

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*

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

Санкт-Петербург – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии

Черемисина Ольга Владимировна

Официальные оппоненты:

Конькова Татьяна Владимировна

доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, профессор;

Украинцев Илья Валерьевич

кандидат химических наук, акционерное общество «ПитерГОРпроект», главный обогатитель-начальник отдела обогащения руд и гидротехнических сооружений.

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

Защита диссертации состоится 25 сентября 2020 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2, ауд. № 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.
Автореферат разослан 24 июля 2020 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



БОДУЭН
Анна Ярославовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования.

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

pH, 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.

Степень разработанности темы исследования

Значительный вклад в исследования извлечения РЗМ из бедного сырья и их разделения на индивидуальные элементы внесли: Nagaphani Kumar B., Gergoric M., Hasegava H., Kuang S., Kumari A., Panda R., Локшин Е.П., Тареева О.А., Wu S., Wang L., Zhao L., Wang J. И др. Несмотря 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.

Цель работы – 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.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения нижеуказанных **задач**:

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.

Исходя из вышесказанного, **актуальной задачей** является разработка технологической схемы экстракционного выделения РЗМ из технологических растворов фосфорной кислоты и попутное разделение на индивидуальные оксиды и другие соединения редкоземельных металлов.

Научная новизна работы:

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 исследования. 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.

На защиту выносятся следующие положения:

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 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.

Апробация результатов. 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.

Личный вклад автора заключается в формулировании цели и задач исследований, проведения анализа состояния современной редкоземельной промышленности, обзора и оценки методов извлечения РЗМ из продуктов переработки апатитового концентрата и альтернативного сырья и их разделения на индивидуальные компоненты; определении параметров процесса экстракционного извлечения РЗМ, обосновании выбора реагента, обеспечивающего эффективное извлечение РЗМ из органической фазы и очистку от примесей железа (III) и титана (IV); разработке технических решений эффективного разделения РЗМ на

индивидуальные соединения иттрия, иттербия и диспрозия в процессе экстракционного извлечения из производственных многокомпонентных растворов ФК.

Публикации по работе. 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 работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, пяти глав, заключения, списка литературы, включающего 167 наименований и приложения. Диссертация изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков, 38 таблиц и 1 приложение на 7 страницах.

Реализация результатов работы. 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 ФХ за ценные замечания при выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность исследования, сформулированы его цель, идея, задачи, научная новизна и практическая ценность результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрено состояние редкоземельной промышленности в России и мире. Дана характеристика апатитового сырья, рассмотрены методы извлечения РЗМ из апатитового сырья, обосновано использование растворов производственной ФК в качестве сырья для извлечения РЗМ. Приведено сравнение экстракционных методов извлечения (разделения) РЗМ из растворов с другими гидрометаллургическими способами.

Во второй главе представлены методы проведения исследований, дано описание использованного аналитического оборудования и экспериментальной установки. Представлены характеристики используемых технологических растворов ФК, применяемых экстрагентов и реактивов, приведена методика обработки полученных экспериментальных данных.

В третьей главе представлены результаты процесса экстракции РЗМ из модельных и производственных растворов ФК. Определены оптимальные параметры процесса разделения РЗМ тяжелой группы на индивидуальные редкоземельные металлы.

В четвертой главе приведены результаты процесса извлечения РЗМ органической фазы и очистки от примесей железа (3+) и титана.

В пятой главе представлено описание технологического предела процесса извлечения, разделения и очистки РЗМ. Представлена экономическая оценка разработанной технологии.

Заключение содержит основные выводы по работе.

Основные результаты исследований отражены в следующих защищаемых положениях.

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.

В зависимости от объемной доли Д2ЭГФК в органической фазе получены коэффициенты распределения (D) иттрия (Y), эрбия (Er), иттербия (Yb) и диспрозия (Dy), на рисунке 1 представлена зависимость степени извлечения РЗМ (E) от объемной доли Д2ЭГФК (x). При $x = 0,7$ степень извлечения Dy приближается к 60%, при этом

для Y, Yb и Er – от 80 до 100 %. Следует отметить, что максимальная E Yb достигается уже при концентрации Д2ЭГФК $x = 0,3-0,4$.

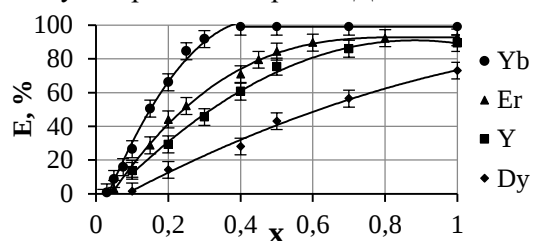
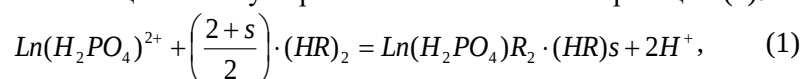


Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения РЗМ (E) от объемной доли Д2ЭГФК (x) в органическом растворителе

Согласно полученным экспериментальным данным D и E в ряду лантаноидов увеличиваются в порядке возрастания порядкового номера элемента и уменьшения ионного радиуса.

Возрастающий эффективный заряд иона-комплексобразователя влияет на степень химического сродства с сольватным комплексом, что приводит к дополнительной сольватации молекул органической кислоты по реакции (1):



где s – значения дополнительно сольватирующих молекул Д2ЭГФК, которое определили, выразив значение термодинамической константы экстракционного равновесия K согласно закону действующих масс (2):

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

где γ_{H^+} – коэффициент активности ионов водорода, а отношение концентраций ионов РЗМ в органической фазе к водной равно коэффициенту распределения: $\frac{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{R}_2(\text{HR})_s]}{[\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{(2+)}]} = D$.

Уравнение (3) получено из логарифмической формы уравнения (2):

$$\ln K = \ln D + 2 \ln \alpha_{H^+} - \ln \gamma_2 - \left(1 + \frac{s}{2}\right) \ln[(HR)_2], \quad (3)$$

где α_{H^+} – активность ионов водорода, γ_i – коэффициент активности соответствующего иона $\text{Ln}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$. По значению углового коэффициента зависимости логарифма коэффициентов распределения от логарифма концентрации органического растворителя, представленной на рисунке 2, рассчитана величина дополнительно сольватирующих молекул ДЭГФК.

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:

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

По значениям коэффициентов распределения РЗМ между фазами рассчитаны коэффициенты разделения (B) (рисунок 3).

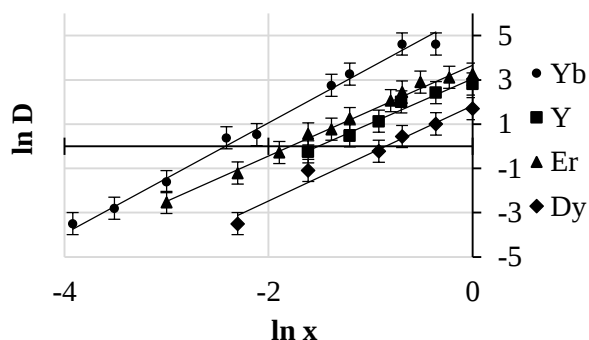


Рисунок 2 – Зависимость $\ln D$ РЗМ тяжелой группы от $\ln x$ при $V_{aq}/V_{org} = 2$, времени перемешивания 10 минут, 450 об/мин, $T=298$ К

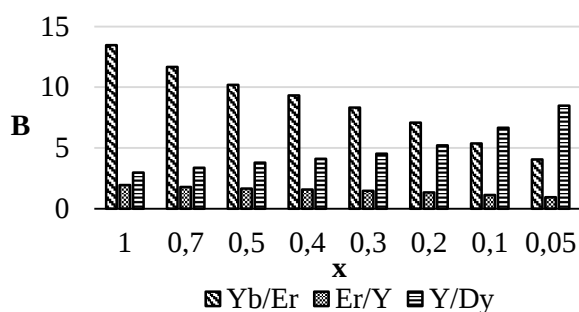


Рисунок 3 – Зависимость коэффициентов разделения РЗМ от концентрации Д2ЭГФК в органическом растворителе

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 ФК.

Изучено влияние соотношения объемов фаз V_{aq}/V_{org} на извлечение Y, Er, и Yb из растворов ФК и распределение (рисунок 4).

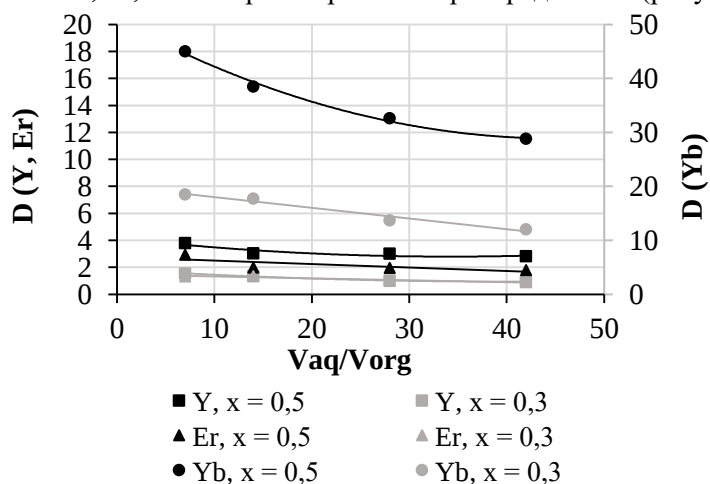


Рисунок 4 – Влияние соотношения фаз на D иттрия, эрбия и иттербия в органическую фазу Д2ЭГФК ($x=0,5$ и $x=0,3$), 450 об/мин

Для достижения степени извлечения Yb из ФК не менее 90% при использовании 30% раствора Д2ЭГФК в керосине, учитывая исходное содержание элементов в ФК, потребуется 9, 6 и 3 ступеней экстракции при $V_{aq}/V_{org} = 42, 28, 14$. Увеличение концентрации Д2ЭГФК до значения $x=0,5$ сокращает число ступеней до 5, 3 и 2 при тех же условиях эксперимента.

В таблице 1 представлены результаты экспериментальных исследований зависимости равновесных концентраций РЗМ в органической фазе C_{org} от содержания Д2ЭГФК и количества ступеней экстракции (n), где C_o - исходное содержание РЗМ в ФК.

Таблица 1 – Показатели экстракции металлов из ФК

$C_{экстр}/V_a:V_o/n$	C_o/C_{org} , ммоль/л				B(Yb/Y)
	Y	Yb	Er	Fe	
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 n возрастает коэффициент распределения РЗМ между органической и водной фазами. Содержание других примесных металлов в органической фазе незначительно и составляет менее <1-2 %.

Диспрозий эффективнее выделять при более высоких концентрациях Д2ЭГФК. Степень извлечения Dy при использовании Д2ЭГФК с $x=0,7$ из раствора, моделирующего состав ФК, с увеличением объема водной фазы от $V_{aq}/V_{org}=2$ до 20 понижается от 57% до 7%, коэффициент распределения - от 2,6 до 1,6.

При проведении ступенчатой экстракции наблюдается понижение D и степени извлечения РЗМ, обусловленное постепенным насыщением органической фазы РЗМ. С другой стороны, наблюдается вытеснение диспрозия и иттрия из органической фазы концентрирующимся в ней иттербием: степень извлечения иттербия из водной фазы практически не изменяется, в то время как извлечение иттрия и диспрозия резко снижается. Как следствие, коэффициенты разделения Yb/Y от ступени к ступени увеличиваются и принимают значения от 5 на первой до 36 на пятой.

С увеличением количества ступеней экстракции наблюдается повышение относительного содержания иттербия в органической

фазе, несмотря на высокое содержание иттрия в исходном растворе ФК; извлечение Dy в органическую фазу составляет меньше 1%.

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

2. Очистка органической фазы, содержащей РЗМ, от ионов железа (3+) и титана обеспечивается использованием щавелевой кислоты концентрацией 0,75 – 1 моль/л, разделение РЗМ достигается действием 2-6 моль/л серной кислоты при соотношении фаз $V_{aq}/V_{org}=0,5-1$ и ТБФ в составе органической фазы, создающего антагонистический эффект.

Установлено, что с увеличением концентрации Fe^{3+} снижаются значения D и степени извлечения РЗМ при экстракции в органическую фазу. Определено время достижения равновесия экстракционного процесса: 2 мин для РЗМ и 15 мин для Fe^{3+} . Значительная разница во времени является условием разделения элементов непосредственно в процессе экстракции. Также установлено, что в процессе экстракции РЗМ происходит попутное извлечение титана (IV) в органическую фазу. В качестве объекта исследования использовали органическую фазу, содержащую 50% Д2ЭГФК (в керосине) и РЗМ, после проведения экстракционного извлечения иттербия из технологических растворов ФК (таблица 2). Таблица 2 – Содержание извлеченных компонентов из производственных растворов ФК в органической фазе

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

Выявлен эффективный реэкстрагент по отношению к ионам железа (3+) и титана, не оказывающий влияние на извлечение РЗМ из органической фазы. Определена зависимость степени извлечения железа, титана и эрбия из экстрагента от концентрации щавелевой кислоты при соотношении фаз 1:1, скорости перемешивания 450 об/мин и времени контакта 15 мин (рисунок 5).

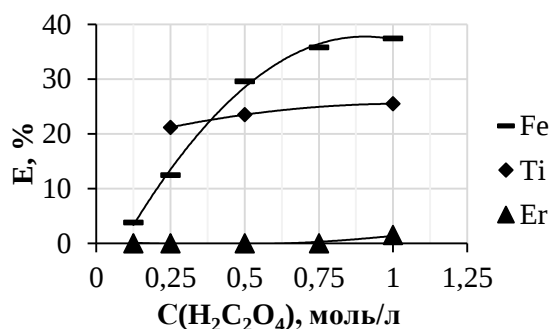


Рисунок 5 – Зависимость степени извлечения металлов из органической фазы Д2ЭГФК от концентрации щавелевой кислоты

Максимальная степень извлечения железа (3+) и титана обеспечивается использованием $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ не менее 0,75 моль/л, хотя повышение концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ от 0,25 моль/л до 1 моль/л увеличивает степень резэкстракции титана незначительно: с 21% до 26%. Причем, дальнейшее увеличение ее содержания нецелесообразно, так как приводит к пресыщению водного раствора. Наибольший коэффициент распределения обеспечивается соотношением фаз $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}=0,5$. Увеличение скорости перемешивания более 400 об/мин технологически нецелесообразно в силу образования стойкой эмульсии. Другим положительным эффектом использования щавелевой кислоты является увеличение емкости экстрагента по отношению к РЗМ в 2-2,5 раза.

Апробация способа очистки органической фазы от примесных компонентов (рисунок 7) проведена при использовании экстракта с $x=0,5$ Д2ЭГФК после контакта с технологической ФК (таблица 2).

Резэкстракцию РЗМ из органической фазы, полученной при обработке технологических растворов ФК растворами Д2ЭГФК в керосине (1:1.), проводили в несколько этапов. На первом этапе экстракт, содержащий примеси железа (3+) и титана, обрабатывали раствором щавелевой кислоты концентрацией 0,75 М в течение 15 минут при соотношении объемов органической и водной фазы 1:2 и скорости перешивания 400 об./мин. Для извлечения иттрия из органической фазы экстракт, очищенный от железа (3+), приводили в

контакт с серной кислотой концентрацией 2,5–4 моль/л. После извлечения иттрия, из экстракта извлекали иттербий. Извлечение иттербия проводили раствором серной кислоты концентрацией 6 моль/л при $V_{aq}/V_{org}=0,5$ и температуре 60 °С в течение 5 минут со скоростью перемешивания 400 об./мин. Параметры процесса, используемые реагенты, исходные (C_0) и конечные (C_∞) концентрации компонентов в органической фазе, выраженные в ммоль/л, представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры процесса и характеристики используемых экстрагентов

п	$C_{\text{реэктр}}/V_{aq}:V_{org}$	t, мин	Fe		Y		Er		Yb	
			C_0	C_∞	C_0	C_∞	C_0	C_∞	C_0	C_∞
8	$H_2C_2O_4$ 0,75 М/4	10	8,06	<0,01	3,62	3,58	0,45	0,43	0,71	0,70
14	H_2SO_4 2,5-4 М/1	5	<0,01	<0,01	3,58	0,03	0,43	<0,01	0,70	0,43
2	H_2SO_4 6 М/1	5	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	0,43	<0,01

На рисунке 6 приведены зависимости степени извлечения целевых компонентов и железа (3+) от числа стадий реэкстракции п.

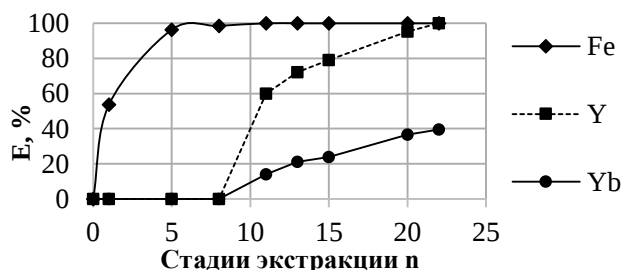


Рисунок 6 – Зависимость степени извлечения РЗМ и железа (3+) от п

Согласно экспериментальным данным за восемь циклов реэкстракции железа (3+) щавелевой кислотой ($H_2C_2O_4$), степень его извлечения достигает 96%, а использование серной кислоты концентрацией от 2,5 до 4 моль/л обеспечивает практически полное (до 95%) извлечение иттрия и эрбия.

Для определения влияния железа (3+) на емкость Д2ЭГФК по отношению к РЗМ исследовали процесс его извлечения из органической фазы раствором $H_2C_2O_4$, концентрацией 0,75 моль/л непосредственно после каждой стадии экстракции РЗМ серной кислотой. Результаты исследования представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Содержание железа (3+) и РЗМ в органической фазе в процессе проведения реэкстракции растворами щавелевой кислоты

n _{экстр} /n _{реэкстр} (реэкстрагент – H ₂ SO ₄)	C _{орг} , ммоль/л			
	Fe	Y	Yb	Er
15 / 0	8,06	3,62	0,71	0,45
15 / 14	9,63	7,43	1,57	1,14
15 / 15	0,09	7,17	1,47	1,12

Обработка реэкстрактов растворами щавелевой кислотой приводит к эффективной очистке органической фазы от ионов железа (3+) (таблица 4, 15 стадий экстракции/реэкстракции) и увеличивает степень извлечения железа (3+) в водную фазу до 99%. В то же время использование H₂C₂O₄ после каждой стадии экстракции приводит к увеличению емкости экстрагента по отношению к РЗМ в 2-2,5 раза, что позволит концентрировать редкие земли в органической фазе за счет ее попутной очистки от железа (3+).

Составы получаемых концентратов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Состав полученных концентратов

Концентрат	Y	Yb	Er	Dy	Ca
Y ₂ (CO ₃) ₃	95%	<0,1%	<2,5%	<2,5%	<0,01%
Yb ₂ (CO ₃) ₃	15%	83%	<1%	<1%	<0,1%

Технологическая схема концентрирования и разделения тяжелой группы РЗМ с выделением их в виде индивидуальных карбонатов представлена на рисунке 7.

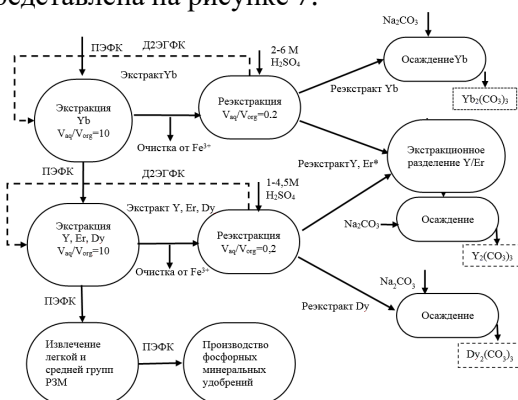


Рисунок 7 – Принципиальная схема экстракционного разделения тяжелой группы РЗМ из технологических растворов фосфорной кислоты

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи – обеспечение отечественной промышленности редкими землями 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 введение технология жидкостной экстракции, в основную схему кислотного вскрытия апатитового концентрата обеспечивает получение соединений иттрия, иттербия, эрбия и диспрозия.

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

3. 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%.

4. Установлено влияние концентрации реэкстрагента – H_2SO_4 на распределение, концентрирование и разделение Yb, Er, Y, Dy. Коэффициенты разделения лантаноидов и иттрия достигают следующих значений: $Yb/Er = 12$, $Y/Dy = 9$, $Er/Y = 2$, $Dy/Yb = 160$, $Y/Yb = 15$, $Dy/Er = 18$.

5. Определены оптимальные параметры извлечения железа и титана, а именно концентрация щавелевой кислоты, время реэкстракции и соотношение объемов водной и органической фаз. Разработана схема очистки экстракта от примесей железа и титана. Определены условия повышения емкости экстрагента на основе Д2ЭГФК по отношению к РЗМ.

6. Разработана технологическая схема экстракционного извлечения и разделения РЗМ в процессе переработки продукта апатитового концентрата, а именно – технологической ФК.

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.

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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из перечня ВАК:

1. Черемисина, О.В. Извлечение редкоземельных металлов из апатитовых руд / О.В. Черемисина, В.В. Сергеев, А.Т. Федоров, А.П. Ильина // *Металлург.* – 2019. – № 3. – С. 71-76.

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. (Scopus, Web of Science)

2. Черемисина, О.В. Попутное извлечение тяжелых редкоземельных металлов при переработке фосфатного сырья / О.В. Черемисина, В.В. Сергеев, А.Т. Федоров, Е.С. Лукьянцева // *Обогащение руд.* – 2019. – № 5. – С. 29-35.

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. (CA(pt), Scopus)

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus/WoS)

3. Cheremisina, O.V. 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.* – 2020. – Vol. 10. – № 5. – P.687.

4. Cheremisina, O.V. Concentration and separation of heavy rare-earth metals at stripping stage / O. Cheremisina, V. Sergeev, A. Fedorov, D. Alferova, // *Metals.* – 2019. – Vol. 9. – № 12. – P.1317.

5. Cheremisina, O.V. Specific features of solvent extraction of REM from phosphoric acid solutions with DEHPA / O. Cheremisina, V. Sergeev, A. Fedorov, A. Iliyna // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy.* – 2019. [In print].

6. Cheremisina, O.V. Recovery of rare earth metals from phosphogypsum-apatite ore sulfuric acid leaching product / O. Cheremisina, V. Sergeev, A. Fedorov, D. Alferova, E. Lukyantseva // *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM.* – 2019. – Vol. 19. – № 1.3. – P.903-910.

7. Cheremisina, O.V. Study of extraction of REM from phosphoric acid solutions using di-2-ethylhexyl phosphoric acid as an extractant / O. Cheremisina, V. Sergeev, A. Fedorov, // *ARPN Journal of Engineering and Applied.* – 2019. – Vol. 14. – №8. – P.182-188.

8. Cheremisina, O.V. 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.