

УДК 661.865

*К. С. СУЛАЙМАНКУЛОВ***НОВЫЙ ПОДХОД К ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ**

Институт химии и химической технологии Национальной академии наук
Кыргызской Республики, Бишкек, Кыргызская Республика. E-mail: kakin@inbox.ru

Аннотация. Предложена новая технология извлечения суммы редкоземельных металлов (РЗМ) из концентратов. Показана возможность использования некоторых амидов для максимального перевода сернокислых солей РЗМ в раствор. Присутствие амидов повышает не только растворимость одинарных, двойных и тройных сульфатов РЗМ, но и ускоряет процесс растворения. Проведено укрупненное лабораторное испытание.

Ключевые слова: технология, редкоземельные металлы, растворы амидов, извлечение.

Потребность в редкоземельных металлах и их соединений с каждым годом растет, поскольку они используются в различных областях новой техники, благодаря присущим им специфическим свойствам.

Однако существующий способ вскрытия редкоземельного сырья, основанный на спекании редкоземельных концентратов с содой, позволяет вскрывать далеко не все виды минералов РЗМ. Богатые руды типа «окварцованные породы» известным способом вскрываются только наполовину.

Существует способ наибольшего вскрытия указанных руд с помощью серной кислоты. Однако одним из серьезных недостатков этого метода является то, что образующиеся при сульфатизации сернокислые соли РЗМ, особенно их двойные и тройные сульфаты, из-за их плохой растворимости в воде полностью не выщелачиваются. Поэтому поиск новых реагентов, способных повысить растворимость сульфатов РЗМ в воде является важной практической задачей. Одним из путей нахождения таких компонентов является – это использование лигандов приводящих к образованию хорошо растворимых в воде комплексных соединений с сульфатами РЗМ.

Использованный нами один из амидов из класса аминов кислот, оказался наиболее активным реагентом повышающим растворимость сульфатов

РЗМ, но и для других сульфатов. Так, растворимость гипса в воде при 30 °С равна 0,2 %, а в присутствии указанного амида его растворимость увеличивается в шесть раз. Как показали наши исследования, растворимость сульфата самария в воде при 30 °С равна 2,35 %, а в растворе амида 36,44 %, сульфата европия – в воде – 2,60 %, в растворе амида 37,13%, тербия – 2,65 и 37,19 % и т.д.

Таким образом, мы встречаемся с так называемым явлением гидротропности, т.е. в присутствии некоторых реагентов растворяющая способность воды резко возрастает.

Такая картина наблюдается в растворимости двойных сульфатов типа $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (таблица 1) и тройных сульфатов типа $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{CaSO}_4 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ (таблица 2).

Таблица 1 – Растворимость натриевых двойных сульфатов РЗМ типа $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде и в водных растворах амида при 0, 20, 30 °С, мас. %

Двойной сульфат РЗМ	В воде	В растворах амида	
		10 %	30 %
0 °С			
La	0,57	1,11	2,89
Ce	0,50	1,05	2,46
Pr	0,49	0,98	2,12
Nd	0,57	1,22	2,95
Sm	0,81	1,66	3,85
Eu	1,09	2,40	4,65
Gd	2,09	3,28	6,14
Tb	5,20	7,19	11,92
Dy	6,78	10,56	12,96
Ho	10,74	15,07	15,20
20 °С			
La	0,46	0,80	1,95
Ce	0,40	0,78	1,76
Pr	0,40	0,77	1,56
Nd	0,47	0,95	2,10
Sm	0,62	1,29	3,05
Eu	0,86	1,74	3,86
Gd	1,36	2,75	5,45
Tb	2,54	6,33	10,42
Dy	4,22	8,45	12,40
Ho	8,10	11,49	14,80

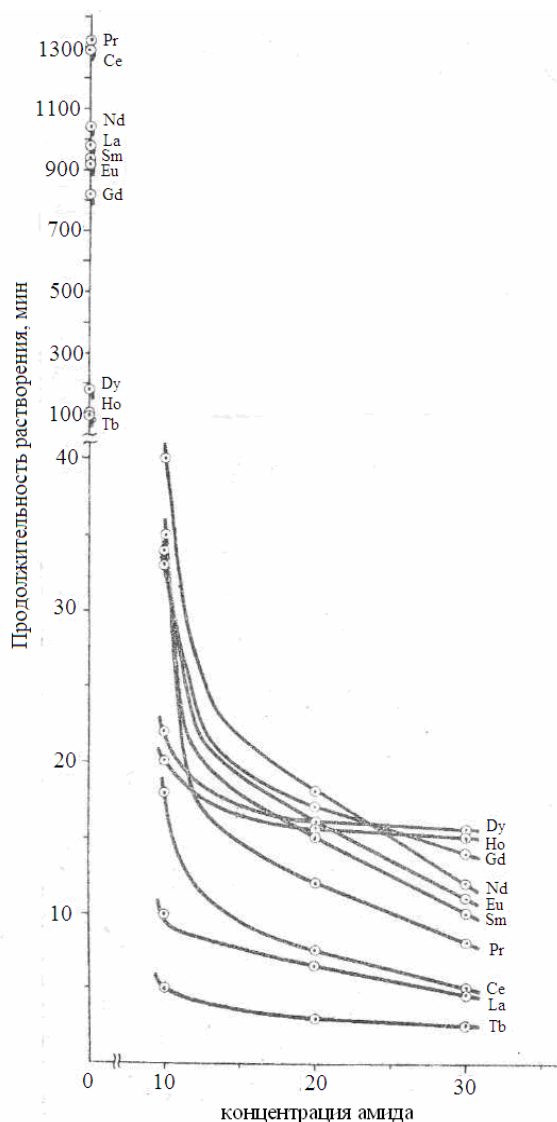
При решении задач использования растворов амида для выщелачивания суммы РЗМ из трудноосквашиваемых концентратов важно знать не только величину, но и продолжительность растворения двойных и тройных сульфатов РЗМ.

Таблица 2 – Растворимость тройных сульфатов РЗМ типа $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{CaSO}_4 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ в воде и водных растворах амида при 0, 20, 30°C, мас.%

Тройной сульфат РЗМ	В воде			В растворах амида					
				10 %			30 %		
	0 °C	20 °C	30 °C	0 °C	20 °C	30 °C	0 °C	20 °C	30 °C
La	1,03	0,61	0,56	1,01	1,54	1,15	3,27	2,92	2,30
Pr	0,82	0,58	0,53	1,31	1,22	1,10	2,19	2,04	1,96
Nd	0,73	0,54	0,47	1,28	1,05	0,90	2,28	2,20	2,01
Eu	1,33	1,18	1,07	2,03	1,87	1,65	4,32	3,54	3,36
Gd	1,93	1,91	1,77	2,95	2,74	2,28	4,80	4,46	3,69
Tb	2,87	2,60	2,26	3,94	3,35	3,04	6,22	5,60	5,38
Dy	3,45	2,79	2,79	4,77	4,30	3,89	6,86	6,46	5,66
Ho	4,01	3,14	3,14	5,50	4,82	4,02	7,32	6,80	6,22
Tm	5,45	4,82	4,82	6,89	6,22	5,60	8,03	7,24	6,99
Yb	8,16	7,81	7,50	9,31	8,90	8,22	11,16	10,66	10,13

Таблица 3 – Продолжительность растворения натриевых двойных сульфатов РЗМ типа $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде и в амидных растворах при 0, 20, 30 °C, мин

Двойной сульфат РЗМ	В воде	В растворах амида		
		10 %	20 %	30 %
20 °C				
La	540	12	5	2,5
Ce	750	25	6,5	3,5
Pr	580	23	5,5	3
Nd	1440	35	15	10
Sm	240	22,5	10,5	6
Eu	510	35	8	5
Gd	940	29,3	14	7
Tb	840	15	2,5	1,5
Dy	720	18	11	8,5
Ho	140	8	5,5	4,5
30 °C				
La	980	10	6,5	4,5
Ce	1290	18	7,5	5
Pr	1320	35	12	8
Nd	1040	40	18	12
Sm	940	35	15	10
Eu	920	34	16	11
Gd	820	33	17	14
Tb	90	5	3	2,5
Dy	180	22	16	15,5
Ho	100	20	15,5	15



Зависимость продолжительности растворения натриевых двойных сульфатов РЗМ от концентрации амида при 30 °С

Как показывают результаты исследований (таблица 3, рисунок), количество двойных сульфатов РЗМ, достаточное для насыщения данного объема воды, растворяются в среднем за 768 мин, то такое же их количество в 30 % растворе амида – всего лишь за 10 минут, т.е. растворение двойных сульфатов происходит в 80 раз быстрее, чем в воде.

Таковую же картину мы видим и в скорости растворения тройных сульфатов РЗМ в растворе амида, т.е. скорость протекания растворимости превышает выше 56 раз.

Нами было опробовано разложение концентратов РЗМ серной кислотой с последующим амидным выщелачиванием суммы РЗМ в раствор. Основой данного эксперимента послужил факт повышения и ускорения растворимости одинарных, двойных и тройных сульфатов РЗМ в присутствии амида.

В таблице 4 показана зависимость извлечения суммы РЗМ от концентрации амида, соотношения твердой и жидкой фазы и времени выщелачивания. Как видно из этих данных степень извлечения достигает 87-88%, тогда как при содово-нитратном способе она достигает лишь 66-67 %.

Таблица 4 – Зависимость извлечения суммы РЗМ от концентрации амида, соотношения Т:Ж и время выщелачивания*

Концентрация амида, %	Извлечение РЗМ, %	Т:Ж	Извлечение РЗМ, %	Время выщелачивания, ч	Извлечение РЗМ, %
5	80,20	1:5	83,30	2	83,35
10	82,34	1:10	86,20	3	86,80
20	86,99	1:15	88,10	4	87,55
37	88,73	–	–	6	88,10
Время выщелачивания = 6 ч, Т:Ж = 1:15		Время выщелачивания = 6 ч, 30 %-ный раствор амида		30 %-ный раствор амида, Т:Ж = 1:15	
* Концентрат «кварц-хлорит-серицитовый». Сумма РЗМ = 5,688 %.					

При разработке схемы технологического процесса необходимо решить вопрос возврата использованного амида в цикл или его утилизации. Без регенерации амида рассматриваемый способ переработки концентратов был бы не экономичным.

По нашему мнению, утилизацию амида из его сернокислых реагентов РЗМ можно осуществить с помощью концентрированной азотной кислоты. Процесс основан на солеобразовании вследствие наличия кислотно-основного взаимодействия между реагирующими компонентами. При добавлении азотной кислоты к сернокислому раствору РЗМ, содержащему амид, образуется малорастворимое в воде эквимолекулярное соединение – азотнокислый амид, последний отфильтровывается и нейтрализуется аммиаком. Полученный раствор образующихся нитрата аммония и освобожденного амида возвращается в цикл для выщелачивания концентратов РЗМ. Присутствие азотной кислоты создает условия для экстракции РЗМ. Раствор нитрата аммония может служить в качестве жидкого удобрения.

Таким образом, результаты исследований растворимости сульфатов РЗМ в воде и в растворах амида и скорости продолжения этого процесса дают предпосылки для обоснования возможности применения растворов амида для интенсификации процесса выщелачивания солей РЗМ из их трудновскрываемых концентратов.

Резюме

К. Сулайманкулов

**НОВОЕ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ**

Показана возможность использования растворов амидов для извлечения суммы редкоземельных металлов, установлено также, что амиды не только повышают растворимость сложных сульфатов РЗМ, но и резко ускоряют процесс растворения. Проведено укрупненное испытание возможности применения амидов в усовершенствовании технологии извлечения целевых продуктов. Предложенный способ повышает степень извлечения РЗМ на 25-32 % по сравнению с содово-нитратным методом.

Ключевые слова: технология, редкоземельные металлы, растворы амидов, извлечение.

Summary

K. Sulaimankulov

**NEW IN THE TECHNOLOGY OF RARE EARTH METALS EXTRACTION
FROM CONCENTRATES**

The possibility of amides solutions use for rare earth metals (REM) sum extraction was show. It was also established that amides not only increase the solubility of complex REE (rare earth metals) sulphates, but either significantly accelerate the process of dissolving. The extended testing of the possibility of amides using in the improvement of purposepel products extraction technology was carried out. The offered method increases the REM extraction degree on 25-32 % in comparison with soda-nitrate method.

Key words: technology, rare earth metals, amides solutions, extraction.