



*III научно-практическая конференция
МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА МЕТАЛЛОВ ВЫСОКИХ
ТЕХНОЛОГИЙ.*

*ОСВОЕНИЕ, ВОСПРОИЗВОДСТВО, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ.
г. Москва, ВИМС им. Н.М. Федоровского,
21-22 ноября 2023 г.*

Переработка редкоземельного сырья РФ: современные задачи и пути их решения

Степанов С.И.

г. Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, chao_step@mail.ru

Выбор минерального сырья для получения среднетяжелой группы РЗЭ

Основное минеральное сырье и месторождения РФ, содержащие РЗЭ

- апатит Кольского полуострова,
- лопарит Ловозерского месторождения (Мурманская область, Ревда),
- эвдиалит Кольского полуострова (Ловозерские тундры),
- монацит и пирохлор Томторского месторождения (северо-запад Республики Саха, Якутия),
- коры выветривания карбонатитов Чуктуконского месторождения (юго-восток Красноярского края, Богучанский район),
- пирохлор, гагаринит и редкоземельный флюорит Катугинского месторождения,
- 44 тыс. тонн редкоземельных оксидов (РЗО) в 82 тыс. тонн монацитов, хранящихся на складах в г. Красноуфимске,
- фосфогипс – отход переработки апатита,
- красные шламы – отход переработки бокситов по методу Байера,
- ряд других источников.

Относительное содержание РЗЭ легкой, средней и тяжелой групп, иттрия и церия в минеральном сырье РФ

Месторождение	Апатит	Лопарит	Эвдиалит	Томтор	Катугинское	Монацит Красноуф.
Относительное содержание, в %						
Легкая группа РЗЭ: La, Ce, Pr, Nd	88,9	98,0	58,8	90,0	21,7	93,6
Средняя группа РЗЭ: Sm, Eu, Gd	4,5	1,54	9,4	3,62	10,6	3,3
Тяжелая группа РЗЭ: Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	1,73	0,60	10,8	2,14	22,5	1,65
Иттрий Y	4,9	0,008	21,0	4,21	45,2	1,4
Церий Ce	42,8	53,0	29,1	47,7	9,5	43,0

**Наиболее востребованы РЗЭ средней и тяжелой групп (СТГ);
Наименьшее содержание СТГ и иттрия в лопарите и монаците;
Наибольшее содержание СТГ в Катугинском сырье и эвдиалите;
В РФ перерабатывают только лопарит и фосфогипс апатита;
В короткие сроки восполнить потребности промышленности в СТГ РЗЭ и иттрии возможно за счет переработки эвдиалита.**

Относительное содержание РЗЭ легкой, средней и тяжелой групп, иттрия и церия в минеральном сырье Китая

Месторождение	Бастнезит Внутренняя Монголия	Монацит Гуандунг	Ионные руды		
			Низкий Y Синву	Средний Y Синфент	Высокий Y Цзянси
<i>Относительное содержание, в %</i>					
<i>Легкая группа РЗЭ: La, Ce, Pr, Nd</i>	95,0	91,0	71,3	54,9	6,7
<i>Средняя группа РЗЭ: Sm, Eu, Gd</i>	2,2	4,38	10,4	8,8	8,52
<i>Тяжелая группа РЗЭ: Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu</i>	0,7	1,62	3,5	8,8	22,5
<i>Иттрий Y</i>	0,2	3,0	15,4	27,5	62,5
<i>Церий Ce</i>	49,5	48,0	3,4	2,4	0,2

Ионные руды Цзянси содержат преимущественно иттрий и СТГ, в сумме более 93 % отн.

Бастнезит Внутренней Монголии и монацит Гуандунга представлены преимущественно легкой группой РЗЭ, более 95 % отн.

Выбор минерального сырья для получения среднетяжелой группы РЗЭ

Для быстрого наращивания производства СТГ РЗЭ и иттрия необходимо начать переработку руд Катугинского месторождения и/или эвдиалита, как минерального сырья, с наибольшим содержанием СТГ РЗЭ и иттрия.

Выбор среды для переработки минерального сырья РЗЭ

- В Китае основная переработка ионных руд проводится в хлоридных растворах, содержащих соляную кислоту.
- Хлористоводородная или соляная кислота HCl является наиболее дешёвой из четырех используемых минеральных кислот: серной H₂SO₄, соляной HCl, азотной HNO₃ и фосфорной H₃PO₄.
- Хлоридно-солянокислые среды являются **наиболее дешёвыми** для переработки концентратов РЗЭ.
- Недостаток солянокислых сред:
 - высокая летучесть HCl, отравляющего воздушную среду;
 - негативное воздействие на окружающую среду;
 - сложности с утилизацией хлоридных отходов, содержащих хлориды щелочных металлов и соляную кислоту.
- В Китае эту проблему решают путем сброса таких отходов в Южно-Китайское море без дополнительной очистки.

Выбор среды для переработки минерального сырья РЗЭ

- В Российской Федерации переработку концентратов РЗЭ принято проводить в азотнокислых средах.
- Азотная кислота является наиболее дорогостоящей, вследствие высоких энергозатрат на ее получение.
- В настоящее время стоимость азотной кислоты возросла в еще большей степени, по сравнению с временами СССР.
- Использование азотнокислых сред для разделения РЗЭ сталкивается с экономическими требованиями по снижению затрат на их производство.
- Одним из вариантов решения этой проблемы является использование растворов РЗЭ, содержащих **не более 0,2 моль/л** или **10-12 г/л HNO_3** .

Выбор среды для переработки минерального сырья РЗЭ

Требования по низкому содержанию азотной кислоты в растворах РЗЭ, исключают применение широко распространенных индивидуальных экстрагентов, таких как:

➤ **три-н-бутилфосфат (ТБФ):**

экстракционное разделение РЗЭ на легкую и среднетяжелую группы;

разделение легкой группы на индивидуальные РЗЭ:

лантан, церий, празеодим и неодим.

➤ **ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК):**

разделение тяжелой группы РЗЭ из растворов, содержащих до 8 моль/л (~500 г/л) HNO_3 .

Сформулированные требования к составу водной фазы по содержанию азотной кислоты требуют разработки новых экстракционных систем для эффективного разделения РЗЭ, в том числе РЗЭ СТГ.

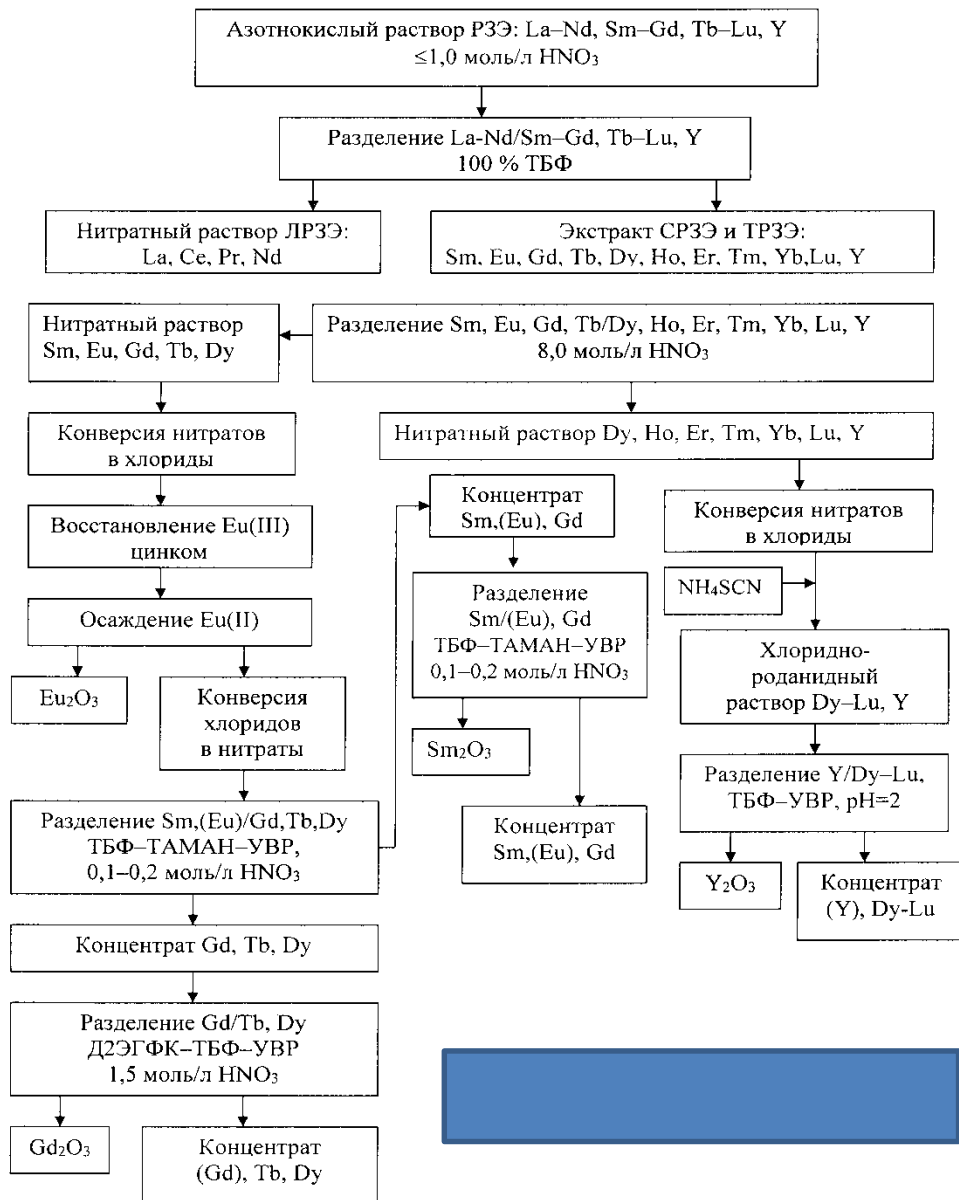
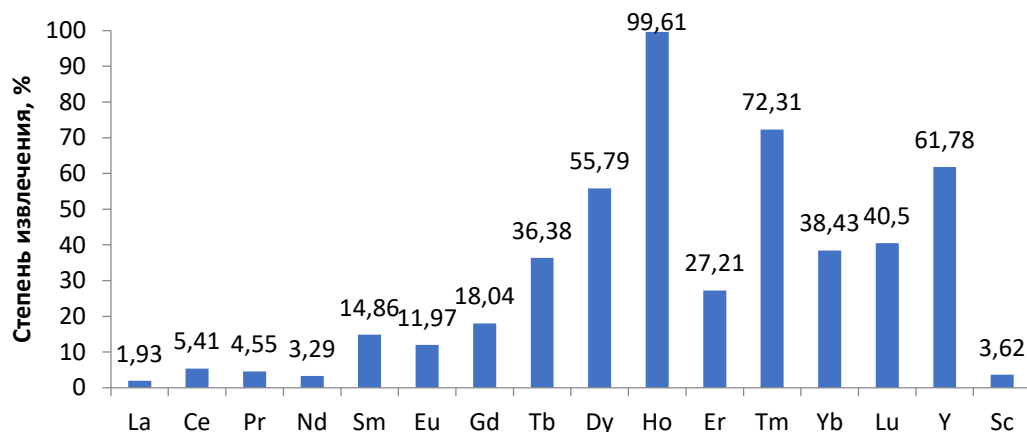


Схема разделения коллективного концентрата РЗЭ, полученного при переработке фосфоритов месторождения «Меловое», действовавшая во времена СССР на Московском заводе «Полиметаллы»

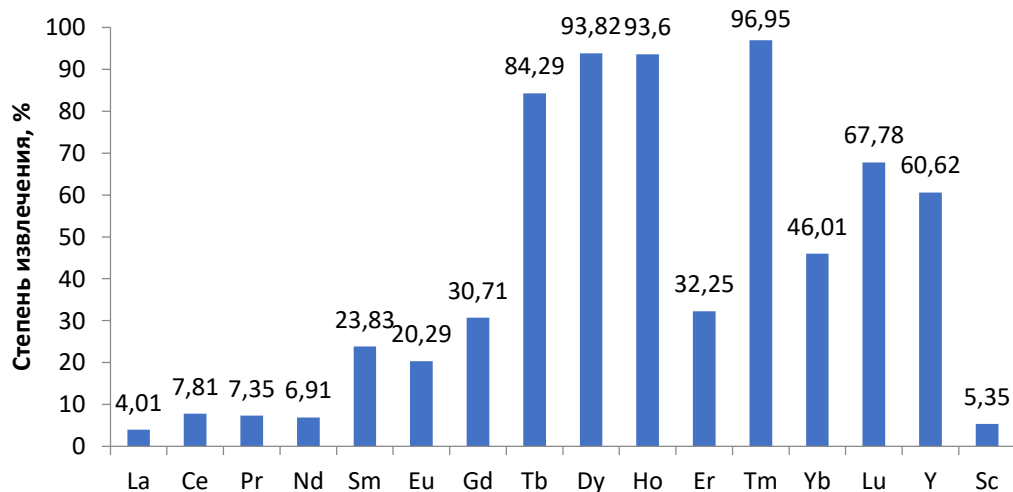
Выбор среды для переработки минерального сырья РЗЭ

- Наряду с экстракционным разделением РЗЭ широкое распространение получили осадительные методы выделения некоторых индивидуальных элементов, например, церия из РЗЭ легкой группы, или европия из РЗЭ средней группы.
- Традиционным способом выделения РЗЭ из растворов является осаждение карбонатами щелочных металлов или аммония карбонатов РЗЭ.
- Переходя к карбонатным средам при осаждении РЗЭ не учитывают различия в растворимости РЗЭ легкой, средней и тяжелой групп, которая различна, для элементов этих групп.
- С ростом атомного номера РЗЭ растворимость их в карбонатных растворах возрастает, что позволяет отделять РЗЭ СТГ и иттрий, переходящие в карбонатный раствор, от лёгких РЗЭ, остающихся в твердой фазе.

Выбор среды для переработки минерального сырья РЗЭ



Степени извлечения РЗЭ из коллективного концентрата карбонатов «Томтора» в раствор, содержащий $0,5M NH_4HCO_3 + 3M (NH_4)_2CO_3$ $T:Ж=1:10$ при $25^\circ C$



Степени извлечения РЗЭ из коллективного концентрата «Томтора» в раствор, содержащий $1M NH_4HCO_3 + 3M (NH_4)_2CO_3$ $T:Ж=1:10$ при $25^\circ C$

Карбонатные среды могут быть использованы для предварительного отделения РЗЭ легкой группы от РЗЭ СТГ

Выбор среды для переработки минерального сырья РЗЭ

- **Для разделения РЗЭ на группы и индивидуальные элементы экстракционным методом необходимо использовать нитратные растворы, содержащие не более 10-12 г/л азотной кислоты.**
- **Карбонатные среды могут быть использованы для предварительного выделения СТГ РЗЭ и иттрия из коллективного концентрата, содержащего как легкую, так и среднетяжелую группы.**

Выбор экстракционной системы для разделения РЗЭ

- **Основной промышленный метод получения индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты – жидкостная экстракция.**
- **Традиционные индивидуальные экстрагенты, такие как ТБФ, Д2ЭГФК, широко применяемые для разделения РЗЭ из растворов с высокой концентрацией азотной кислоты, становятся не пригодны для разделения из низкокислотных растворов.**
- **Для решения этой задачи необходимо либо синтезировать новые экстрагенты, либо использовать смесевые композиции известных экстрагентов, так называемые синергетные смеси.**

Выбор экстракционной системы для разделения РЗЭ

Для эффективного экстракционного разделения РЗЭ необходимо иметь набор всех традиционных типов экстрагентов:

➤ **нейтральные фосфорорганические экстрагенты:**

трибутилфосфат (ТБФ),

ди-изо-октилметилфосфонат (ДИОМФ),

фосфиноксид разнорадикальный (ФОР);

➤ **анионообменные экстрагенты:**

триалкиламин (ТАА),

диалкил и моноалкил амины,

соли четвертичных аммониевых оснований

нитрат метилтриалкиламмония (ТАМАН),

нитрат метилтриоктиламмония (ТОМАН);

Выбор экстракционной системы для разделения РЗЭ

➤ **катионообменные экстрагенты:**

ди-2-этилоктилфосфорная кислота (Д2ЭГФК),

изо-додецилфосфетановая кислота (ИДДФК),

полиалкилфосфонитрильная кислота (ПАФНК)

высшие изокарбоновые кислоты ВИКК-5, ВИКК-11,

линейные карбоновые кислоты;

октиловая,

нониловая,

дециловая,

додециловая кислоты;

алкилфенолы различного молекулярного веса;

➤ **разбавители и модификаторы, в частности высшие спирты**

$C_7H_{15} \div C_9H_{19}OH$.

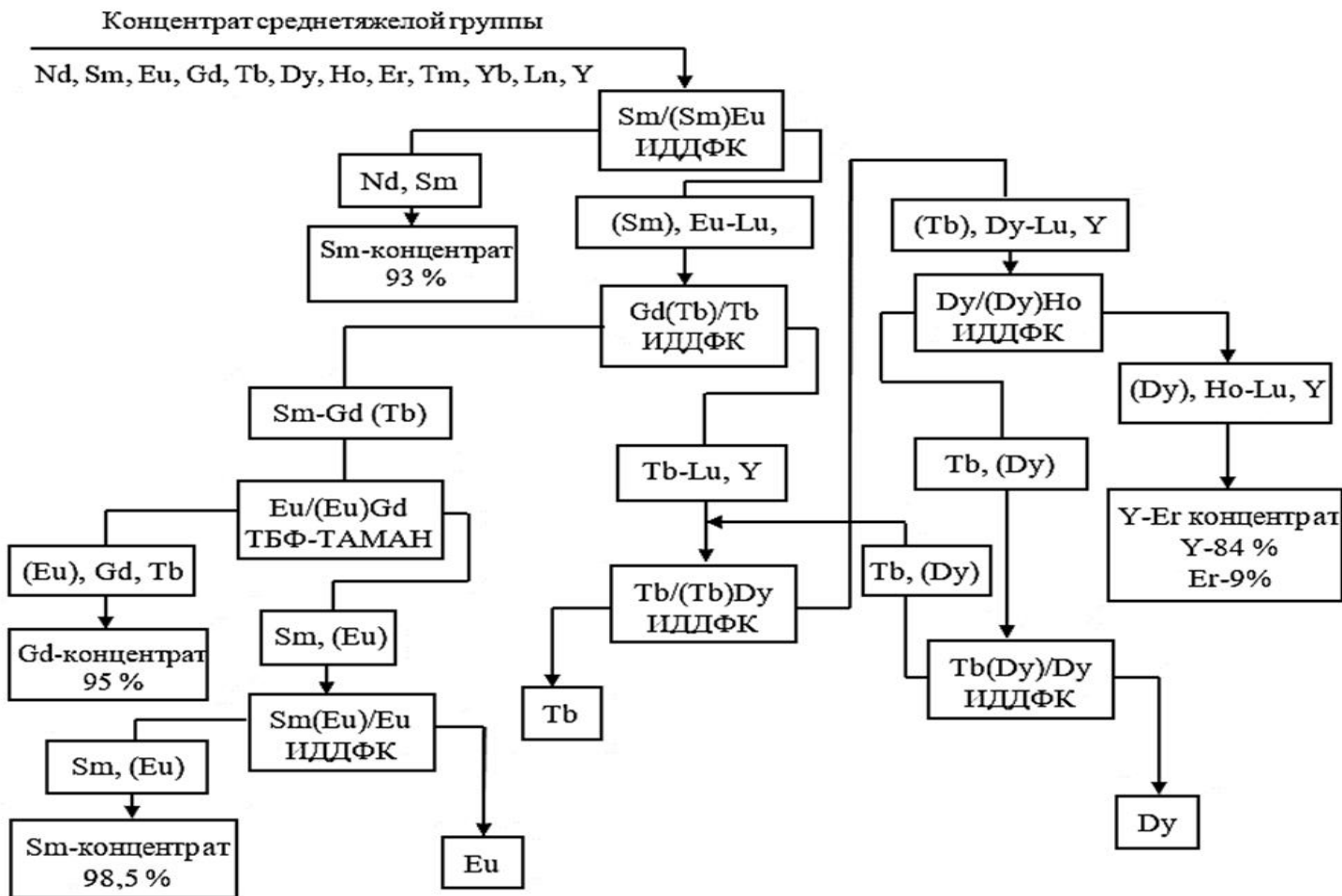
Выбор экстракционной системы для разделения РЗЭ

- **В настоящее время производство всех перечисленных экстрагентов, кроме ТБФ, Д2ЭГФК, высших спиртов некоторых линейных карбоновых кислот утрачено.**
- **Организация экстракционного разделения с перечисленными выше экстрагентами возможна только при импорте из зарубежных стран, в том числе из Китая.**
- **Необходимо возродить собственное производство всех экстрагентов по технологиям, разработанным в СССР, и создать производства новых эффективных экстрагентов, зарекомендовавших себя в процессах разделения РЗЭ.**

Выбор экстракционной системы для разделения РЗЭ

- В настоящее время достигнуты положительные результаты по экстракционному разделению **РЗЭ легкой и средней групп** синергетными смесями **ТБФ-ТОМАН** из низкокислотных нитратных растворов, содержащих не более 10-12 г/л HNO_3 .
- Смеси **ТБФ-ТАМАН** в УВР использовали для разделения **РЗЭ средней группы по линии Sm/Gd** (Eu выделяли из смеси осадительным методом) из **0,2 М HNO_3** растворов еще в советские времена на Московском заводе «Полиметаллы» в промышленном масштабе.
- В последнее время эти технологические схемы были усовершенствованы группой проф. Косынкина В.Д. и опубликованы.

Выбор экстракционной системы для разделения РЗЭ



Принципиальная схема разделения РЗЭ средней и тяжелой групп с использованием экстракции из низкокислотных нитратных растворов

Косынкин В.Д., Селивановский А.К., Трубаков Ю.М. Технологические схемы экстракционного разделения редкоземельных элементов //Горный вестник Узбекистана. 2018. №4 (75). С. 69-76

Выбор экстракционной системы для разделения РЗЭ

Для разделения **РЗЭ тяжелой группы** из низкокислотных растворов предложено использовать:

- аммониевые соли карбоновых кислот,
- аммониевые соли фофсфорорганических кислот, фосфоновых или фосфиновых,
- синергетные смеси аммониевых солей органических кислот с нитратами четвертичного аммония (ТОМАН),
- бинарные экстрагенты на основе солей ЧАО и тех же органических кислот.

Исследования в области применения смесевых композиций экстрагентов для разделения РЗЭ тяжелой группы на индивидуальные элементы из низкокислотных нитратных растворов продолжаются в настоящее время.

Выбор экстракционного оборудования и организация разделительных производств РЗЭ

- В значительной мере отсутствие отечественных РЗЭ СТГ на рынке редкоземельной продукции обусловлено отсутствием **экстракционных разделительных мощностей**, которые были утрачены в годы перестройки.
- В настоящее время Группа компаний «Скайград» возродила ряд производственных **разделительных мощностей** на основе **центробежных экстракторов** собственной конструкции.
- Эти разделительные каскады являются несомненным достижением в современном отечественном производстве РЗЭ.

Выбор экстракционного оборудования и организация разделительных производств РЗЭ

- **Центробежные аппараты существенно дороже широко применяемых в том же Китае смесителей-отстойников ящичного типа, изготавливаемых методом штамповки из полимерных материалов.**
- **В такие штамповки в камеры смешения устанавливают перемешивающие устройства, монтируют переливные устройства (перетоки) из тех же полимерных материалов.**
- **Это позволяет проводить экстракцию практически из любых агрессивных сред.**
- **Такое оборудование в десятки раз дешевле центробежных экстракторов, что, в конечном счете, сказывается на более низкой себестоимости продукции.**

Выбор экстракционного оборудования и организация разделительных производств РЗЭ

- **В то же время, центробежные экстракторы позволяют эффективнее разделять водную и органическую фазы.**
- **Потери экстрагентов в каскадах ЦЭ ниже, чем в каскадах смесителей отстойников, что также оказывает влияние на себестоимость конечного продукта.**
- **Для нового облика технологий разделения РЗЭ необходима разработка каскадов, включающих как смесители отстойники (например на всем протяжении каскада), так и центробежные аппараты (на конечных ступенях каскада).**
- **Такая организация каскадов позволит устранить существующие недостатки смесителей отстойников и снизить себестоимость продукции, получаемой на каскадах центробежных экстракторов.**

Проблема перепроизводства оксидов церия и лантана

- **Перерабатываемое лопаритовое и апатитовое сырье РЗЭ характеризуется высоким относительным содержанием **церия и лантана**.**
- **Выделение значительных количеств **диоксида церия** при переработке лопаритового концентрата создаёт его переизбыток, не находящий полного использования для практических целей.**
- **Значительные количества **церия в виде металла** может потребить черная металлургия для производства специальных марок сталей и чугуна.**

Проблема перепроизводства оксидов церия и лантана

- Для восстановления оксида церия до металла предлагается магнийтермический метод в варианте самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (**СВС-процесс**).
- Оценочные экономические расчеты показали возможность получения хотя и невысокой, но прибыли при производстве **металлического церия в СВС процессе** при его полном потреблении в черной металлургии.
- СВС процесс получения РЗМ является перспективным не только для получения металлического церия, но и других РЗЭ, в том числе **лантана, празеодима и неодима**.
- Последние два элемента необходимы для производства неодимовых магнитов, исходные металло-порошки для которые могут быть получены непосредственно в СВС процессе.

КИТАЙ

Легко вскрываемые водным раствором NaCl ионные руды
Содержание СТГ: 14-31 % отн.
Содержание У: 15-62,5 % отн.
Экстракционное разделение СТГ в хлоридных солянокислых растворах

РОССИЯ

Трудно вскрываемые руды растворами HNO₃, H₂SO₄, NaOH, высокотемпературное хлорирование
Экстракционное разделение СТГ в нитратных азотнокислых растворах, содержащих не более 12 г/л HNO₃

Материальное обеспечение экстракционного разделения СТГ РЗЭ

- *Разработаны технологии разделения всех РЗЭ СТГ*
- *Собственное производство всех типов экстрагентов*
- *Полное обеспечение реагентами экстракционного разделения*
- *Разделительные мощности – более 1000 экстракционных ступеней*
- *Оборудование – смесители-отстойники высокой производительности*
- *Автоматизация экстракционных процессов на основе собственных систем*

- *Часть разделительных систем разработаны, часть в процессе разработки*
- *Полное отсутствие производственной базы основных типов экстрагентов*
- *Разделительные мощности -200-300 экстракционных ступеней*
- *Оборудование – центробежные экстракторы средней производительности*
- *Автоматизация на основе импортных систем*



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!