияния ионов Fe^{3+} на процесс экстракции РЗМ, Содержание которого в ЭФК гораздо больше, чем ионов РЗМ. На рисунке 3.12 показано, что с увеличением концентрации Fe^{3+} снижаются значения коэффициента распределения и степени извлечения иттрия при экстракции их в органическую фазу.

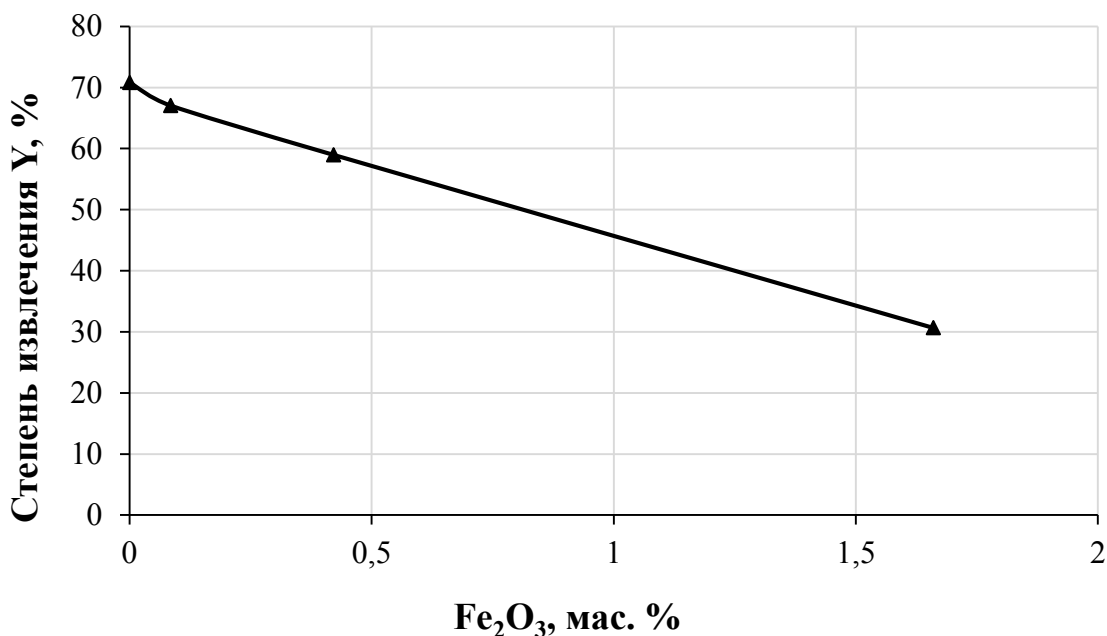


Рисунок 3.12 – Влияние иона Fe^{3+} на степень извлечения иттрия

Несмотря на высокую степень гидратации ионов Fe^{3+} , они способны формировать стабильные хелатные комплексы с Д2ЭГФК по следующей реакции (3.5):



Зависимость коэффициента распределения между водной и органической фазами РЗМ и Fe^{3+} от мольной доли раствора Д2ЭГФК в керосине (рисунок 3.13) была получена с использованием модельных растворов (19% P_2O_5 , 1,4% SO_3). Коэффициенты разделения смежных пар РЗМ представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Коэффициенты разделения смежных пар РЗМ

$X_{\text{Д2ЭГФК}}$	Yb/Er	Er/Y
0,033	17,78	1,42
0,067	22,86	1,42
0,139	22,98	1,53
0,301	-	1,73

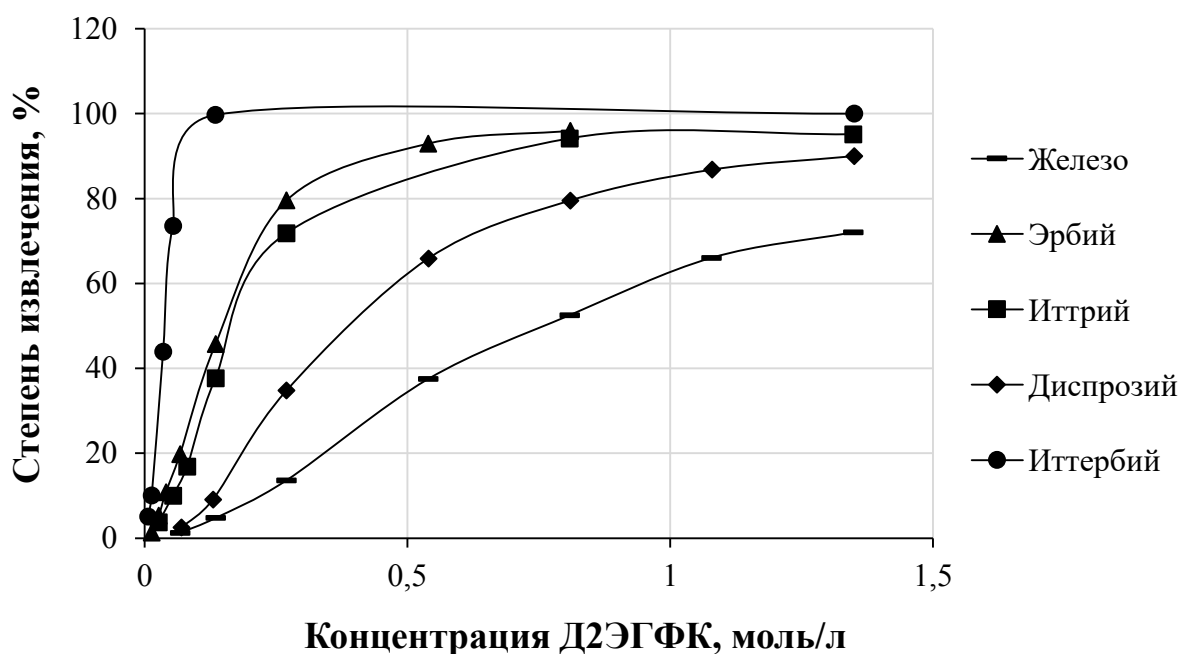


Рисунок 3.13 – Влияние концентрации экстрагента на степень извлечения РЗМ и Fe^{3+} ($V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 2:1$; $T = 298 \text{ K}$; $t = 20 \text{ мин}$; скорость перемешивания 900 мин^{-1})

Значения коэффициентов разделения β для Er, Yb из ПЭФК (28% P_2O_5), при одинаковых условиях составляет 40,9. Дальнейшее увеличение концентрации Д2ЭГФК может увеличить $\beta_{\text{Er/Yb}}$.

Определена емкость экстрагента: 0,0009 моль/л для Sm; 0,0013 моль/л для Y; 0,0196 моль/л для Er. Основываясь на том, что концентрация РЗМ в ЭФК около 0,0001 моль/л для отдельного лантаноида, одну и ту же порцию Д2ЭГФК можно использовать многократно в процессе экстракции РЗМ.

Определено время достижения равновесия: 2 мин для Y и 15 мин для Fe (рисунок 3.14).

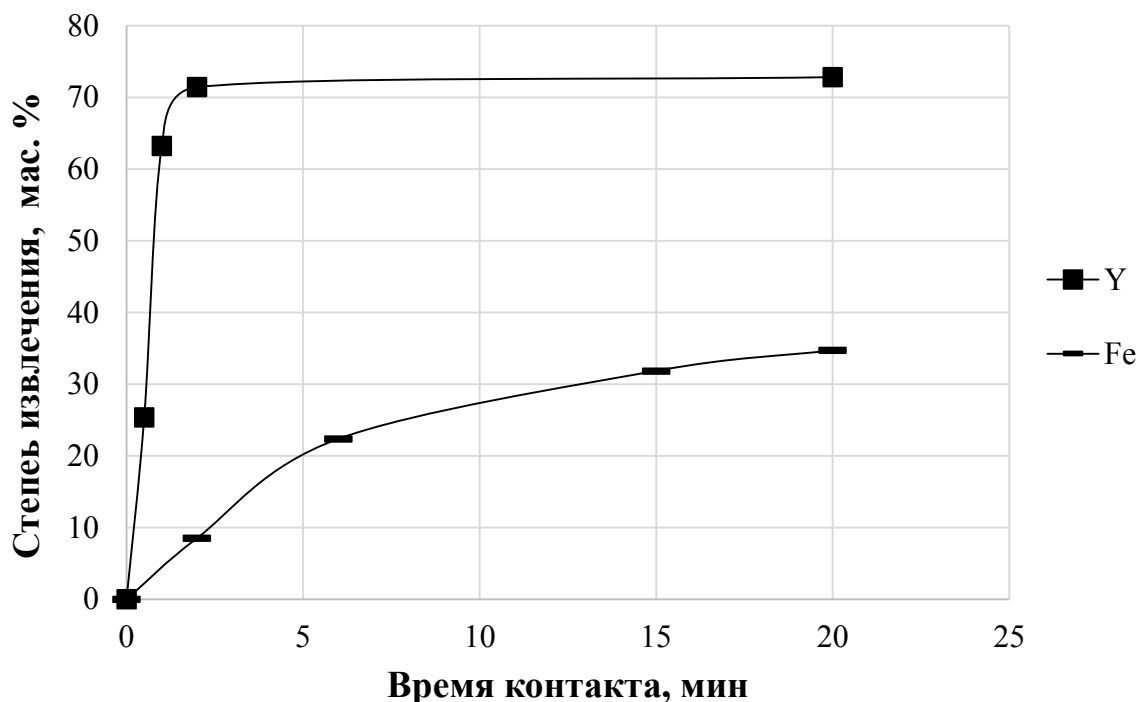


Рисунок 3.14 – Изотермы экстракции Y и Fe при различном времени контакта фаз ($V_{aq}/V_{org} = 2$; скорость перемешивания 900 мин^{-1} ; $T = 293 \text{ К}$; концентрация Д2ЭГФК 2 моль/л для Sm и 0,54 моль/л для Y, Fe)

Поэтому значительная разница во времени достижения равновесия является условием разделения РЗМ от примесных ионов Fe^{3+} непосредственно в процессе экстракции.

3.2 Выводы по главе 3

Согласно полученным результатам исследования увеличение концентрации Д2ЭГФК способствует повышению коэффициентов разделения пар элементов Yb/Er и Er/Y и уменьшению – Y/Dy, при этом значение коэффициентов разделения пары Yb/Er достигает значения 13.

Установлено, что коэффициенты распределения и степени извлечения в ряду лантаноидов увеличиваются в порядке возрастания порядкового номера элемента, что объясняется повышением эффективного заряда иона-комплексообразователя, приводящего к дополнительной сольватации молекул органической кислоты.

По значению углового коэффициента зависимости логарифма коэффициентов распределения от логарифма концентрации органического растворителя вычислены величины сольватирующих молекул Д2ЭГФК с индивидуальными РЗМ, равные двум для Er, Y, Dy и трем для Yb.

По результатам исследования, коэффициенты распределения и степени извлечения в ряду лантаноидов увеличиваются в порядке уменьшения ионного кристаллографического радиуса. Более прочную связь иттербия с органическим экстрагентом подтверждают более высокие показатели экстракции, выше 90% иттербия извлекается в органическую фазу Д2ЭГФК с молярной долей $x = 0,3-0,4$ и соотношением фаз $V_{aq}/V_{org} = 10$. Выделение других РЗМ тяжелой группы целесообразнее проводить экстрагентом более высокой концентрации ($x > 0,5$). Полученные средние коэффициенты разделения принимают значения для пар РЗМ: $Yb/Y = 8$, $Y/Er = 4$ и $Er/Dy = 4$.

Установлено, что с увеличением количества ступеней экстракции наблюдается повышение относительного содержания иттербия в органическом растворителе, коэффициент разделения Yb/Y возрастает до 36, несмотря на высокое содержание иттрия в исходном растворе ФК. Максимальное концентрирование органической фазы по иттербию ограничивается экстракционной емкостью и принимает значение 0,045 моль/л, что на несколько порядков превышает его исходное содержание в растворах ЭФК. При этом емкость экстрагента по отношению к РЗМ в технологических растворах снижается за счет экстракции примесных ионов железа (3+).

Определено, что основным примесным компонентом, снижающим степень извлечения РЗМ в органическую фазу, является железо в ионной форме Fe^{3+} . С увеличением концентрации ионов Fe^{3+} степень экстракции РЗМ в органическую фазу уменьшается вследствие конкурирующего эффекта. Понизить коэффициент распределения железа в органическую фазу с 1,16 до 0,1 можно за счет уменьшения времени контакта фаз до 2 – 5 мин в процессе экстракции.

Для достижения степени извлечения Yb из ЭФК не менее 90% при использовании 30% раствора Д2ЭГФК в керосине, учитывая исходное содержание

металлов в ЭФК, потребуется 9, 6 и 3 ступеней экстракции при соотношениях фаз, равных $V_{aq}/V_{org} = 42, 28, 14$, соответственно. Увеличение концентрации Д2ЭГФК до значения 50% сокращает число ступеней до 5, 3 и 2 при тех же условиях эксперимента, в полном соответствии со смещением равновесия при увеличении концентрации экстрагента в сторону образования сольватных комплексов РЗМ.

Эрбий и диспрозий необходимо выделять после экстракции иттербия и иттрия. Для достижения степени извлечения диспрозия более 90% потребуется три ступени экстракции при соотношении фаз $V_{aq}/V_{org} = 2$ и шесть - при соотношении $V_{aq}/V_{org} = 5$.

ГЛАВА 4 ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ Д2ЭГФК

4.1 Резкстракция РЗМ различными минеральными кислотами и определение условий разделения тяжелых РЗМ

4.1.1 Влияние концентрации резкстрагента на коэффициенты разделения РЗМ тяжелой группы

Исследование выполняли с использованием растворов Д2ЭГФК с объемной долей 0,3 в керосине, взятых после экстракции суммы или индивидуального РЗМ из модельного раствора, аналогичного по содержанию серной и фосфорной кислот производственной ЭФК.

Разрушение органического комплекса экстрагента с ионами РЗМ и, соответственно, выделение их из органической фазы в резкстракт обеспечивается использованием минеральных кислот высоких концентраций. А так как апатитовый концентрат выщелачивают растворами концентрированной серной кислоты, в качестве резкстрагента оптимально использовать серную кислоту, которая, к тому же является доступным и относительно недорогим реагентом.

Органическую фазу, содержащую заданное количество индивидуального РЗМ, помещали в автоматизированный реактор Parallel Automated HEL при температуре 295 К, скорости перемешивания 450 об./мин, отношении водной и органической фаз $V_{aq}:V_{org}=2$ ($V_{org}=40$ мл, $V_{aq}=20$ мл), времени контакта фаз 5 мин, превышающее время достижения равновесия (2-3 мин). Исходные ($C_0(Ln)_{org}$) и равновесные ($C_{\infty}(Ln)$) концентрации эрбия, иттрия, диспрозия и иттербия, степени извлечения (E, %) в водную фазу приведены в таблицах 4.1, 4.2.

Таблица 4.1 – Экспериментальные данные резкстракции эрбия и иттрия

$C(H_2SO_4)$, М	$C_0(Er)_{org}$, ммоль/л	$C_{\infty}(Er)_{aq}$, ммоль/л	$C_{\infty}(Er)_{org}$, ммоль/л	E, %	$C_0(Y)_{org}$, ммоль/л	$C_{\infty}(Y)_{org}$, ммоль/л	$C_{\infty}(Y)_{aq}$, ммоль/л	E, %
6,0	6,13	11,46	0,40	93,47	10,58	0,30	20,76	98,11
4,5	6,13	10,50	0,88	85,64	10,58	1,26	18,64	88,09
3,0	6,13	5,30	3,48	43,23	10,58	4,57	12,02	56,81
2,0	6,13	2,36	4,95	19,25	9,55	6,68	5,74	30,05
1,0	6,13	0,12	6,07	0,98	9,55	9,30	0,50	2,62

Таблица 4.2 – Экспериментальные данные рекстракции диспрозия и иттербия

$C(H_2SO_4)$, М	$C_0(Dy)_{org}$, ммоль/л	$C_{\infty}(Dy)_{aq}$, ммоль/л	$C_{\infty}(Dy)_{org}$, ммоль/л	Е, %	$C_0(Yb)_{org}$, ммоль/л	$C_{\infty}(Yb)_{aq}$, ммоль/л	$C_{\infty}(Yb)_{org}$, ммоль/л	Е, %
6,0	3,98	7,93	0,02	99,62	12,75	15,82	4,84	62,04
4,5	3,98	7,76	0,10	97,49	12,75	8,44	8,53	33,10
3,0	4,13	6,40	0,93	77,48	12,75	2,72	11,39	10,67
2,0	3,98	5,76	1,10	72,36	11,49	0,98	11,00	4,26
1,0	3,98	1,52	3,22	19,10	11,49	0,20	11,39	0,87

Закономерно, что с увеличением концентрации серной кислоты увеличивается степень извлечения РЗМ из органической фазы в рекстракт. Однако в силу разной устойчивости сольватных комплексов РЗМ с Д2ЭГФК при использовании серной кислоты одинакового содержания наблюдаются различные значения степени извлечения индивидуальных РЗМ, пропорциональные коэффициентам распределения лантаноидов в процессе рекстракции (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Значения коэффициентов распределения РЗМ между водной и органической фазами

$C(H_2SO_4)$, моль/л	Коэффициент распределения			
	Dy	Y	Er	Yb
6,0	328,67	36,80	28,65	3,27
4,5	77,60	14,79	11,93	0,99
3,0	6,88	2,63	1,52	0,24
2,0	5,24	0,86	0,48	0,09
1,0	0,47	0,05	0,02	0,02

Самые низкие значения коэффициентов распределения между водной и органической фазами наблюдаются у иттербия, который наиболее эффективно извлекается из растворов фосфорной кислоты и образует более прочные комплексы с Д2ЭГФК. Например, при использовании 50%-ного раствора Д2ЭГФК в керосине и соотношения фаз $V_{aq}/V_{org}=10$ средние степени извлечения за 10 ступеней экстракции принимают значения 3% для Y, 5% для Er, 1 % для Dy и 45 % для Yb.

Поэтому уменьшение степени извлечения РЗМ в водную фазу в ряду $Dy > Y > Er > Yb$ обуславливает различная устойчивость сольватных комплексов РЗМ с Д2ЭГФК в органической фазе, что может быть причиной эффективного

разделения лантаноидов на стадии рекстракции. Значения коэффициентов разделения индивидуальных РЗМ приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Значения коэффициентов разделения индивидуальных РЗМ на стадии рекстракции растворами серной кислоты

С (H ₂ SO ₄), моль/л	Коэффициенты разделения					
	B(Dy/Y)	B(Y/Er)	B(Er/Yb)	B(Dy/Yb)	B(Y/Yb)	B (Dy/Er)
6,0	9,06	1,28	8,77	161,74	11,3	18,45
4,5	5,25	1,24	12,06	78,43	14,95	6,50
3,0	2,62	1,73	6,38	28,82	11,01	4,52
2,0	6,08	1,80	5,35	58,78	9,64	10,98
1,0	8,70	2,72	1,13	26,88	3,06	23,88

Согласно полученным экспериментальным данным на стадии рекстракции наиболее эффективным является разделение диспрозия и эрбия, диспрозия и иттербия.

Для эрбия и иттрия получены самые низкие коэффициенты разделения, однако учитывая количественное преимущество иттрия в растворах ЭФК относительно эрбия, возможно получение концентрата иттрия с высоким содержанием целевого компонента.

Таким образом, для результативного разделения тяжелых РЗМ и максимального концентрирования их на стадии рекстракции целесообразно использовать растворы серной кислоты с содержанием H₂SO₄ выше 4 моль/л.

4.1.2 Влияние скорости перемешивания фаз на показатели рекстракции тяжелой группы РЗМ

Влияние скорости перемешивания фаз на количественные показатели рекстракции изучалось с использованием модельного фосфорнокислого раствора и органической фазы Д2ЭГФК с объемной долей 0,3 в керосине и содержанием индивидуальных РЗМ: Yb, Y, Er при отношении объема органической и водной фаз, равным 10, времени контакта фаз 5 мин и концентрации рекстрагента C_(H₂SO₄)=6 М.

Результаты эксперимента представлены в таблице 4.5 и на рисунке 4.1 – зависимость степени извлечения металлов в водную фазу от скорости перемешивания фаз.

Таблица 4.5 – Коэффициенты распределения РЗМ при различной скорости перемешивания фаз

$C_0(\text{Yb})_{\text{org}}$, ммоль/л	$C_{\infty}(\text{Yb})_{\text{aq}}$, ммоль/л	$C_{\infty}(\text{Yb})_{\text{org}}$, ммоль/л	D	Скорость, об/мин
2,45	4,7	1,98	2,37	300
2,45	4,8	1,97	2,44	400
2,45	9,2	1,53	6,01	450
2,45	7,4	1,71	4,33	500
2,45	6,8	1,77	3,84	600
$C_0(\text{Y})_{\text{org}}$, ммоль/л	$C_{\infty}(\text{Y})_{\text{aq}}$, ммоль/л	$C_{\infty}(\text{Y})_{\text{org}}$, ммоль/л	D	Скорость, об/мин
18,16	107,8	7,38	14,61	300
18,16	136,8	4,48	30,54	400
18,16	159,4	2,22	71,80	450
18,16	149,3	3,23	46,22	500
18,16	157,1	2,45	64,12	600
$C_0(\text{Er})_{\text{org}}$, ммоль/л	$C_{\infty}(\text{Er})_{\text{aq}}$, ммоль/л	$C_{\infty}(\text{Er})_{\text{org}}$, ммоль/л	D	Скорость, об/мин
16,46	97,1	6,75	14,39	300
16,46	120,2	4,44	27,07	400
16,46	142,5	2,21	64,48	450
16,46	134,2	3,04	44,14	500
16,46	139,2	2,54	54,80	600

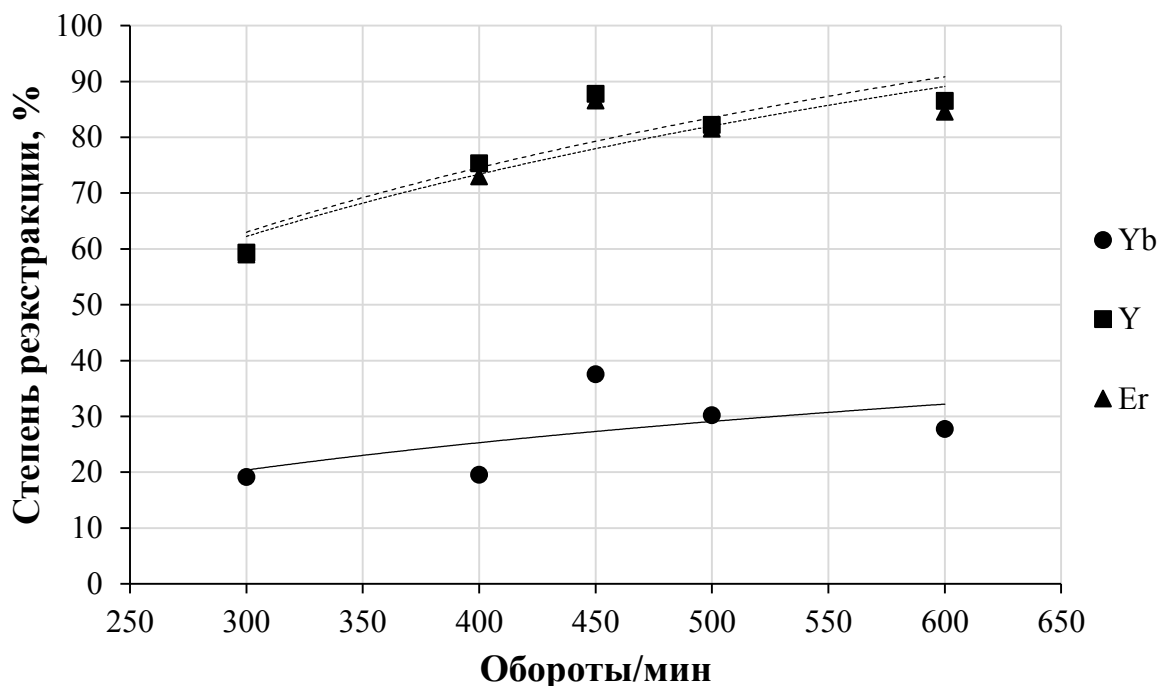


Рисунок 4.1 – Зависимость степени извлечения иттрия, иттербия и эрбия в водную фазу от скорости перемешивания фаз при 295 К, соотношении фаз $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}=10$ и содержании H_2SO_4 6 моль/л

Согласно полученной зависимости максимальная степень реэкстракции наблюдается при 450 об/мин, и дальнейшее увеличение скорости перемешивания нецелесообразно. Выбор оптимального режима реэкстракционного процесса, как и экстракционного, определяется природой лимитирующих стадий, среди которых от условий перемешивания зависит массоперенос. При достаточно высоких скоростях перемешивания, в изучаемых системах выше 450 об./мин, лимитирующей может стать химическая стадия, связанная с разрушением прочных сольватных комплексов РЗМ с ДЭГФК и образованием ацидокомплексов РЗМ в водном растворе.

Возрастание коэффициентов распределения всех РЗМ при увеличении скорости перемешивания до 450 об./мин объясняется увеличением поверхности раздела фаз вследствие уменьшения среднего размера капель гетерогенных фаз и, следовательно, увеличением скорости массопередачи.

При дальнейшем ускорении перемешивания уменьшается размер капли дисперсной фазы, и циркуляция жидкости внутри капли подавляется. Капли становятся подобны жестким сферам, что приводит к снижению коэффициента массопередачи в результате относительно медленного процесса молекулярной диффузии при скорости перемешивания выше 450 об./мин.

4.1.3 Влияние температуры на степень реэкстракции РЗМ

Изучено влияние температуры на степень извлечения иттрия, иттербия и эрбия из органической фазы при отношении объемов фаз 1:1, времени контакта фаз 5 мин и скорости перемешивания 400 об./мин раствором серной кислоты концентрацией 3 моль/л. Согласно полученным результатам, представленным на рис. 2, повышение температуры от 25 до 60°C приводит к увеличению степени извлечения иттрия в водную фазу более, чем в 2 раза, а эрбия и иттербия более, чем в 5 раз (рисунок 4.2).

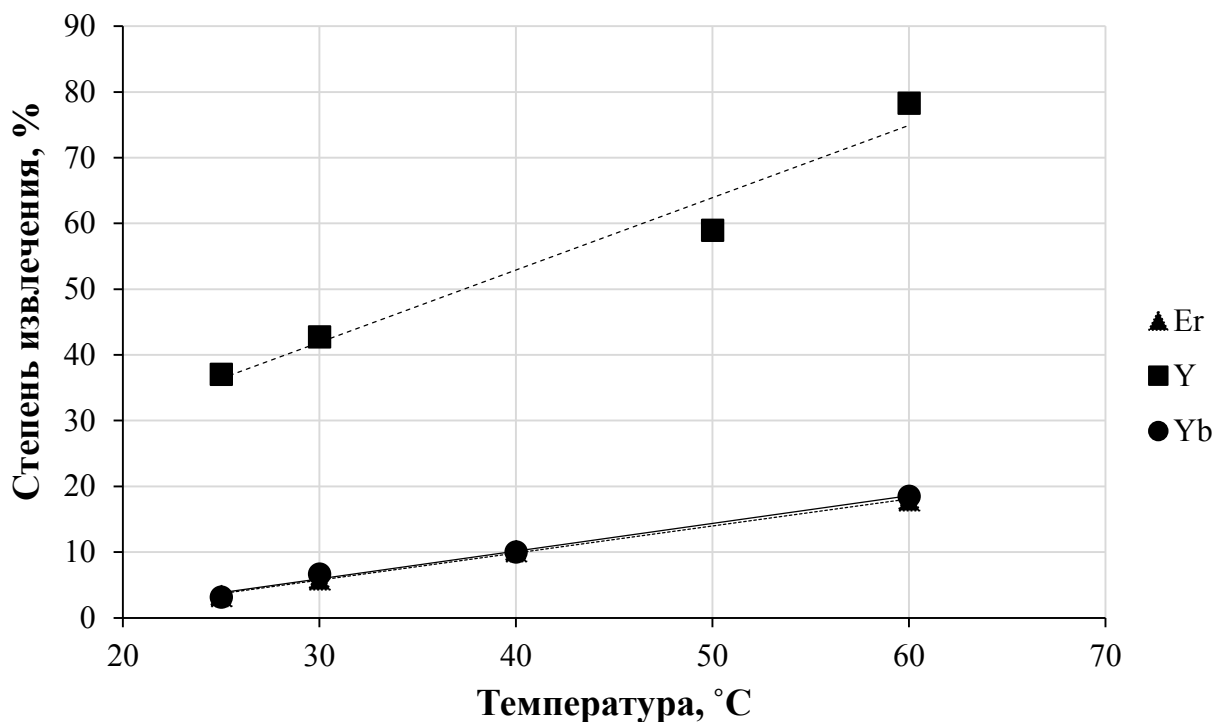


Рисунок 4.2 – Зависимость степени извлечения РЗМ от температуры

При увеличении температуры повышается как растворимость сульфатов лантаноидов в водной фазе, так и понижается вязкость органической фазы, что оказывает влияние на изменение коэффициентов распределения регистрируемых РЗМ и приводит к увеличению степени извлечения РЗМ из органической фазы. Обратный эффект понижения степени извлечения РЗМ с ростом температуры наблюдался в процессе экстракции Д2ЭГФК [27].

4.1.4 Влияние соотношения фаз на показатели рекстракции тяжелой группы РЗМ

Влияние соотношения фаз изучалось в процесс рекстракции Yb, Y и Er из органической фазы Д2ЭГФК с объемной долей 0,3 в керосине серной кислотой концентрацией 6 моль/л при скорости перемешивания 450 об./мин и времени контакта фаз 5 мин. Результаты представлены в таблице 4.6 и на рисунке 4.3.

Таблица 4.6 – Количественные результаты рекстракции РЗМ при разных соотношениях фаз

$C_0(Yb)_{org}$, ммоль/л	$C_{\infty}(Yb)_{org}$, ммоль/л	$C_{\infty}(Yb)_{aq}$, ммоль/л	E, %	D	Vaq/Vorg
3,24	1,03	4,20	68,2	4,29	0,5
3,24	1,97	6,35	39,2	3,22	0,2
3,24	2,56	6,80	20,9	2,66	0,1
3,24	2,85	5,85	12,0	2,05	0,066
3,24	2,96	5,60	8,6	1,89	0,05
3,24	3,03	6,30	6,4	2,08	0,033
$C_0(Y)_{org}$, ммоль/л	$C_{\infty}(Y)_{aq}$, ммоль/л	$C_{\infty}(Y)_{org}$, ммоль/л	E, %	D	Vaq/Vorg
3,67	7,32	0,01	99,73	>100	0,5
3,67	17,05	0,26	92,92	65,58	0,2
3,67	31,80	0,49	86,65	64,90	0,1
3,67	35,25	1,32	64,03	26,70	0,066
3,67	39,40	1,70	53,68	23,18	0,05
3,67	43,50	2,22	39,51	19,59	0,033
$C_0(Er)_{org}$, ммоль/л	$C_{\infty}(Er)_{aq}$, ммоль/л	$C_{\infty}(Er)_{org}$, ммоль/л	E, %	D	Vaq/Vorg
1,22	0,242	0,001	99,18	>100	0,5
1,22	0,555	0,011	90,98	50,45	0,2
1,22	0,970	0,025	79,51	38,80	0,1
1,22	0,960	0,058	52,46	16,55	0,066
1,22	0,840	0,080	34,43	10,50	0,05
1,22	0,750	0,097	20,49	7,73	0,034

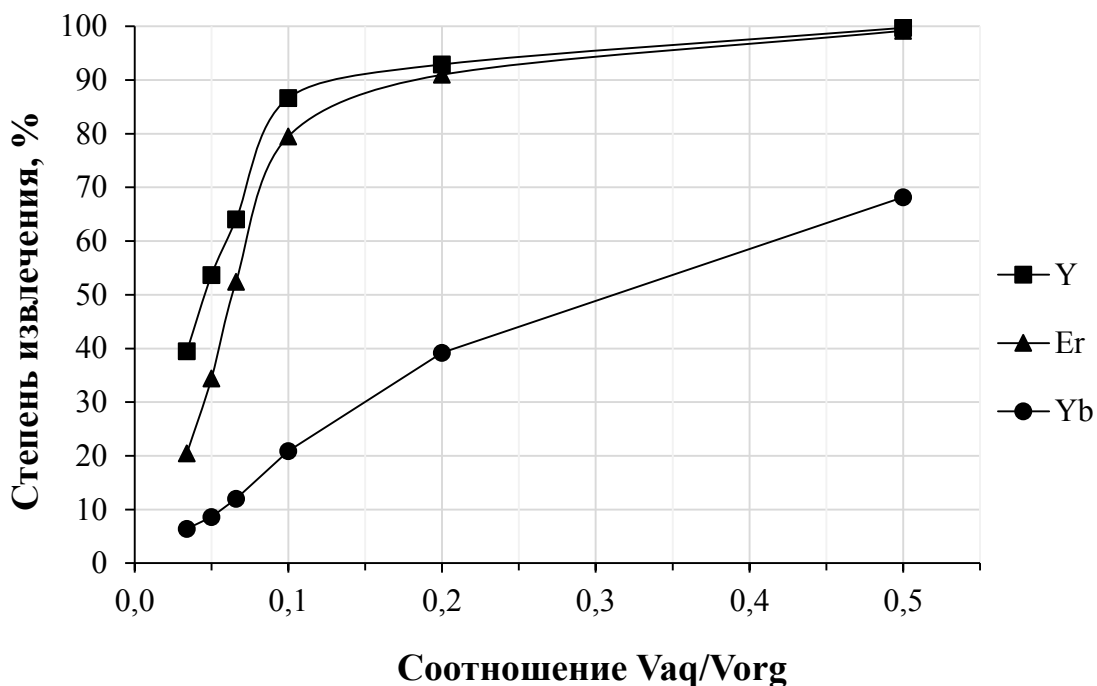


Рисунок 4.3 – Зависимость степени реэкстракции РЗМ из органической фазы от соотношения фаз (6М H_2SO_4 , 295 К, 450об/мин)

Установлено, что при соотношении фаз V_{aq}/V_{org} выше 0,2 степень реэкстракции иттрия и эрбия составляет более 90%, при этом с увеличением объема органической фазы наблюдается уменьшение коэффициентов распределения РЗМ в органическую фазу. Очевидно, увеличение объема водной фазы приводит к смещению реэкстракционного равновесия в сторону продуктов реакции, то есть в сторону извлечения РЗМ раствором серной кислотой.

Наибольшее количественные показатели реэкстракции серной кислотой концентрацией 6 моль/л достигаются при соотношении фаз 1/10 и 1/20 и скорости перемешивания 450 об./мин.

4.1.5 Влияния нейтрального экстрагента на реэкстракцию РЗМ из органической фазы на основе Д2ЭГФК

Для выявления антагонистического или антисинергетического эффекта процесса реэкстракции РЗМ из органической фазы Д2ЭГФК использовали нейтральный экстрагент - трибутилфосфат, который добавляли в раствор Д2ЭГФК (в отсутствии керосина), насыщенный иттербием, до достижения объемной концентрацией по ТБФ 4%, 6%, 10% и 20%.

Резэкстракция осуществлялась серной кислотой концентрацией 6 моль/л в течение 5 минут при скорости перемешивания 400 об./мин и соотношении фаз 1:1. Результаты экспериментальных исследований приведены в таблице 4.7 и на рисунке 4.4.

Таблица 4.7 – Значения исходных и равновесных концентраций иттербия в органической фазе и степени извлечения

Содержание ТБФ в органической фазе, %	$C_0(\text{Yb})_{\text{org}}$, ммоль/л	$C_{\infty}(\text{Yb})_{\text{org}}$, ммоль/л	E, %
0	3,24	1,29	60,2%
4	7,75	1,49	80,7%
6	4,27	0,61	85,7%
10	9,82	1,01	89,7%
20	8,73	0,23	97,4%

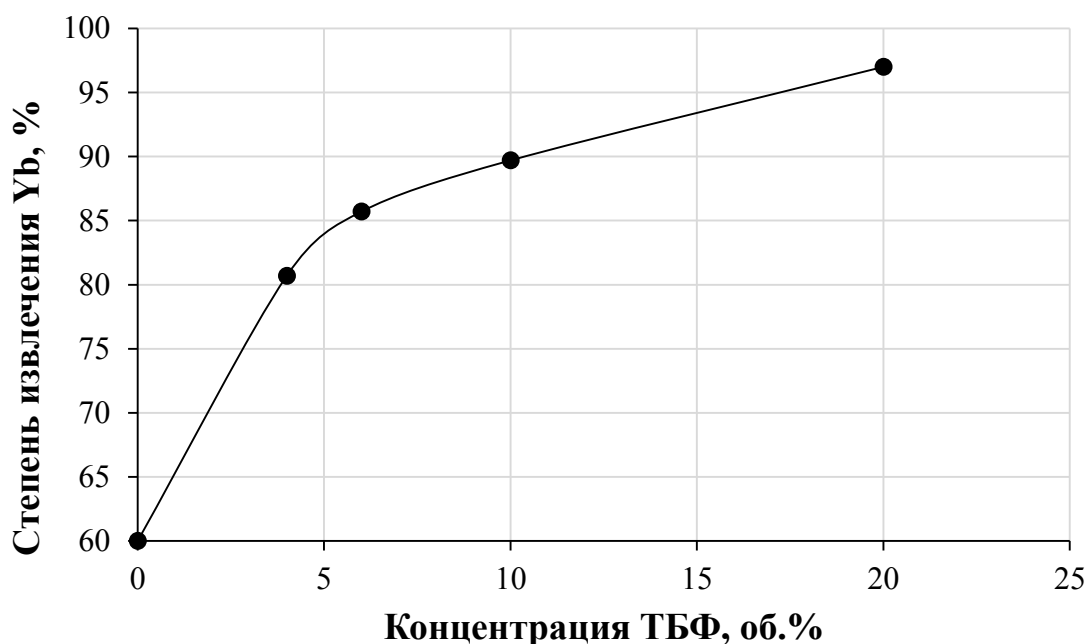


Рисунок 4.4 – Зависимость степени извлечения иттербия от объемного содержания ТБФ в органической фазе

Согласно полученным экспериментальным данным степень резэкстракции иттербия возрастает с увеличением концентрации ТБФ вплоть до 96-98%.

Маловероятно, что при использовании солеобразующего и нейтрального экстрагентов в органической фазе происходит замещение сольватно-связанных молекул одного экстрагента молекулами другого. В этом случае происходило бы

выделение из сольватных комплексов молекул Д2ЭГФК, которая является более эффективным экстрагентом к РЗМ по сравнению с ТБФ. Причиной не может быть и вытеснение сольватно-связанной воды молекулами нейтрального экстрагента, что повысило бы экстрагируемость комплексов РЗМ.

Вероятнее антагонистический эффект отнести к межмолекулярным взаимодействиям между органическими экстрагентами, приводящими к образованию молекулярных соединений состава $n(\text{Д2ЭГФК}) \cdot \text{ТБФ}$, образование которых сопровождается высвобождением неорганических ацидокомплексов РЗМ: $\text{Ln}[(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{SO}_4]$ в водную фазу.

4.2 Очистка экстракта РЗМ от примесей ионов железа (3+) и титана (IV)

4.2.1 Очистка экстракта от примесей железа (3+)

Ионы железа (3+) оказывают значительное влияние на процесс экстракции редкоземельных металлов. Это влияние обуславливается конкурентным участием этих ионов в процессе экстракции, что, с учетом значительно большей их концентрации, по сравнению с ионами редкоземельных металлов, в растворах ЭФК, приводит к снижению емкости экстрагента по РЗМ. Таким образом, задачей настоящего исследования является определение факторов, влияющих на процесс извлечения железа из насыщенных ионами РЗМ экстрактов на основе Д2ЭГФК с целью определения оптимального режима очистки экстракта для повышения емкости экстрагента по редкоземельным металлам [28].

В качестве реэкстрагента для ионов железа используются растворы щавелевой кислоты, которые, в отличие от растворов других кислот, практически не взаимодействуют с ионами редкоземельных металлов.

Для исследования влияния концентрации щавелевой кислоты на реэкстракцию РЗМ и железа использовали модельный раствор органической фазы, содержащий 0,0015М железа и 0,003М эрбия, при соотношении фаз 1:1, скорости перемешивания 450 об/мин и времени контакта 15 мин. Результаты исследования представлены в таблице 4.7 и на рисунке 4.5.

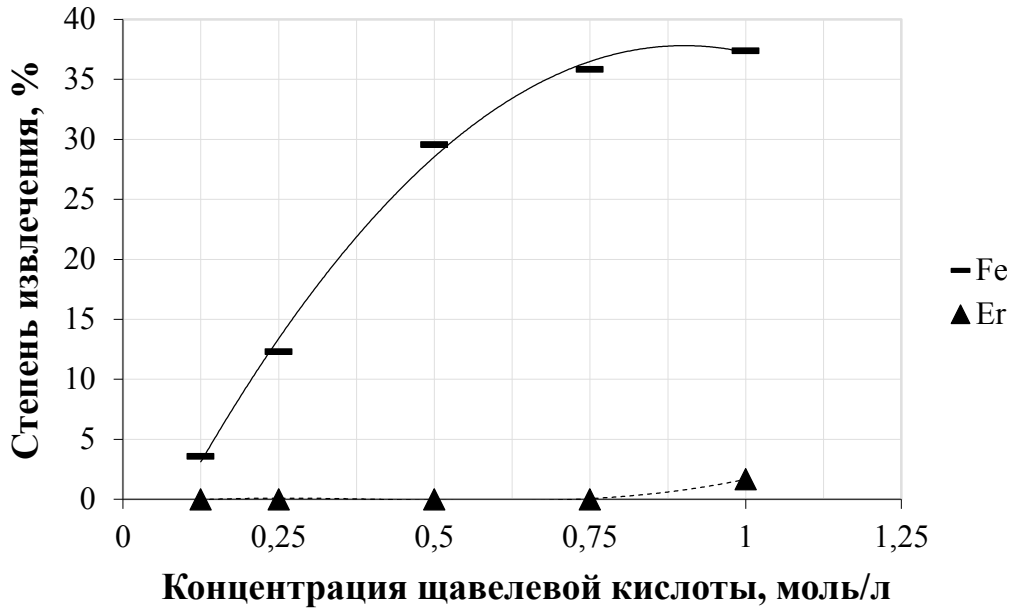


Рисунок 4.5 – Результаты совместного извлечения железа и эрбия из экстракта щавелевой кислотой различной концентрации

Таблица 4.8 – Результаты совместной экстракции железа и эрбия.

C(H ₂ C ₂ O ₄), М	E, %	
	Железо	Эрбий
0,125	3,60%	0,00%
0,25	12,33%	0,00%
0,5	29,60%	0,00%
0,75	35,87%	0,00%
1	37,40%	1,68%

Влияние соотношения фаз изучалось с использованием 1М раствора H₂C₂O₄, скорости перемешивания 450 об/мин и времени контакта 15 мин. Результаты исследования представлены в таблице 4.9 и на рисунке 4.6.

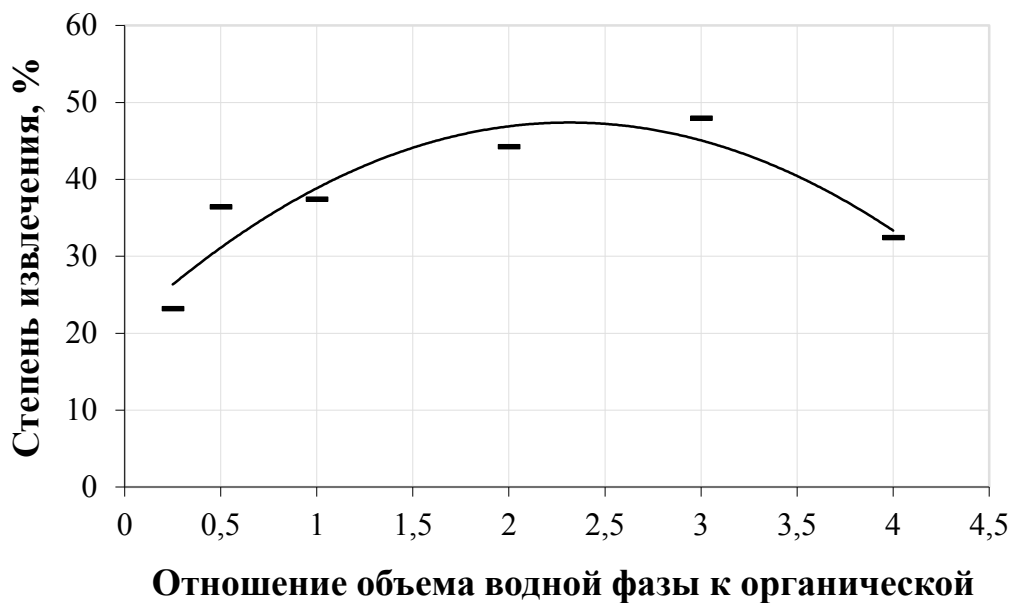


Рисунок 4.6 – Зависимость степени извлечения железа от соотношения фаз

Таблица 4.9 – Полученные значения степени извлечения железа при изменении соотношения фаз

V_{aq}/V_{org}	E, %
4	32,41%
3	47,96%
2	44,23%
1	37,40%
0,5	36,44%
0,25	23,19%

Влияние скорости перемешивания изучалось с использованием 1М раствора $H_2C_2O_4$ соотношении фаз 1:1 времени контакта 15 мин. Результаты исследования представлены в таблице 4.10 и на рисунке 4.7.

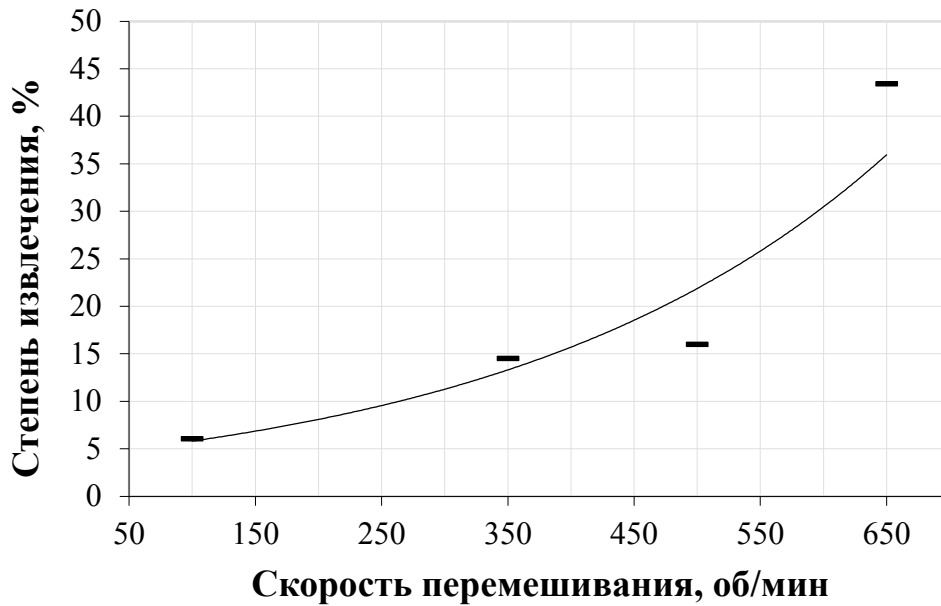


Рисунок 4.7 – Зависимость степени извлечения железа от скорости перемешивания

Таблица 4.10 – Значения степени извлечения железа при изменении скорости перемешивания

Скорость перемешивания, об./мин	E, %
200	6,04%
350	14,50%
500	15,99%
650	43,42%

В результате исследования установлено, что при применении щавелевой кислоты для очистки экстракта от ионов железа потери редкоземельных металлов незначительны. Определено оптимальное соотношение органической фазы к водной – 1:2, а также оптимальная концентрация щавелевой кислоты – 0,75 моль/л, которая обусловлена максимальной степенью извлечения железа при отсутствии извлечения РЗМ в водную фазу. Увеличение скорости перемешивания обеспечивает высокую степень извлечения железа из экстракта, однако при скоростях выше 400 об./мин происходит образование трудноразделимой суспензии, что значительно снижает эффективность процесса. Таким образом, оптимальной является скорость перемешивания в 400 об./мин.

4.2.2 Очистка экстракта от примесей титана (IV)

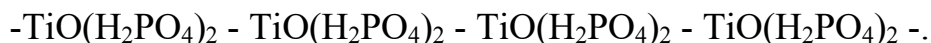
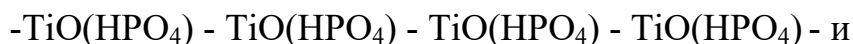
В ходе исследования установлено, что кроме ионов железа (3+) в экстракт переходит некоторое количество ионов титана.

О формах существования титана в фосфорно-сернокислых растворах концентрацией 5,8-6,0 моль/л H_3PO_4 отсутствует информация. Однако известно, что растворимые фосфаты и сульфаты титана (IV) в водных растворах подвержены гидролитическому расщеплению, в результате которого образуются устойчивые комплексные соли [12].

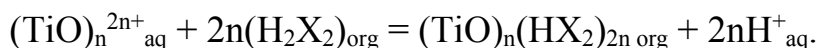
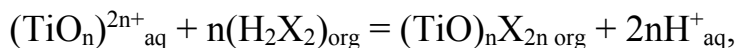
В работах [86,133] предполагают, что в водном растворе титан (IV) существует в виде иона $(\text{TiO})_n^{2n+}$. Учитывая, что максимальное координационное число Ti (IV) равно шести, возможны еще четыре координационные позиции:



$-\text{TiO}(\text{HX}_2)-\text{TiO}(\text{HX}_2)-\text{TiO}(\text{HX}_2)-\text{TiO}(\text{HX}_2)-$, или, учитывая, что в растворах 5-6 М фосфорных кислот фосфат ион находится на 40 % в форме иона первой степени координации $(\text{HPO}_4)^{2+}$ и на 60% в форме иона второй степени координации $(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$ [63]:



При экстракции РЗМ катионообменным экстрагентом Д2ЭГФК титан только в виде положительно заряженных ионов экстрагируется в органическую фазу, поэтому химическое взаимодействие можно выразить уравнениями:



Для очистки органической фазы от титана в основном используют растворы минеральных кислот высокой концентрации, например, H_2SO_4 [137], HF [33], HClO_4 [137] или водные растворы NaOH и Na_2CO_3 [1,15], что приводит к потерям РЗМ с силу их сопряженной реэкстракции из органической фазы [157]. К тому же, использование минеральных кислот высоких концентраций обуславливает образование микроэмульсий, а введение ионов натрия способствует потере экстрагента за счет взаимодействия с Д2ЭГФК.

Известно, что титан подобно железу образует прочные оксалатные комплексы, которые не зависят от кислотности среды и принимают значения логарифма константы устойчивости $\lg K=5,7-10,7$ в широком интервале pH [13]. Учитывая, что очистка реэкстракта от ионов железа ($3+$) в процессе извлечения РЗМ проводится щавелевой кислотой [164], целесообразно ее использование и для выделения титана.

В качестве объекта исследования использована органическая фаза, содержащая 50% Д2ЭГФК (в керосине) и РЗМ, после проведения экстракционного извлечения иттербия из технологических растворов ФК. Состав органической фазы представлен в таблице 4.11.

Таблица 4.11- Элементный состав органической фазы

Компонент	Yb	Y	Er	Fe	Ti	Ca	Si
С, ммоль/л	0,71	3,62	0,45	8,06	1,61	<0,01	<0,01

Изучена зависимость степени извлечения титана из Д2ЭГФК от концентрации щавелевой кислоты, времени контакта фаз при различной скорости перемешивания фаз (рисунок 4.8), соотношения объемов фаз V_{aq}/V_{org} (рис. 4.9) и температуры (рис. 4.10).

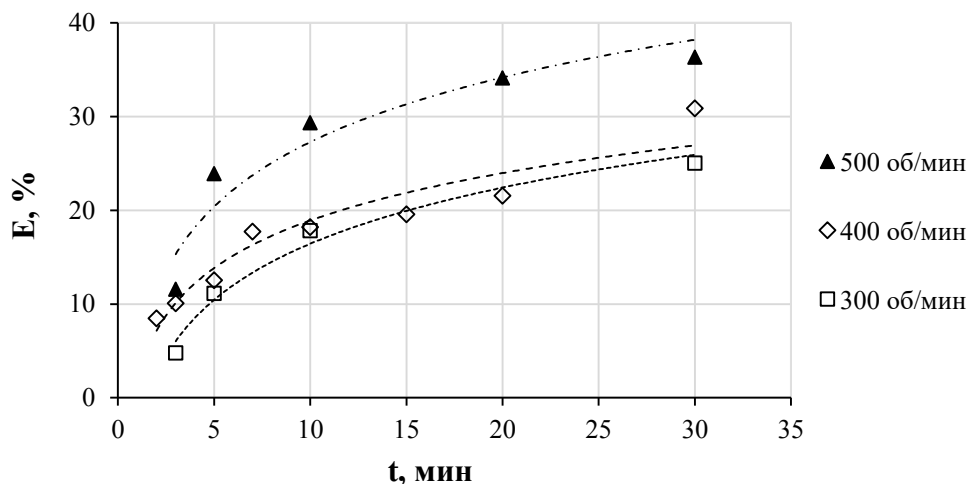


Рисунок 4.8 – Зависимость степени извлечения титана от времени реэкстракции при различных оборотах, концентрации $H_2C_2O_4$ 1 моль/л и $V_{aq}/V_{org} = 1:1$

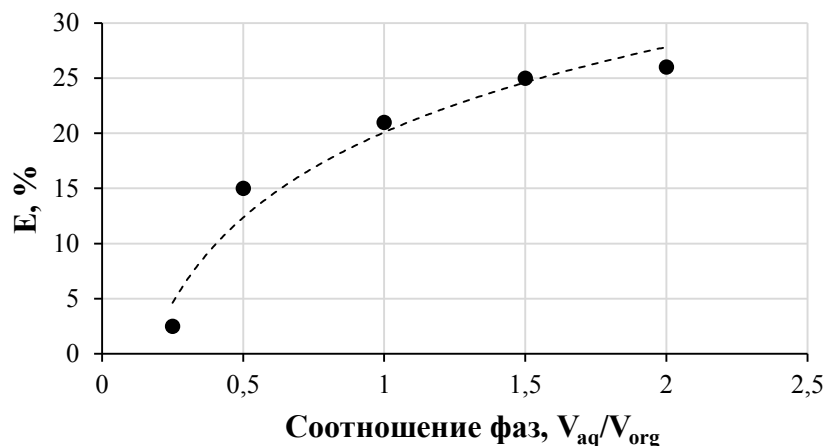


Рисунок 4.9 – Зависимость E титана от V_{aq}/V_{org} при 400 об/мин, 20 мин.

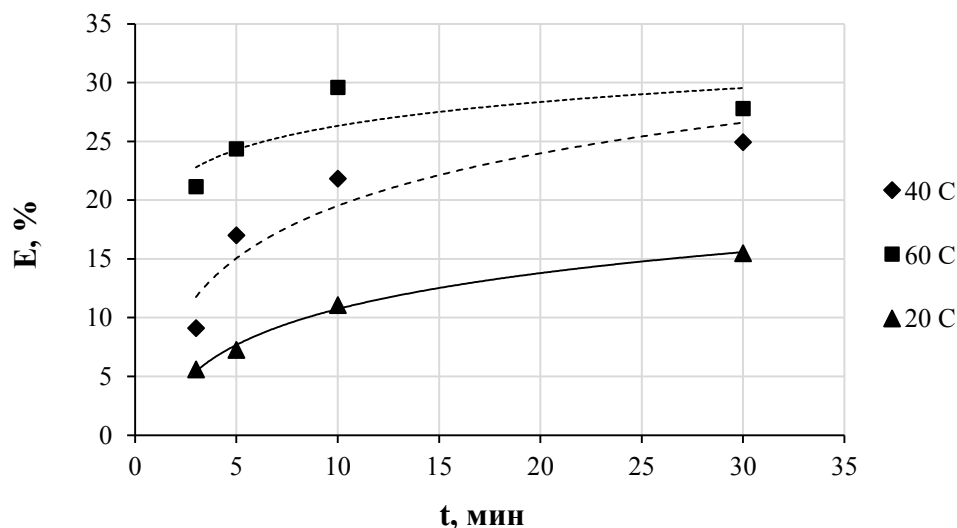


Рисунок 4.10 – Зависимость E титана от T при $V_{aq}/V_{org} = 1:1$, 400 об/мин, 20 мин

Повышение концентрации щавелевой кислоты от 0,25 моль/л до 1 моль/л увеличивает степень рекстракции титана незначительно: с 21% до 26%. Причем, дальнейшее увеличение ее содержания нецелесообразно, так как приводит к пресыщению водного раствора и значительному увеличению его вязкости. Наибольший коэффициент распределения ($D = 0,31$) наблюдается при использовании $V_{aq}/V_{org}=0,5$. Увеличение скорости перемешивания более 400 об/мин технологически нецелесообразно в силу образования стойкой эмульсии, существенно затрудняющей процесс разделения фаз.

По тангенсу угла наклона полученных линейных зависимостей логарифма степени приближения к равновесию $\ln(1 - I)$ от времени контакта фаз t , представленных на рисунках 4.11 и 4.12, рассчитан коэффициент k , имеющий

физический смысл константы скорости процесса рекстракции при постоянных коэффициентах массопередачи и распределения поверхности раздела фаз, где I определяется уравнением (4.1):

$$I = \frac{C_{org}}{C_{org}^*} = \frac{(C_o - C_{aq})}{(C_o - C_{aq}^*)} \quad (4.1)$$

где C_o, C_{org}^*, C_{aq}^* - концентрации извлекаемого компонента в органической и водной фазах после установления равновесия и исходная концентрация в водном растворе.

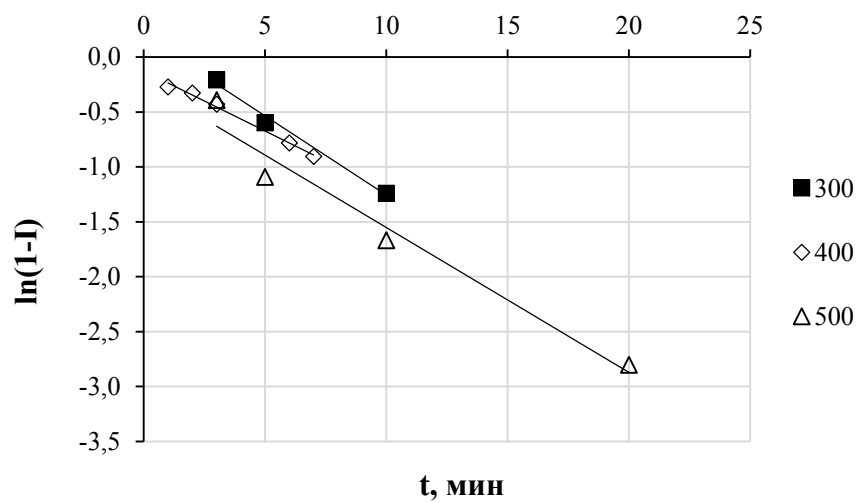


Рисунок 4.11 – Зависимость логарифма степени приближения к равновесию от времени контакта фаз при различных скоростях перемешивания, об/мин

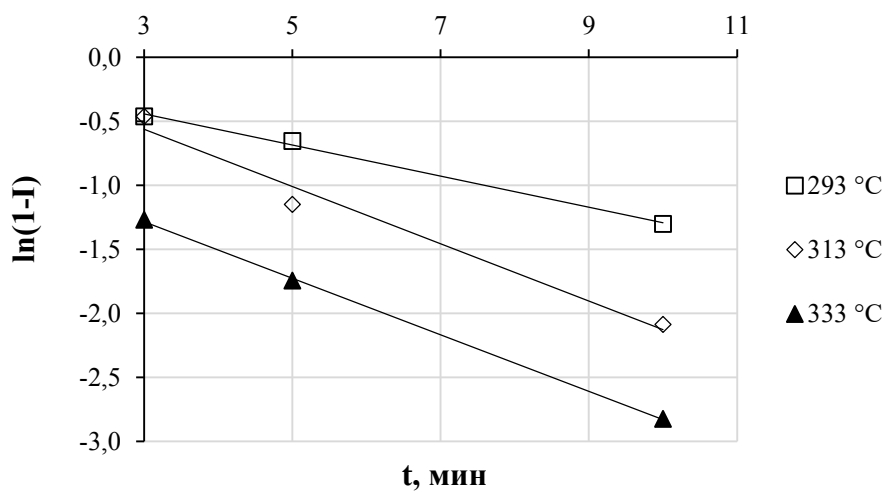


Рисунок 4.12 – Зависимость логарифма степени приближения к равновесию от времени контакта фаз при различных температурах

Увеличение температуры на 20 °С приводит к увеличению скорости процесса лишь в 1,5 раза, чему соответствует рассчитанное значение энергии активации $2,8 \pm 0,4$ кДж/моль, характеризующее диффузионное сопротивление процесса экстракции титана.

Основываясь на результатах полученных коэффициентов распределения элементов между фазами, оценили значение теплового эффекта экстракции титана по уравнению (4.2):

$$\ln \frac{D_2}{D_3} = \frac{\Delta_r H^0 (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (4.2)$$

Среднее значение теплового эффекта составляет $16,5 \pm 0,6$ кДж/моль и характеризует увеличение степени извлечения титана из органической фазы в водную при нагревании. Учитывая температуру 310-330 К технологической ФК на выходе из аппарата выщелачивания, оптимальными условиями отделения титана (IV) от РЗМ на стадии экстракции являются: концентрация $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,25 моль/л, $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=0,5$, скорость перемешивания 400 об/мин и $t=20$ минут. Зависимость степени извлечения титана от количества ступеней экстракции (n) приведена на рисунке. 4.13.

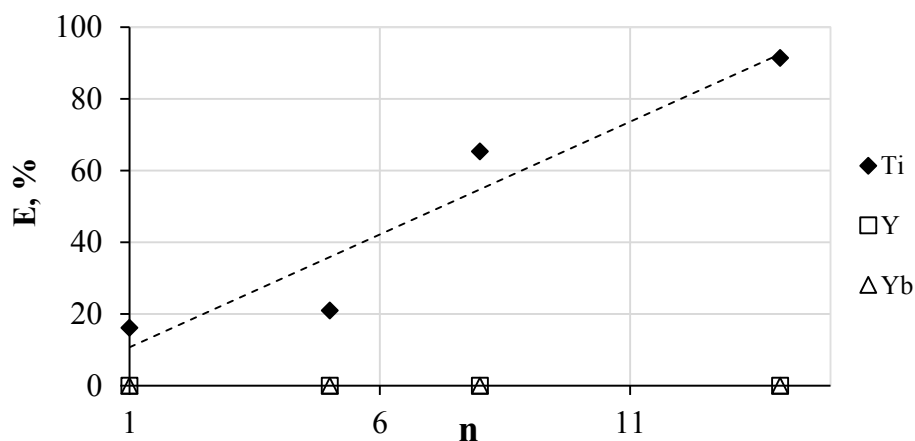


Рисунок 4.13 – Зависимость степени извлечения титана от количества ступеней экстракции

Наблюдается увеличение степени извлечения титана с ростом количества ступеней экстракции щавелевой кислотой, при этом после проведения 14 повторяющейся операции содержание титана относительно РЗМ составляет менее

0,9 %, а его концентрация в органической фазе снижена более чем в 10 раз при неизменном содержании РЗМ.

Проведен комплекс технологических операций получения индивидуальных РЗМ. Для исследования отобрана органическая фаза с объемной долей Д2ЭГФК $x=0,5$ после контакта с технологической ФК концентрацией 5,8 масс.% (табл. 1).

Резэкстракция железа (III) и титана (IV) из органической фазы проведена раствором $H_2C_2O_4$ концентрацией 0,25 моль/л в течение 20 минут при $V_{aq}:V_{org}=1:2$ и 400 об./мин.

Полученные результаты показывают эффективную очистку органической фазы раствором щавелевой кислоты от ионов железа (3+) и титана, степень извлечения которых в водную фазу достигает 99%. Другим положительным эффектом использования $H_2C_2O_4$ является увеличение емкости экстрагента по отношению к РЗМ в 2-2,5 раза, что позволяет многократно его использовать в процессе экстракционного выделения РЗМ.

4.3 Очистка, концентрирование и разделение РЗМ на индивидуальные компоненты на стадии резэкстракции

Резэкстракцию РЗМ из органической фазы, полученной при обработке технологической продукционной ЭФК растворами Д2ЭГФК в керосине (1:1), содержащей 62,78 % Fe, 28,19 % Y, 3,5% Er и 5,53% Yb, проводили в несколько этапов. На первом этапе экстракт, содержащий катионы железа (3+), обрабатывали раствором щавелевой кислоты концентрацией 0,37 М в течение 15 минут при соотношении объемов органической и водной фазы 1:4 и скорости перешивания 450 об./мин [25,54].

Для извлечения иттрия из органической фазы к экстракту, очищенному от железа (3+), добавляли серную кислоту концентрацией 2,5–4 моль/л. Выбор концентрации серной кислоты обусловлен созданием условий, препятствующим резэкстракции иттербия. Для достижения наиболее полной степени извлечения иттрия обработка резэкстракта была проведена в 14 стадий. Контроль органической фазы на содержание иттрия непрерывно проводился на протяжении всех стадий резэкстракции.

Далее с целью увеличения степени извлечения иттербия в реэкстракт вводили ТБФ в органическую фазу до достижения его объемной доли, равной 0,2. С целью обеспечения высокой степени извлечения иттербия использовали раствор серной кислоты концентрацией 6 моль/л и объемом в 4 раза меньшим объема органической фазы. Полученную смесь фаз перемешивали в течение 5 минут со скоростью 450 об./мин. Суммарное количество стадий реэкстракции ионов железа(3+) и РЗМ составило 22. Технологические параметры эксперимента, характеристики реэкстрагентов, исходные и конечные концентрации компонентов в органической фазе, выраженные в ммоль/л, представлены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Технологические параметры эксперимента и характеристики применяемых экстрагентов

Число стадий реэкстракции	Реэкстрагент, моль/л	Vaq/Vorg	t, мин	Co(Fe)	C∞(Fe)	Co(Y)	C∞(Y)	Co(Er)	C∞(Er)	Co(Yb)	C∞(Yb)
8	H ₂ C ₂ O ₄ 0,37	4	10	8,06	<0,01	3,62	3,58	0,45	0,43	0,71	0,70
14	H ₂ SO ₄ , 2,5-4	1	5	<0,01	<0,01	3,58	0,03	0,43	<0,01	0,70	0,43
2	H ₂ SO ₄ , 6	1	5	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	0,43	<0,01

На рисунке 4.14 приведены зависимости степени извлечения целевых компонентов и железа (3+) от числа стадий реэкстракции.

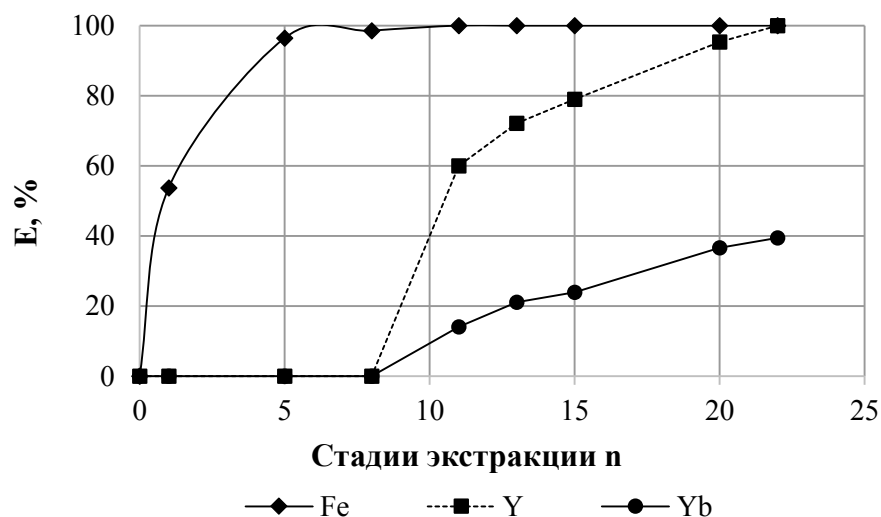


Рисунок 4.14 – Зависимость степени извлечения РЗМ и железа (3+) от числа стадий реэкстракции, при использовании щавелевой кислоты (1 моль/л) на первых 8 стадиях и серной (3 моль/л) на следующих 14 стадиях

Как показывает эксперимент, за пять циклов реэкстракции щавелевой кислотой степень извлечения железа достигает 96%, а использование серной кислоты концентрацией от 2,5 до 4 моль/л обеспечивает извлечение полное извлечение иттрия и эрбия.

Для выяснения влияния железа (3+) на емкость Д2ЭГФК по отношению к РЗМ исследовали процесс извлечения железа (3+) из органической фазы раствором щавелевой кислоты непосредственно после каждой стадии экстракции РЗМ.

Реэкстракцию ионов железа проводили при соотношении фаз $V_{aq}:V_{org}=1:4$ и скорости перемешивания 400 об./мин в течение 10 минут раствором щавелевой кислоты концентрацией 0,37 моль/л (10 масс.%). Результаты исследования представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Содержание железа (3+) и РЗМ в органической фазе в процессе проведения реэкстракции растворами щавелевой кислоты

Число ступеней экстракции - реэкстракции; (реэкстрагент $H_2C_2O_4$, 0,37 М)	Содержание РЗМ и Fe в органической фазе, ммоль/л			
	Fe	Y	Yb	Er
15 ступеней экстракции – 0 реэкстракции	8,06	3,62	0,71	0,45
15 ступеней экстракции – 14 реэкстракции	9,63	7,43	1,57	1,14
15 ступеней экстракции – 15 реэкстракции	0,09	7,17	1,47	1,12

Полученные результаты показывают, что обработка реэкстрактов растворами щавелевой кислотой приводит к эффективной очистке органической фазы от ионов железа (3+) (табл. 4.13, 15 стадий экстракции и 15 стадий реэкстракции) и увеличивает степень извлечения железа (3+) в водную фазу до 99%. В то же время использование щавелевой кислоты после каждой стадии экстракции приводит к увеличению емкости экстрагента к РЗМ тяжелой группы в 2-2,5 раза, что позволит концентрировать редкие земли в органической фазе за счет ее попутной очистки от железа (3+).

Технологическая схема концентрирования и разделения тяжелой группы РЗМ с выделением их в виде индивидуальных карбонатов представлена на рисунке 4.15.

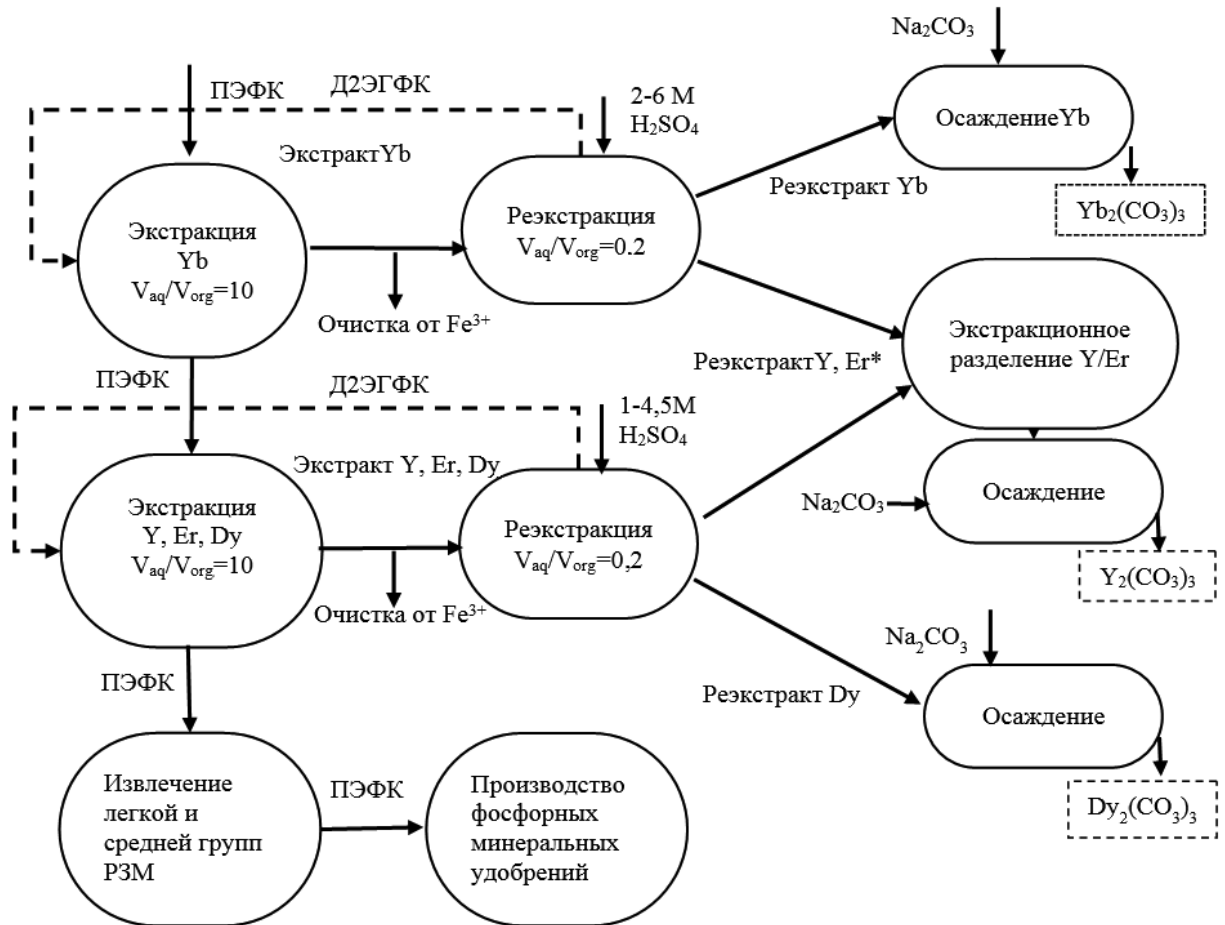


Рисунок 4.15 – Принципиальная схема экстракционного разделения тяжелой группы РЗМ из технологических растворов фосфорной кислоты

**реэктракт используют в многоступенчатом противоточном процессе разделения Er и Y*

Экстракт иттербия, после экстракционного концентрирования из продукционной ЭФК растворами Д2ЭГФК с объемной долей 30% в керосине содержит некоторое количество примесных компонентов (таблица 4.13). Поэтому полученный экстракт направляют на очистку от примесей железа и титана с использованием растворов щавелевой кислоты концентрацией 0,37 М. Очищенный экстракт обрабатывают растворами серной кислоты концентрацией 2-4 М для извлечения Y и Er и растворами, содержащими 6 моль/л H_2SO_4 , для концентрирования Yb в водной фазе.

Получение карбонатов индивидуальных соединений РЗМ предполагает проведение стандартных операции осаждения карбонатом натрия или аммония и промывки получаемых осадков.

Полученный экстракт суммы Y, Er и Dy на второй стадии экстракции также направляют на очистку от примесей, реэкстракционное разделение РЗМ проводят с использованием растворов серной кислоты концентрацией 1-4,5 моль/л для получения двух реэкстрактов, содержащих как индивидуальный диспрозий, так и сумму двух металлов - иттрия и эрбия, дальнейшее разделение которых предполагает использование противоточного многоступенчатого процесса.

Результаты спектрального анализа полученных концентратов РЗМ после осаждения карбонатом аммония по разработанной в данной работе схеме разделения, представлены на рисунках 4.16 и 4.17.

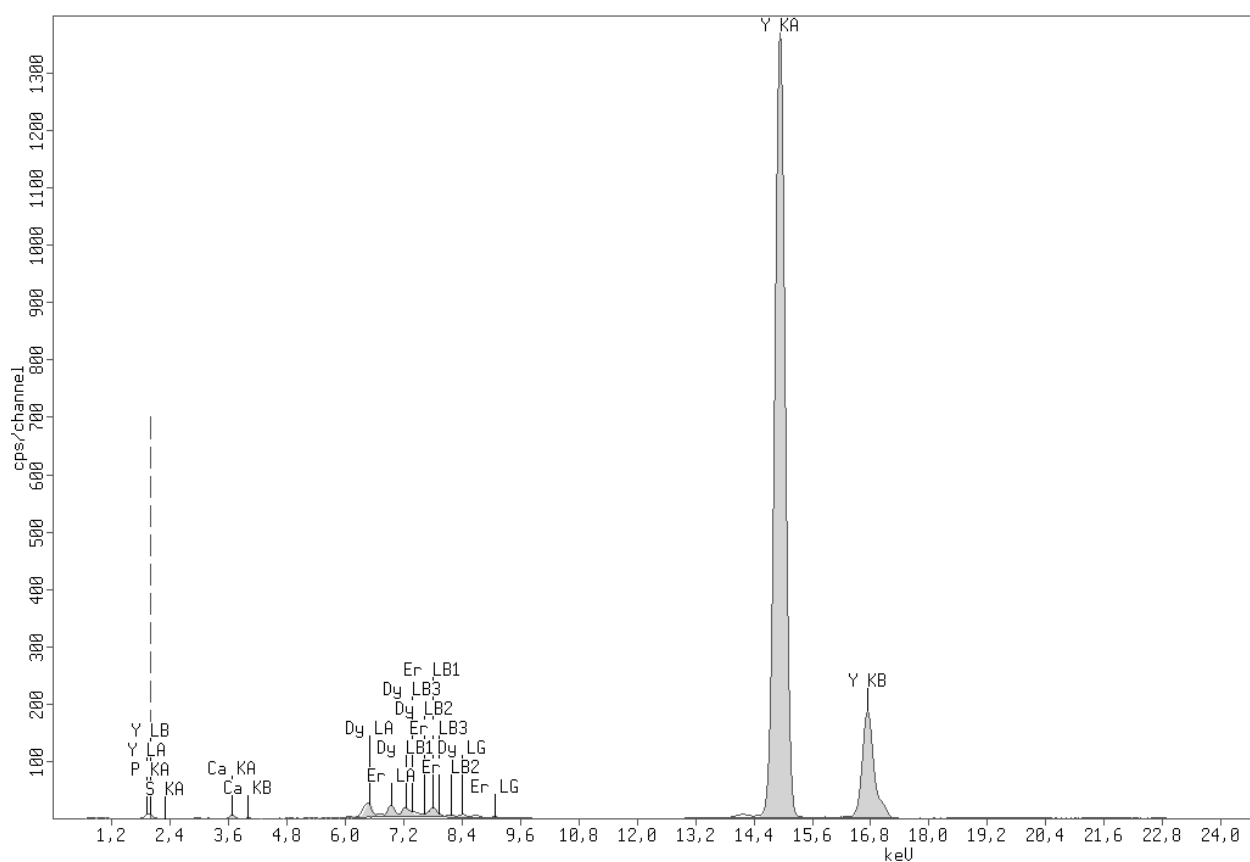


Рисунок 4.16 – Рентгенофлуоресцентный спектр концентрата карбоната иттрия, полученного из ЭФК

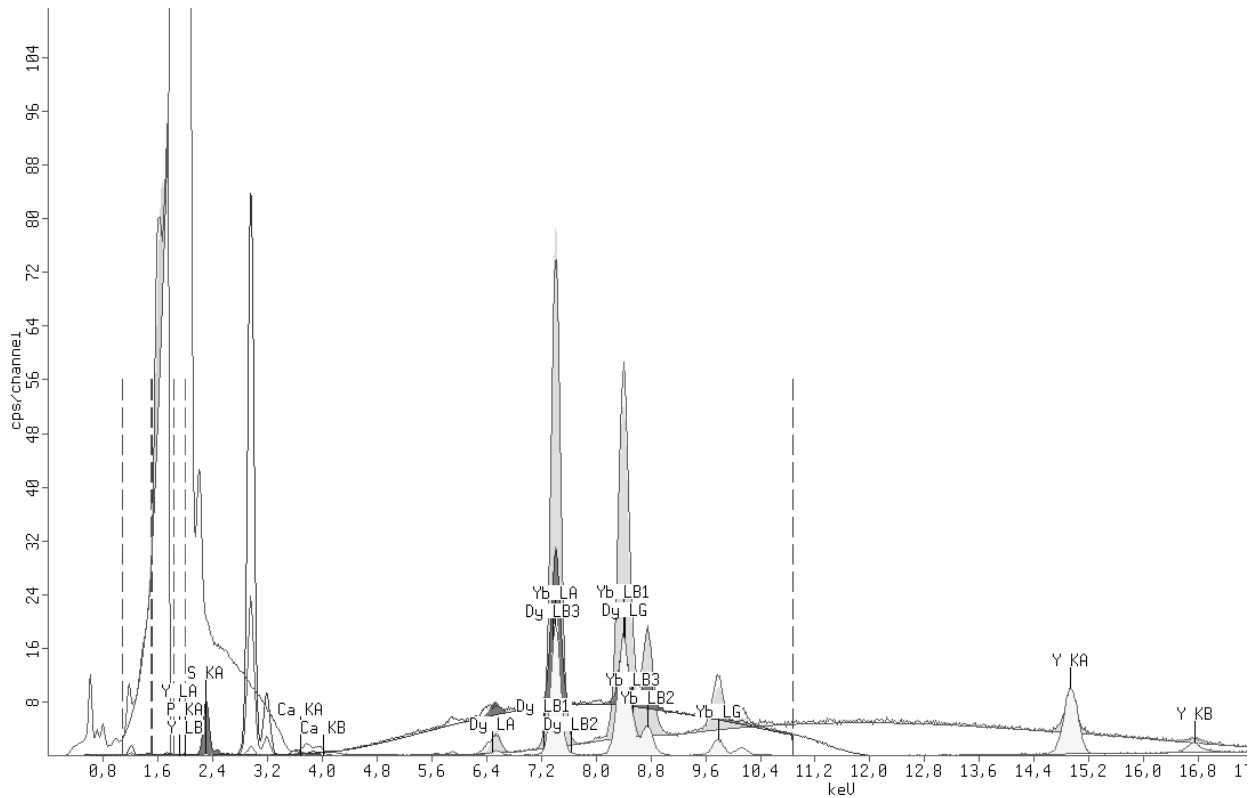


Рисунок 4.17 – Рентгенофлуоресцентный спектр концентрата карбоната иттербия, полученного из ЭФК

Согласно рентгенофлуоресцентным спектрам (рис. 4.14) концентрат карбоната иттрия содержит до 95 %, собственно, иттрия и около 5 % диспрозия и эрбия. В качестве примесей диагностируется кальций с содержанием в $10^{-4}\%$.

Концентрат карбоната иттербия (рис. 4.15), полученный из ЭФК, содержит до 83 % иттербия, 15 % иттрия и сумму диспрозия с эрбием в количестве около 2 %, содержание кальция не превышает нескольких $10^{-4}\%$.

4.4 Выводы по главе 4

Установлено влияние концентрации реагента – H_2SO_4 на распределение, концентрирование и разделение Yb, Er, Y, Dy. Увеличение содержания серной кислоты повышает степень извлечения каждого индивидуального РЗМ из органической фазы. Оптимальными концентрированными растворами для разделения тяжелых РЗМ и максимального концентрирования на стадии реэкстракции являются растворы, содержавшие 2-6 моль/л H_2SO_4 . Коэффициенты разделения лантаноидов и иттрия достигают

следующих значений: $Yb/Er = 12$, $Y/Dy = 9$, $Er/Y = 2$, $Dy/Yb = 160$, $Y/Yb = 15$, $Dy/Er = 18$.

Выявлен антагонистический эффект процесса рекстракции РЗМ с использованием нейтрального экстрагента – трибутилфосфата в составе органической фазы на основе Д2ЭГФК. Добавление ТБФ в количестве 20 об. % привело к увеличению степени извлечения иттербия в водную фазу от 60 до 97%, что, очевидно, объясняется образованием органических молекулярных соединений состава $n(\text{Д2ЭГФК}) \cdot \text{ТБФ}$ и предпочтительному переходу неорганических ацидокомплексов РЗМ: $\text{Ln}[(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{SO}_4]$ в водную фазу.

Установлено влияние соотношения водной и органической фаз на степень извлечения РЗМ. При увеличении объема водной фазы и соотношении V_{aq}/V_{org} выше 0,2 степень рекстракции для иттрия и эрбия возрастает до 90 %, что объясняется смещением экстракционно-реэстракционного равновесия в полном соответствии с законом действующих масс.

Увеличение температуры приводит к увеличению степени извлечения РЗМ в водную фазу, как за счет повышения растворимости сульфатов лантаноидов в водной фазе, так и за счет понижения вязкости органической фазы.

Выбор оптимальной скорости перемешивания 450 об./мин определяется достижением максимальных значений коэффициентов распределения РЗМ в водную фазу в процессе рекстракции в силу уменьшения среднего размера капель гетерогенных фаз и как следствие, увеличения поверхности раздела фаз.

Полученные результаты показывают эффективность рекстракции железа(III) и титана (IV) раствором щавелевой кислотой.

Установлено, что эффективное извлечение титана из 50% раствора Д2ЭГФК в керосине, содержащего РЗМ, достигается использованием щавелевой кислоты концентрацией 0,25 моль/л при соотношении фаз 0,5 и скорости перемешивания 400 об/мин. Увеличение температуры на 20 градусов приводит к увеличению скорости процесса в 1,5 раза. Рассчитанное значение энергии активации $2,8 \pm 0,4$ кДж/моль характеризует процесс с лимитирующим массопереносом, поэтому перемешивание является определяющим скоростью фактором.

Рассчитан тепловой эффект процесса извлечения титана из органической фазы, являющийся эндотермическим $16,5 \pm 0,6$ кДж/моль: повышение температуры процесса способствует смещению равновесия в сторону реэкстракции компонента.

Реализация промежуточных стадий контакта органической фазы с щавелевой кислотой существенно повышает емкость экстрагента в 2-2,5 раза и чистоту получаемых продуктов РЗМ из апатитового сырья.

Определены условия повышения емкости экстрагента на основе Д2ЭГФК по РЗМ (в частности, по Y, Yb и Er). Установлено, что введение дополнительной ступени очистки от железа щавелевой кислотой после каждой ступени экстракции позволяет увеличить емкость экстрагента по отношению к РЗМ тяжелой группы в 2-2,5 раза и снизить содержание железа в органической фазе до 0,9%. Разработана схема очистки экстракта от примесей железа и титана.

По результатам эксперимента разработана принципиальная схема разделения РЗМ на индивидуальные компоненты с использованием технологического раствора ЭФК.

Разработанный технологический передел получения индивидуальных соединений иттрия, эрбия, иттербия и диспрозия из технологических растворов фосфорной кислоты успешно апробирован в укрупненных лабораторных условиях. Получены карбонаты соответствующих РЗМ, содержащие примесные компоненты в количестве не более $10^{-4}\%$.

ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИТТРИЯ, ИТТЕРБИЯ И ДИСПРОЗИЯ ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭФК И ИХ РАЗДЕЛЕНИЯ НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Основные стадии получения индивидуальных соединений РЗМ:

- избирательное экстракционное извлечение РЗМ из ПЭФК с промежуточной очисткой органической фазы от примесных соединений железа (III) и титана (IV);
- промывка экстракта и извлечение примесных компонентов из органической фазы;
- избирательная реэкстракция РЗМ из органической фазы;
- осаждение РЗМ из водных растворов с получением индивидуальных карбонатов РЗМ

При проектировании экстракционного каскада аппарата требуется определение точного количества ступеней экстракции, которое необходимо для достижения заданной степени извлечения металла в экстракт. Для максимального концентрирования РЗМ использовали метод многоступенчатой противоточной экстракции.

5.1 Аппаратурное оформление процесса разделения РЗМ

5.1.1 Экстракция РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты

Схема технологического процесса представлена в Приложении 1 а. Экстракционная фосфорная кислота подается в бак-накопитель, откуда при помощи дозирующих насосов загружается параллельно в каскад из 10 центробежных экстракторов, предназначенных для извлечения иттербия. В качестве экстрагента используется смесь Д2ЭГФК и керосина в соотношении 3:7 (раствор А). Соотношение объема органической фазы к водной – 1:10.

После извлечения иттербия ЭФК поступает на последнюю стадию каскада экстракции иттрия. Экстракция иттрия из ЭФК происходит в каскаде из 10 центробежных экстракторов, работающих в режиме противотока, в качестве экстрагента применяется смесь Д2ЭГФК и керосина в соотношении 7 к 3 (раствор Б). Соотношение объемов органической фазы к водной – 1 к 10. При прохождении

каскада экстракторов из ЭФК извлекается более 90% тяжелых РЗМ. После выхода из каскада экстракторов ЭФК поступает в осветлитель, где из раствора фосфорной кислоты полностью удаляется органический экстрагент, затем очищенный раствор подается в основную технологическую схему получения фосфорных удобрений.

5.1.2 Подготовка экстрагентов

Растворы экстрагентов готовятся в реакторах, оборудованных перемешивающими устройствами. При запуске каскада реакторы снабжаются чистыми реагентами при помощи дозирующих насосов из двух баков-накопителей – для керосина и для ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. При достижении насыщения каскада по экстрагентам питание реакторов осуществляется регенерированными на стадии реэкстракции растворами экстрагентов с возможностью корректировки состава чистыми реагентами.

5.1.3 Извлечение иттербия и очистка получаемого экстракта

Раствор А из реактора подготовки направляют в каскад центробежных экстракторов для извлечения иттербия из ПЭФК. Затем полученный экстракт (экстракт А) направляется в выходной экстрактор, в котором происходит его промежуточная очистка от примесей железа с использованием раствора щавелевой кислоты.

После очистки от примесей железа и титана экстракт А направляется на входной экстрактор следующей ступени каскада экстракции иттербия. После прохождения каскада аппаратов экстракт А поступает на окончательную очистку от железа и титана. Очистка экстракта осуществляется щавелевой кислоты концентрацией 0,25 моль/л при соотношении фаз объема органической фазы к водной – 2:1.

Далее экстракт А поступает на каскад экстракторов для выделения иттрия из органической фазы в процессе реэкстракции растворами серной кислоты концентрацией 3 моль/л (Приложение 1, б). Соотношение объема органической фазы к водной – 1:1-5. Органическую фазу, насыщенную иттрием, направляют во вторичный цикл экстракции раствором Б (раствор Д2ЭГФК и керосина в пропорции 7:3) при соотношении объемов органической фазы к водной – 1:10,

получаемый экстракт (экстракт В) направляют на стадию реэкстракционного разделения иттрия и диспрозия.

Экстракт А, содержащий иттербий после выделения других РЗМ, поступает в каскад экстракторов для реэкстракции иттербия. Реэкстракция иттербия осуществляется 6 М серной кислотой при соотношении объема органической фазы к водной – 2-5:1 за 2-3 ступени.

5.1.4 Извлечение иттрия и диспрозия

Экстракция иттрия и диспрозия из фосфорной кислоты, из которой предварительно был извлечен иттербий, проходит в каскаде из 10-15 экстракторов. В качестве экстрагента используется смесь ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и керосина в соотношении 7:3 (раствор Б). Соотношение объемов органической фазы к водной – 1:10. Полученный экстракт (экстракт Б) направляется в выходной экстрактор, в котором происходит его промежуточная очистка от примесей железа и титана раствором щавелевой кислоты концентрацией 0,25 моль/л. Соотношение объемов органической фазы к водной – 2:1. После очистки от примесей железа и титана экстракт Б поступает во входной экстрактор следующей ступени. После прохождения всего каскада аппаратов экстракт направляют на окончательную очистку от железа и титана.

После очистки экстракт Б поступает в каскад экстракторов, предназначенный для разделения иттрия и диспрозия на стадии реэкстракции. Диспрозий извлекается раствором серной кислоты концентрацией 2 моль/л. Выбор концентрации кислоты обусловлен наибольшим коэффициентом разделения иттрия и диспрозия. В процессе реэкстракции основная часть диспрозия переходит в водную фазу кислоты (реэкстракт В-1), при этом иттрий остается в органической фазе. Далее, экстракт, не содержащий диспрозий, поступает в каскад экстракторов, предназначенный для реэкстракции иттрия. Таким образом иттрий переходит в водную фазу (реэкстракт Б-1), а экстракт Б смешивается с экстрактом В (получаемый в результате разделения иттрия и диспрозия после стадии разделения иттрия от иттербия) и поступает на финальную стадию реэкстракции иттрия в центробежном экстракторе раствором серной кислоты концентрацией 4-6 моль/л. Соотношение объемов

органической фазы к водной – 5-10 к 1. После реэкстракции иттрия очищенный экстрагент возвращается на стадию экстракции, а получаемый реэкстракт (реэкстракт Б-2) смешивается с реэкстрактом Б-1. Полученная смесь поступает на стадию осаждения и фильтрации карбоната иттрия.

Экстракт, полученный при разделении иттрия и иттербия (экстракт Б), подается в каскад экстракторов, предназначенных для разделения иттрия и диспрозия. Процедура разделения состоит из 5-10 стадий, в качестве реэкстрагента используется серная кислота концентрацией 2 моль/л. Соотношение объемов органической фазы к водной – 4 к 1. Диспрозий переходит в фазу реэкстракт (реэкстракт В-2), иттрий остается в органической фазе (экстракт В). Получаемый рафинат смешивается с реэкстракт, полученным на стадии разделения иттрия и диспрозия (реэкстракт В-1). Смесь поступает на стадию осаждения карбоната диспрозия.

5.1.5 Осаждение карбонатов редкоземельных металлов

Осаждение карбонатов РЗМ предполагает стандартную процедуру получения малорастворимых соединений РЗЭ и для всех элементов проводится аналогично. Рафинат осаждаемого элемента поступает в подогреваемый до 80 °С реактор осаждения. В реактор добавляется карбонат аммония в количестве необходимом для нейтрализации поступающего раствора кислоты, насыщенного редкоземельным металлом (иттербием, иттрием или диспрозием). Получаемая суспензия карбоната редкоземельного металла и раствора сульфата аммония поступает на фильтрацию и промывку водой температурой 80-90 °С, после которой нерастворимый осадок карбоната редкоземельного металла подается на пирометаллургическое рафинирование, а раствор сульфата аммония – на кондиционирование и дальнейшее производство моющих средств (направляется потребителю).

5.1.6 Регенерация щавелевой кислоты

Регенерацию щавелевой кислоты проводят следующим образом. Раствор щавелевой кислоты, оксалат железа и титана поступает со всех переделов очистки. Раствор подают в реактор, в котором он смешивается с концентрированным

раствором серной кислоты (не менее 80 %). Далее, полученную смесь подают в сгуститель-отстойник, в котором происходит осаждение кристаллов щавелевой кислоты. Суспензированный раствор (пульпа), содержащий кристаллы щавелевой кислоты, отводится из нижнего стока сгустителя, осветленный раствор сульфата железа и титана – из верхнего. Пульпа поступает на фильтрацию, после которой отфильтрованный осадок щавелевой кислоты подается в реактор для приготовления раствора щавелевой кислоты. Раствор серной кислоты, сульфата железа и титана после фильтрации поступает в реактор, где смешивается с осветленным раствором сульфата железа и титана. В реакторе раствор подогревается до 100 °С, часть воды выпаривается для укрепления кислоты до 65-70%. В этих условиях происходит осаждение гидрооксосульфата железа ($\text{FeSO}_4(\text{OH})$) и сульфата титана (TiOSO_4) [24]. Получаемая пульпа поступает на фильтрацию, в результате которой отделяемый раствор серной кислоты используется для дальнейшего концентрирования - выпаривания, а затем для подготовки 80% раствора серной кислоты. Полученные осадки гидрооксосульфата железа и сульфата титана поступают на дальнейшую пирометаллургическую переработку.

5.2 Расчет экстракционной установки

Из множества конструкций экстракционных аппаратов наиболее подходящей является конструкция центробежного экстрактора, поскольку позволяет достичь высокой производительности при низком времени контакта фаз.

Известно, что наиболее выгодно и целесообразно применять центробежные экстракторы там, где они имеют решающие преимущества перед другими экстракционными аппаратами, а именно:

- для процессов, в которых надо реализовать разницу в скорости экстракции элементов для увеличения их коэффициентов разделения;
- для процессов, в которых используются вязкие и мало отличающиеся по плотности жидкости, склонные к образованию стойких эмульсий;

- для процессов, требующих малого времени контакта фаз из-за разрушающего действия радиоактивности на экстрагент или изменения свойств растворов во времени;

- для процессов, требующих ограничения объема жидкостей, например, из-за ядерной и токсической опасности жидких сред, взрыво- и пожароопасности экстрагента.

В отличие от процесса экстракции очистка экстрагента от примесей железа и титана требует длительного контакта фаз (до 30 минут). В связи с этим, на стадии очистки экстракта следует применять распылительные экстракционные колонны.

5.2.1 Последовательность технологических операций и материальный баланс

Для испытаний предложенных технических решений использовали производственные растворы ЭФК, полученные в условиях АО «Апатит» Балаково. Исходное среднее массовое содержание тяжелой группы РЗЭ в 1 л ЭФК представлены в таблице 5.1. Данные и рассчитанный материальный баланс процесса получения индивидуальных соединений РЗЭ приведены на 1 л ПЭФК с плотностью раствора 1360 кг/м³. При этом органическую фазу с меньшим содержанием РЗЭ направляли на экстракцию РЗЭ из следующей порции ЭФК и использовали многократно, а реэкстракты возвращали в оборот до насыщения РЗЭ. Таким образом, приведенные концентрации в органической фазе соответствуют среднему значению.

Таблица 5.1 – Массовое содержание РЗЭ тяжелой группы в 1 л ЭФК

Элемент	Содержание, мг
Иттербий	5,8956
Иттрий	138,06
Диспрозий	22,1952
Эрбий	10,1728
ЭФК	1360000

Экстракцию иттербия осуществляли с использованием Д2ЭГФК в керосине концентрацией 30 об.% при соотношении фаз $V_{org}/V_{aq}=1:10$ (таблица 5.2), скорости перемешивания 450 об/мин, температуре $T=293$ К и времени перемешивания 5 мин. Органическую фазу использовали в 10 последовательных стадиях для ее концентрирования по иттербию.

Таблица 5.2 – Содержание компонентов в органической фазе после 10 стадий экстракции

Компоненты ПЭФК	Исходное содержание в ПЭФК, мг	Среднее значение за 10 стадий	Содержание в 10 мл орг. фазы, мг	Суммарное содержание в орг. фазе, г/л	Относительное содержание в органической фазе, %
Иттербий	5,90	45	2,653	0,265	12,60
Иттрий	138,06	3	4,142	0,414	19,68
Диспрозий	22,20	1	0,222	0,022	1,05
Эрбий	10,18	5	0,509	0,051	2,42
Железо+ титан	3128,24	3	9,384	1,342	63,78
Остальные РЗЭ и примеси	43521,35	-	ниже предела обнаружения (н.п.о)	0,01	0,48

Использование 10 ступеней экстракции обеспечили 99% извлечение иттербия из раствора ПЭФК. Расход на 1 л ПЭФК: 100 мл – органической фазы, из них 30 мл – Д2ЭГФК. Полученный суммарный экстракт в количестве 100 мл обрабатывали щавелевой кислотой 10% в соотношении 0,25:1 (V_{org}/V_{aq}), за 10 ступеней очистки достигнута степень извлечения железа и титана 99,9%. Общий объем щавелевой кислоты составил 0,250 л.

После извлечения иттербия ЭФК направляют на извлечение и концентрирование суммы Er, Y, Dy в органической фазе 70% Д2ЭГФК в керосине при соотношении фаз $V_{org}/V_{aq}=1:5$, скорости перемешивания 450 об/мин, времени перемешивания 5 мин и температуре $T=293$ К. Органическую фазу использовали в 12 последовательных стадиях для ее концентрирования по иттрию, эрбию и диспрозию для обеспечения 99,9 % извлечения иттрия и эрбия из ПЭФК. Расход на 1 л ЭФК: 480 мл - органической фазы, из них 336 мл – Д2ЭГФК. Содержание компонентов в органической фазе после выделения иттербия приведено в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Содержание компонентов в органической фазе после выделения иттербия

Компонент ПЭФК	Исходное содержание в ЭФК, мг	Среднее значение E за 10 стадий	Содержание в 40 мл орг. фазы, мг	Суммарное содержание в орг. фазе, г/л	Относительное содержание в органической фазе, %
Иттрий	133,918	40	53,567	1,339	47,99
Диспрозий	21,973	5	1,099	0,027	0,97
Эрбий	9,664	30	2,899	0,072	2,58
Железо+ титан	3127,34	0,3	9,384	1,342	48,10
Остальные РЗЭ и примеси	43513,82	-	ниже предела обнаружения	0,01	0,36

Органическую фазу после концентрирования иттрия в количестве 480 мл обрабатывали 10% раствором щавелевой кислотой в соотношении фаз 0,25:1 (V_{org}/V_{aq}). За 10 ступеней рекстракции достигнута степень извлечения железа и титана 99,9%. Общий объем щавелевой кислоты составил 1 л.

Заключительной операцией является экстракция диспрозия из ЭФК. После извлечения иттрия диспрозий извлекают 70% раствором Д2ЭГФК при соотношении фаз $V_{org}/V_{aq} = 1:5$, скорости перемешивания 450 об/мин, времени перемешивания 5 мин, $T=293$ К. Органическую фазу использовали в 10 последовательных стадиях контакта с раствором ЭФК для концентрирования диспрозию. и извлечению 99%. Содержание компонентов в органической фазе после выделения иттрия приведено в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Содержание компонентов в органической фазе после выделения иттрия

Компоненты ПЭФК	Исходное содержание в ЭФК, мг	Среднее значение E за 10 стадий	Содержание в 40 мл орг. фазы, мг	Суммарное содержание в орг. фазе, г/л	Относительное содержание, %
Иттрий	0,175	0,8	0,140	0,010	0,59
Диспрозий	11,280	0,3	3,384	0,237	14,31
Эрбий	0,094	0,8	0,075	0,005	0,32
Железо+ Титан	3128,240	0,003	9,384	1,342	81,14

Продолжение таблицы 5.4

Компоненты ПЭФК	Исходное содержание в ЭФК, мг	Среднее значение E за 10 стадий	Содержание в 40 мл орг. фазы, мг	Суммарное содержание в орг. фазе, г/л	Относительное содержание, %
Средняя группа РЗЭ+Nd	401,73	0,005	2,00865	0,050	3,04
Остальные РЗЭ и примеси	43456,24	-	ниже предела обнаружения	0,01	0,6

После экстракции органическую фазу в количестве 400 мл обрабатывали щавелевой кислотой 10% в соотношении фаз 0,25:1 ($V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$). За 10 ступеней реэкстракции достигнута 99,9% степень очистки от железа и титана. Общий объем щавелевой кислоты составил 1 л.

Из каждого экстракта, насыщенного РЗМ, после очистки от железа и титана проводится операция извлечения диспрозия с использованием 2 М серной кислоты, соотношения объемов фаз 1:1 при скорости перемешивания 400 об/мин, времени перемешивания 5 мин, температуры 22 °С. Результаты эксперимента извлечения РЗМ из органической фазы после выделения иттербия из раствора ЭФК и очистки экстракта раствором щавелевой кислоты представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Содержание компонентов в органической фазе после выделения иттербия и контакта с растворами щавелевой и 2 М серной кислот

Элемент	Исходное содержание в органической фазе, г	Средняя степень извлечения E (38 стадий)	Содержание в органической фазе после реэкстракции, г	Относительное содержание, %
Иттербий	0,265	~0	0,265	36,092
Иттрий	0,414	0,02	0,406	55,257
Диспрозий	0,022	0,90	0,002	0,300
Эрбий	0,051	0,02	0,050	6,807
Железо+Титан	1,342	0,999	0,001	0,183
Остальные РЗЭ, примеси	0,01	~1	0,01	1,362

После извлечения диспрозия органическую фазу направляли для извлечения иттрия и эрбия. С этой целью органическую фазу подвергали обработке раствором серной кислоты концентрацией 3 моль/л. Выбор концентрации H_2SO_4 обусловлен необходимостью создания условий, препятствующих реэкстракции иттербия. Для

достижения наиболее высокой степени извлечения иттрия обработка реэкстракта была проведена в 14 стадий при соотношении фаз 1:1 (V_{org}/V_{aq}) (таблица 5.6).

Таблица 5.6 – Содержание элементов в органической фазе после извлечения иттрия

Элемент	Исходное содержание в органической фазе, г	Среднее значение E (14 стадий)	Содержание в органической фазе после реэкстракции, г	Относительное содержание, %
Иттербий	0,265	0,3	0,186	96,875
Иттрий	0,406	0,99	0,004	2,083
Диспрозий	0,002	~1	0	0,000
Эрбий	0,05	0,99	0,001	0,521
Железо+Титан	0,001	~0	0,001	0,521
Остальные РЗЭ, примеси	0,01	~1	0	0,000

Иттербий извлекается 6 М раствором серной кислоты за 2 стадии реэкстракции при соотношении фаз V_{org}/V_{aq} 2:0,5-1, скорости перемешивания фаз 400 об/мин, температуре 60 °С в течении 5 минут.

Аналогичная процедура извлечения РЗМ проводится из каждой органической фазы, насыщенной РЗМ.

Карбонаты РЗМ получают путем осаждения карбонатом аммония и последующей фильтрацией нерастворимого карбоната редкоземельного элемента.

Количественные показатели используемых и получаемых продуктов по технологии экстракции Д2ЭГФК к промышленным фосфорнокислым растворам объемом 800 тыс.т. ЭФК в год приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Количественные показатели используемых и получаемых продуктов

Продукт	Затраты, т	Выход, т
Yb ₂ O ₃	-	3,91
Y ₂ O ₃	-	105,12
Er ₂ O ₃	-	6,80
Dy ₂ O ₃	-	14,82
Серная кислота (техн. конц.)	1000	-
Сульфат аммония (техн.)	-	2800
Концентрат сульфата железа (99%, сульфат титана 1%)	-	600
Карбонат аммония (хч)	2000	-

Продолжение таблицы 5.7

Щавелевая кислота (хч)	300	-
Продукт	Затраты, т	Выход, т
Д2ЭГФК	46	-
Керосин	64	

*Потери экстрагента составляют менее 0,01% за полный технологический цикл

Оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современными техническими решениями получения РЗМ из технологических растворов представлена в таблицах 5.8 и 5.9.

Таблица 5.8 – Сравнительные характеристики существующих решений по извлечению и разделению РЗМ из технологических растворов

Аналог	Экстрагент	Реагент, моль/л	Исходный раствор	Очистка от примесей	Особенность
Текущее решение	Д2ЭГФК	6, H ₂ SO ₄	4.5, H ₃ PO ₄	Селективное извлечение и очистка	Необходимы дополнительные стадии очистки от железа
Liu et al. [104]	P507 + P227	3, HCl	HCl	N/A	Использование дорогих реагентов
Wei et al. [157]	НЕННАР	4, HCl	0.03–1.52, HCl	N/A	Низкая эффективность в кислых средах
Tunsu et al. [146]	Суанех 923 TODGA Д2ЭГФК Суанех 572	0.5 Лимонная кислота 1–6 HCl, 1–6 HNO ₃	1, HNO ₃ 0.4, HCl 1, H ₂ SO ₄	Разделения за счет различного времени экстракции Использование смеси Д2ЭГФК и Суанех 923	Требуется предварительное обогащение исходного раствора
Gergoric et al. [74]	ДЕНРА	-	1, Лимонная кислота 1, уксусная кислота	Высокие коэффициенты разделения пары Fe/Nd	Отсутствует разделение на индивидуальные компоненты
Скайград	ТБФ	Серная кислота	4.5, H ₃ PO ₄ 1-10, H ₂ SO ₄ 1-10 HNO ₃	Низкая селективность	Низкие коэффициенты разделения, совместная экстракция примесей

Таблица 5.9 – Сравнительная характеристика коэффициентов разделения РЗМ

Аналог	Коэффициенты разделения					
	β (Dy/Y)	β (Y/Er)	β (Er/Yb)	β (Dy/Yb)	β (Y/Yb)	β (Dy/Er)
Текущее решение	9.06	2.72	12.06	161.74	14.95	23.88
Liu et al. [104]	-	1.47	9.18	-	15.01	-
Wei et al. [157]	1.19	2.18	6.83	17.8	14.9	2.6
Cheremisina et al. [56]	6.45	1.7	23	161	8-36	4

Необходимость создания технологий, включающих комплексное использование техногенных отходов и производственных растворов в металлургии редкоземельных металлов, является существенным шагом к устойчивому развитию в рамках рационального природопользования и стремления к безотходным технологиям. Главное отличие предлагаемых решений заключается в попутном разделении РЗМ в процессе извлечения из продуктов переработки апатитового концентрата без изменения их потребительских характеристик. Кроме того, в существующих технических решениях не учитывается постоянное изменение спроса на РЗМ, например, при получении суммарного концентрата металлов или индивидуальных металлов с низким спросом, появляется высокий риск снижения рентабельности разработанных технологий, обусловленной отсутствием реализации товара и лишними издержками.

5.3 Техника- экономическая оценка эффективности применения технологии получения карбонатов РЗМ

Потенциальный объем производства РЗМ из технологических фосфорных растворов на заводах России может достигнуть 5 тыс. тонн (800 т тяжелой группы РЗМ). В дальнейшем экспорт технологии позволит повысить глубину комплексной переработки фосфорсодержащих минералов в мире с потенциалом производства в 25 тыс. тонн РЗМ.

Темп роста спроса на РЗМ составляет в среднем 7%. При этом планируется дальнейшее увеличение спроса в связи с развитием наукоемких критических технологий. Характеристика емкости рынка РЗМ представлена на рисунке 5.1. При этом основные сферы применения редкоземельных элементов: катализаторы-75%;

металлургические приложения и сплавы-5%; керамика и стекло-5%; полировка-5%; и прочее-10%.

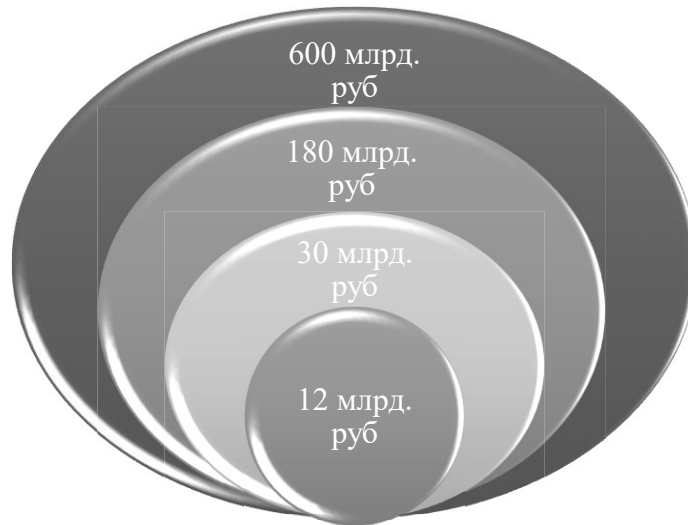


Рисунок 5.1 – Характеристика емкости рынка РЗМ

Основное отличие разработанной технологии от современных аналогов заключается в возможности получения индивидуальных соединений РЗМ тяжелой группы. Технология является замкнутой и основана на последовательном выделении РЗМ из технологических растворов переработки апатитового концентрата с использованием селективного органического растворителя различного состава. Очистка от примесей и выделение индивидуальных РЗМ из органической фазы обуславливает многократное ее использование. После извлечения РЗМ технологические растворы, имеющие необходимый состав и свойства для получения минеральных удобрений, направляют на технологические переделы согласно основной технологии переработки минерального сырья.

Учитывая объемы раствора ЭФК 800 тыс. т/год (один завод РФ по переработки апатитового концентрата) и степень извлечения РЗМ 99 %, можно получить не менее 128 тонн оксидов РЗМ тяжелой группы на одном отечественном предприятии за год.

Оценка капитальных эксплуатационных затрат представлена в таблицах 5.11 и 5.12. В капитальные затраты входят: стоимость оборудования, затраты на строительно-монтажные работы (СМР). Затраты на СМР приняты как 20% от

стоимости оборудования, без включения стоимости реализации дополнительного цеха. Прочие затраты приняты как 3% от стоимости оборудования.

Таблица 5.10 – Оценка капитальных затрат

Наименование	Количество, шт	Цена за 1 шт, млн.руб.	Сумма, млн. руб
Строительство дополнительного сооружения – цеха (10 тыс. м ³)	1	-	90
Многоступенчатый центробежный экстрактор LX	46	9,4	432,4
Система трубопроводов и запорной арматуры	-	-	60
Химические погружные насосы ТХИ 160/29	4	0,4	2
Центробежные насосы АХ 200/ 150 И	125	0,2	25
Бак хранения, приготовления реактива	12	0,5	6
Реактор карбонатного осаждения	3	1,1	3,3
Фильтр	3	0,7	2,1
СМР			34,45
Прочие			19,65
Итого:			674,9

При оценке годовых эксплуатационных затрат среднюю норму амортизационных отчислений принимаем в размере 5,55% (исходя из срока полезного действия 18 лет) от стоимости оборудования с учетом монтажа.

Прочие затраты составляют $\approx 3\%$ от суммы всех затрат (не включая амортизационные отчисления).

Тариф на электроэнергию: цена 1кВт/час=3,23 руб.

Отчисления на социальные нужды 30,2% от фонда заработной платы.

Таблица 5.11 – Оценка годовых эксплуатационных затрат и производства 1 завода мощность 800 тыс. т ЭФК/год

Материалы, тыс.т	Количество	Цена за 1 т, тыс.руб.	Сумма, млн. руб
Кислота серная, концентрированная	1000	5	5
Карбонат аммония	2000	19	38
Д2ЭГФК	46	260	11,96
Керосин	64	36	2,3
Щавелевая кислота	300	70	21
Энергозатраты тыс.квт/час	1,32		35,3
Оплата труда (З/п +начисления)	-	-	5,2
Амортизация	-	-	60,2
Прочие расходы			14,1
Итого:			193,06
Иттербий (оксид)	3,9	41250	160,88
Иттрий (оксид)	105,1	200	21,02
Эрбий (оксид)	14,8	1575	23,31
Диспрозий (оксид)	6,8	18250	124,1
Сульфат аммония	2800	16	44,8
Сульфат железа/титана	600	7	4,2
Итого:			378,30

Расчет чистой прибыли для оценки окупаемости проекта приведен в таблице 5.12. Налог на прибыль принят как 20 % от налогооблагаемой прибыли.

Таблица 5.12 – Сводные технико-экономические показатели

Капитальные затраты	674,9 млн. руб
Эксплуатационных расходы	193,06 млн.руб в год
Чистая прибыль	269,84 млн. руб/год
Срок окупаемости	30 месяцев

5.4 Выводы по главе 5

Разработана технология экстракционного разделения редкоземельных металлов в процессе их экстракции из технологических растворов фосфорной кислоты – продукта переработки апатитового концентрата.

Разработанная технология обеспечивает практически полное извлечение тяжелых РЗМ из производственного раствора фосфорной кислоты, не изменяя основной технологии получения минеральных удобрений.

Разработана принципиальная схема экстракционного выделения РЗМ из технологических растворов ФК с использованием эффективного реагента для отделения от примесей железа (III) и титана (IV) – раствора щавелевой кислоты.

При реализации технического решения предусмотрена схема регенерации используемых растворов с возможностью регулирования их состава. В результате очистки органической фазы образуется два побочных продукта – гидроксосульфат железа и сульфат титана. Эти вещества могут быть использованы в качестве сырья для различных металлургических производств.

При получении карбонатов редкоземельных металлов, образуются значительные количества раствора сульфата аммония в качестве попутного продукта, который может быть реализован в качестве самостоятельной единицы.

Разработанная технология предусматривает возможность регулирования диапазона ключевых параметров процесса, например, количества ступеней каскадов экстракции, очистки и реэкстракции, что позволяет при незначительных модификациях имплементировать данную технологию на предприятиях с различным исходным составом как редкоземельных металлов, так и примесей. При введении дополнительных средств автоматизации появляется возможность регулирования числа ступеней различных каскадов в зависимости от текущего состава сырья в режиме реального времени, что позволит более рационально использовать ресурсы предприятия.

Технологическим результатом разработанной технологии является попутное получение соединений индивидуальных РЗМ чистотой не менее 90% из экстракционной фосфорной кислоты со степенью извлечения РЗМ тяжелой группы не менее 90%.

Приведены оценочные технико-экономические показатели, сравнительный анализ преимуществ разработанной технологии по сравнению с современными аналогами.

Реализация разработанной технологии позволит расширить сырьевую базу производства РЗМ, повысить глубину переработки апатитового сырья и получить новые (для действующих производств) виды продукции с высокой добавленной

стоимостью. Основными потребителями решений являются отрасли гидрометаллургии РЗМ, производители фосфорных минеральных удобрений: ФосАгро, ЕвроХим, Sinochem, EFFCO, Potash Corp., Mosaic. Основными факторами, способствующим внедрению технического решения, являются дополнительный источник прибыли в рамках устойчивого развития предприятия, политика глубокой комплексной переработки минерального сырья, стремление к безотходным технологиям.

Проведенный комплекс технологических операций получения индивидуальных РЗМ обеспечивает законченную технологию комплексной переработки апатитового сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи – обеспечение отечественных предприятий индивидуальными соединениями редкоземельных металлов за счет комплексной переработки апатитовых руд Хибинских месторождений, в которых сосредоточено около 40% отечественных запасов РЗМ.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Определено, что наиболее рентабельным источником РЗМ является полупродукт переработки апатитового сырья - технологические растворы фосфорной кислоты (ФК), содержащие востребованные редкоземельные элементы (РЗЭ) тяжелой и средне-легкой групп. Апатитовый концентрат характеризуется низким содержанием РЗМ (до 1 %), поэтому экономически привлекательными могут быть только те технологии, которые обеспечат получение индивидуальных РЗМ без изменения основной схемы переработки апатитового сырья.

2. Повышение комплексности использования апатитовых руд возможно путем выделения в самостоятельный продукт при сернокислотной технологии переработки фосфатного сырья редкоземельных элементов. Для попутного извлечения и разделения РЗМ разработана технология жидкостной экстракции, введение которой в основную схему кислотного вскрытия апатитового концентрата обеспечивает получение соединений иттрия, иттербия, эрбия и диспрозия.

3. Определены факторы концентрирования тяжелой группы РЗМ из продуктов переработки апатитового концентрата и их разделения на стадии экстракции и реэкстракции.

4. Установлено, что определяющим фактором извлечения РЗМ в органическую фазу является концентрация селективного экстрагента Д2ЭГФК. С увеличением концентрации Д2ЭГФК повышаются коэффициенты разделения следующих элементов. Yb/Er и Er/Y.

5. Выявлено, что коэффициенты распределения и степени извлечения в ряду лантаноидов увеличиваются в порядке возрастания порядкового номера элемента, что объясняется повышением эффективного заряда иона-комплексообразователя, приводящего к дополнительной сольватации молекул органической кислоты.

6. Вычислены величины сольватирующих молекул Д2ЭГФК с индивидуальными РЗМ, равные двум для Er, Y, Dy и трем для Yb, коррелирующими со значениями термодинамических констант процесса экстракции. По определенным значениям термодинамических характеристик представлен ряд экстрагируемости ионов РЗМ.

7. Установлено, что более 90% иттербия извлекается в органическую фазу Д2ЭГФК с молярной долей $x = 0,3 - 0,4$ и соотношением фаз $V_{aq}/V_{org} = 10$. Извлечение эрбия, иттербия и иттрия обеспечивается использованием Д2ЭГФК с молярной долей выше 0,5. Средние коэффициенты разделения для РЗМ принимают следующие значения $Yb/Y = 8$, $Y/Er = 4$ и $Er/Dy = 4$.

8. Установлено, что с увеличением количества ступеней экстракции наблюдается повышение относительного содержания иттербия в органическом растворителе, что приводит к увеличению коэффициента разделения Yb/Y до 36.

9. Определено, что максимальное концентрирование органической фазы по иттербию ограничивается экстракционной емкостью и принимает значение 0,045 моль/л, что на несколько порядков превышает его исходное содержание в растворах ЭФК.

10. Выявлено снижение емкости экстрагента по отношению к РЗМ за счет экстракции примесных ионов железа (III) титана (IV).

11. Установлено, что понижение коэффициента распределения железа в органическую фазу возможно за счет уменьшения времени контакта фаз до 2 – 5 мин в процессе экстракции.

12. Установлено, что эффективное извлечение железа и титана из органической фазы на основе Д2ЭГФК достигается использованием щавелевой кислоты.

13. Выявлены оптимальные параметры процесса реэкстракции элементов, такие как, концентрация реэкстрагента, соотношение фаз, скорость перемешивания, температура, обеспечивающие максимальную степень извлечения из органической фазы. Рассчитаны значение энергии активации реэкстракции титана (IV) $2,8 \pm 0,4$ кДж/моль, характеризующее лимитирующий массоперенос, и тепловой эффект процесса, являющийся эндотермическим $16,5 \pm 0,6$ кДж/моль.

14. Выявлено, что реализация промежуточных стадий контакта органической фазы с щавелевой кислотой существенно повышает емкость экстрагента в 2-2,5 раза и чистоту получаемых продуктов РЗМ из апатитового сырья.

15. Разработана технологическая схема очистки экстракта от примесей железа и титана.

16. Установлены факторы реэкстракции РЗМ из органической фазы, определяющим из которых является концентрация серной кислоты. Использование 2-6 моль/л H_2SO_4 обеспечивает коэффициенты следующие разделения РЗМ: $Yb/Er = 12$, $Y/Dy = 9$, $Er/Y = 2$, $Dy/Yb = 160$, $Y/Yb = 15$, $Dy/Er = 18$.

17. Выявлен антагонистический эффект процесса реэкстракции РЗМ с использованием нейтрального экстрагента – трибутилфосфата в составе органической фазы на основе Д2ЭГФК. Добавление ТБФ в количестве 20 об. % приводит к увеличению степени извлечения иттербия в водную фазу от 60 до 97%.

18. Установлено, что увеличение объема водной фазы и температуры приводит к увеличению степени извлечения РЗМ из Д2ЭГФК.

19. Разработана принципиальная схема экстракционного выделения РЗМ из технологических растворов ФК с использованием эффективного реэкстрагента для отделения от примесей железа (III) и титана (IV) – раствора щавелевой кислоты. Реализация разработанного технологического передела получения индивидуальных соединений иттрия, эрбия, иттербия и диспрозия из технологических растворов фосфорной кислоты осуществлена в укрупненных лабораторных условиях. Получены карбонаты соответствующих РЗМ, содержащие примесные компоненты в количестве не более $10^{-4}\%$. Разработанная технология

обеспечивает практически полное извлечение тяжелых РЗМ из производственного раствора фосфорной кислоты, не изменяя основной технологии получения минеральных удобрений. При реализации технического решения предусмотрена схема регенерации используемых растворов с возможностью регулирования их состава. В результате реализации технологии образуются побочные продукты: гидроксосульфат железа, сульфат титана и сульфат аммония, которые могут использоваться как в качестве самостоятельной единицы, так и исходного сырья для различных металлургических производств. Разработанная технология предусматривает возможность регулирования диапазона ключевых параметров процесса, например, количества ступеней каскадов экстракции, очистки и реэкстракции, что позволяет при незначительных модификациях имплементировать данную технологию на предприятиях с различным исходным составом как редкоземельных металлов, так и примесей. При введении дополнительных средств автоматизации появляется возможность регулирования числа ступеней различных каскадов в зависимости от текущего состава сырья в режиме реального времени, что позволит более рационально использовать ресурсы предприятия.

20. Проведен сравнительный анализ преимуществ разработанной технологии по сравнению с современными аналогами, представлены оценочные технико-экономические показатели технологии.

Реализация разработанной технологии позволит расширить сырьевую базу производства РЗМ, повысить глубину переработки апатитового сырья и получить новые виды продукции с высокой добавленной стоимостью. Основными потребителями технологических решений являются отрасли гидрометаллургии РЗМ, производители фосфорных минеральных удобрений: ФосАгро, ЕвроХим, Sinochem, EFFCO, Potash Corp., Mosaic.

Основными факторами, способствующим внедрению технического решения, являются дополнительный источник прибыли в рамках устойчивого развития предприятия, политика глубокой комплексной переработки минерального сырья, стремление к безотходным технологиям.

Проведенный комплекс технологических операций получения индивидуальных РЗМ обеспечивает законченную технологию комплексной переработки апатитового сырья.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для применения на действующем производстве (Балаковский филиал АО «Апатит») как решение по повышению глубины переработки апатитового сырья с целью извлечения индивидуальных соединений редкоземельных металлов тяжелой группы. Научные и практические результаты могут быть использованы в учебном процессе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» для проведения лекционных, практических и лабораторных занятий при подготовке специалистов кафедры физической химии.

В дальнейшем планируется продолжение работы в рамках НИР, связанных с модернизацией процесса экстракционного разделения редкоземельных металлов для расширения диапазона получаемых металлов и повышения чистоты их соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимова, И.Д. Получение концентрата скандия методом жидкостной экстракции из стоков гидролизной серной кислоты производства диоксида титана. / И.Д. Акимова, Г.М. Чумакова, Т.В. Молчанова, В.В. Головки // Цветные металлы. – 2017. – № 3. – С. 63–68.
2. Белюченко, И.С. Особенности минеральных отходов и целесообразность их использования при формировании сложных компостов/ И.С. Белюченко // Научный журнал КубГАУ. – 2014. – Т. 101. – С. 1–21.
3. Бондарь, М. Нерешенная монацитовая проблема. / М. Бондарь – 2014. URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20140328/00460.html> (дата обращения: 28.02.2020). – Текст: электронный.
4. Вольдман, Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов в металлургии. / Г. М. Вольдман ; – Москва: Металлургия, – 1983. 376 с.
5. Вольдман, Г.М. Теория гидрометаллургических процессов: Учеб. пособие для вузов. / Г.М Вольдман, А.Н. Зеликман. 4-е изд. – Москва: Интермет Инжиниринг, – 2003. 464 с. – Текст : непосредственный.
6. Гордон, А. Спутник химика. / А Гордон, Р. Форд ; Москва: Мир, – 1976. 541 с. – Текст : непосредственный.
7. Демин, С.В. Экстракция редкоземельных элементов из кислых растворов алкильными производными дибензо- и дициклогексано-18-краун-6. / С.В Демин, В.И. Жилов, А.Ю. Цивадзе, В.В. Якшин, О.Н. Вилкова, Н.А. Царенко // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51, – № 10. – С. 1782–1785.
8. Классен, В.И. Омагничивание водных систем – 2-е изд., перераб. и доп. / В.И. Классен ; – Москва: Химия, – 1982. 296 с. – Текст : непосредственный.
9. Кочетков, С.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты: монография. / С.П. Кочетков, Н.Н. Смирнов, А.. Ильин. Ивановский государственный химико-технологический университет, – 2007. 304 с.
10. Кустов, Л.М. Ионные жидкости – прорыв в новое измерение?/ Л.М. Кустов, // Химия и жизнь. – 2017. – Т. 11. – С. 36–41.
11. Лебедев, И.А. Термодинамические константы устойчивости

фосфатных комплексов / И.А. Лебедев // Журнал неорганической химии. – 1978. – Т. 23, – № 12. – С. 3215–3227.

12. Лучинский, Г.П. Химия титана./ Г.П. Лучинский ; Москва: Химия, – 1971. 471 с. – Текст : непосредственный.

13. Малука, Л.М. Кинетика, термодинамика и механизм окислительно-восстановительных процессов с участием комплексов титана и других координационных соединений: автореферат диссертации доктора химических наук: 02.00.04. Кубан. гос. технол. ун-т., – 2005. 54 с.

14. Мозолевская, Г. Три года до вскрытия: На Буранном завершилась геологоразведка. – 2018. URL: <http://ysia.ru/tri-goda-do-vskrytiya-na-burannom-zavershilas-geologorazvedka/> (дата обращения: 22.04.2020). – Текст: электронный.

15. Немцев, А.С. Особенности извлечения скандия из гидролизных стоков титанового производства / А.С.Немцев // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. - Апатиты КНЦ. – 2018. – С. 332–336.

16. ООО «ЛИТ». Комплексная безотходная технология переработки фосфогипса. URL: <http://rzm.sky-grad.ru/fosfogips/> (дата обращения: 27.02.2020). – Текст: электронный.

17. Поляков, Е.Г. Переработка отходов редкоземельных металлов пирометаллургическими методами. / Е.Г. Поляков, А.С. Сибилев // Metallurg. – 2018. – Т. 6. – С. 56–59.

18. Преображенская, Т.Н. Физические методы интенсификации химических процессов. / Х.Э. Харлампики, Д.Х. Сафин, редактор Преображенская Т.Н. Казань: Издательство Казанского государственного технологического университета, – 2011. 173 с. – Текст : непосредственный.

19. Саввин, С.Б. Арсеназо (III). / С.Б. Саввин; – Москва: Атомиздат, – 1966. 123 с. – Текст : непосредственный.

20. Сергеев, В.В. Экстракционное извлечение и разделение редкоземельных металлов при переработке апатитового концентрата: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16.02. Санкт-Петербургский горный университет, – 2016. 20 с.

21. Сергеев, В.В. Экстракция редкоземельных металлов (РЗМ) из многокомпонентных технологических растворов / В.В.Сергеев // Материалы VIII всероссийской конференции молодых ученых «Менделеев 2014». Санкт-Петербург, – 2014. – С. 320–321.

22. Сергеев, В.В. Исследование процесса извлечения индивидуальных соединений тяжелой группы редкоземельных металлов из растворов переработки апатитового концентрата. / В.В. Сергеев, А.Т. Федоров, Е.С. Лукьянцева // ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ XXI ВЕКА Сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов. – 2019. – С. 128.

23. Сергеев, В.В. Селективное извлечение иттербия из технологических растворов переработки апатитового концентрата. / В.В. Сергеев, А.Т. Федоров, Е.С. Лукьянцева // Наука и инновации в технических университетах: Материалы XII Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2018. – С. 11–12.

24. Федоренко, А.А. Синтез сульфата титана (III) в сернокислотных растворах. / А.А. Федоренко, Е.Д. Першина, Л.П. Федоренко // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского Серия «Биология, химия». – 2010. – Т. 23 (62), – № 1. – С. 218–223.

25. Федоров, А.Т. Исследование разделения иттербия, иттрия, эрбия и железа в процессе их реэкстракции из растворов Д2ЭГФК / А.Т. Федоров // Проблемы недропользования 2018. Санкт-Петербург, – 2018. – С. 249.

26. Федоров, А.Т. Исследование экстракции редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты. / А.Т. Федоров, Д.А. Ященко, Д.В. Баландинский // НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ: сборник статей Международной научно-практической конференции. Уфа: ОМЕГА САЙНС, – 2018. – С. 114.

27. Черемисина, О.В. Обзор физических методов интенсификации извлечения редкоземельных элементов из бедного сырья. / О.В. Черемисина, В.В.

Сергеев, А.Т. Федоров, А.П. Ильина // Современные тенденции в научной деятельности. XXVII Международная научно-практическая конференция. Москва: «Олимп», – 2017. – С. 478.

28. Черемисина, О.В. Оценка влияния примесных компонентов экстракционной фосфорной кислоты на извлечение редкоземельных металлов ди-2-этилгексилфосфорной кислотой. / О.В. Черемисина, В.В. Сергеев, А.Т. Федоров, А.П. Ильина // Исследование различных направлений современной науки. XXI Международная научно-практическая конференция. Москва: «Олимп», – 2017. – С. 87–92.

29. Черемисина, О.В. Термодинамическое исследование экстракции церия (III) трибутилфосфатом из растворов фосфорной кислоты. / О.В. Черемисина, В.В. Сергеев, Д.Э. Чиркст, Т.Е. Литвинова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2015. – Т. 5. – С. 25–33.

30. Редкоземельные металлы России. 2017 год [Электронный ресурс]. URL: <https://nedradv.ru/nedradv/ru/resources/?obj=ab05b068239ede80d3dd35cf406b4000> (дата обращения: 16.11.2019). – Текст: электронный.

31. Патент № 2545337 Российская Федерация, МПК С01 F 17/00 (2006.01), С01 В 25/238 (2006.01), В01 J 41/00 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты : № 2013133096/05 : заявлено 17.07.2013 : опубликовано 27.03.2015 / Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н., Бастрыкина Н.С., Смирнов А.А., Хамизов С.Х., Черненко Ю.Д., Цикин М.Н., Долгов В.В., Сущев В.С., Соколов В.В.; заявитель ГЕОХИ РАН, ООО “НьюКем Текнолоджи”, ОАО НИУИФ. – 13 с. : ил. – Текст : непосредственный.

32. Патент № 2528692 Российская Федерация, МПК С01 F 17/00 (2006.01), С22 В 59/00 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты при переработке хибинских апатитовых концентратов : № 2011147560/05 : заявлено 24.11.2011 : опубликовано 20.09.2014 / Глущенко Ю.Г., Шестаков С.В., Нечаев А.В., Козырев А.Б., Сибилев А.С., Левин Б.В.; заявитель ОАО “Аммофос”. – 12 с. : ил. – Текст : непосредственный.

33. Патент № 2417267 Российская Федерация, МПК С22В 59/00 (2006.01), С22В 3/24 (2006.01), С22В 3/26 (2006.01), С08F 2/00 (2006.01). Способ извлечения скандия из скандий содержащих растворов, твердый экстрагент (ТВЭКС) для его извлечения и способ получения ТВЭКСА : № 2009134931/02 : заявлено 17.09.2009 : опубликовано 27.04.2011 / Горохов Д.С., Попонин Н.А., Кукушкин Ю.М.; заявитель ЗАО «Далур». – 13 с. – Текст : непосредственный.

34. Патент № 2526907 Российская Федерация, МПК С22В 59/00 (2006.01), С22В 3/08 (2006.01), С22В 3/44 (2006.01), С01F 17/00 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса : № 2013112469/02 : заявлено 20.03.2013 : опубликовано 27.08.2014 / Рябинский А.М., Копылков А.М., Канцель А.В., Канцель М.А., Мазуркевич П.А., Салов А.А., Нетреба В.Н.; заявитель ООО «МИЦ-Геосистемы». – 12 с. : ил. – Текст : непосредственный.

35. Abisheva, Z.S. Recovery of rare earth metals as critical raw materials from phosphorus slag of long-term storage. / Z.S. Abisheva, Z.B. Karshigina, Y.G. Bochevskaya, A. Akcil, E.A. Sargelova, M.N. Kvyatkovskaya, I.Y. Silachyov // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 173. – P. 271–282.

36. Akhlaghi, M. Stripping of FE (III) from D2EHPA using different reagents. / M. Akhlaghi, F. Rashchi, E. Vahidi // XXV International Mineral Processing Congress 2010, IMPC 2010. – 2010. – P. 255–262.

37. Akiwumi, F.A. The Sierra Leone rare earth minerals landscape: An old or new frontier? / F.A. Akiwumi, L. D'Angelo // Extr. Ind. Soc. – 2018. – Vol. 5, – № 1. – P. 36–43.

38. Al-Thyabat, S. In-line extraction of REE from Dihydrate (DH) and HemiDihydrate (HDH) wet processes. / S. Al-Thyabat, P. Zhang // Hydrometallurgy. – 2015. – Vol. 153. – P. 30–37.

39. Al-Thyabat, S. REE extraction from phosphoric acid, phosphoric acid sludge, and phosphogypsum. / S. Al-Thyabat, P. Zhang // Miner. Process. Extr. Metall. – 2015. – Vol. 124, – № 3. – P. 143–150.

40. Alberts, E. Stripping rare earth elements and iron from D2EHPA during zinc solvent extraction. / E. Alberts; Stellenbosch University, – 2011. 121 p.

41. Alcordo, I.S. Phosphogypsum in Agriculture: A Review. / I.S. Alcordo, J.E. Rechcigl. – 1993. – P. 55–118.
42. Alemrajabi, M. Recovery of rare earth elements from nitrophosphoric acid solutions. / M. Alemrajabi, Å.C. Rasmuson, K. Korkmaz, K. Forsberg // *Hydrometallurgy*. – 2017. – Vol. 169. – P. 253–262.
43. Anitha, M. Solvent extraction studies on rare earths from chloride medium with organophosphorous extractant dinonyl phenyl phosphoric acid. / M. Anitha, M.K. Kotekar, D.K. Singh, R. Vijayalakshmi, H. Singh // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Vol. 146. – P. 128–132.
44. Antonick, P.J. Bio- and mineral acid leaching of rare earth elements from synthetic phosphogypsum. / P.J. Antonick, Z. Hu, Y. Fujita, D.W. Reed, G. Das, L. Wu, R. Shivaramaiah, P. Kim, A. Eslamimanesh, M.M. Lencka, Y. Jiao, A. Anderko, A. Navrotsky, R.E. Riman // *J. Chem. Thermodyn.* – 2019. – Vol. 132. – P. 491–496.
45. Azouazi, M. Natural radioactivity in phosphates, phosphogypsum and natural waters in Morocco. / M. Azouazi, Y. Ouahidi, S. Fakhi, Y. Andres, J.C. Abbe, M. Benmansour // *J. Environ. Radioact.* – 2001. – Vol. 54, – № 2. – P. 231–242.
46. Bahloul, L. Extraction and Desextraction of a Cationic Dye using an Emulsified Liquid Membrane in an Aqueous Solution. / L. Bahloul, F. Ismail, M.E. Samar // *Energy Procedia*. – 2013. – Vol. 36. – P. 1232–1240.
47. Batchu, N.K. Non-aqueous solvent extraction of rare-earth nitrates from ethylene glycol to n-dodecane by Cyanex 923. / N.K. Batchu, T. Vander Hoogerstraete, D. Banerjee, K. Binnemans // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – Vol. 174. – P. 544–553.
48. Batchu, N.K. Effect of the diluent on the solvent extraction of neodymium(III) by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA). / N.K. Batchu, K. Binnemans // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Vol. 177. – P. 146–151.
49. Becker, P. Phosphates and phosphoric acid. raw materials, technology, and economics of the wet process / P. Becker // *Fert. Sci. Technol.* – 1989.
50. Berthon, L. Influence of the extracted solute on the aggregation of malonamide extractant in organic phases: Consequences for phase stability. / L. Berthon, F. Testard, L. Martinet, T. Zemb, C. Madic // *Comptes Rendus Chim.* – 2010. – Vol. 13,

– № 10. – P. 1326–1334.

51. Bochevskaya, Y.G. Effect of the Temperature Conditions of Sulfation Process on Extraction of Rare-Earth Metals from Refractory Ore. / Y.G. Bochevskaya, Z.S. Abisheva, Z.B. Karshigina, E.A. Sargelova, M.N. Kvyatkovskaya, S.T. Akchulakova // *Metallurgist*. – 2018. – Vol. 62, – № 5–6. – P. 574–586.

52. Van den Bogaert, B. Photochemical recycling of europium from Eu/Y mixtures in red lamp phosphor waste streams. / B. Van den Bogaert, D. Havaux, K. Binnemans, T. Van Gerven // *Green Chem.* – 2015. – Vol. 17, – № 4. – P. 2180–2187.

53. Chang, H. Study on separation of rare earth elements in complex system. / H. Chang, M. Li, Z. Liu, Y. Hu, F. Zhang // *J. Rare Earths*. – 2010. – Vol. 28. – P. 116–119.

54. Cheremisina, O. Concentration and Separation of Heavy Rare-Earth Metals at Stripping Stage. / O. Cheremisina, V. Sergeev, A. Fedorov, D. Alferova // *Metals (Basel)*. – 2019. – Vol. 9, – № 12. – P. 1317.

55. Cheremisina, O. Kinetics Study of Solvent and Solid-Phase Extraction of Rare Earth Metals with Di-2-Ethylhexylphosphoric Acid. / O. Cheremisina, V. Sergeev, M. Ponomareva, A. Iliina, A. Fedorov // *Metals (Basel)*. – 2020. – Vol. 10, – № 5. – P. 687.

56. Cheremisina, O. Specific features of solvent extraction of REM from phosphoric acid solutions with DEHPA. / O. Cheremisina, V. Sergeev, A. Fedorov, A. Iliina // *Miner. Process. Extr. Metall.* – 2019. – P. 1–7.

57. Cheremisina, O. Comparison of extraction methods for extraction of iron, aluminum, manganese and titanium using carboxylic acids and natural vegetable oils from water-salt systems. / O. Cheremisina, D. Lutsky, A. Fedorov // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*. – 2017. – Vol. 17, – № 11. – P. 803–810.

58. Cheremisina, O. Study of extraction of REM from phosphoric acid solutions using di-2-ethylhexyl phosphoric acid as an extractant. / O. Cheremisina, V. Sergeev, A. Fedorov // *Scientific Reports on Resource Issues. Freiberg*, – 2018. – P. 182–188.

59. Cheremisina, O. V. Associated recovery of heavy rare-earth metals in the

processing of phosphate raw materials. / O.V. Cheremisina, V. V. Sergeev, A.T. Fedorov, E.S. Lukyantseva // *Obogashchenie Rud.* – 2019. – Vol. 2019, – № 5. – P. 29–35.

60. Cheremisina, O. V. Rare Earth Metal Extraction from Apatite Ores. / O.V. Cheremisina, V. V. Sergeev, A.T. Fedorov, A.P. Il'ina // *Metallurgist.* – 2019. – Vol. 63, – № 3–4. – P. 300–307.

61. Cheremisina, O.V. Study of iron stripping from dehp solutions during the process of rare earth metals extraction from phosphoric acid. / O.V. Cheremisina, V. V. Sergeev, A.T. Fedorov, D.A. Alferova, E.S. Lukyantseva // *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* – 2019. – Vol. 14, – № 8. – P. 1591–1595.

62. Cheremisina, O. V. Thermodynamic investigation into extraction of cerium(III) by tributyl phosphate from phosphoric acid solutions. / O.V. Cheremisina, V. V. Sergeev, D.E. Chirkst, T.E. Litvinova // *Russ. J. Non-Ferrous Met.* – 2015. – Vol. 56, – № 6. – P. 615–621.

63. Cheremisina, O.V. Extraction of rare-earth metals with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid from phosphoric acid solutions / O.V. Cheremisina // *Zap. Gorn. Instituta.* – 2015. – Vol. 214. – P. 39–50.

64. Chiarizia, R. Solvent extraction by dialkyl-substituted diphosphonic acid in a depolymerizing diluent. II. Fe(III) and actinide ions. / R Chiarizia, R D.R. McAlister, A.W. Herlinger // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2001. – Vol. 19, – № 3. – P. 415–440.

65. Das, N. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. / N. Das, D. Das // *J. Rare Earths.* – 2013. – Vol. 31, – № 10. – P. 933–943.

66. Dash, S. ONIOM Study for Selectivity of Extractants for Extraction of Rare-Earth Metals. / S. Dash, S. Mohanty // *Chem. Eng. Technol.* – 2018.

67. Değirmenci, N. Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products // N. Değirmenci, *Constr. Build. Mater.* – 2008. – Vol. 22, – № 8. – P. 1857–1862.

68. Demin, S. V. Extraction of rare-earth elements by alkylated dibenzo-18-crown-6 and dicyclohexano-18-crown-6 from acid solutions. / S. V. Demin, V.I. Zhilov, A.Y. Tsivadze, V. V. Yakshin, O.N. Vilkova, N.A. Tsarenko // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 51, – № 10. – P. 1678–1681.

69. Donohue, T. Photochemical separation of cerium from rare earth mixtures in aqueous solution / T. Donohue, // *Chem. Phys. Lett.* – 1979. – Vol. 61, – № 3. – P. 601–604.
70. EFMA. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry // *Eur. Fertil. Manuf. Assoc.* – 2000.
71. El-Didamony, H. Treatment of phosphogypsum waste produced from phosphate ore processing. / H. El-Didamony, H.S. Gado, N.S. Awwad, M.M. Fawzy, M.F. Attallah // *J. Hazard. Mater.* – 2013. – Vol. 244–245. – P. 596–602.
72. El-Didamony, H. Treatment of phosphogypsum waste using suitable organic extractants. / H. El-Didamony, M.M. Ali, N.S. Awwad, M.M. Fawzy, M.F. Attallah // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2012. – Vol. 291, – № 3. – P. 907–914.
73. El-Reefy, S.A. Leaching and group separation of lanthanides from phosphogypsum. / S.A. El-Reefy, A.A. Nayl, H.F. Aly // *9th. International Conference for Nuclear Sciences and Applications. Sharm Al Sheikh*, – 2008.
74. Gergoric, M. Leaching and Recovery of Rare-Earth Elements from Neodymium Magnet Waste Using Organic Acids. / M. Gergoric, C. Ravaux, B.-M. Steenari, F. Espegren, T. Retegan // *Metals (Basel)*. – 2018. – Vol. 8, – № 9. – P. 721.
75. Gergoric, M. Separation of Heavy Rare-Earth Elements from Light Rare-Earth Elements Via Solvent Extraction from a Neodymium Magnet Leachate and the Effects of Diluents. / M. Gergoric, C. Ekberg, B.-M. Steenari, T. Retegan // *J. Sustain. Metall.* – 2017. – Vol. 3, – № 3. – P. 601–610.
76. Goryunov, A.V. Effect of Rare-Earth Metals on Cast High-Temperature and Corrosion-Resistant Alloy Cleanliness and Service Properties. / A.V. Goryunov, V.E. Rigin, V.V. Sidorov // *Metallurgist*. – 2018. – Vol. 62, – № 1–2. – P. 156–162.
77. Van Gosen, B.S. The Rare-Earth Elements — Vital to Modern Technologies and Lifestyles. / B.S. Van Gosen, P.L. Verplanck, K.R. Long, J. Gambogi, R.R. Seal II // *U.S. Geological Survey Fact Sheet 2014–3078*. – 2014.
78. Gueroult, R. Opportunities for plasma separation techniques in rare earth elements recycling. / R. Gueroult, J.-M. Rax, N.J. Fisch // *J. Clean. Prod.* – 2018. – Vol. 182. – P. 1060–1069.

79. Gupta, C.K. Extractive metallurgy of rare earths. / C.K. Gupta, N. Krishnamurthy // *Int. Mater. Rev.* – 1992. – Vol. 37, – № 1. – P. 197–248.
80. Habashi, F. The recovery of the lanthanides from phosphate rock / F. Habashi, // *J. Chem. Technol. Biotechnol. Chem. Technol.* – 2007. – Vol. 35, – № 1. – P. 5–14.
81. Hammas-Nasri, I. Rare earths concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method. / I. Hammas-Nasri, K. Horchani-Naifer, M. Férid, D. Barca // *Int. J. Miner. Process.* – 2016. – Vol. 149. – P. 78–83.
82. Hasegawa, H. Recovery of the Rare Metals from Various Waste Ashes with the Aid of Temperature and Ultrasound Irradiation Using Chelants. / H. Hasegawa, I.M.M. Rahman, Y. Egawa, H. Sawai, Z.A. Begum, T. Maki, S. Mizutani // *Water, Air, Soil Pollut.* – 2014. – Vol. 225, – № 9. – P. 2112.
83. Hérès, X. Selective extraction of rare earth elements from phosphoric acid by ion exchange resins. / X. Hérès, V. Blet, P. Di Natale, A. Ouattou, H. Mazouz, D. Dhiba, F. Cuer // *Metals (Basel)*. – 2018.
84. Hidayah, N.N. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. / N.N. Hidayah, S.Z. Abidin // *Miner. Eng.* – 2018. – Vol. 121. – P. 146–157.
85. Innocenzi, V. Application of solvent extraction operation to recover rare earths from fluorescent lamps. / V. Innocenzi, N.M. Ippolito, L. Pietrelli, M. Centofanti, L. Piga, F. Vegliò // *J. Clean. Prod.* – 2018. – Vol. 172. – P. 2840–2852.
86. Islam, F. Solvent extraction separation study of Ti(IV) Fe(III) and Fe(II) from aqueous solutions with di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in benzene. / F. Islam, H. Rahman, M. Ali // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1979. – Vol. 41, – № 2. – P. 217–221.
87. Ismail, Z.H. Leaching of Some Lanthanides from Phosphogypsum Fertilizers by Mineral Acids. / Z.H. Ismail, E.M.A. Elgoud, F.A. Hai, I.O. Ali, M.S. Gasser, H.F. Aly // *Arab J. Nucl. Sci. Appl.* – 2015.
88. Jorjani, E. The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid. / E. Jorjani, M. Shahbazi // *Arab. J. Chem.* – 2016. – Vol. 9. – P. S1532–S1539.

89. Kala, R. Preconcentrative separation of erbium from Y, Dy, Ho, Tb and Tm by using ion imprinted polymer particles via solid phase extraction. / R. Kala, J. Mary Gladis, T. Prasada Rao // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – Vol. 518, – № 1–2. – P. 143–150.
90. Kermer, R. Lignite ash: Waste material or potential resource - Investigation of metal recovery and utilization options. / R. Kermer, S. Hedrich, S. Bellenberg, B. Brett, D. Schrader, P. Schönherr, M. Köpcke, K. Siewert, N. Günther, T. Gehrke, W. Sand, K. Räuchle, M. Bertau, G. Heide, L. Weitkämper, H. Wotruba, H.-M. Ludwig, R. Partusch, A. Schippers, S. Reichel, F. Glombitza, E. Janneck // *Hydrometallurgy.* – 2017. – Vol. 168. – P. 141–152.
91. Kijkowska, R. Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite. Purification from sulphates, fluorine, and metals. / R. Kijkowska, D. Pawlowska-Kozinska, Z. Kowalski, M. Jodko, Z. Wzorek // *Sep. Purif. Technol.* – 2002. – Vol. 28, – № 3. – P. 197–205.
92. Konovalov, R.P. Effect of rare-earth metals on the quality of structural steel. / R.P. Konovalov, G. V. Bulgakov, N.I. Ignatov, Y. V. Kryakovskii // *Metallurgist.* – 1966. – Vol. 10, – № 10. – P. 574–577.
93. Koopman, C. Removal of Heavy Metals and Lanthanides from Industrial Phosphoric Acid Process Liquors. / C. Koopman, G.J. Witkamp, G.M. Van Rosmalen // *Sep. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 34, – № 15. – P. 2997–3008.
94. Kouraim, M.N. Controlling calcium dissolution during lanthanides leaching operation from phosphogypsum waste. / M.N. Kouraim, M.M. Fawzy, O.S. Helaly // *J. Chem. Pharm. Res.* – 2015.
95. Kuang, S. Selective extraction and separation of Ce(IV) from thorium and trivalent rare earths in sulfate medium by an α -aminophosphonate extractant. / S. Kuang, Z. Zhang, Y. Li, G. Wu, H. Wei, W. Liao // *Hydrometallurgy.* – 2017. – Vol. 167. – P. 107–114.
96. Kuang, S. Synergistic extraction and separation of rare earths from chloride medium by the mixture of HEHAPP and D2EHPA. / S. Kuang, Z. Zhang, Y. Li, H. Wei, W. Liao // *Hydrometallurgy.* – 2017. – Vol. 174. – P. 78–83.
97. Kumar, B.N. Solid-liquid extraction of terbium from phosphoric acid

solutions using solvent-impregnated resin containing TOPS 99. / B.N. Kumar, S. Radhika, M.L. Kantam, B.R. Reddy // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2011. – Vol. 86, – № 4. – P. 562–569.

98. Kumari, A. Extraction of rare earth metals by organometallic complexation using PC88A. / A. Kumari, R. Panda, M.K. Jha, D.D. Pathak // *Comptes Rendus Chim.* – 2018. – Vol. 21, – № 11. – P. 1029–1034.

99. Kumari, A. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. / A. Kumari, R. Panda, M.K. Jha, J.R. Kumar, J.Y. Lee // *Miner. Eng.* – 2015. – Vol. 79. – P. 102–115.

100. Kumari, A. Processing of monazite leach liquor for the recovery of light rare earth metals (LREMs). / A. Kumari, S. Jha, J.N. Patel, S. Chakravarty, M.K. Jha, D.D. Pathak // *Miner. Eng.* – 2018. – Vol. 129. – P. 9–14.

101. Kumari, A. Thermal treatment for the separation of phosphate and recovery of rare earth metals (REMs) from Korean monazite. / A. Kumari, R. Panda, M.K. Jha, J.Y. Lee, J.R. Kumar, V. Kumar // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. – Vol. 21. – P. 696–703.

102. Kurysheva, V.V. Extractants for rare earth metals. / V.V. Kurysheva, E.A. Ivanova, P.E. Prokhorva // *Chim. Techno Acta.* – 2016. – Vol. 3, – № 2. – P. 97–120.

103. Liao, C. Selective extraction and recovery of rare earth metals from waste fluorescent powder using alkaline roasting-leaching process. / C. Liao, Z. Li, Y. Zeng, J. Chen, L. Zhong, L. Wang // *J. Rare Earths.* – 2017. – Vol. 35, – № 10. – P. 1008–1013.

104. Liu, T. Further improvement for separation of heavy rare earths by mixtures of acidic organophosphorus extractants. / T. Liu, J. Chen, H. Li, K. Li, D. Li // *Hydrometallurgy.* – 2019. – Vol. 188. – P. 73–80.

105. Liu, Y. Stripping of Fe(III) from the Loaded Mixture of D2EHPA and TBP with Sulfuric Acid Containing Reducing Agents. / Y. Liu, S.-H. Nam, M. Lee // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 35, – № 7. – P. 2109–2113.

106. Loginova, I.V. Extraction of Rare-Earth Metals During the Systematic Processing of Diaspore-Boehmite Bauxites. / I.V. Loginova, A.A. Shoppert, L.I. Chaikin // *Metallurgist.* – 2016. – Vol. 60, – № 1–2. – P. 198–203.

107. Lokshin, E.P. Efficiency of sulfuric acid leaching of lanthanides in relation

to quality of phosphosemihydrate obtained from khibiny apatite concentrate. / E.P. Lokshin, Y.A. Vershkova, A. V. Vershkov, O.A. Tareeva // Russ. J. Appl. Chem. – 2002.

108. Lokshin, E.P. Leaching of lanthanides from phosphohemihydrate with nitric acid. / E.P. Lokshin Y.A. Vershkova, A. V. Vershkov, O.A. Tareeva // Russ. J. Appl. Chem. – 2002.

109. Lokshin, E.P. Activation of leaching of rare earth elements from phosphohemihydrate. / E.P. Lokshin O.A. Tareeva // Russ. J. Appl. Chem. – 2013. – Vol. 86, – № 11. – P. 1638–1642.

110. Lokshin, E.P. Treatment of rare-earth concentrate to remove phosphorus and fluorine compounds. / E.P. Lokshin O.A. Tareeva // Russ. J. Appl. Chem. – 2010. – Vol. 83, – № 11. – P. 1919–1924.

111. Lokshin, E.P. A study of the sulfuric acid leaching of rare-earth elements, phosphorus, and alkali metals from phosphodihydrate. / E.P. Lokshin O.A. Tareeva, I.P. Elizarova // Russ. J. Appl. Chem. – 2010. – Vol. 83, – № 6. – P. 958–964.

112. Lu, Y. Selective extraction and separation of thorium from rare earths by a phosphorodiamidate extractant. / Y. Lu, H. Wei, Z. Zhang, Y. Li, G. Wu, W. Liao // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 163. – P. 192–197.

113. Meshram, P. Two stage leaching process for selective metal extraction from spent nickel metal hydride batteries. / P. Meshram, H. Somani, B.D. Pandey, T.R. Mankhand, H. Deveci, Abhilash // J. Clean. Prod. – 2017. – Vol. 157. – P. 322–332.

114. Meshram, P. Process optimization and kinetics for leaching of rare earth metals from the spent Ni–metal hydride batteries. / P. Meshram, B.D. Pandey, T.R. Mankhand // Waste Manag. – 2016. – Vol. 51. – P. 196–203.

115. Nascimento, M. Separation of rare earths by solvent extraction using DEHPA. / M. Nascimento, B.M. Valverde, F.A. Ferreira, R.D.C. Gomes, P.S.M. Soares // Rem Rev. Esc. Minas. – 2015. – Vol. 68, – № 4. – P. 427–434.

116. Nesterov, K.N. Autoclave Leaching of Rare-Earth Metals from Hydroxide Precipitate. / K.N. Nesterov, K.M. Smirnov // Metallurgist. – 2018. – Vol. 62, – № 1–2. – P. 163–168.

117. Ober, J.A. USGS Mineral commodity summaries 2017 / J.A. Ober // Mineral

Commodity Summaries. – 2017.

118. Oliveira, K.A.P. Transfer Factor of Rare Earth Elements from Phosphogypsum Amended Brazilian Tropical Soils to Lettuce, Corn and Soybean. / K.A.P. Oliveira, M.A.B.C. Menezes, E. Von Sperling, V.M.F. Jacomino // *J. Solid Waste Technol. Manag.* – 2012. – Vol. 38, – № 3. – P. 202–210.

119. de Oliveira, S.M.B. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, southern Brazil. / S.M.B. de Oliveira, P.S.C. da Silva, B.P. Mazzilli, D.I.T. Favaro, C.H. Saueia // *Appl. Geochemistry.* – 2007. – Vol. 22, – № 4. – P. 837–850.

120. de Oliveira, W.C.M. Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems. / W.C.M. de Oliveira, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, L.R. de Lemos // *Chem. Eng. J.* – 2017. – Vol. 322. – P. 346–352.

121. Önal, M.A.R. Hydrometallurgical recycling of NdFeB magnets: Complete leaching, iron removal and electrolysis. / M.A.R. Önal, C.R. Borra, M. Guo, B. Blanpain, T. Van Gerven // *J. Rare Earths.* – 2017. – Vol. 35, – № 6. – P. 574–584.

122. Orabi, A. Extraction of rare earth elements from Abu-Tartour wet process phosphoric acid using synthesized salicylaldehyde azine. / A. Orabi, E. El-Sheikh, M. Hassanin, M. El Kady, M. Abdel-Khalek, A. Mowafy // *Miner. Eng.* – 2018. – Vol. 122. – P. 113–121.

123. Panda, R. Extraction of lanthanum and neodymium from leach liquor containing rare earth metals (REMs). / R. Panda, M.K. Jha, J. Hait, G. Kumar, R.J. Singh, K. Yoo // *Hydrometallurgy.* – 2016. – Vol. 165. – P. 106–110.

124. Panda, R. Leaching of rare earth metals (REMs) from Korean monazite concentrate. / R. Panda, A. Kumari, M.K. Jha, J. Hait, V. Kumar, J. Rajesh Kumar, J.Y. Lee // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2014. – Vol. 20, – № 4. – P. 2035–2042.

125. Paren'kov, A.E. Processing waste containing oxides of rare-earth metals in blast furnaces. / A.E. Paren'kov, Y.S. Yusfin, F.L. Skuridin, P.I. Chernousov, P.S. Zagainov, G.G. Gavrilyuk // *Metallurgist.* – 1995. – Vol. 39, – № 10. – P. 195–195.

126. Petranikova, M. Hydrometallurgical processes for recovery of valuable and critical metals from spent car NiMH batteries optimized in a pilot plant scale. / M.

Petranikova, I. Herdzik-Koniecko, B.-M. Steenari, C. Ekberg // *Hydrometallurgy*. – 2017. – Vol. 171. – P. 128–141.

127. Preston, J.S. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 1: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction. / J.S. Preston, P.M. Cole, W.M. Craig, A.M. Feather // *Hydrometallurgy*. – 1996. – Vol. 41, – № 1. – P. 1–19.

128. Prodius, D. Breaking the paradigm: record quindecim charged magnetic ionic liquids. / D. Prodius, V. Smetana, S. Steinberg, M. Wilk-Kozubek, Y. Mudryk, V.K. Pecharsky, A.-V. Mudring // *Mater. Horizons*. – 2017. – Vol. 4, – № 2. – P. 217–221.

129. Provazi, K. Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid–liquid extraction techniques. / K. Provazi, B.A. Campos, D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório // *Waste Manag.* – 2011. – Vol. 31, – № 1. – P. 59–64.

130. Pyrzynska, K. Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples. / K. Pyrzynska, A. Kubiak, I. Wysocka // *Talanta*. – 2016. – Vol. 154. – P. 15–22.

131. Qi, D. Extraction of Rare Earths From RE Concentrates / D. Qi // *Hydrometallurgy of Rare Earths*. Elsevier, – 2018. – P. 1–185.

132. Quinn, J.E. Solvent extraction of rare earths using a bifunctional ionic liquid. Part 1: Interaction with acidic solutions. / J.E. Quinn, K.H. Soldenhoff, G.W. Stevens // *Hydrometallurgy*. – 2017. – Vol. 169. – P. 306–313.

133. Remya, P.N. 3-Phenyl-4-acyl-5-isoxazolones as Reagents for the Solvent Extraction Separation of Titanium(IV) and Iron(III) from Multivalent Metal Chloride Solutions. / P.N. Remya, R. Pavithran, M.L.P. Reddy // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2004. – Vol. 22, – № 3. – P. 473–490.

134. Rutherford, P.M. Environmental impacts of phosphogypsum. / P.M. Rutherford, M.J. Dudas, R.A. Samek // *Sci. Total Environ.* – 1994. – Vol. 149, – № 1–2. – P. 1–38.

135. Safarbali, R. Solvent extraction-separation of La(III), Eu(III) and Er(III) ions from aqueous chloride medium using carbamoyl-carboxylic acid extractants. / R. Safarbali, M.R. Yaftian, A. Zamani // *J. Rare Earths*. – 2016. – Vol. 34, – № 1. – P.

91–98.

136. Sinclair, L.K. Rare earth element extraction from pretreated bastnäsite in supercritical carbon dioxide. / L.K. Sinclair, D.L. Baek, J. Thompson, J.W. Tester, R.V. Fox // *J. Supercrit. Fluids.* – 2017. – Vol. 124. – P. 20–29.

137. Singh, R. Extraction and separation of titanium(IV) with D2EHPA and PC-88A from aqueous perchloric acid solutions. / R. Singh, P. Dhadke // *J. Serbian Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 67, – № 7. – P. 507–521.

138. Sizyakov, V.M. Strategy tasks of the russian metallurgical complex. / V.M. Sizyakov, A.A. Vlasov, V.Y. Bazhin // *Tsvetnye Met.* – 2016. – P. 32–37.

139. Smadi, M.M. Potential use of phosphogypsum in concrete. / M.M. Smadi, R.H. Haddad, A.M. Akour // *Cem. Concr. Res.* – 1999. – Vol. 29, – № 9. – P. 1419–1425.

140. Tayibi, H. Environmental impact and management of phosphogypsum. / H. Tayibi, M. Choura, F.A. López, F.J. Alguacil, A. López-Delgado // *J. Environ. Manage.* – 2009. – Vol. 90, – № 8. – P. 2377–2386.

141. Todorovsky, D. Influence of mechanoactivation on rare earths leaching from phosphogypsum. / D. Todorovsky, A. Terziev, M. Milanova // *Hydrometallurgy.* – 1997. – Vol. 45, – № 1–2. – P. 13–19.

142. Toporov, V.A. Production of Continuous-Cast Semifinished Products Made of Pipe Steels Alloyed with Rare-Earth Metals. / V.A. Toporov, A.I. Stepanov, A. V. Murzin, E.G. Zhitlukhin, L.E. Dresvyankina, V. V. Meling, S. V. Pashchenko, Y.A. Radchenko, V.P. Onishchuk // *Metallurgist.* – 2014. – Vol. 58, – № 7–8. – P. 595–599.

143. Tsai, H.-S. Extraction Equilibrium of Indium(III) from Nitric Acid Solutions by Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid Dissolved in Kerosene. / H.-S. Tsai, T.-H. Tsai // *Molecules.* – 2012. – Vol. 17, – № 1. – P. 408–419.

144. Tunsu, C. Hydrometallurgy in the recycling of spent NdFeB permanent magnets / C. Tunsu // *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling.* Elsevier, – 2018. – P. 175–211.

145. Tunsu, C. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. / C. Tunsu, M. Petranikova, M. Gergorić, C. Ekberg, T. Retegan // *Hydrometallurgy.* –

2015. – Vol. 156. – P. 239–258.

146. Tunsu, C. Recovery of critical materials from mine tailings: A comparative study of the solvent extraction of rare earths using acidic, solvating and mixed extractant systems. / C. Tunsu, Y. Menard, D.Ø. Eriksen, C. Ekberg, M. Petranikova // *J. Clean. Prod.* – 2019. – Vol. 218. – P. 425–437.

147. de Vreugd, C.H. Growth of gypsum III. Influence and incorporation of lanthanide and chromium ions. / C.H. de Vreugd, G.J. Witkamp, G.M. van Rosmalen // *J. Cryst. Growth.* – 1994. – Vol. 144, – № 1–2. – P. 70–78.

148. Walawalkar, M. Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂SO₄. / M. Walawalkar, M. C.K. Nichol, G. Azimi // *Hydrometallurgy.* – 2016. – Vol. 166. – P. 195–204.

149. Wang, J. Enhanced characteristics and mechanism of static magnetic field on ion-absorbed rare earth precipitation. / J. Wang, D. Zhu, X. Fang, T. Qiu, Y. Liu, H. Zhu // *Int. J. Miner. Process.* – 2017. – Vol. 158. – P. 13–17.

150. Wang, J. Solvent extraction and separation of heavy rare earths from chloride media using nonsymmetric (2,3-dimethylbutyl)(2,4,4'-trimethylpentyl)phosphinic acid. / J. Wang, M. Xie, H. Wang, S. Xu // *Hydrometallurgy.* – 2017. – Vol. 167. – P. 39–47.

151. Wang, L. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid. / L. Wang, Z. Long, X. Huang, Y. Yu, D. Cui, G. Zhang // *Hydrometallurgy.* – 2010. – Vol. 101, – № 1–2. – P. 41–47.

152. Wang, S. Praseodymium sorption on *Laminaria digitata* algal beads and foams. / Wang, S., M.F. Hamza, T. Vincent, C. Faur, E. Guibal // *J. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 504. – P. 780–789.

153. Wang, X. Extraction and stripping of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents. / Wang, X., W. LI, D. LI // *J. Rare Earths.* – 2011. – Vol. 29, – № 5. – P. 413–415.

154. Wang, Y. Separation of high-purity yttrium from ion-absorbed rare earth concentrate using (2,6-dimethylheptyl) phenoxy acetic/propanoic acid. / Y. Wang, H. Zhou, Y. Wang, F. Li, X. Sun // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – Vol. 184. – P. 280–287.

155. Wannachod, T. Optimization of synergistic extraction of neodymium ions

from monazite leach solution treatment via HFSLM using response surface methodology. / T. Wannachod, P. Phuphaibul, V. Mohdee, U. Pancharoen, S. Phatanasri // *Miner. Eng.* – 2015. – Vol. 77. – P. 1–9.

156. Wannachod, T. Separation and mass transport of Nd(III) from mixed rare earths via hollow fiber supported liquid membrane: Experiment and modeling. / T. Wannachod, N. Leepipatpiboon, U. Pancharoen, K. Nootong // *Chem. Eng. J.* – 2014. – Vol. 248. – P. 158–167.

157. Wei, H. Separation of trivalent rare earths from chloride medium using solvent extraction with heptylaminomethyl phosphonic acid 2-ethylhexyl ester (HEHHAP). / H. Wei, Y. Li, S. Kuang, Z. Zhang, W. Liao // *Hydrometallurgy.* – 2019. – Vol. 188. – P. 14–21.

158. Wu, S. Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – A critical review. / S. Wu, L. Wang, L. Zhao, P. Zhang, H. El-Shall, B. Moudgil, X. Huang, L. Zhang // *Chem. Eng. J.* – 2018. – Vol. 335. – P. 774–800.

159. 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. – Vol. 175. – P. 109–116.

160. Xibing, L. Utilization of phosphogypsum for backfilling, way to relieve its environmental impact / L. Xibing, Z. Zhou, G. Zhao, Z. Liu // *Gospod. Surowcami Miner.* – 2008. – Vol. 24.

161. Xiong, Y. Ionic liquid-based synergistic extraction of rare earths nitrates without diluent: Typical ion-association mechanism. / Y. Xiong, W. Kuang, J. Zhao, H. Liu // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – Vol. 179. – P. 349–356.

162. Yan, Z. Oxidative stripping of vanadium from mixed solvents of D2EHPA and TBP by hydrogen peroxide. / Z. Yan, X. Zhang, X. Tian, Q. Zhu, J. Xie // *Hydrometallurgy.* – 2013. – Vol. 139. – P. 9–12.

163. Yang, X. Leaching of rare Earth elements from an Illinois basin coal source. / X. Yang, J. Werner, R.Q. Honaker // *J. Rare Earths.* – 2019. – Vol. 37, – № 3. – P. 312–

321.

164. Zheng, R. Synthesis of Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid (D2EHPA)-Tributyl Phosphate (TBP) Impregnated Resin and Application in Adsorption of Vanadium(IV). / R. Zheng, S. Bao, Y. Zhang, B. Chen // Minerals. – 2018. – Vol. 8, – № 5. – P. 206.

165. Zielinski, R.A. Radionuclides, trace elements, and radium residence in phosphogypsum of Jordan. / R.A. Zielinski, M.S. Al-Hwaiti, J.R. Budahn, J.F. Ranville // Environ. Geochem. Health. – 2011. – Vol. 33, – № 2. – P. 149–165.

166. Zielinski, S. Recovery of lanthanides from kola apatite in phosphoric acid manufacture. / A. Szczepanik, M. Buca, M. Kunecki // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2007. – Vol. 56, – № 4. – P. 355–360.

167. United States Geological Survey Mineral Commodity Summaries. – 2019. 200 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Сокращенная принципиальная технологическая схема процесса экстракции и разделения РЗМ

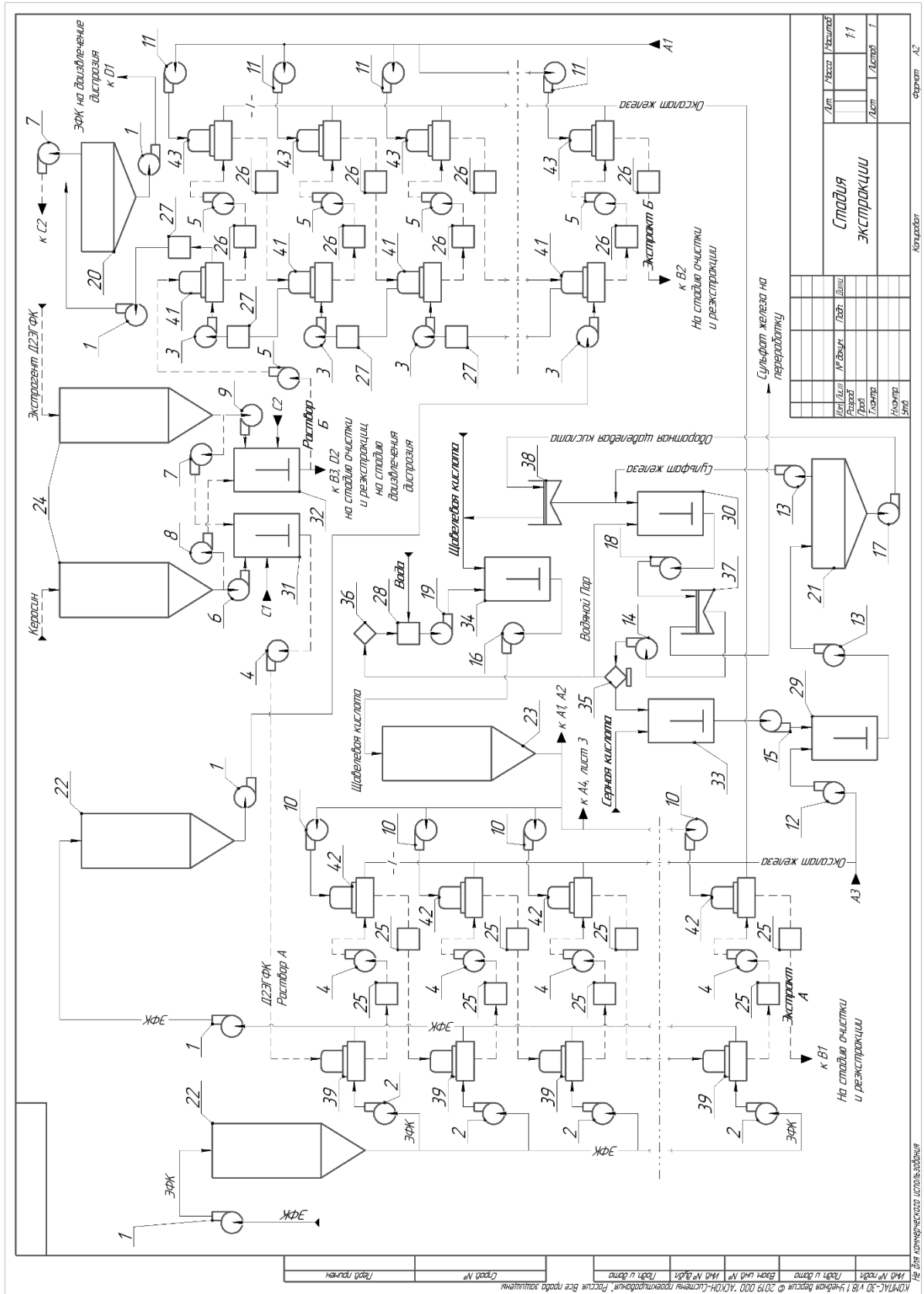


Рисунок А.1 – Стадия экстракции, подготовки экстрагента и щавелевой кислоты

КомПАС-3D v18.1 Уведом. версия © 2019 ООО "АСКОН-Системы проектирования", Россия. Все права защищены.

Лист № 1

Формат	Зона	Лист	Обозначение	Наименование	Кол	Примечание
				Детали		
		1	1 НХ-11	Насос химический	5	ЭФХ
				Qmax = 12 м ³ /ч		Q=9 м ³ /ч
		2	НХД-11	Насос химический дозирующий	4	ЭФХ
				Qmax = 1,5 м ³ /ч		Q=0,9 м ³ /ч
		3	-1.2	Насос химический дозирующий	4	ЭФХ
				Qmax = 12 м ³ /ч		Q=9 м ³ /ч
		4	-2.1	Насос химический дозирующий	5	ДЗЭФХ
				Qmax = 0,2 м ³ /ч		Q=0,09 м ³ /ч
		5	-2.2	Насос химический дозирующий	5	ДЗЭФХ
				Qmax = 1,5 м ³ /ч		Q=0,9 м ³ /ч
		6	-2.3	Насос химический дозирующий	1	Керосин
				Qmax = 0,1 м ³ /ч		Q=0,045 м ³ /ч
		7	-2.4	Насос химический дозирующий	2	
				Qmax = 0,1 м ³ /ч		
		8	-2.5	Насос химический дозирующий	1	Керосин
				Qmax = 1 м ³ /ч		Q=0,27 м ³ /ч
		9	-2.6	Насос химический дозирующий	1	ДЗЭФХ (4)
				Qmax = 1 м ³ /ч		Q=0,63 м ³ /ч
		10	-3.1	Насос химический дозирующий	4	Щаб. кисл.
				Qmax = 0,3 м ³ /ч		Q=0,18 м ³ /ч
		11	-3.2	Насос химический дозирующий	4	Щаб. кисл.
				Qmax = 3 м ³ /ч		Q=1,8 м ³ /ч
		12	-3.3	Насос химический дозирующий	1	Щаб. кисл.
				Qmax = 30 м ³ /ч		Q=19,8 м ³ /ч
		13	НХК-11	Насос химический кислотостойкий	2	Щаб. серн. к.
				Qmax = 4,5 м ³ /ч		Q=2,7 м ³ /ч

Имя листа: № докум. Лист: Дата

Разработ: Лист: Дата

Исполн: Лист: Дата

Имя № подл. Катодов

Не для коммерческого использования

Формат А4

Рисунок А.2 – Пояснение к схеме на рисунке А.1, лист 1

КомПАС-3D v18.1 Уведом. версия © 2019 ООО "АСКОН-Системы проектирования", Россия. Все права защищены.

Лист № 2

Формат	Зона	Лист	Обозначение	Наименование	Кол	Примечание
		14	НХК-1.2	Насос химический кислотостойкий	1	Серная К
				Qmax = 60 м ³ /ч		Q=36 м ³ /ч
		15	-1.3	Насос химический кислотостойкий	1	Конц. с. к.
				Qmax = 15 м ³ /ч		Q=9,9 м ³ /ч
		16	-1.4	Насос химический кислотостойкий	1	Щаб. кисл.
				Qmax = 30 м ³ /ч		Q=19,8 м ³ /ч
		17	НХП-1.1	Насос химический для пульпы	1	Щаб. кисл.
				Qmax = 10 м ³ /ч		
		18	-1.2	Насос химический для пульпы	1	Серная К
				Qmax = 60 м ³ /ч		Q=36 м ³ /ч
		19	НХТ-1.1	Насос химический термостойкий	1	Вада
				Qmax = 30 м ³ /ч		Q=19,8 м ³ /ч
		20	00-11	Осветлитель-отстойник	1	
				Qmax = 25 м ³ /ч		
		21	0С-11	Сушитель-отстойник	1	
				Qmax = 100 м ³		
		22	ПББ-11	Бак-гидроакумулятор кислотостойкий	2	
				Qmax = 10 м ³		
		23	-1.2	Бак-гидроакумулятор кислотостойкий	1	
				Qmax = 20 м ³		
		24	-2.1	Бак-гидроакумулятор химический	2	
				Qmax = 1 м ³		
		25	ПЕ-11	Емкость химическая	8	
				Qmax = 0,02 м ³		
		26	-1.2	Емкость химическая	8	
				Qmax = 0,8 м ³		
		27	-2.1	Емкость химическая	4	
				Qmax = 5 м ³		
		28	-3.1	Емкость термостойкая	1	
				Qmax = 15 м ³		
		29	Р0-11	Реактор осаждения	1	
				Qmax = 4,5 м ³ /ч		

Имя листа: № докум. Лист: Дата

Разработ: Лист: Дата

Исполн: Лист: Дата

Имя № подл. Катодов

Не для коммерческого использования

Формат А4

Рисунок А.3 – Пояснение к схеме на рисунке А.1, лист 2

Формат	Зона	Лист	Обозначение	Наименование	Кол	Примечание
				Детали		
			1 НХД-11	Насос химический дозирующий Qmax = 0,3 м3/ч	2	Шаб. кистл (Ø=0,18 м3/ч)
			2 -1,2	Насос химический дозирующий Qmax = 2,5 м3/ч	2	Шаб. кистл (Ø=18 м3/ч)
			3 -2,1	Насос химический дозирующий Qmax = 0,2 м3/ч	6	Д2ЭГ ФК (Ø=0,09 м3/ч)
			4 -2,2	Насос химический дозирующий Qmax = 1,5 м3/ч	6	Д2ЭГ ФК (Ø=0,09 м3/ч)
			5 -2,3	Насос химический дозирующий Qmax = 0,1 м3/ч	6	Д2ЭГ ФК (Ø=0,045 м3/ч)
			6 -2,4	Насос химический дозирующий Qmax = 1 м3/ч	3	Д2ЭГ ФК (Ø=0,15 м3/ч)
			7 -3,1	Насос химический дозирующий Qmax = 0,2 м3/ч	9	Серв. к. 2М (Ø=0,09 м3/ч)
			8 -3,2	Насос химический дозирующий Qmax = 1,5 м3/ч	4	Серв. к. 2М (Ø=0,09 м3/ч)
			9 -3,3	Насос химический дозирующий Qmax = 0,1 м3/ч	3	Серв. к. 6М (Ø=0,045 м3/ч)
			10 -3,4	Насос химический дозирующий Qmax = 1 м3/ч	2	Серв. к. 6М (Ø=0,15 м3/ч)
			11 -3,5	Насос химический дозирующий Qmax = 0,25 м3/ч	3	Серв. к. 2М (Ø=0,15 м3/ч)
			12 -3,6	Насос химический дозирующий Qmax = 0,25 м3/ч	1	Серв. к. 6М (Ø=0,05 м3/ч)
			13 -3,7	Насос химический дозирующий Qmax = 1,5 м3/ч	1	Серв. к. 2М (Ø=1,05 м3/ч)
КОМПАС-3D v18.1 4-е издание Версия © 2019 ООО "АКОН-Листены проектирования", Россия. Все права защищены. Имя листа: Сервис Проба Дата: Лист 1 Листов 3 Не для коммерческого использования Копировать						

Рисунок А.6 – Пояснение к схеме на рисунке А.5, лист 1

Формат	Зона	Лист	Обозначение	Наименование	Кол	Примечание
			14 НХД-3В	Насос химический дозирующий Qmax = 1 м3/ч	1	Серв. к. 6М (Ø=0,685 м3/ч)
			15 НХТ-11	Насос химический пермастайк Qmax = 0,1 м3/ч	1	
			16 -1,2	Насос химический пермастайк Qmax = 1 м3/ч	1	
			17 -1,3	Насос химический пермастайк Qmax = 1,5 м3/ч	1	
			18 -2,1	Насос химический пермастайк Qmax = 0,1 м3/ч	1	
			19 -2,2	Насос химический пермастайк Qmax = 1 м3/ч	1	
			20 -2,3	Насос химический пермастайк Qmax = 1,5 м3/ч	1	
			21 ПЕ-11	Емкость химическая Vmax = 0,1 м3	4	
			22 -1,2	Емкость химическая Vmax = 1 м3	4	
			23 -1,3	Емкость химическая Vmax = 0,5 м3	6	
			24 -2,1	Емкость химическая Vmax = 0,1 м3	4	
			25 -2,2	Емкость химическая Vmax = 1 м3	6	
			26 -2,3	Емкость химическая Vmax = 0,2 м3	2	
			27 РОП-11	Реактор осаждения илтердия Qmax = 0,1 м3/ч	1	Подогрев до 80 С
			28 -1,2	Реактор осаждения илтердия Qmax = 1 м3/ч	1	Подогрев до 80 С
			29 -1,3	Реактор осаждения диспрозия Qmax = 1,5 м3/ч	1	Подогрев до 80 С
КОМПАС-3D v18.1 4-е издание Версия © 2019 ООО "АКОН-Листены проектирования", Россия. Все права защищены. Имя листа: Сервис Проба Дата: Лист 2 Листов 2 Не для коммерческого использования Копировать						

Рисунок А.7 – Пояснение к схеме на рисунке А.5, лист 2

