

Комплексное образование редкоземельных элементов в карбонатно-щелочных средах

Т.Е. ЛИТВИНОВА, Р.Р. КАШУРИН ✉, Д.С. ЛУЦКИЙ

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

✉ woodsrk@list.ru

Ссылка для цитирования оригинальной статьи: Litvinova, T.; Kashurin, R.; Lutskiy, D. Complex Formation of Rare-Earth Elements in Carbonate–Alkaline Media. *Materials* 2023, 16, 3140. <https://doi.org/10.3390/ma16083140>

Аннотация: Редкоземельные металлы являются важнейшими компонентами для многих отраслей промышленности. Извлечение редкоземельных металлов из минерального сырья сопряжено с множеством проблем как технологического, так и теоретического характера. Использование техногенных источников накладывает жесткие требования на процесс. Термодинамические и кинетические данные, которые могли бы наиболее детально описать технологические системы водно-солевого выщелачивания и осаждения, недостаточны. Исследование решает проблему малого количества данных по формированию и равновесию карбонатно-щелочных систем редкоземельных металлов. Представлены изотермы растворимости малорастворимых карбонатов с образованием карбонатных комплексов для оценки констант равновесия $\log K$ при нулевой ионной силе для Nd –11,3, Sm –8,6, Gd –8,0 и Ho –7,3. Для точного прогнозирования рассматриваемой системы была разработана математическая модель, позволяющая рассчитать водно-солевой состав. Исходными данными для расчета являются концентрационные константы устойчивости комплексов лантанидов. Данная работа внесет вклад в углубление знаний о проблемах извлечения редкоземельных элементов и послужит справочным материалом для изучения термодинамики водно-солевых систем.

Ключевые слова: редкоземельные элементы; карбонатные комплексы; термодинамические константы устойчивости; энергия Гиббса образования; коэффициент активности.

Complex Formation of Rare-Earth Elements in Carbonate–Alkaline Media

Tatiana E. LITVINOVA, Ruslan R. KASHURIN ✉ and Denis S. LUTSKIY

Saint Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia

✉ woodsrk@list.ru

Abstract: Rare earth metals are critical components for many industries. The extraction of rare earth metals from mineral raw materials presents many problems, both of a technological and theoretical nature. The use of man-made sources imposes strict requirements on the process. Thermodynamic and kinetic data that could describe the most detailed technological water–salt leaching and precipitation systems are insufficient. The study addresses the problem of a small amount of data on the formation and equilibrium of carbonate–alkali systems of rare earth metals. Isotherms of solubility of sparingly soluble carbonates with the formation of carbonate complexes are presented to evaluate equilibrium constants $\log K$ at zero ionic strength for Nd –11.3, Sm –8.6, Gd –8.0, and Ho –7.3. To accurately predict the system under consideration, a mathematical model was developed, which allows to calculate the water–salt composition. The initial data for calculation are concentration constants of stability of lanthanide complexes. This work will contribute to deepening knowledge about rare earth elements extraction problems and will serve as a reference for studying the thermodynamics of water–salt systems.

Keywords: thermodynamic stability constants; rare earth elements; carbonate complexes; Gibbs energy of formation; activity coefficient.

1. Введение

Процессы добычи, переработки и обработки редкоземельного сырья связаны с различными химическими реакциями, такими как выщелачивание, комплексообразование, осаждение, экстракция растворителями. С развитием наукоемких производств возникла и остается актуальной проблема получения редкоземельных компонентов из различных источников, как природных, так

* Перевод подготовлен для повышения интереса русскоязычной аудитории к данной статье.

© 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

© Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II (перевод), 2025.

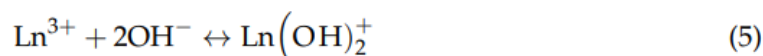
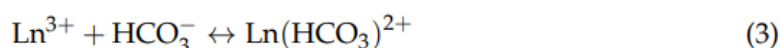
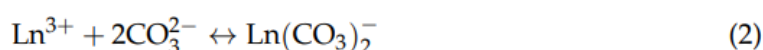
и техногенных. К техногенным источникам относятся красные шламы, катализаторы для процессов каталитического крекинга [1], батареи и аккумуляторы [2], люминесцентные лампы и люминофоры [3, 4], магниты [5], в том числе используемые для ветряных турбин [6]. Комплексная переработка вышеперечисленных отходов позволит получить не только их полезную утилизацию [7], но и высокодоходные сопродукты в виде соединений РЗЭ. Создание таких технических решений возможно при хорошем понимании поведения РЗЭ в среде субкислотных неорганических лигандов.

В работах [8, 9] описаны перспективы извлечения РЗЭ из фосфогипса. Комплексная очистка красных шламов реализована не полностью. В целом кислоту сложно назвать универсальным и комплексным выщелачивающим агентом. Карбонатная конверсия фосфогипса менее требовательна к сырью, а перерабатывать можно фосфогипс любого лежалого состояния. Потенциал фосфорного сырья для извлечения РЗЭ описан в работах [10, 11]. РЗЭ в красном шламе связаны с минералами железа [12, 13], поэтому процесс более сложен.

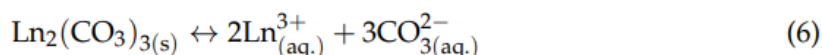
Один из способов отложения отходов основан на использовании карбонатных сред в виде непосредственно раствора щелочных металлов или карбоната аммония [14, 15] или углекислого газа в отходах щелочных сред [16, 17]. В случае красного шлама воздействие диоксида углерода позволяет восстановить скандий в карбонатный раствор щелочи в виде карбонатных комплексов [18, 19]. Иттрий и лантаниды образуют устойчивые карбонатные комплексы РЗЭ состава $[\text{LnCO}_3^+]$, $[\text{LnHCO}_3^-]$ и $[\text{LnHCO}_3^{2+}]$. Степень извлечения лантанидов при обработке красных шламов низкая и нестабильная: при одинаковых условиях можно получить разные значения степени извлечения [23]. Нестабильное извлечение иттрия и лантанидов может быть описано особыми термодинамическими особенностями растворения карбонатов РЗЭ в карбонатно-щелочных средах.

Имеющиеся сведения о растворимости соединений иттрия и лантаноидов в карбонатных средах изучены слабо. Известно, что комплексообразование карбонатных комплексов РЗЭ происходит при избытке карбонат-иона [24,25]. В этом случае образуется равновесная система, в которой необходимо учитывать многосторонние равновесия с карбонат-, гидроксид- и гидрокарбонат-ионами.

При рассмотрении сосуществования редкоземельных ионов с другими ионами раствора необходимо учитывать все возможные процессы комплексообразования и осаждения образующихся соединений. Математическая модель процесса осаждения-растворения может быть построена по различным алгоритмам и содержать индивидуально подобранные коэффициенты [26, 27]. Технический раствор, используемый в технологии карбонатно-щелочного выщелачивания, может содержать различные неорганические анионы, которые являются комплексообразователями с РЗЭ. Наиболее распространены следующие анионы: OH^- ; HCO_3^- ; CO_3^{2-} ; Cl^- ; SO_4^{2-} . Химические реакции карбонатного комплексообразования (1)-(3) и образования гидроксокомплексов (4) и (5) являются значимыми. Комплексообразование происходит в несколько стадий, с образованием комплексов различной прочности. В связи с этим необходимо учитывать все возможные константы устойчивости комплексов.



Гетерогенное равновесие между твердым карбонатом и раствором описывается следующей реакцией:



Значительный объем информации о константах равновесия комплексов иттрия и лантанидов [21, 22, 28, 29] был получен для низкоконцентрированного водного раствора в средах, близких к нейтральным, для которых считается низкой ионная сила. Любой водный раствор, циркулирующий в процессе обработки сырья, имеет ионную силу высокого уровня, обусловленную многими переменными.

Многие современные представления об описании комплексообразования в концентрированных растворах основаны на представлениях Питцера [30, 31]. Согласно [32], значение среднего коэффициента активности в водном растворе соли уменьшается на 10-15 %, а затем увеличивается. В работе [33] подтверждена тенденция изменения коэффициента активности с увеличением концентрации соли. При расчетах использовались математические модели Питцера и Бромли. Представленные в литературе коэффициенты активности РЗЭ трудно назвать надежными, поскольку они были оценены в конкретной системе и условиях. Отсутствуют данные об активности комплексных ионов РЗЭ, в частности, карбонатных и фосфатных.

Технологически важные термодинамические и кинетические параметры растворения и осаждения в реальных системах практически отсутствуют. В исследовании [34] проведен процесс растворения карбонатов редкоземельных металлов в карбонате аммония в присутствии раствора карбоната аммония. Авторы привели полученные данные и подтвердили, что метод имеет достаточно высокую степень извлечения РЗЭ и легко поддается отложению. Однако в исследовании не указано, что происходит с концентрацией РЗЭ в присутствии щелочного раствора аммиака. В исследовании [35] процесс растворения карбоната лантанида рассматривался как процесс растворения карбоната неодима в растворе карбоната натрия. Была предложена модель метастабильного растворения твердой фазы, в которой каждый слой отщепляется и вступает в реакцию комплексообразования, после чего переходит в раствор. На момент проведения исследования отсутствовали данные о равновесном составе водной фазы, а также о коэффициентах активности всех возможных комплексов РЗЭ в карбонатно-щелочной системе. В связи с этим было решено построить математическую модель, используя найденные константы равновесия.

Тем не менее, до сих пор нет решения, как объяснить несовершенство раствора при высокой ионной силе. В литературе нет сведений о детальном описании растворимости карбонатов РЗЭ в щелочных карбонатных средах.

Поэтому целью данного исследования является получение и анализ изотерм растворимости РЗЭ в карбонатном растворе для составления прогностической математической модели, описывающей поведение лантанидов в системе.

2. Материалы и методы

Синтезированы сухие порошки карбонатов РЗЭ. Для этого химически чистые нитраты редкоземельных металлов растворяли в дистиллированной воде. При добавлении раствора карбонатов образовывались осадки. Осадки высушивали и измельчали. Методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и рентгенофлуоресцентного анализа были подтверждены состав и структура полученных порошков. Определен размер частиц порошков в диапазоне 40-80 мкм. В реактор периодического действия (HEL) заливали раствор химически чистого карбоната калия и добавляли осадки редкоземельных металлов. В процессе растворения контролировались следующие параметры: скорость перемешивания, температура и pH раствора. Условия проведения экспериментальных исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры карбонизации осадков РЗЭ

Параметр процесса	Значение
Концентрация CO_3^{2-} в растворе, моль/кг	0,145–1,116
Ионная сила I, моль/кг	0,436–3,347
Интенсивность перемешивания, об/мин	1000
Температура, К	298
Время перемешивания, мин	50
Период равновесия, ч	24
pH	8,0–12,5
Соотношение l:s, мл/г	2100

Авторы [36] указывают на применимость комплексонометрического анализа для определения концентрации РЗЭ. Использовано свойство редкоземельных металлов образовывать прочные комплексы с арсеназо (III). Для описания равновесий в водных растворах использованы константы устойчивости карбонатных комплексов из [20], табл. 2. Константа β_1^0 относится к комплексу LnL , а β_2^0 – к комплексу LnL_2 , где L – лиганд.

Таблица 2

Константы устойчивости

Cation	Ligand	β_1^0	β_{12}^0
Nd^{3+}	CO_3^{2-}	7,6	12,6
Nd^{3+}	HCO_3^-	2,12	-
Nd^{3+}	OH^-	5,9	11,1
Sm^{3+}	CO_3^{2-}	7,8	12,8
Sm^{3+}	HCO_3^-	2,1	-
Sm^{3+}	OH^-	6,1	11,5
Gd^{3+}	CO_3^{2-}	7,8	13,1
Gd^{3+}	HCO_3^-	2,1	-
Gd^{3+}	OH^-	6,0	11,8
Ho^{3+}	CO_3^{2-}	8,0	13,3
Ho^{3+}	HCO_3^-	2,17	-
Ho^{3+}	OH^-	6,1	11,9

3. Результаты

В результате эксперимента были получены изотермы растворимости. На рис. 1 представлена зависимость концентрации РЗЭ от содержания карбонат-иона в растворе.

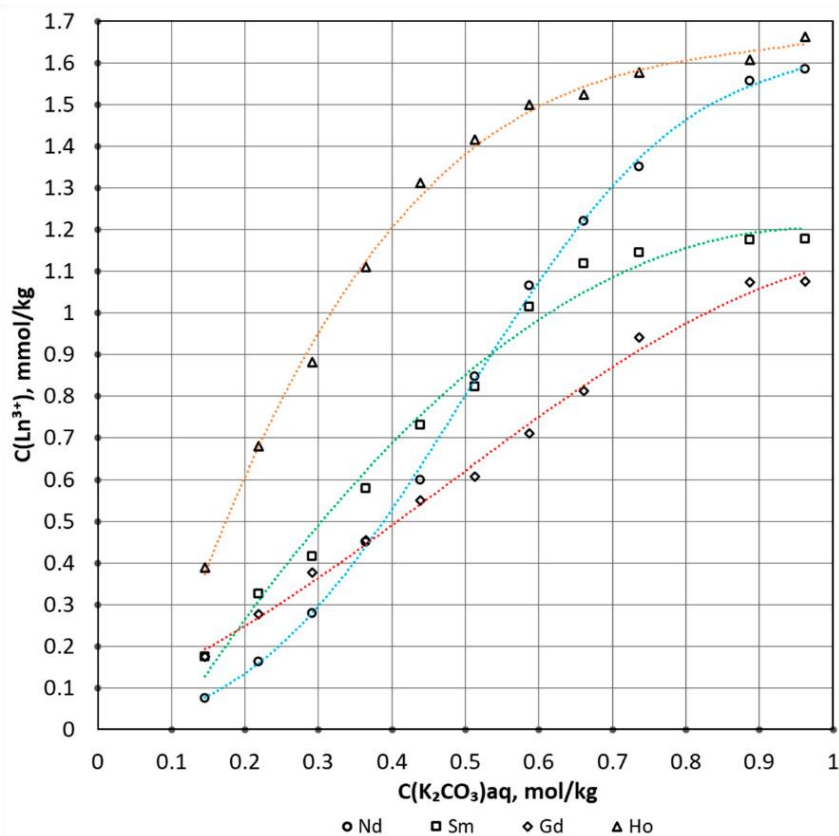
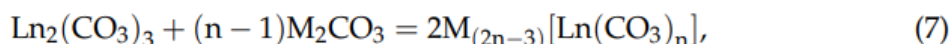


Рис. 1. Изотермы растворимости: синяя линия – для неодима, зеленая – для самария, красная – для гадолиния, оранжевая – для гольмия

При увеличении концентрации карбонат-иона наблюдается увеличение концентрации лантаноидов в водной фазе. Это можно объяснить увеличением эффекта комплексообразования лантанидов. Однако при достижении определенной концентрации карбонат-иона концентрация лантаноидов перестает расти. В работе [37] при описании кинетики процесса растворения уже указывалось, что при повышении температуры кривые изотермы растворимости имеют более резкий наклон, а горизонтальное плато достигается при более низкой концентрации карбонат-иона. Это свидетельствует об ускорении процесса и указывает на эндотермичность реакции.

4. Обсуждение

Бикарбонатный комплекс РЗЭ является наиболее стабильным [21,22,28], поэтому общая реакция растворения карбонатной формы лантанида для получения карбонатных комплексов состава выглядит следующим образом:



где М – Na, K, NH₄.

На реакцию (7) влияют концентрация карбонат-иона, pH среды, природа РЗЭ и температура. В этой системе наряду с гетерогенным равновесием сосуществуют процессы комплексообразования, что также влияет на процесс растворения малорастворимого соединения лантанида. Следует также учитывать высокую ионную силу раствора и, как следствие, низкие коэффициенты активности ионов.

Константа равновесия для реакции (7), согласно закону действия масс, будет выглядеть следующим образом:

$$K = \frac{\alpha^2(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-)}{\alpha(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} \times \frac{\gamma^2(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-)}{\gamma(\text{CO}_3^{2-})} = Q \times \Pi_\gamma \quad (8)$$

где Q – концентрационная константа процесса растворения; α – активность; γ – коэффициент активности, а Π_γ – параметр, учитывающий коэффициенты активности ионов.

Для нахождения константы равновесия зависимость интерполировали на нулевую ионную силу $Q = f(F)$, где F – функция ионной силы по теории Дебая-Хюккеля:

$$F = \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (9)$$

где I – ионная сила.

Параметр Π_γ при нулевой ионной силе равен единице. Ионная сила раствора рассчитывается по следующей формуле:

$$I = 0.5 \times \sum C_i \times z_i^2 \quad (10)$$

где C_i – концентрация иона, моль/кг, а z_i – заряд иона. Ионная сила в карбонатно-щелочном растворе рассчитывалась по следующей формуле:

$$I = 0.5 \times (C_{\text{M}_2\text{CO}_3} \times 1 \times 2^2 + C_{\text{M}_2\text{CO}_3} \times 2 \times 1^2) = 3C_{\text{M}_2\text{CO}_3} \quad (11)$$

где $C_{\text{M}_2\text{CO}_3}$ – концентрация раствора карбоната калия, моль/кг.

Используя экспериментальные данные, были получены константы равновесия для четырех РЗЭ в карбонатно-щелочной среде, как показано в табл. 3.

Таблица 3

Константы равновесия в карбонатно-щелочной среде

Катион	logK для реакции (6)	Log K _{exp}	I, mol/kg
Nd ³⁺	-34,6	-11,3	0,4–2,7
Sm ³⁺	-34,5	-8,6	0,4–2,2
Gd ³⁺	-34,7	-8,0	0,4–2,7
Ho ³⁺	-33,8	-7,3	0,4–2,0

Сравнивая константы равновесия, можно заметить, что при высокой ионной силе карбонатного раствора растворимость твердой фазы значительно увеличивается за счет комплексообразования.

Для описания коэффициентов активности было рассмотрено несколько подходов Дэвис, Бромли и [38-41] к оценке коэффициентов активности. Авторы [39, 40] утверждают, что для расчета коэффициента активности при высокой ионной силе достаточно третьего приближения Дебая-Хюккеля. Рассчитанные таким образом коэффициенты активности совпадают с данными, приведенными в [28, 41]. Коэффициент активности карбонат-иона при ионной силе до 2,5 М может быть определен согласно [40] с достаточной точностью по следующей формуле:

$$\log \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (12)$$

где z – заряд иона, A , B и a – константы в уравнении Дебая-Хюккеля; $A = 0.504$; $B = 3.237 \times 10^{-9}$; $a = 4.5 \times 10^8$.

Зависимость РЗЭ карбонатного комплекса от ионной силы является более сложной функцией, методика расчета отражена в работе [39]. Коэффициент активности бикарбонатного комплекса РЗЭ в растворе может быть рассчитан по упрощенной формуле (13) и расширенной формуле (14):

$$\log \gamma_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-} = \frac{\alpha_1\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (13)$$

$$\log \gamma_{\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-} = \frac{\alpha_0\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - \alpha_3 \times I - \alpha_4 \times I^{3/2} \quad (14)$$

Для расчета коэффициентов активности использовалась полуэмпирическая модель, основанная на уравнении Дебая-Хюккеля. Коэффициенты α_0 - α_4 различны для разных РЗЭ и подбираются в математической модели до достижения наибольшей достоверности. Формула для расчета равновесной концентрации комплекса РЗЭ в водной фазе получена из закона действия масс (8):

$$[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-] = \frac{-2K + \sqrt{4K^2 + 4\Gamma_\gamma K C_{\text{M}_2\text{CO}_3}}}{2\Gamma_\gamma} \quad (15)$$

где K – константа равновесия для реакции (7), а $C_{\text{M}_2\text{CO}_3}$ – концентрация раствора карбоната металла.

Математическая модель наилучшим образом описывает коэффициент активности по расчетной формуле (14). Поэтому была выбрана именно эта модель. Построенные изотермы растворимости на основе расчетных и экспериментальных данных представлены на рисунке 2.

Данные, полученные в результате расчета, согласуются с экспериментальными. Увеличение концентрации карбонатного раствора естественным образом повышает растворимость карбонатов РЗЭ. Для проверки применимости математической модели был рассчитан водно-солевой состав. Используя концентрацию РЗЭ при равновесии в водной фазе, можно рассчитать состав комплексов РЗЭ. Равновесия в растворе комплексных соединений могут быть описаны на основе мольных долей индивидуальных комплексов, которые имеют связь с содержанием свободного лиганда в растворе. Общая концентрация комплексообразующего иона определяется следующим выражением:

$$C_{\text{Me}} = [\text{Me}] + [\text{MeL}] + [\text{MeL}_2] + \dots + [\text{MeL}_n] \quad (16)$$

где $[\text{Me}]$ – концентрация некомплексующих ионов; $[\text{MeL}_n]$ – концентрация комплексов.

Используя константы устойчивости комплексов в формуле, перепишем выражение (16) следующим образом:

$$C_{\text{Me}} = [\text{Me}] + \beta_1[\text{Me}][\text{L}] + \beta_2[\text{Me}][\text{L}]^2 + \dots + \beta_n[\text{Me}][\text{L}]^n = [\text{Me}] \left(1 + \sum_i^n \beta_i[\text{L}]^i \right), \quad (17)$$

где β – константы устойчивости комплексов, а $[\text{L}]$ – концентрация лиганда.

Равновесные концентрации комплексов могут быть рассчитаны следующим образом:

$$[\text{MeL}_n] = C_{\text{Me}} \alpha_{\text{MeL}_n} \quad (18)$$

где α_{MeL_n} – мольная доля комплекса.

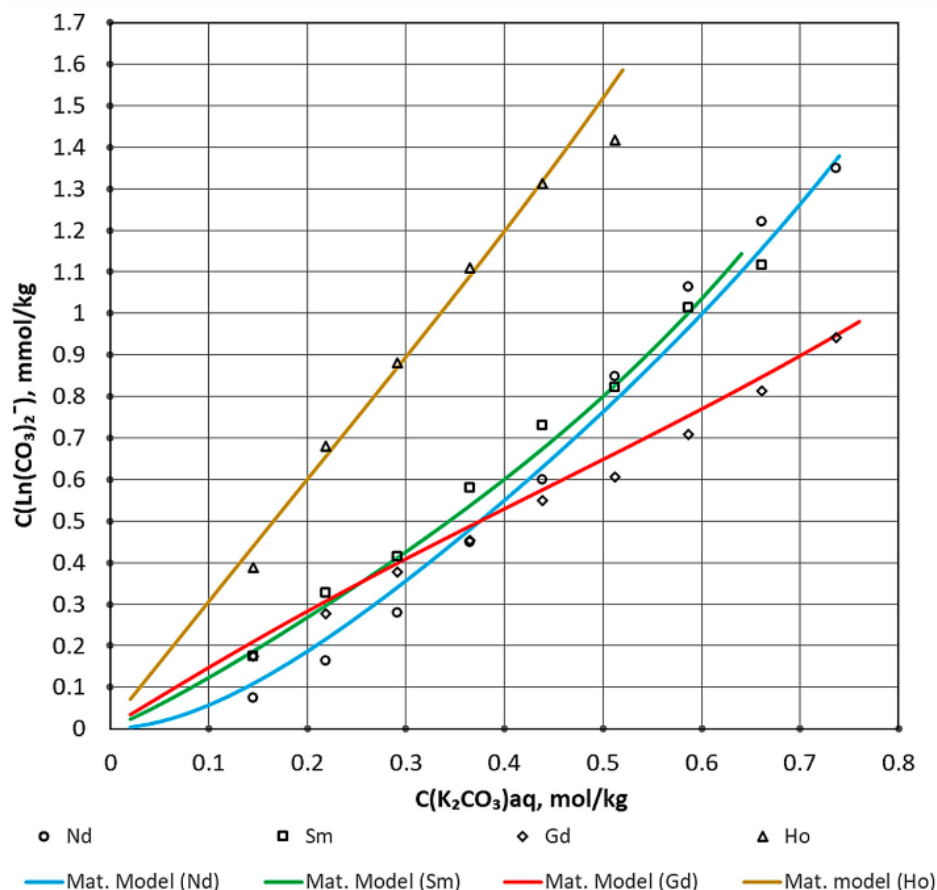


Рис. 2. Изотерма растворимости РЗЭ в карбонатно-щелочной среде.

Молярные доли комплексов РЗЭ, которые могут образовываться в карбонатно-щелочном растворе, рассчитываются по следующей формуле:

$$\alpha_{MeL_n} = \frac{[MeL_n]}{C_{Me}} = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + \sum_i^n \beta_i [L]^i} = \alpha_{Me} \beta_n [L]^n \quad (19)$$

где α_{Me} – мольная доля некомплексного иона.

В рассматриваемой системе роль металла играет трехвалентный ион лантанида Ln^{3+} . Учитывая протекающие в растворе реакции (1)-(5) и используя формулу (17), получаем следующую формулу для расчета общей концентрации комплексообразующего лантанида:

$$C_{Me} = [Ln^{3+}] + \beta_{LnCO_3^+} [Ln^{3+}] [CO_3^{2-}] + \beta_{Ln(CO_3)_2^-} [Ln^{3+}] [CO_3^{2-}]^2 + \beta_{Ln(HCO_3)_2^+} [Ln^{3+}] [HCO_3^-] + \beta_{LnOH^{2+}} [Ln^{3+}] [OH^-] + \beta_{Ln(OH)_2^+} [Ln^{3+}] [OH^-]^2 \quad (20)$$

где $\beta_{LnCO_3^+}$ – константа устойчивости монокарбонатного комплекса; $\beta_{Ln(CO_3)_2^-}$ – бикарбонатная константа устойчивости комплекса; $\beta_{LnCO_3^{2+}}$ – константа устойчивости гидрокарбоната лантанида; $\beta_{LnOH^{2+}}$ – константа устойчивости гидроксокомплекса первой стадии, $\beta_{Ln(OH)_2^+}$ – константа устойчивости гидроксокомплекса второй стадии.

Для расчета было взято значение ионной силы 0,68 моль/кг, так как концентрационные константы устойчивости комплексов лантанидов представлены в работах [30, 36]. Рассчитанный равновесный состав форм лантаноидов в водной фазе при ионной силе 0,68 моль/кг представлен в таблице 4.

Состав бикарбонатного комплекса РЗЭ

Element	Мольная доля χ			
	Ln^{3+} , ч./млн	LnCO_3^+ , %	$\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$, %	$\text{Ln}(\text{HCO}_3)_2^+$, ч./млн
Nd^{3+}	0,005	0,047	99,953	0,019
Sm^{3+}	0,003	0,035	99,965	0,007
Gd^{3+}	0,001	0,025	99,975	0,003
Ho^{3+}	0,001	0,015	99,985	0,001

Поскольку бикарбонатный комплекс РЗЭ наиболее устойчив в карбонатно-щелочной среде, практически весь объем лантанида будет связан с этой конфигурацией, что подтверждается расчетами. Адекватность математической модели подтверждается точной интерпретацией экспериментальных данных с погрешностью менее 5 %. Полученные константы и коэффициенты приведены в таблице 5.

Таблица 5

Моделируемые данные

Элемент	$\log K_{\text{exp}}$	α_0	α_1	α_3	α_4
Nd	-11,3	-6,7	-5,6	-0,74	0,28
Sm	-8,6	-3,6	-3,3	-0,40	0,22
Gd	-8,0	-3,0	-2,6	-0,33	0,14
Ho	-7,3	-2,9	-2,6	-0,27	0,14

По полученным данным строили график зависимости коэффициентов активности от ионной силы раствора (рис. 3).

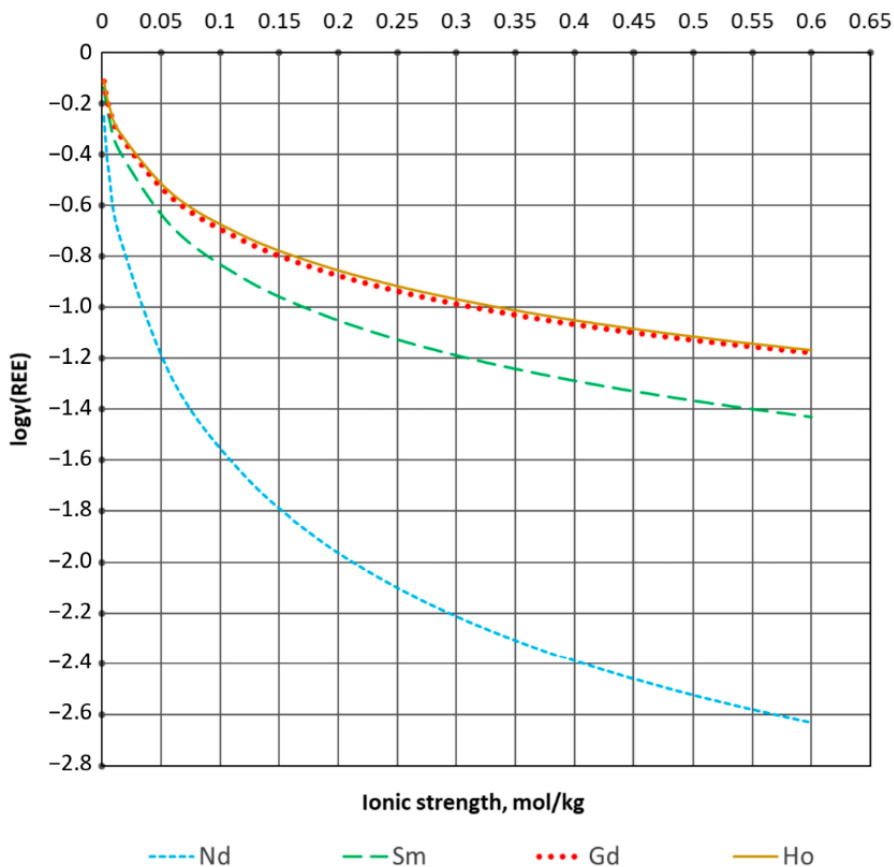


Рис. 3. Коэффициенты активности РЗЭ в карбонатно-щелочном растворе

Концентрации комплексов РЗЭ в водной фазе, рассчитанные с помощью математической модели, представлены на рисунке 4. На рисунке также показана зависимость суммы концентрации LnCO_3^+ и $\text{Ln}(\text{HCO}_3)^{2+}$ от ионной силы.

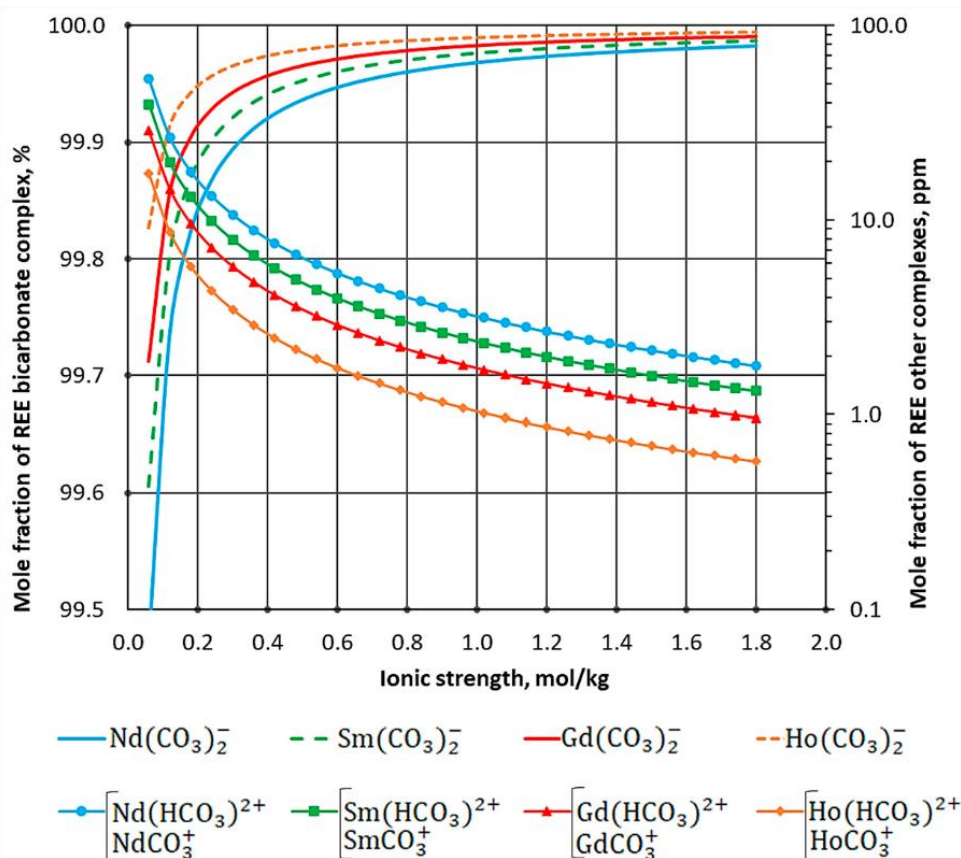


Рис. 4. Зависимость концентрации комплексов РЗЭ от ионной силы

Сравнивая константы равновесия из эксперимента с термодинамическими данными [20], можно отметить существенные различия. Константа равновесия реакции (6) наименьшая, а реакция (7) имеет наибольшую константу равновесия. Это связано с увеличением растворимости твердой фазы карбоната лантанида в процессе комплексообразования. Бикарбонатный комплекс $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-]$ играет наиболее активную роль в реакции комплексообразования. Этому соответствует самая высокая константа устойчивости комплекса (табл. 2). При низких ионных силах с бикарбонатным комплексом также образуются комплексы LnCO_3^+ и $\text{Ln}(\text{HCO}_3)^{2+}$ (рис. 4), концентрация которых быстро уменьшается с увеличением ионной силы карбонатного раствора. Рассчитанные коэффициенты активности (рис. 3) дают правильные результаты при расчете термодинамического равновесия. Однако этот метод расчета может быть применен только к карбонатно-щелочному раствору.

5. Выводы

Карбонатно-щелочная система, представленная в данной работе, является сложной и многокомпонентной за счет образования карбонатных комплексов. При растворении карбонатов РЗЭ при высокой ионной силе, достигаемой карбонатом калия, наблюдается образование водорастворимых комплексов лантанидов. После системного анализа было установлено, что образование бикарбонатного комплекса РЗЭ термодинамически более выгодно, чем других комплексов.

Построены изотермы растворимости малорастворимых карбонатов и рассчитаны следующие константы равновесия $\log K$ при нулевой ионной силе: Nd $-11,3$; Sm $-8,6$; Gd $-8,0$; Ho $-7,3$. Экспериментально полученные константы равновесия были использованы для построения предсказательной математической модели. При анализе изотерм были рассчитаны коэффициенты расширенного

уравнения Дебая-Хюккеля. Оценены коэффициенты активности бикарбонатных комплексов неодима, самария, гадолиния и гольмия. Разница в полученных данных обусловлена различием РЗЭ. Увеличение значения константы равновесия в Nd-Sm-Gd-Но можно объяснить двумя тенденциями. Происходит уменьшение радиуса трехвалентного иона редкоземельных металлов, а также переход от группы легких к тяжелым РЗЭ. Исходя из имеющихся концентрационных констант устойчивости комплексов, рассматривался водно-солевой состав. Адекватность и применимость прогнозной математической модели подтверждается ее высокой точностью при сопоставлении изотерм растворимости с экспериментальными данными.

Вклад авторов: концептуализация, Т.Л. и Р.К.; методология, Р.К.; программное обеспечение, Д.Л.; валидация, Т.Л. и Д.Л.; формальный анализ, Т.Л.; исследование, Р.К.; ресурсы, Д.Л.; курирование данных, Т.Л.; написание – подготовка первоначального проекта, Р.К.; написание – рецензирование и редактирование, Т.Л. и Р.К.; визуализация, Р.К.; руководство, Т.Л.; администрирование проекта, Т.Л.; получение финансирования, Т.Л. Все авторы прочитали и согласились с опубликованной версией рукописи.

Финансирование: данное исследование не получало внешнего финансирования.

Заявление Совета по институциональному надзору: не применимо.

Заявление об информированном согласии: не применимо.

Заявление о доступности данных: не применимо.

Конфликты интересов: авторы не заявляют о конфликте интересов

ЛИТЕРАТУРА

1. Wenzel, M.; Schnaars, K.; Kelly, N.; Götzke, L.; Robles, S.M.; Kretschmer, K.; Le, P.N.; Tung, D.T.; Luong, N.H.; Duc, N.A.; et al. Hydrometallurgical Recovery of Rare Earth Metals from Spent FCC Catalysts. In *Rare Metal Technology 2016*, 1st ed.; Alam, S., Kim, H., Neelameggham, N.R., Ouchi, T., Oosterhof, H., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2016; pp. 37–46. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48135-7_4
2. Innocenzi, V.; Veglio, F. Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations. *J. Power Sources* 2012, 211, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.064>
3. Eduafo, P.; Strauss, M.; Mishra, B. Experimental Investigation of Recycling Rare Earth Metals from Waste Fluorescent Lamp Phosphors. In *Rare Metal Technology 2015*, 1st ed.; Neelameggham, N.R., Alam, S., Oosterhof, H., Jha, A., Dreisinger, D., Wang, S., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2015; pp. 253–280. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48188-3_29
4. Takahashi, T.; Tomita, K.; Sakuta, Y.; Takano, A.; Nagano, N. Separation and recovery of rare earth elements from phosphors in waste fluorescent lamp (part II)—Separation and recovery of rare earth elements by chelate resin. *Rep. Hokkaido Ind. Res. Inst.* 1996, 295, 37–44.
5. Gergoric, M.; Barrier, A.; Retegan, T. Recovery of Rare-Earth Elements from Neodymium Magnet Waste Using Glycolic, Maleic, and Ascorbic Acids Followed by Solvent Extraction. *J. Sustain. Metall.* 2019, 5, 85–96. <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0200-6>
6. Kumari, A.; Sinha, M.; Pramanik, S.; Sahu, S. Recovery of rare earths from spent NdFeB magnets of wind turbine: Leaching and kinetic aspects. *Waste Manag.* 2018, 75, 486–498. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.033>, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29397277>
7. Shestakov, A.; Petrov, P.; Nikolaev, M. Automatic system for detecting visible outliers in electrolysis shop of aluminum plant based on technical vision and a neural network. *Metallurg* 2022, 10, 105–112. https://doi.org/10.52351/00260827_2022_10_105
8. Virolainen, S.; Repo, E.; Sainio, T. Recovering rare earth elements from phosphogypsum using a resin-in-leach process: Selection of resin, leaching agent, and eluent. *Hydrometallurgy* 2019, 189, 105125. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105125>
9. Mukaba, J.-L.; Eze, C.P.; Perea, O.; Petrik, L.F. Rare Earths Recovery from Phosphogypsum: An Overview on Direct and Indirect Leaching Techniques. *Minerals* 2021, 11, 1051. <https://doi.org/10.3390/min11101051>
10. Cheremisina, O.; Ponomareva, M.; Sergeev, V.; Mashukova, Y.; Balandinsky, D. Extraction of Rare Earth Metals by Solid-Phase Extractants from Phosphoric Acid Solution. *Metals* 2021, 11, 991. <https://doi.org/10.3390/met11060991>
11. Pyagai, I.; Zubkova, O.; Babykin, R.; Toropchina, M.; Fediuk, R. Influence of Impurities on the Process of Obtaining Calcium Carbonate during the Processing of Phosphogypsum. *Materials* 2022, 15, 4335. <https://doi.org/10.3390/ma15124335>
12. Chaikin, L.; Shoppert, A.; Valeev, D.; Loginova, I.; Napol'skikh, J. Concentration of Rare Earth Elements (Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm) in Bauxite Residue (Red Mud) Obtained by Water and Alkali Leaching of Bauxite Sintering Dust. *Minerals* 2020, 10, 500. <https://doi.org/10.3390/min10060500>
13. Borra, C.; Pontikes, Y.; Binnemans, K.; Gerven, T. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Miner. Eng.* 2015, 76, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.01.005>
14. Vasconcellos, M.; Rocha, S.M.R.; Pedreira, W.; Queiroz, C.; Abrão, A. Enrichment of yttrium from rare earth concentrate by ammonium carbonate leaching and peroxide precipitation. *J. Alloys Compd.* 2006, 418, 200–203. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.10.076>
15. Brückner, L.; Elwert, T.; Schirmer, T. Extraction of Rare Earth Elements from Phospho-Gypsum: Concentrate Digestion, Leaching, and Purification. *Metals* 2020, 10, 131. <https://doi.org/10.3390/met10010131>
16. Pyagai, I.; Kremcheev, E.; Pasechnik, L.; Yatsenko, S. Carbonization processing of bauxite residue as an alternative rare metal recovery process. *Tsvetnye Met.* 2020, 10, 56–63. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.10.08>

17. Boyarintsev, A.; Aung, H.; Stepanov, S.; Shoustikov, A.; Ivanov, P.; Giganov, V. Evaluation of Main Factors for Improvement of the Scandium Leaching Process from Russian Bauxite Residue (RedMud) in CarbonateMedia. *ACS Omega* 2022, 7, 259–273. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04580>
18. Medvedev, A.S.; Khayrullina, R.T.; Kirov, S.S.; Suss, A.G. Technical scandium oxide obtaining from red mud of Urals Aluminium Smelter. *Tsvetnye Met.* 2015, 12, 47–52. <https://doi.org/10.17580/tsm.2015.12.08>
19. Medvedev, A.S.; Kirov, S.S.; Khayrullina, R.T.; Suss, A.G. Carbonization leaching of scandium from red mud with preliminary pulp gassing by carbonic acid. *Tsvetnye Met.* 2016, 6, 67–73. <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.06.09>
20. Spahiu, K.; Bruno, J. A Selected Thermodynamic Database for REE to be Used in HLNW Performance Assessment Exercises; MBT Tecnologia Ambiental: Cerdanyola, Spain, 1995; pp. 2–22.
21. Wood, S. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chem. Geol.* 1990, 82, 159–186. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(90\)90080-Q](https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90080-Q)
22. Millero, F. Stability constants for the formation of rare earth-inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1992, 56, 3123–3132. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90293-R](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90293-R)
23. Petrakova, O.; Klimentenok, G.; Panov, A.; Gorbachev, S. Application of modern methods for red mud processing to produce rare earth elements. In Proceedings of the 1st Conference on European Rare Earth Resources (ERES 2014), Milos, Greece, 5–6 September 2014.
24. Firsching, F.; Mohammadzadei, J. Solubility products of the rare-earth carbonates. *J. Chem. Eng. Data* 1986, 31, 40–42. <https://doi.org/10.1021/je00043a013>
25. Firsching, F.; Brune, S. Solubility products of the trivalent rare-earth phosphates. *J. Chem. Eng. Data* 1991, 36, 93–95. <https://doi.org/10.1021/je00001a028>
26. Povarov, V.G.; Efimov, I.; Smyshlyaeva, K.I.; Rudko, V.A. Application of the UNIFAC Model for the Low-Sulfur Residue Marine Fuel Asphaltene Solubility Calculation. *J. Mar. Sci. Eng.* 2022, 10, 1017. <https://doi.org/10.3390/jmse10081017>
27. Smyshlyaeva, K.; Rudko, V.; Kuzmin, K.; Povarov, V. Asphaltene genesis influence on the low-sulfur residual marine fuel sedimentation stability. *Fuel* 2022, 328, 125291. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125291>
28. Cantrell, K.; Byrne, R. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1987, 51, 597–605. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90072-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90072-X)
29. Lee, J.; Byrne, R. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1992, 56, 1127–1137. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90050-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90050-S)
30. Pitzer, K.; Mayorga, G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.* 1973, 77, 2300–2308. <https://doi.org/10.1021/j100638a009>
31. Pitzer, K. Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation. In *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1991; pp. 75–153. <https://doi.org/10.1201/9781351069472>
32. Rard, J.; Weber, H.; Spedding, F. Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25 degree C. 2. The rare earth perchlorates. *J. Chem. Eng. Data* 1977, 22, 187–201. <https://doi.org/10.1021/je60073a015>
33. Chatterjee, S.; Campbell, E.; Neiner, D.; Pence, N.; Robinson, T.; Levitskaia, T. Aqueous Binary Lanthanide(III) Nitrate Ln(NO₃)₃ Electrolytes Revisited: Extended Pitzer and Bromley Treatments. *J. Chem. Eng. Data* 2015, 60, 2974–2988. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00392>
34. Vasconcellos, M.; Rocha, S.M.R.; Pedreira, W.; Queiroz, C.; Abrão, A. Solubility behavior of rare earths with ammonium carbonate and ammonium carbonate plus ammonium hydroxide: Precipitation of their peroxycarbonates. *J. Alloys Compd.* 2008, 451, 426–428. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.163>
35. Yang, Y.; Zhang, X.; Li, L.; Wei, T.; Li, K. Metastable Dissolution Regularity of Nd³⁺ in Na₂CO₃ Solution and Mechanism. *ACS Omega* 2019, 4, 9160–9168. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00453>
36. Ermakova, N.; Burmaa, D.; Ivanov, V.; Figurovskaya, V. Definition of lanthanum (III), terbium (III) and erbium (III) in alkali metal halides and sulphates doped with rare earth elements. *Mosc. Univ. Chem. Bull.* 2000, 41, 305–308.
37. Litvinova, T.; Kashurin, R.; Zhadovskiy, I.; Gerasev, S. The Kinetic Aspects of the Dissolution of Slightly Soluble Lanthanoid Carbonates. *Metals* 2021, 11, 1793. <https://doi.org/10.3390/met11111793>
38. Pitzer, K. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* 1973, 77, 268–277. <https://doi.org/10.1021/j100621a026>
39. Rosenberg, S.; Healy, S. A Thermodynamic Model for Gibbsite Solubility in Bayer Liquors; Worsley Alumina Pty Ltd.: Collie, WA, Australia, 1996.
40. Walker, A.; Bray, U.; Johnston, J. Equilibria in Solutions of Alkali Carbonates. *J. Am. Chem. Soc.* 1927, 49, 1235. <https://doi.org/10.1021/ja01404a013>
41. Millero, F.J.; Schreiber, D.R. Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionic components of natural waters. *Am. J. Sci.* 1982, 282, 1508–1540. <https://doi.org/10.2475/ajs.282.9.1508>