

РАЗДЕЛЕНИЕ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛАНТАНОИДОВ ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ

Т.Е.ЛИТВИНОВА, канд. техн. наук, доцент, *viritsa@mail.ru*

О.В.ЧЕРЕМИСИНА, д-р техн. наук, профессор, *ovcheremisina@yandex.ru*

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

Редкоземельные металлы (РЗМ) являются основой таких приоритетных направлений, как глубокая переработка углеводородного сырья, ядерные технологии, космические технологии и телекоммуникации, энергоэффективность и ресурсосбережение. Действующего в нашей стране производства РЗМ из лопаритового концентраты недостаточно для потребностей металлургической, нефтяной, стекольной, керамической, атомной промышленности и предприятий оборонного комплекса. РЗМ для перечисленных отраслей закупаются в КНР, являющейся признанным монополистом по производству редких металлов. Это привело к сырьевой зависимости нашей страны от импорта стратегически ценного сырья. Для реализации этих направлений в перспективе необходимо обеспечить производство РЗМ суммарным объемом 3-10 тыс. т/год, что требует вовлечения в переработку всех доступных ресурсов какmono-, так и полиминерального сырья.

Перспективным источником редкоземельных и некоторых редких (цирконий, ниобий, гафний) металлов является эвдиалит, крупнейшее в мире месторождение которого расположено на Кольском п-ове в районе действующего Ловозерского горно-обогатительного комбината. Эвдиалит легко разлагается кислотами, что объясняется его слоистой структурой и слабыми химическими связями между составляющими группами. Эта особенность эвдиалита явилась побудительным фактором его переработки.

В работе показана технологическая возможность извлечения и разделения лантаноидов с использованием растворов нафтеновой и олеиновой кислоты в инертном разбавителе при стехиометрическом расходе реагента без стадии предварительного окисления церия до четырехвалентного состояния. Определены технологические параметры и стадии процесса.

Ключевые слова: экстракция, редкоземельные металлы, лантаноиды, кристаллизация, карбоновые кислоты.

Введение. Редкоземельные металлы (РЗМ) для Российской Федерации являются островерифицидным сырьем. При этом по величине учтенных запасов отечественная сырьевая база большинства редких металлов занимает одно из ведущих мест в мире (второе место после Китая). Россия владеет не менее 20 % мировых геологических запасов РЗМ, однако объемы добычи сырья составляют всего 2 % от мировых объемов. Производство изделий с РЗМ в России составляет менее 1 % от мирового производства. Подпрограмма «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов», утвержденная в составе государственной программы РФ «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности» (распоряжение Правительства РФ № 91-р от 30.01.2013 г.), в качестве базового сценария использования РЗМ предусматривает объем их потребления в РФ к 2020 г. от 5 до 7 тыс. т при практическом отсутствии импорта. Этот объем необходим для выполнения 14 критических технологий, утвержденных Указом Президента РФ № 899 от 07.07.2011 г., в числе которых военные и промышленные технологии, новые технологии в атомной энергетике, водородной энергетике, ракетно-космической техники нового поколения.

Постановка проблемы. Для удовлетворения потребностей высокотехнологичного сектора экономики требуется восстановление имеющихся и создание новых мощностей по производству редкоземельной продукции. Действующие в нашей стране и за рубежом тех-

нологии производства РЗМ, созданные под руководством Л.М.Гиндина, А.С.Соловкина, В.А.Маслобоева, А.И.Михайличенко, Д.С.Престона и др., рассчитаны на малотонажное производство и относительно богатые сырьевые источники. Особенностью доступных российских сырьевых источников является низкое содержание РЗМ и сложный химико-минералогический состав. На достигнутом технологическом уровне переработка данного вида сырья нерентабельна.

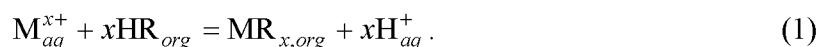
Промышленная переработка низкокачественного или более сложного по составу сырья не ведется. К такому сырью известные технические решения практически не применимы, а большинство известных предложений не вышли за стадию исследовательских испытаний, что делает невозможным переход на следующий этап освоения этих технологий. Необходима разработка новых технических решений, удовлетворяющих современным требованиям энергоэффективности и нормам рационального природопользования.

Традиционно извлечение РЗМ ведется из месторождений генетических типов карбонатитов, латеритовых глин, бастнезит-баритов [1]. Схемы переработки в качестве основных стадий включают выщелачивание концентрированными минеральными кислотами при температуре не менее 200 °C и выделение РЗМ многоступенчатой жидкостной экстракцией [2, 3].

Методология. Экстракция РЗМ осуществлялась из 0,01 М нитратных растворов для обеспечения минимального влияния комплексообразования в водной фазе. Растворы экстрагента необходимой концентрации готовились разбавлением рассчитанной аликвоты нафтеновой или олеиновой кислоты в керосине марки «ХЧ». Точную концентрацию растворов экстрагента устанавливали методом титрования 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия в присутствии фенолфталеина. Контроль pH водной фазы осуществлялся при помощи pH-метра марки pH-150M с комбинированным электродом.

Было изучено влияние равновесного pH водной фазы при постоянстве концентрации нафтеновой кислоты в органической фазе (0,5 М) и влияние концентрации экстрагента при pH = 5. Данное значение pH позволяет получить удовлетворительное извлечение катионов металлов в органическую фазу при сохранении низкой вязкости органической фазы. Необходимое значение pH задавалось введением в систему раствора гидроксида натрия. Во всех сериях экспериментов поддерживалась постоянная ионная сила раствора путем добавления 1 М раствора нитрата натрия.

Результаты и обсуждение. Для экономии расхода экстрагента и достижения эффекта концентрирования применяли минимальное количество экстрагента, близкое к его стехиометрическому потреблению по реакции



С увеличением pH водного раствора и концентрации экстрагента извлечение иттрия и лантаноидов в органическую фазу увеличивается (рис.1 и 2).

Зависимости коэффициентов распределения иттрия и лантаноидов от концентрации экстрагента и pH водного раствора в логарифмических координатах являются линейными с угловым коэффициентом, равным 1 для зависимости от pH и 2 для зависимости от концентрации карбоновой кислоты (рис.3 и 4).

Величина углового коэффициента менее 3 указывает на извлечение в органическую фазу гидроксокомплексов РЗМ и участие в экстракционном равновесии анионной формы олеиновой кислоты.

Основной формой существования экстрагента в органической фазе при pH < 3 и многократном избытке экстрагента принято считать его димер с общей формулой (HR)₂, образующийся за счет водородных связей. Однако в поверхностном слое могут адсорбироваться только HR и R⁻.

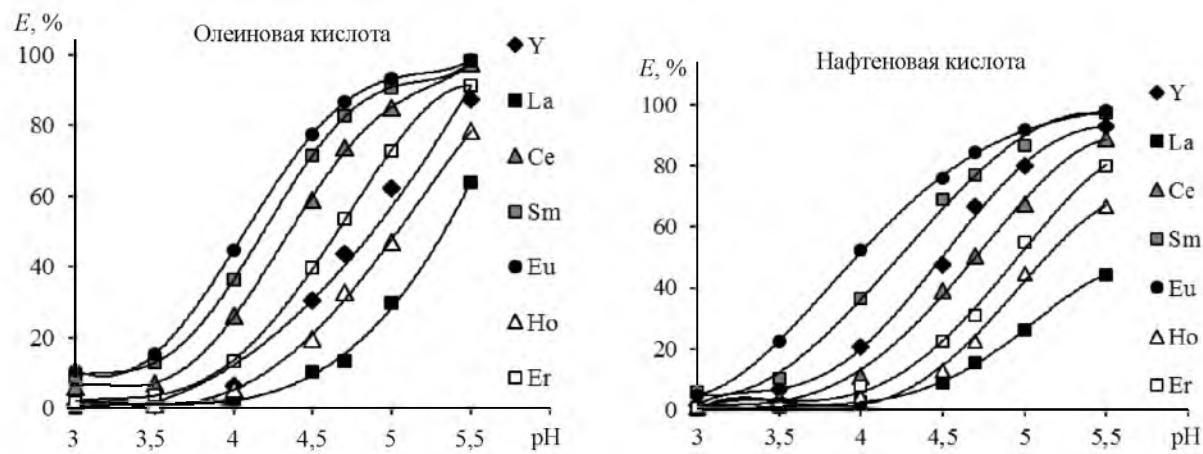


Рис.1. Зависимость степени извлечения иттрия и лантаноидов от pH водной фазы при концентрации экстрагента 0,5 моль/л

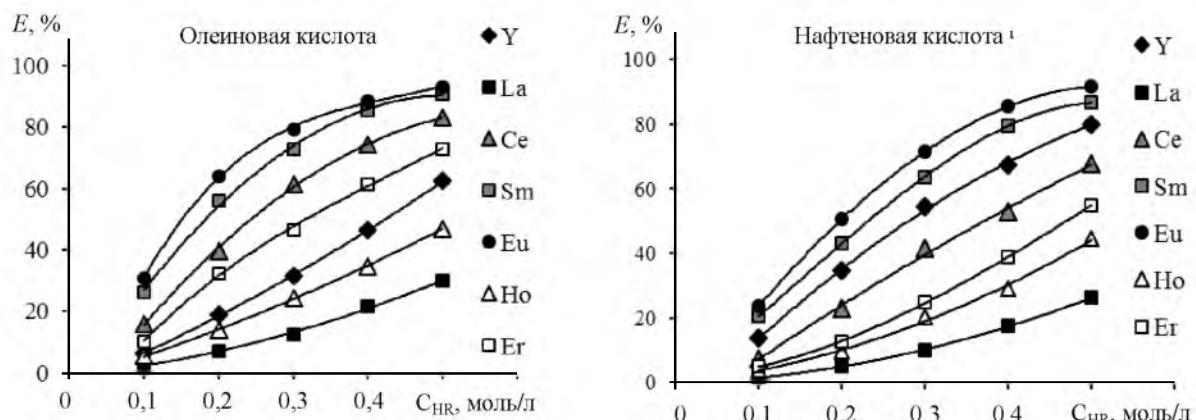


Рис.2. Зависимость степени извлечения иттрия и лантаноидов от содержания экстрагента в органической фазе при кислотности водного раствора pH = 5

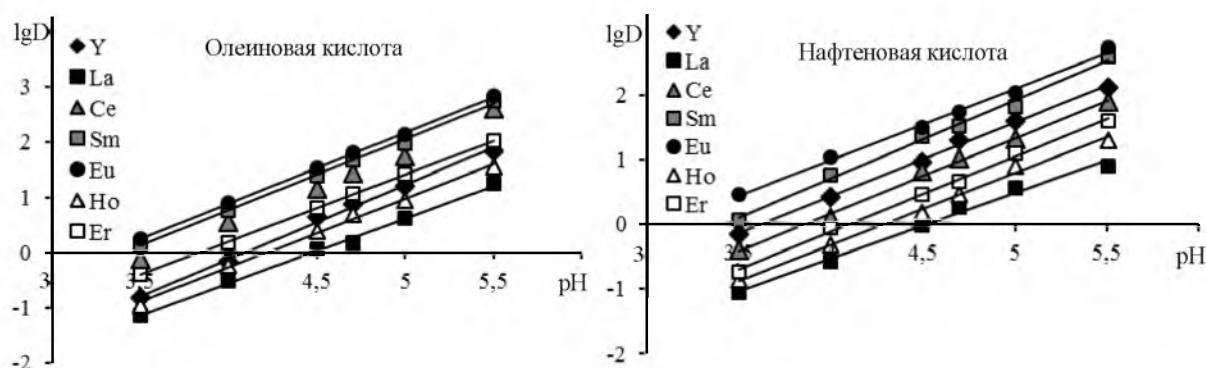


Рис.3. Логарифмические зависимости коэффициентов распределения иттрия и лантаноидов от pH водного раствора при концентрации экстрагента 0,5 моль/л

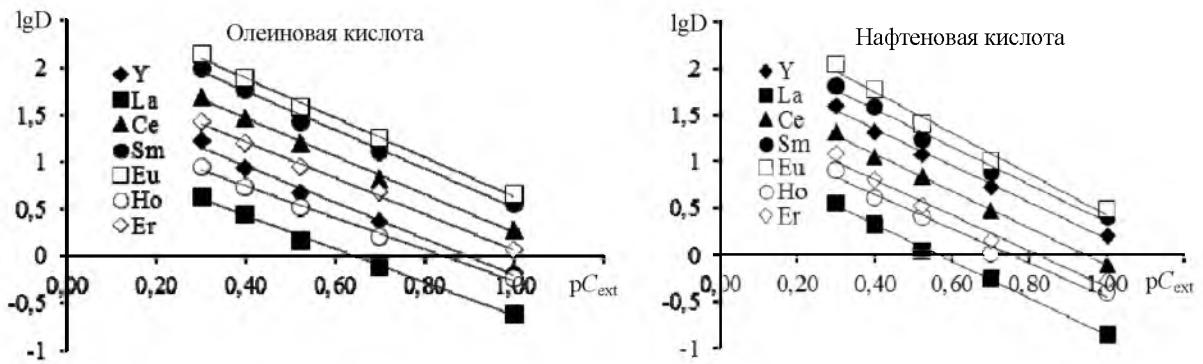


Рис.4. Логарифмические зависимости коэффициентов распределения иттрия и лантаноидов от концентрации экстрагента при $\text{pH} = 5$

В условиях практически стехиометрического количества экстрагента, высокой степени дисперсности органической фазы, малой растворимости олеиновой кислоты в воде (менее 2 мг/л) можно предположить, что на поверхности раздела органической и водной фаз происходит диссоциация экстрагента:



Тогда, с учетом гидролиза катиона, реакцию образования олеата РЗМ запишем следующим образом:



Уравнение связи эффективной константы равновесия K и коэффициента распределения D в логарифмической форме имеет вид

$$\lg D = \lg K + z\text{pH} - (3-z)\lg \left(1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_d}\right) + (3-z)\lg [C_{\text{extr}} - (3-z)C_{\text{org}}] + \lg \gamma_{\text{Ln}_{\text{aq}}^{3+}} \quad (4)$$

где z – число гидроксильных групп в составе сольваты; K_d – константа диссоциации карбоновой кислоты; C_{extr} – концентрация экстрагента; C_{org} – концентрация лантаноида в экстракте.

По экспериментальным зависимостям коэффициента распределения от pH или концентрации экстрагента были построены зависимости $\lg D$ от функции pH :

$$j(\text{pH}) = z\text{pH} + (3-z)\lg [C_{\text{extr}} - (3-z)C_{\text{org}}] - (3-z)\lg \left(1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_d}\right) \quad (5)$$

и от функции равновесной концентрации экстрагента:

$$j(C_{\text{HR}}) = \lg [C_{\text{extr}} - (3-z)C_{\text{org}}] \quad (6)$$

для различных z , которые с учетом сольватного числа $(3-z)$ могут принимать значения 0, 1 и 2. Согласно уравнениям (4-6) зависимости получаются линейные:

$$\lg D = \lg K\gamma + aj(\text{pH}); \quad (7)$$

$$\lg D = b + (3-z)j(C_{\text{extr}}). \quad (8)$$

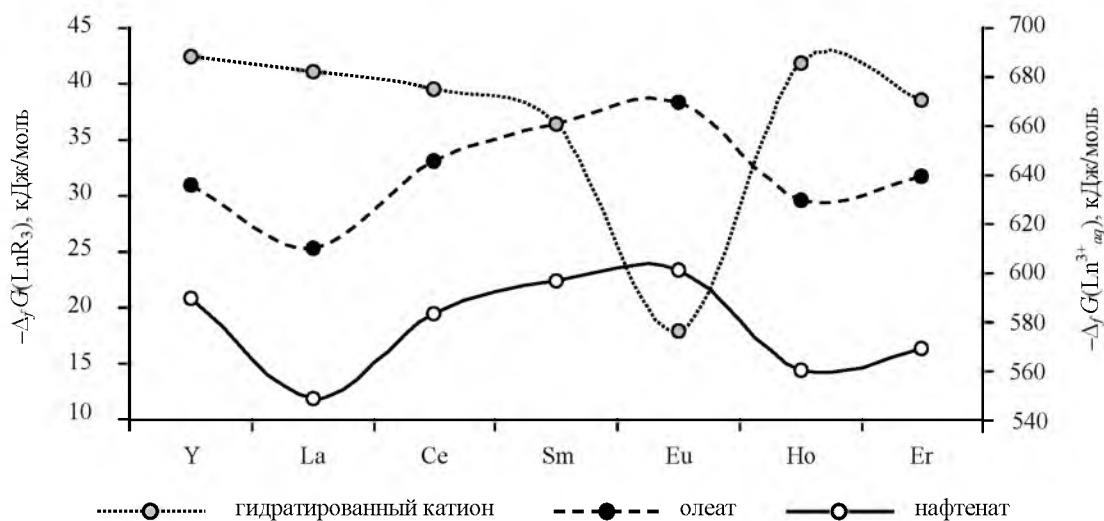


Рис.5. Средние значения эффективных энергий Гиббса образования нафтенатов и олеатов РЗМ из ионов

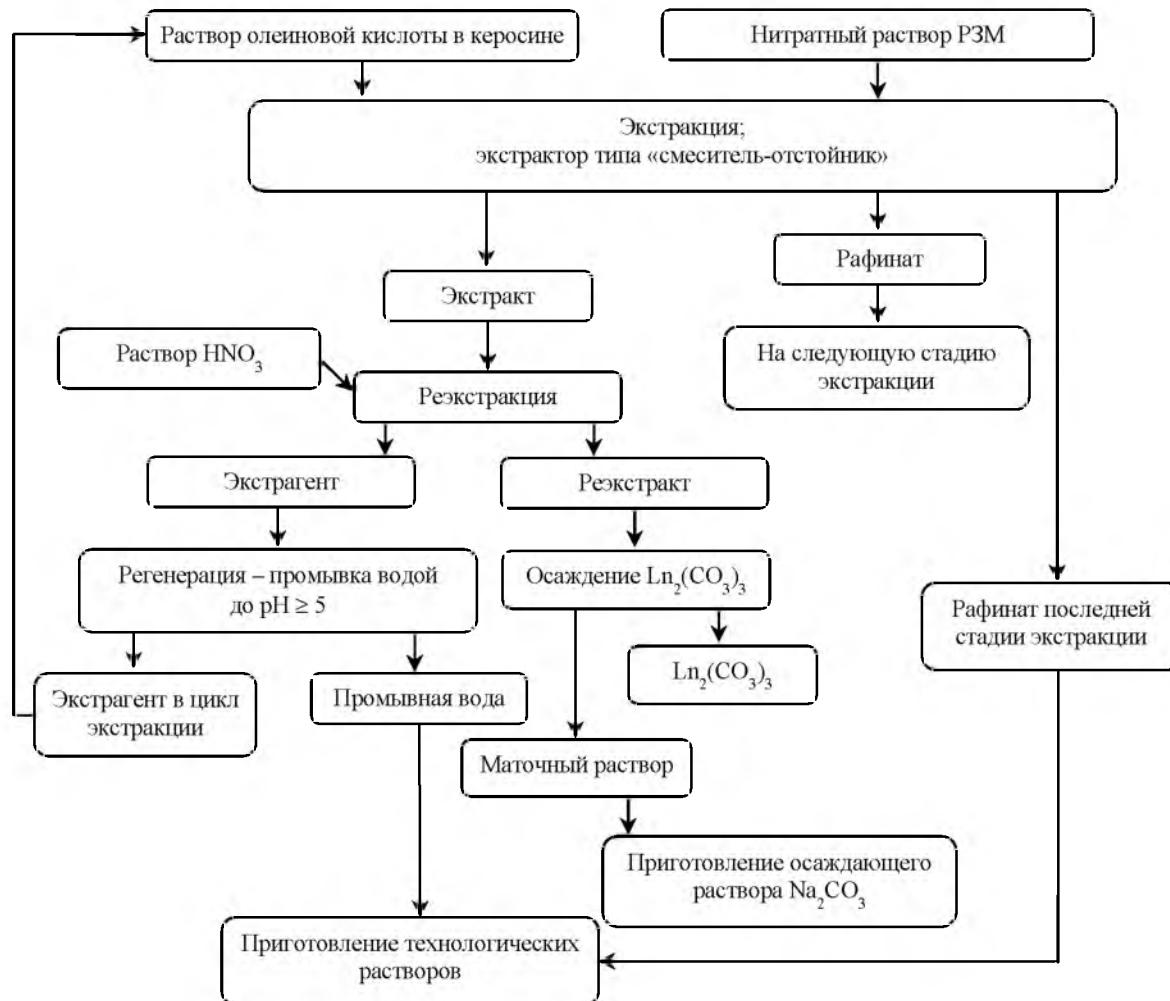
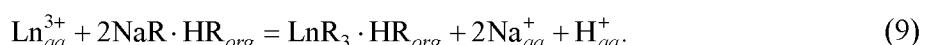


Рис.6. Схема стадий экстракции

По величине свободного члена зависимостей (7) и (8) были определены значения константы равновесия и энергии Гиббса. Критерием адекватности принятой модели была сходимость значений констант экстракции и энергий Гиббса, определенных для данных значений z двумя независимыми методами: по зависимостям логарифма коэффициента распределения от функции pH и от функции концентрации экстрагента. Средние значения энергии Гиббса образования карбоксилатов лантаноидов из ионов для $z = 0$ представлены на рис.4. Суммируя данные по угловым коэффициентам логарифмических зависимостей, показанных на рис.3 и 4, и значения параметра z , можно заключить, что экстракция иттрия и лантаноидов карбоновыми кислотами протекает согласно реакции



Изменение эффективной энергии Гиббса карбоновыми кислотами антибатно энергии Гиббса образования гидратированного катиона: по мере роста сродства катиона лантаноида к молекуле воды увеличивается эффективная энергия Гиббса реакции экстракции, снижается степень извлечения. Для извлечения катиона РЗМ в экстракт следует увеличивать pH водного раствора и концентрацию карбоновой кислоты в составе экстрагента. Для нафтеновой кислоты последовательность извлечения лантаноидов следующая: Eu – Sm – Y – Ce – Er – Ho – La. Для олеиновой кислоты положение иттрия (III) в ряду экстракции меняется: Eu – Sm – Ce – Er – Y – Ho – La (рис.5).

Рассматривая экстракцию иттрия и лантаноидов и сопоставляя энергию Гиббса образования карбоксилатов РЗМ можно сделать вывод о возможности их последовательного экстракционного извлечения [4-7] со значениями фактора разделения (см. таблицу).

Значения факторов разделения лантаноидов

| pH | Значение фактора разделения | | | | | | | | | | | |
|-----|-----------------------------|-------|-------|------|------|-------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Олеиновая кислота | | | | | | Нафтеновая кислота | | | | | |
| | Eu/Sm | Sm/Ce | Ce/Er | Er/Y | Y/Ho | Ho/La | Eu/Sm | Sm/Y | Y/Ce | Ce/Er | Er/Ho | Ho/La |
| 3,5 | 1,23 | 10,00 | 1,95 | 2,69 | 1,32 | 1,55 | 0,81 | 26,9 | 1,585 | 1,65 | 1,48 | 1,77 |
| 4 | 1,41 | 8,32 | 2,29 | 2,24 | 1,20 | 1,91 | 2,51 | 13,1 | 1,77 | 2,13 | 1,35 | 1,58 |
| 4,5 | 1,38 | 5,75 | 2,19 | 1,51 | 1,78 | 2,14 | 1,89 | 21,9 | 2,08 | 1,46 | 1,79 | 1,82 |
| 4,7 | 1,34 | 6,17 | 2,43 | 1,48 | 1,60 | 3,16 | 1,42 | 22,7 | 1,41 | 2,24 | 1,94 | 1,51 |
| 5 | 1,41 | 5,89 | 2,09 | 1,62 | 1,87 | 2,08 | 1,60 | 18,3 | 1,94 | 2,29 | 1,55 | 1,58 |
| 5,5 | 1,24 | 8,25 | 3,89 | 1,51 | 1,91 | 2,04 | 1,69 | 18,18 | 1,90 | 1,71 | 1,52 | 2,25 |

Способ экстракционного разделения РЗМ с использованием растворов карбоновых кислот в инертном разбавителе предусматривает соотношение объемов органической и водной фаз 1 : 10, что способствует концентрированию РЗМ на стадии экстракция-реэкстракция без снижения основных технологических показателей экстракционного процесса – коэффициента распределения и степени извлечения; извлечение и разделение РЗМ предлагается проводить шаг за шагом отделяя один лантаноид от остальных, при увеличении pH водного раствора от 4 до 6 и массовой доли карбоновой кислоты в составе экстрагента от 14 до 21 % при переходе от одного лантаноида к другому. Каждая стадия экстракционного разделения включает операции экстракции, реэкстракции и регенерации экстрагента (рис.6).

Заключение

1. Установлены зависимости извлечения редкоземельных металлов нафтеновой и олеиновой кислотами от pH водного раствора и концентрации карбоновой кислоты в составе экстрагента. Показано, что увеличение pH и кислотности экстрагента приводит к росту извлечения катиона РЗМ в органическую фазу.

2. Определены термодинамические параметры реакций экстракции лантаноидов и иттрия нафтеновой и олеиновой кислотами. Получены ряды экстрагируемости, отличающиеся положением иттрия.

3. При разности энергий Гиббса не менее 3 кДж/моль для экстракционного разделения лантаноидов ($\geq 1,5$) не требуется применения высаливателей или добавок, обеспечивающих синергетический эффект.

4. Экстракционное разделение РЗМ с использованием карбоновых кислот предлагается проводить шаг за шагом отделяя один лантаноид от остальных, при увеличении pH водного раствора от 4 до 6 и массовой доли карбоновой кислоты от 14 до 21 % при переходе от одного лантаноида к другому в ряду экстрагируемости.

5. Стехиометрической расход экстрагента позволяет совмещать операции извлечения, разделения и концентрирования лантаноидов, что особенно актуально при переработке низкоконцентрированных растворов, образующихся при переработке бедного или техногенного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Недра России: В 2 т. Полезные ископаемые. Т.1 / А.А.Смыслов, Н.В.Межеловский, А.Ф.Морозов, Е.А.Басков, А.И.Бурдэ, К.Б.Ильин, А.В.Козлов, Л.В.Кулачков, В.С.Литвиненко, Ю.В.Лир, Д.В.Рундквист, И.Г.Савина, С.В.Сендец, Л.И.Тихомиров, М.Г.Харламов / Под ред. Н.В.Межеловского, А.А.Смыслова; Санкт-Петербургский горный институт. СПб-М., 2001. 547 с.

2. Разделение лантана, церия и неодима при экстракции олеиновой кислотой / Д.Э.Чиркст, Д.С.Луцкий, В.А.Луцкая, С.В.Хрускин, Т.Е.Литвинова // Высокие технологии, фундаментальные исследования, экономика. 2011. Т.1. С.308-312.

3. Разделение самария, европия и erbия нафтеновой кислотой при стехиометрическом расходе экстрагента / Д.Э.Чиркст, Д.С.Луцкий, В.А.Луцкая, С.В.Жуков, Т.Е.Литвинова // Там же. 2011. Т.1. С.305-308.

4. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3 кн. Кн.1. / Под ред. С.С.Коровина; МИСИС. М., 1996. 376 с.

5. Singh D.K., Singh H., Mathur J.N. Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids // Hydrometallurgy. Vol.81. 2006. P.174-181.

6. Chirkst D.E., Lutskii D.S., Litovchenko V.A., Litvinova T.E. The separation of cerium (III) and yttrium (III) at solvent extraction by carboxylic acids as stage of mining and metallurgical integrated works wastes treatment. Freiberger Forschungshefte, 2008. P.164-169.

7. Chirkst D.E., Lutskii D.S., Lutskaia V.A., Litvinova T.E. The separation of cerium (III), yttrium (III), erbium (III), samarium (III) at solvent extraction by carboxylic acids. Freiberger Forschungshefte. 2010. P.388-393.

REFERENCES

1. Smyslov A.A., Mezhelovskij N.V., Morozov A.F., Baskov E.A., Burdje A.I., Il'in K.B., Kozlov A.V., Kulachkov L.V., Litvinenko V.S., Lir Ju.V., Rundkvist D.V., Savina I.G., Sendek S.V., Tihomirov L.I., Harlamov M.G. Nedra Rossii. V 2 t. Poleznye iskopаемые. Vol.1 (Russian ores. Processing of minerals): Ed. N.V.Mezhelovskogo, A.A.Smyslova; St Peterburgskij gornij institut. St Petersburg-Moscow, 2001, p.547.

2. Chirkst D.E., Luckij D.S., Luckaia V.A., Hruskin S.V., Litvinova T.E. Razdelenie lantana, cerija i neodima pri jekstrakcii oleinovoj kislotoj (Separation of lanthanum and cerium by using oleic acid). Vysokie tehnologii, fundamental'nye issledovanija, jekonomika. 2011. Vol.1, p.308-312.

3. Chirkst D.E., Luckij D.S., Luckaia V.A., Zhukov S.V., Litvinova T.E. Razdelenie samarija, evropija i jerbija naftenoj kislotoj pri stehiometricheskem rashode jekstragenta (Separation of lanthanum and cerium by using oleic acid). Vysokie tehnologii, fundamental'nye issledovanija, jekonomika. 2011. Vol.1, p.305-308.

4. Redkie i rassejannye elementy. Himija i tehnologija (Rare elements. Chemistry and technology). V 3 kn. Kn.1. Ed. S.S.Korovina; MISIS. Moscow, 1996, p.376.

5. Singh D.K., Singh H., Mathur J.N. Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids. Elsevier, Hydrometallurgy. 2006. Vol.81, p.174-181.

6. Chirkst D.E., Lutskii D.S., Litovchenko V.A., Litvinova T.E. The separation of cerium (III) and yttrium (III) at solvent extraction by carboxylic acids as stage of mining and metallurgical integrated works wastes treatment. Freiberger Forschungshefte, 2008, p.164-169.

7. Chirkst D.E., Luckij D.S., Luckaia V.A., Litvinova T.E. The separation of cerium (III), yttrium (III), erbium (III), samarium (III) at solvent extraction by carboxylic acids. Freiberger Forschungshefte. 2010, p.388-393.

SEPARATION AND EXTRACTION OF LANTHANIDES FROM LOW CONCENTRATIONS OF RAW MATERIALS USING EXTRACTION METHODS

T.E.LITVINOVA, *PhD in Engineering Sciences, Associate Professor, viritsa@mail.ru*

O.V.CHEREMISINA, *Dr. of Engineering Sciences, Professor, ovcheremisina@yandex.ru*

National Mineral Resources University (Mining University), St Petersburg, Russia

At the present time, the unique physical and chemical properties of rare earth metals (REM) mean they can find wide application in the metallurgy, mechanical engineering, avionics, petrochemical, laser and glass industries.

In metallurgy, rare earth metals are used for production of special grades of steel and cast iron. Adding REM can improve their mechanical properties: hardness, toughness, resistance to corrosion. REM are also used for the deoxidation of metals and alloys. The REM production technology from ilmenite concentrate that already exists in Russia is not enough for the metallurgical, oil, glass, ceramic, nuclear and military industries (just 2 % of the world's REM are produced in Russia). REM for these industrial purposes is purchased in China, which is recognized as having a monopoly on the production of rare metals (96% of REM produced worldwide). If we want to supply these needs in future, we will have to produce 10 tons per year of REM, which requires processing all available resources: mono- and polymineral raw materials.

One of the most acceptable source of rare earth metals and some rare metals (zirconium, niobium, hafnium) is eudialyte. The world's biggest deposits of eudialyte are found on the Kola Peninsula in northwest Russia, near the Lovozero mining and processing plant. Eudialyte concentrate is easily decomposed by acids, which explains its layered structure and weak chemical bonds between its constituent groups. The easy leaching process is the main reason that it is processed.

In our work the technological possibility of extraction and separation of lanthanides has been shown, using solutions of naphthenic and oleic acid in an inert diluent with a stoichiometric reagent consumption, without the pre-oxidation step of the cerium to the tetravalent state. The technological parameters and stages of the process have been established.

Key words: extraction, rare earth metals, separation, lanthanides, carboxylic acids, oleic acid.