

Научная статья
УДК 542.61
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.022

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА ИТТРИЯ ИЗ КОЛЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРАТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ

**Елена Олеговна Королева¹, Екатерина Валерьевна Бояринцева²,
Сергей Илларионович Степанов³**

^{1, 2, 3}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

¹koroleva.elena.olegovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0527-1358>

²boyarin_zavlab@mail.ru

³chao_step@mail.ru

Аннотация

Изучено извлечение редкоземельных элементов (РЗЭ) среднетяжелой группы и иттрия из коллективного карбонатного концентрата Томторского месторождения в водные растворы карбоната натрия при различных условиях. Показана возможность селективного извлечения иттрия с получением 70–75 %-го иттриевого концентрата.

Ключевые слова:

иттрий, карбонатный концентрат, редкоземельные элементы, карбонат натрия

Для цитирования:

Королева Е. О., Бояринцева Е. В., Степанов С. И. Получение концентрата иттрия из коллективного концентрата редкоземельных элементов в карбонатных средах // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 122–126. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.022

Original article

PRODUCTION OF YTTRIUM CONCENTRATE FROM COLLECTIVE REE CONCENTRATE IN CARCONATE MEDIUM

Elena O. Koroleva¹, Ekaterina V. Boyarintseva², Sergey I. Stepanov³

^{1, 2, 3}Mendeleev University of chemical technology of Russia, Moscow, Russia

¹koroleva.elena.olegovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0527-1358>

²boyarin_zavlab@mail.ru

³chao_step@mail.ru

Abstract

The paper presents the results of a study of the extraction of rare earth elements of their collective carbonate concentrate in aqueous solutions of sodium carbonate under various conditions. The possibility of selective extraction of yttrium and heavy group lanthanides with the production of 70% rough yttrium concentrate is shown.

Keywords:

yttrium, carbonate concentrate, rare earth elements

For citation:

Koroleva E. O., Boyarintseva E. V., Stepanov S. I. Production of yttrium concentrate from collective REE concentrate in carconate medium // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 122–126. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.022

Введение

Одной из основных стадий переработки редкоземельного сырья является его вскрытие минеральными кислотами, дезактивация полученных растворов, если сырье содержит примеси радиоактивных элементов, и выделение из дезактивированных растворов суммарных концентратов РЗЭ осадительным или экстракционным методами. При этом получаемые суммарные концентраты содержат все РЗЭ, присутствующие в исходном сырье [1]. В отличие от Се, который обладает переменной валентностью, и от La, который в некоторой степени отличается от соседних с ним РЗЭ, отделение Y, который особенно близок по химическим свойствам к Dy, Ho и Er, представляет собой трудную задачу. Из-за трудности отделения Y от лантаноидов иттриевой группы обычно задача на начальном этапе состоит не в количественном выделении целевого компонента в чистом виде с высоким выходом, а в отделении от него хотя бы основной массы РЗЭ. После этого проводят дальнейшую переработку полученного концентрата с получением соединений индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты.

Для разделения РЗЭ можно использовать различия в растворимости их соединений, например карбонатов. Карбонаты РЗЭ в воде ограниченно растворимы, однако их растворимость в водных растворах M_2CO_3 и $MHCO_3$, где M — Na^+ или NH_4^+ , возрастает с ростом атомного номера благодаря образованию анионных карбонатных комплексов различного состава [2]. Последовательность выделения карбонатов РЗЭ в осадок из карбонатного раствора происходит в порядке увеличения их растворимости и соответствует ряду $Pr < Nd < Sm < La < Gd < Yb < Lu < Y$. Это позволяет проводить фракционирование карбонатов РЗЭ, основанное на их различной растворимости [3, 4]. Благодаря различию в растворимости РЗЭ легкой и тяжелой групп в карбонатных средах, появляется возможность их разделения без использования жидкостной экстракции.

Целью настоящей работы явилось определение возможности разделения коллективного карбонатного концентрата РЗЭ, полученного из редкометалльной руды Томторского месторождения, на лёгкую и среднетяжелую группы в водных растворах карбонатов натрия и аммония.

Материалы и методы

Использовали воздушно-сухой карбонатный концентрат РЗЭ, полученный после сульфатизации рудного концентрата Томторского месторождения (Якутия). Содержание РЗЭ в образце исходного карбонатного концентрата по данным метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) представлено в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходного карбонатного концентрата РЗЭ по данным ИСП-МС

Элемент	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
C, мас. %	0–0,01	1,7–2,5	11,8–15,3	22,4–25,4	1,8–2,3	8,3–11,4	0,3–0,4	0,1–0,7
Элемент	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
C, мас. %	0,1–0,35	0,01–0,05	0,01–0,02	0,001	0,01–0,001	0,0001	0,001	0,0001

Согласно данным рентгенофазового анализа образца карбонатного концентрата, основная фаза, которая была идентифицирована, соответствовала оксокарбонату $Ce(III)$ состава $Ce_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$ или его смеси с фазами аналогичных карбонатов $La(III)$ и $Pr(III)$. Элементный состав используемого в работе образца концентрата по данным метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (СЭМ-ЭДС) представлен в табл. 2. Содержание основных РЗЭ (Ce, La, Nd, Pr, Y, и Sm), согласно данным СЭМ-ЭДС, варьируется в значительном интервале, что указывает на относительную неоднородность состава карбонатного концентрата.

Таблица 2

Состав исходного карбонатного концентрата РЗЭ по данным СЭМ-ЭДС

Точка	Содержание, мас. %										
	O	Ce	La	Nd	Pr	Y	Sm	Cl	F	Ca	Сумма
1	36,5	32,7	17,0	8,0	3,2	1,6	0,7	0,2	0,0	0,1	100
2	32,1	34,0	18,0	8,7	3,5	2,3	0,9	0,2	0,2	0,1	100
3	34,7	33,6	17,9	8,5	3,4	0,8	0,9	0,1	0,0	0,1	100
4	36,6	15,3	8,3	3,7	1,6	33,9	0,1	0,2	0,2	0,1	100

Изучение кинетических закономерностей процесса извлечения РЗЭ при обработке карбонатного концентрата РЗЭ водными растворами Na_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$ проводили в стеклянной круглодонной двугорлой колбе, помещенной в ванну термостата. Температуру среды поддерживали с точностью $\pm 0,1$ °C. Перемешивание осуществляли при помощи якорной раскладной мешалки, которая присоединялась к двигателю перемешивающего устройства ПЭ-8100. Точность поддержания скорости вращения вала мешалки составляла ± 10 об/мин.

Опыты с акустической интенсификацией проводили при использовании ультразвукового титанового волновода стержневого типа, соединенного с генератором ультразвуковых волн и консолью управления аппарата «Булава-П» УЗАП-3/22-ОП (ОАО «Центр ультразвуковых технологии» город Бийск). Ультразвуковую обработку (УЗО) проводили при частоте (ν) $22 \pm 1,65$ кГц и интенсивности (I) > 10 Вт см⁻² в стационарных условиях.

Концентрацию РЗЭ в водных растворах определяли методом ИСП-МС в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева в рамках государственного контракта № 13.ЦКП.21.0009.

Результаты

Изучение кинетических зависимостей степеней извлечения РЗЭ из карбонатного концентрата водными растворами Na_2CO_3 при различных температурах позволило определить, что за 90–120 мин (при 40 и 25 °С) происходит достижение максимального извлечения РЗЭ в карбонатный раствор (рис. 1). Установлено, что при увеличении температуры до 75 °С после 30 мин перемешивания карбонатной пульпы наблюдается снижение скорости процесса и снижение концентрации РЗЭ в карбонатном растворе, соответствующее максимуму на кинетической кривой (см. рис. 1). Снижение концентрации РЗЭ с повышением температуры связано со склонностью к гидролизу карбонатных комплексов РЗЭ, степень которого увеличивается с повышением температуры, продолжительности процесса, радиуса катиона РЗЭ [2]. Подавление процесса гидролиза карбонатных комплексов РЗЭ может осуществляться как корректировкой pH (например, насыщением карбонатного раствора газообразным CO_2), так и понижением температуры раствора.

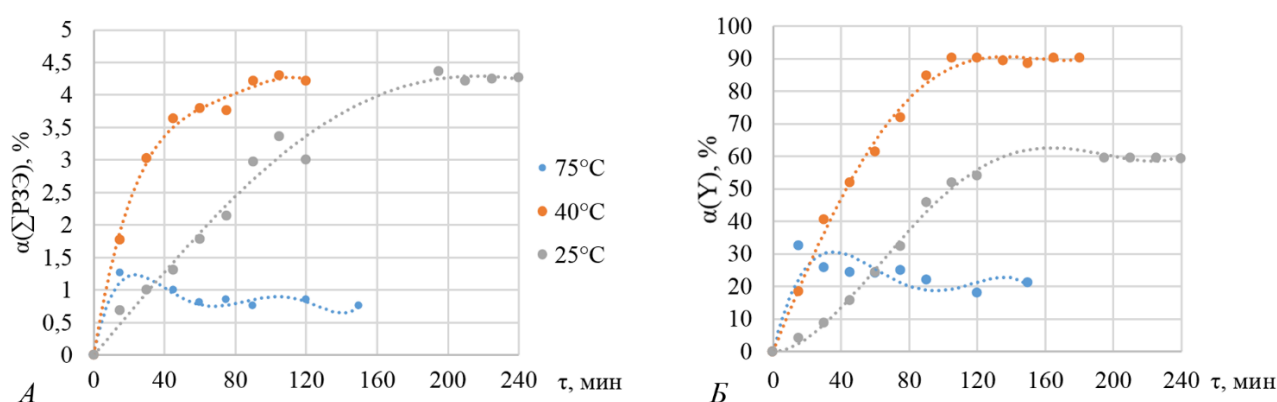


Рис. 1. Кинетические кривые извлечения суммы РЗЭ (А) и иттрия (Б) из карбонатного концентрата 2М водным раствором карбоната натрия при различных температурах и $T : Ж = 1 : 10$

В условиях проведенных экспериментов оптимальная температура составила 40 °С. При данной температуре достигали максимального извлечения РЗЭ в карбонатный раствор. В то же время необходимо отметить, что через 5–10 ч во всех случаях происходило образование вторичных осадков в карбонатных маточных растворах после фильтрования пульпы, что указывает на медленное протекание процессов гидролиза карбонатных комплексов РЗЭ после охлаждения растворов до комнатной температуры.

Аналогичная ситуация наблюдается и при использовании 0,5М раствора карбоната натрия (рис. 2). Повышение температуры до 75 °С приводит к образованию максимума на кинетической кривой. Однако снижение концентрации карбоната натрия приводит к снижению степени извлечения как суммы РЗЭ, так и иттрия. Максимальная степень извлечения в данном случае составила 1,9 % для иттрия.

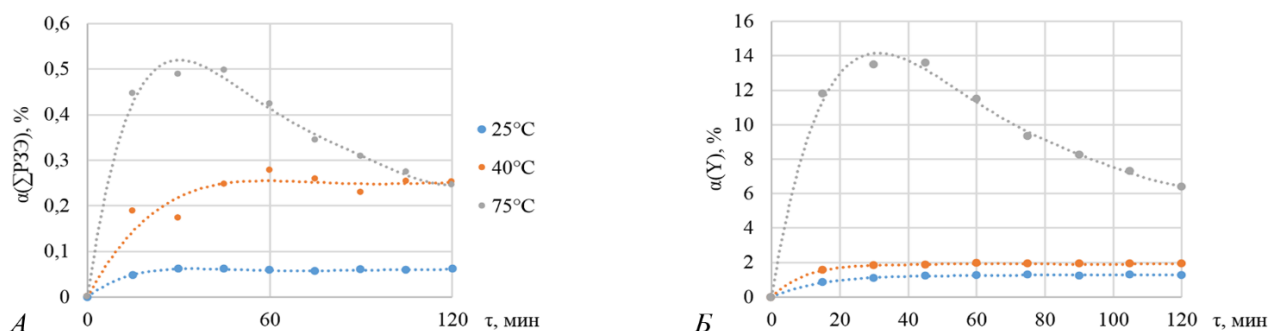


Рис. 2. Кинетические кривые извлечения суммы РЗЭ (А) и иттрия (Б) из карбонатного концентрата 0,5М водным раствором карбоната натрия при различных температурах и $T : Ж = 1 : 10$

Относительно низкие степени извлечения целевых компонентов из концентрата РЗЭ в условиях карбонатной обработки требуют привлечения различных методов интенсификации процесса. Непрерывная УЗО карбонатной пульпы концентрата РЗЭ позволяет снизить время достижения максимальных концентрации РЗЭ в растворах с ~ 120 мин до ~ 30 мин (рис. 3). Однако достигаемые концентрации всех РЗЭ в карбонатном растворе в условиях УЗО существенно ниже по сравнению с аналогичными условиями без дополнительной обработки. Кинетические зависимости проходят через максимумы, которые более выражены для концентрированных растворов карбоната натрия.

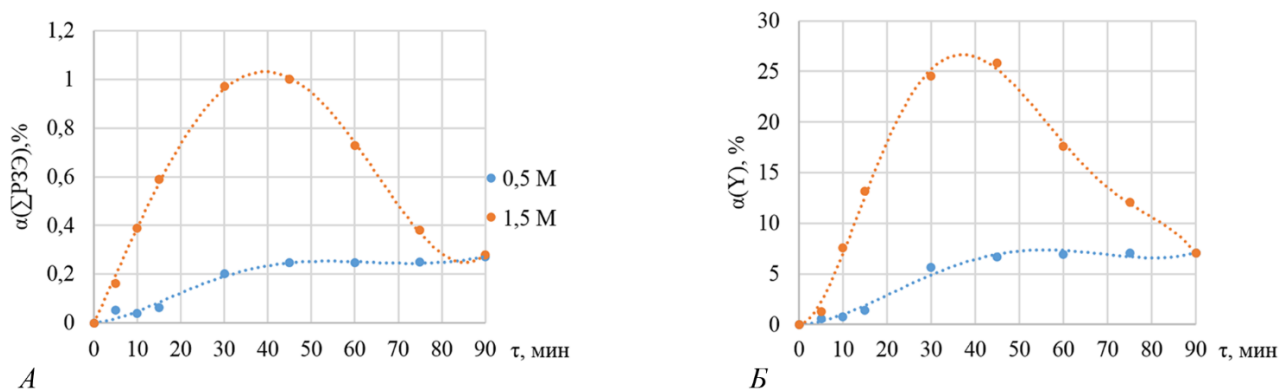


Рис. 3. Кинетические кривые извлечения суммы РЗЭ (А) и иттрия (Б) из карбонатного концентрата 0,5М и 1,5М водными растворами карбоната натрия при 40 °С и Т : Ж = 1 : 5

В условиях УЗО происходит интенсификация прямых процессов выщелачивания полезных элементов из различных типов минерального и техногенного сырья [5]. Основной причиной этого является постоянное обновление реакционной поверхности реагирующих частиц твердой фазы от блокирующих пленок труднорастворимых продуктов реакции. Таким образом происходит снижение диффузионного сопротивления и улучшение массообменных процессов в гетерогенных системах. Однако УЗО может приводить и к интенсификации вторичных процессов, например гидролиза, что особенно отмечается для карбонатных и щелочных систем, в которых многие редкие элементы склонны к гидролизу. Кроме того, из-за измельчения частиц твердой фазы при УЗО происходит существенное повышение удельной поверхности твердой фазы и образование плохо разделяемых и трудно фильтрующихся иловых пульп, что и наблюдали в условиях проведенных экспериментов. Значительное измельчение частиц твердой фазы пульпы может приводить к повышению адсорбции целевых компонентов на развитой поверхности. Указанные выше вторичные процессы, спровоцированные воздействием УЗО, могут приводить к снижению концентрации РЗЭ в карбонатных растворах и степени их извлечения в раствор.

Получаемая в результате пульпа фильтровалась на фильтре «синяя лента». Иттрий и перешедшие вместе с ним в раствор РЗЭ среднетяжелой группы осаждали из полученного после фильтрации раствора. Таким образом, был получен иттриевый концентрат с содержанием иттрия до 75 %.

Выводы

В результате проведенной работы было установлено, что наибольшая растворимость в растворах карбоната натрия наблюдается для Y, что позволяет за одну ступень извлекать более 90 % этого элемента. Совместно с Y в раствор карбоната натрия из коллективного карбонатного концентрата РЗЭ могут переходить элементы среднетяжелой группы (до 31 % Dy, 50 % Ho, 13 % Er, 33 % Tm, 48 % Tb и 33 % Lu). После осаждения иттрия и перешедших вместе с ним в раствор РЗЭ среднетяжелой группы из карбонатного раствора получен иттриевый концентрат с содержанием иттрия до 75 %. Карбонаты La, Ce, Pr, Nd из-за низкой растворимости в условиях проведенных экспериментов практически полностью остаются в твердом остатке при обработке карбонатным раствором.

Список источников

1. Степанов С. И., Чекмарев А. М. Разделение редкоземельных элементов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. 136 с.

2. Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М., Пушкина Г. Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
3. Осипова Т. П., Блешинский С. В., Харакоз А. Е. Карбонат натрия как реагент для осаждения редкоземельных элементов. В сб.: Химические свойства редкоземельных элементов. М.: Наука, 1973. С. 27–29.
4. Wakita H. The synthesis of hydrated rare earth carbonate single crystal in gels // Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. P. 2879–2881.
5. Mason T. J., Peters D. Practical sonochemistry: Power ultrasound uses and applications (Horwood Chemical Science Series). 2nd ed.; Woodhead Publishing, 2003.

References

1. Stepanov S. I., Chekmarev A. M. *Razdelenie redkozemel'nyh jelementov* [Separation of rare earth elements]. Moscow, MUCTR, 2006, 136 p. (In Russ.).
2. Komissarova L. N., Shackij V. M., Pushkina G. Ja., Scherbakova L. G., Mamsurova L. G., Suhanova G. E. *Soedinenija redkozemel'nyh jelementov. Karbonaty, oksalaty, nitraty, titanaty* [Compounds of rare earth elements. Carbonates, oxalates, nitrates, titanates]. Moscow, Nauka, 1984, 235 p. (In Russ.).
3. Osipova T. P., Bleshinskij S. V., Harakoz A. E. *Karbonat natrija kak reagent dlja osazhdenija redkozemel'nyh jelementov* [Sodium carbonate as a reagent for precipitation of rare earth elements]. *Himicheskie svojstva redkozemel'nyh jelementov* [Chemical properties of rare earth elements]. Moscow, Nauka, 1973, pp. 27–29. (In Russ.).
4. Wakita H. The synthesis of hydrated rare earth carbonate single crystal in gels. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1978, V. 51, pp. 2879–2881.
5. Mason T. J., Peters D. *Practical sonochemistry: Power ultrasound uses and applications* (Horwood Chemical Science Series), 2nd ed., Woodhead Publishing, 2003.

Информация об авторах

Е. О. Королева — аспирант;

Е. В. Бояринцева — ассистент, заведующая лабораторией;

С. И. Степанов — доктор химических наук, заведующий кафедрой.

Information about the authors

E. O. Koroleva — Graduate Student;

E. V. Boyarintseva — Assistant, Head of the laboratory;

S. A. Kuznetsov — Dr. Sc. (Chemistry), Head of the department.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.