

## ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОСАДКОВ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНОИДОВ В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ

**Р.Р. Кашурин, С.А. Герасёв, А.П. Суслов**

*Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия*

Исследование рассматривает процесс растворения осадков карбонатов и фосфатов редкоземельных металлов при изменении концентрационных параметров системы. Задачей исследования является определение характера процесса растворения при различных составах изучаемых сред. В результате анализа теоретической базы представлены качественное и количественное содержание редкоземельных металлов в красном шламе и фосфогипсе, обуславливающие интерес к рассматриваемой проблеме. Также были рассмотрены доступные технологии извлечения редкоземельных металлов из красного шлама и фосфогипса, приведены их преимущества и недостатки. Рассматривался перспективный карбонатно-щелочной способ извлечения редкоземельных металлов. Для выявления возможности проведения процесса были рассчитаны термодинамические параметры системы. В ходе эксперимента рассмотрены факторы, влияющие на процесс растворения: концентрация карбонат-иона, природа катиона растворителя и катиона редкоземельного металла. В качестве анализируемых компонентов рассматривались карбонаты и фосфаты европия, гольмия и неодима. Карбонаты и фосфаты неодима, европия и гольмия растворялись в модельных растворах карбоната  $K_2CO_3$  с концентрацией от 0,2–4,5 моль/л до состояния равновесия. Полученные результаты показывают зависимость растворимости осадков редкоземельных металлов от природы растворителя и его концентрации. Данные представлены в виде изотерм растворимости. На основании экспериментальных данных рассчитаны значения степени извлечения редкоземельного металла в раствор. Для карбонатов неодима, европия и гольмия максимальная степень извлечения  $\alpha_{max}$  составила соответственно 72,8 %, 81,2 %, 83,0 % масс. В ходе эксперимента с растворением фосфатов лантаноидов получены следующие результаты: максимальная степень извлечения неодима – 60,59 %, европия – 51,66 %, гольмия – 93,01 %.

*Ключевые слова: карбонат калия, изотерма, растворение, редкоземельные металлы, техногенное сырьё, лантаноиды, шлам.*

### Введение

Исследование химических и физико-химических свойств соединений редкоземельных металлов является актуальным направлением, поскольку затрагивает сразу несколько проблем:

1. Большая часть редкоземельных элементов находится в отвалах (фосфогипсе и красном шламе) [1, 2].

2. Экономический ущерб, который возникает вследствие хранения фосфогипса. Так, в Польше в 2015 году затраты на хранение составили 18,5 млн. злотых (\$ 4,5 млн) [3]. Более 85 % всего производимого фосфогипса подвергается утилизации без переработки [4]. Большие экономические и экологические проблемы вызывают хранение и накопление красного шлама – отхода алюминиевой промышленности. Несмотря на высокий уровень производственной технологии переработки боксита, предприятия отправляют в хвостохранилища и отвалы тысячи тонн ядовитого отхода [5, 6].

3. Лидирующее положение на рынке РЗМ занимает Китай, который контролирует 94 % этого рынка, поэтому необходима разработка и внедрение собственных технологий, чтобы восполнить дефицит некоторых РЗМ (например, диспрозия) [7].

Идея исследования заключается в выявлении возможности извлечения редкоземельных элементов из отвалов карбонатным методом (на примере переработки фосфогипса и красного шлама), а также в поиске оптимальных условий для осуществления процессов карбонизации.

Изотермы растворимости являются научной основой для моделирования процесса растворения и способны наглядно представить поведение различных систем в идентичных условиях. В природе редкоземельные металлы находятся в виде различных нерастворимых в воде соединений, так, в фосфогипсе они находятся преимущественно в виде фосфатов и оксидов, а в красных шламах в виде оксидов и гидроксидов [7–9]. Целью работы является изучение процесса растворения карбонатов, фосфатов и гидроксидов некоторых лантаноидов в карбонатных средах.

Ряд редкоземельных металлов включает в себя 17 элементов: 15 лантаноидов, скандий и иттрий [7]. РЗМ получили широкое распространение в различных отраслях: электроэнергетика, автомобиль- и приборостроение, военная отрасль [7].

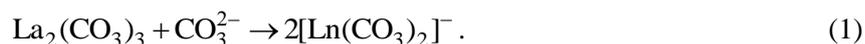
Редкоземельные металлы входят в состав более 160 минералов, среди которых наиболее важными являются монацит и бастнезит [3, 7]. Методы производства редкоземельных металлов из традиционного сырья (такие минералы, как лопарит, монацит, гадолинит, пегматит и др.) трудоемки, а также требуют значительного финансирования. В настоящее время активно развивается направление рационального использования сырья, а именно получения редкоземельных металлов из техногенных отходов: красных шламов, фосфогипса, кеков, шлаков и угольных отходов. Исследования специалистов [10], занимавшихся извлечением скандия и РЗМ из красного шлама, показывают содержание в исходном сырье – бокситах, направляемых на переработку БАЗ – 49,7 г/т Sc, 326 г/т Y, 161 г/т La, 13,6 г/т Yb и суммы оксидов редкоземельных металлов 1080 г/т. Существуют данные по существованию в красных шламах значительного количества La, Ce, Pr, Nd и других редкоземельных металлов с суммарным содержанием 506–2500 г/т [11], включая 90–110 г/т Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12]. После процесса выщелачивания РЗМ преимущественно переходят в отвалы из-за их неактивности в алюминатном растворе.

Фосфогипс является безопасным вторичным источником лантаноидов, поскольку общий радиоактивный фон его не превышен. Содержание редкоземельных металлов в фосфогипсе находится в диапазоне 0,4–0,6 % [1, 8, 13].

Основной источник производства фосфатных удобрений и фосфорной кислоты – апатит, который в среднем содержит 0,1–0,8 % РЗМ, при этом установлено, что легких РЗМ в его составе находится больше [7]. Анализ элементного состава РЗМ, входящих в состав фосфогипса, подтверждает также справедливость правила Гаркинса, согласно которому лантаноиды с четным порядковым номером встречаются значительно чаще (Ce, Nd), чем лантаноиды с нечетным номером [14]. Данные исследования [15] свидетельствуют о значительном содержании в фосфогипсе следующих элементов: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy и Y.

Большинство исследований посвящено извлечению редкоземельных металлов из красного шлама и фосфогипса в ходе выщелачивания минеральными кислотами, преимущественно серной, соляной, реже азотной [16–18], также есть данные по выщелачиванию красного шлама гидросульфатом аммония [19]. Кислотное выщелачивание дает хорошие результаты по степени извлечения, однако следует учитывать высокую стоимость сырья и организацию дополнительных стадий утилизации кислоты. Наряду с этим наблюдается извлечение в раствор попутных компонентов (железо, титан, кремнезем), загрязняющих конечный концентрат РЗМ.

Первично необходимо было установить, при каком мольном отношении  $n(\text{CO}_3^{2-}) : n(\text{Ln}^{3+})$  достигается максимальное растворение осадка. В основе расчета лежит следующее уравнение реакции:



Для изучения процессов комплексообразования редкоземельных элементов были проведены многочисленные исследования. Было установлено, что в природных водах преобладают карбонатные комплексы РЗМ, и большая часть редких земель существует в виде комплексного иона  $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2]^-$  [20, 21]. Результаты другого исследования также указывают на то, что из образующихся карбонатных комплексов  $[\text{LnCO}_3]^+$ ,  $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2]^-$  гораздо устойчивее последний [22].

### Экспериментальная часть

При подготовке к процессу растворения было проведено теоретическое исследование термодинамических параметров процесса. Данные о значениях констант устойчивости различных комплексов взяты из [23] и представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения констант диссоциации карбонатных комплексных ионов  
и стандартной энергии Гиббса диссоциации комплекса

Реакция	$K$	$\Delta_r G_{298}^0$ , кДж/моль
$\text{Nd}(\text{CO}_3)_2^- \rightleftharpoons \text{Nd}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	$2,51 \cdot 10^{-13}$	71,881
$\text{Eu}(\text{CO}_3)_2^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	$1,26 \cdot 10^{-13}$	73,592
$\text{Ho}(\text{CO}_3)_2^- \rightleftharpoons \text{Ho}^{3+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	$5,01 \cdot 10^{-14}$	75,874

Расчёты изменения энергии Гиббса диссоциации приведённых выше комплексов проводились по следующей формуле:

$$\Delta_r G_{298}^0 = -RT \ln K \quad (2)$$

Для вычисления стандартной энергии Гиббса образования комплекса было использовано следующее выражение:

$$\Delta_r G_{298}^0 (\text{Ln}(\text{CO}_3)_2)^- = \Delta_f G_{298}^0 (\text{Ln}^{3+}) + 2\Delta_f G_{298}^0 (\text{CO}_3^{2-}) - \Delta_f G_{298}^0 (\text{Ln}(\text{CO}_3)_2)^- \quad (3)$$

Из (3) выражается:

$$\Delta_f G_{298}^0 (\text{Ln}(\text{CO}_3)_2)^- = \Delta_f G_{298}^0 (\text{Ln}^{3+}) + 2\Delta_f G_{298}^0 (\text{CO}_3^{2-}) - \Delta_r G_{298}^0 (\text{Ln}(\text{CO}_3)_2)^- \quad (4)$$

Некоторые важные термодинамические данные для различных соединений РЗМ были взяты из [24] и из базы данных термических констант веществ [25]. Значения стандартных энергий Гиббса образования веществ приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2

Значения стандартных энергий Гиббса образования фосфатов

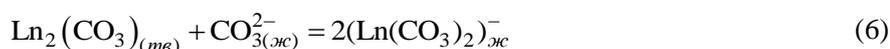
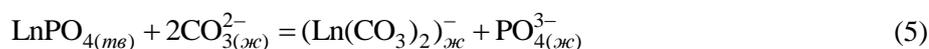
РЗМ	$\Delta_f G_{298}^0 (\text{LnPO}_4)$ , кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0 (\text{CO}_3^{2-})$ , кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0 (\text{Ln}(\text{CO}_3)_2)^-$ , кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0 (\text{PO}_4^{3-})$ , кДж/моль
Nd	-1877	-527,60	-1797,19	-1271,52
Eu	-1869	-527,60	-1706,62	-1271,52
Ho	-1842	-527,60	-1816,97	-1271,52

Таблица 3

Значения стандартных энергий Гиббса образования карбонатов

РЗМ	$\Delta_f G_{298}^0 (\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3)$ , кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0 (\text{CO}_3^{2-})$ , кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0 (\text{Ln}(\text{CO}_3)_2)^-$ , кДж/моль
Nd	-2923,03	-527,60	-1797,19
Eu	-2738,46	-527,60	-1706,62
Ho	-2954,58	-527,60	-1816,97

Учитывая преобладание формы  $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2]^-$  в системе, реакции растворения фосфата и карбоната РЗМ идут согласно уравнениям:



Согласно реакции, рассчитывается стандартное изменение энергии Гиббса реакции. Результаты представлены в виде графика на рис. 1. Из полученных результатов можно сделать вывод, что растворение карбонатов и фосфатов РЗМ в карбонатах щелочных металлов с образованием карбонатных комплексов состава  $[Ln(CO_3)_2]^-$  термодинамически возможно.

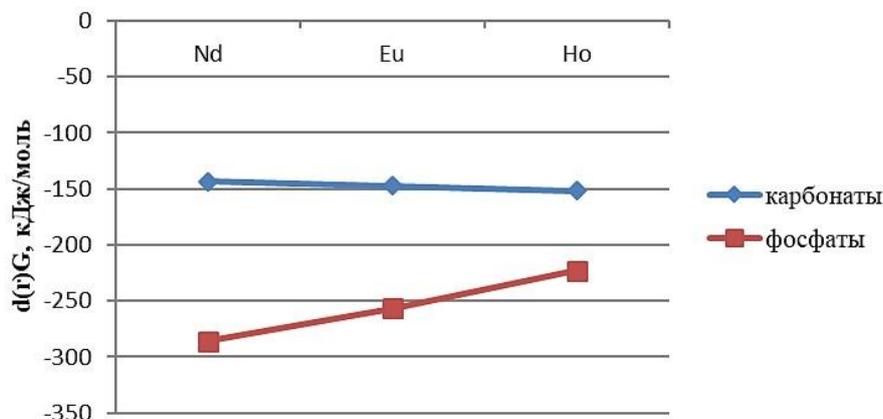


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса реакции растворения с образованием карбонатных комплексов для различных РЗМ

Самой распространенной классификацией РЗМ является распределение их на легкие, средние и тяжелые согласно атомным массам. В качестве легкого лантаноида был взят неодим, в качестве среднего – европий, а тяжелого – гольмий. Таким образом, сравнивая изотермы растворимости трех элементов, можно спрогнозировать процесс растворения остальных.

Для осуществления растворения карбонатов, фосфатов и гидроксидов лантаноидов был выбран  $K_2CO_3$ , поскольку растворение осадков в его присутствии проходит хорошо и его растворимость в воде (111 г на 100 г  $H_2O$ ) выше, чем у  $(NH_4)_2CO_3$  (96 г на 100 г  $H_2O$ ) и  $Na_2CO_3$  (21,8 г на 100 г  $H_2O$ ). В последующих экспериментах варьировался параметр времени перемешивания, и было установлено, что при разных температурах равновесие системы достигается за разное время. Процесс растворения карбонатов и фосфатов редкоземельных металлов в карбонате калия производился следующим образом: изучались модельные растворы карбоната  $K_2CO_3$  с концентрацией от 0,2–4,5 моль/л. В раствор объемом 100 мл помещалась навеска карбоната РЗМ массой 0,05 г. Раствор с навеской перемешивался при постоянной температуре 293 К. После перемешивания раствор выдерживался 24 часа до достижения равновесия. Для определения концентрации ионов РЗМ в растворе применялся ЭДТА и арсеназо (III). Отбирались аликвоты исследуемого раствора объемом 10 мл, и определяли содержание редкоземельного металла методом трилонометрического титрования.

### Результаты и обсуждение

Процессы растворения карбоната и фосфата редкоземельного металла различны. Карбонаты растворяются легче при более низких температурах и времени контакта фаз. В ходе перемешивания навески карбоната неодима в течение 1 часа и выдержки 24 часов до установления максимальной концентрации в растворе  $K_2CO_3$  при температуре  $T = 293$  К и концентрации карбонат-ионов с 0,941 моль/л максимальная степень извлечения остается постоянной и составляет  $\alpha = 72,8$  %. В ходе растворения карбоната европия при тех же условиях удается добиться значения степени извлечения  $\alpha = 81,2$  %. Карбонат гольмия в аналогичном эксперименте показывает лучший среди карбонатов результат со значением  $\alpha = 83,0$  %. Таким образом, при растворении карбонатов РЗМ можно говорить об увеличении растворимости с ростом атомной массы редкоземельного металла.

Фосфаты редкоземельных металлов растворяются при повышенных температурах и большем интервале времени. Поскольку при температурах от 50 до 90 °С степень извлечения в раствор  $NdPO_4$  одинакова, а при большей температуре время перемешивания значительно меньше, то было принято решение строить изотерму растворимости при 90 °С. Время перемешивания пульпы при различных концентрациях варьировалось от 2 до 6 часов. Максимальная растворимость  $NdPO_4$  имеет значение  $\alpha = 60,59$  % и соответствует концентрации  $C(K_2CO_3) = 4,5$  М.

В ходе экспериментов было установлено, что растворимость  $\text{EuPO}_4$  также не зависит от температуры в диапазоне 50–110 °С. Для построения изотермы была выбрана температура  $T=90$  °С, так как при этой температуре процесс протекает быстро и с таким же выходом реакции. При концентрации карбоната калия 2 моль/л происходит скачкообразное увеличение растворимости, что может свидетельствовать об изменении механизма реакции при концентрации выше этого значения. Максимальная степень превращения  $\text{EuPO}_4$  составила  $\alpha = 51,66$  % (при  $C(\text{K}_2\text{CO}_3) = 5$  М).

Для  $\text{HoPO}_4$  экспериментально было установлено, что его растворимость не сильно зависит от температуры (на интервале 50–110 °С). Высокая степень извлечения в раствор  $\text{HoPO}_4$  происходит даже при низких концентрациях растворителя и изменяется плавно с увеличением концентрации карбоната калия. Максимальная степень извлечения в раствор соответствует концентрации  $C(\text{K}_2\text{CO}_3) = 4,5$  М и имеет значение  $\alpha = 93,01$  %. Минимальное значение  $\alpha = 38$  % достигается при  $C(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,5$  М. Результаты представлены на рис. 2.

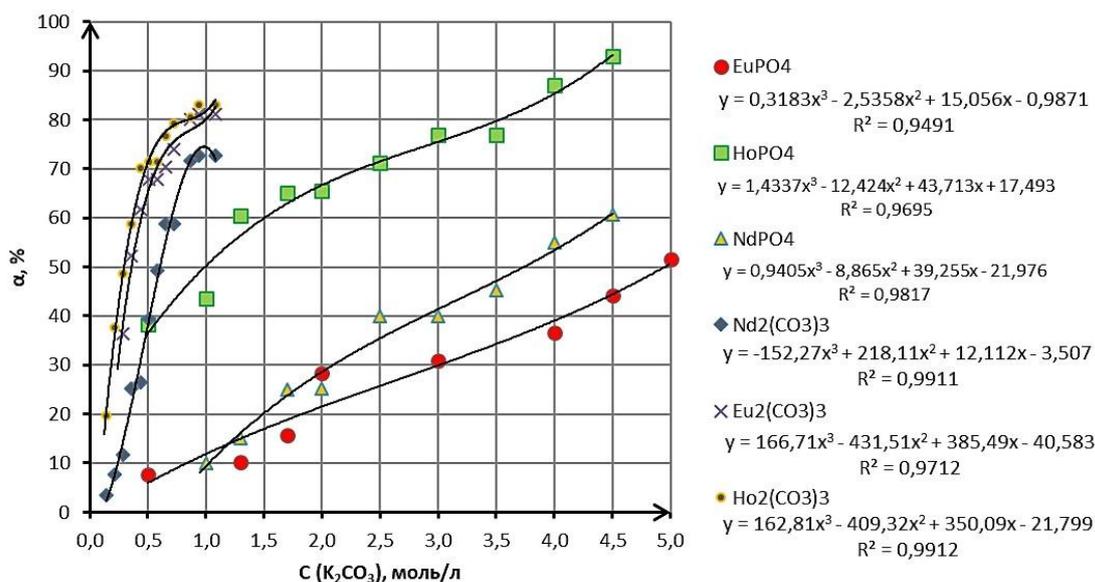


Рис. 2. Сравнение полученных изотерм растворимости

Графики растворения как группы фосфатов, так и группы карбонатов имеют общий вид, что подтверждает их схожесть в химических и физико-химических свойствах. Различие в растворимости связано с тем, что свойства РЗМ сильно зависят от их атомного или ионного радиуса (эффект лантаноидного сжатия) [26]. Таким образом, радиус сильно влияет на их основность, которая, в свою очередь, влияет на такие свойства, как растворимость и способность образовывать комплексы [9].

### Выводы

Главным результатом работы является установление функциональной зависимости между степенью извлечения в раствор карбонатов и фосфатов некоторых лантаноидов (Nd, Eu, Ho) и концентрацией растворителя. На основании результатов расчетов  $\Delta_r G$  реакций растворения карбонатов и фосфатов РЗМ в карбонатах щелочных металлов можно сделать вывод, что процесс карбонизации для отдельных групп лантаноидов будет протекать по-разному. Различия профилей изотерм растворимости является подтверждением влияния эффекта лантаноидного сжатия на ионный радиус и кислотно-основные свойства элементов. Переход РЗМ в комплексы термодинамически возможен, следовательно, извлечение их из фосфогипса и красного шлама осуществимо.

Определены условия, при которых возможно достичь максимальную растворимость карбонатов редкоземельных металлов: для  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$   $\alpha_{\text{max}} = 72,8$  %, для  $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$   $\alpha_{\text{max}} = 81,2$  %, а для  $\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_3$   $\alpha_{\text{max}} = 83,0$  %.

В ходе эксперимента с растворением фосфатов лантаноидов в растворе карбоната калия степень извлечения составила: для  $\text{NdPO}_4$   $\alpha_{\text{max}} = 60,59$  %, для  $\text{EuPO}_4$   $\alpha_{\text{max}} = 51,66$  %, а для  $\text{HoPO}_4$   $\alpha_{\text{max}} = 93,01$  %.

### Литература

1. Мольков, А.А. Способ переработки фосфогипса / А.А. Мольков, Ю.И. Дергунов, В.П. Сучков // Известия Челябинского научного центра. – 2006. – Вып. 4. – С. 59–60.
2. Химические аспекты карбонатного выщелачивания скандия из красных шламов / С.И. Степанов, М.М. Аунг, Х. Ёе. Аунг и др. // Вестник ВГУИТ. – 2018. – № 4. – С. 349–355. DOI: 10.20914/2310-1202-2018-4-349-355.
3. Podbiera-Matysik, K. Potencial Management of Waste Phosphogypsum with Particular Focus on Recovery of Rare Earth Metals / K. Podbiera-Matysik, K. Gorazda, Z. Wzorek // Pol. J. Chem. Technol. – 2015. – P. 55–57. 10.1515/pjct-2015-0009.
4. Study of Rare Earths Leaching After Hydrothermal Conversion of Phosphogypsum / A.S. Mas-moudi, I.N. Hammas, K. Horchani Naifer, M. Férid // Chem. Afr. – 2019. – № 2. – P. 415–422. DOI: 10.1007/s42250-019-00048-z.
5. Evan, K. The History, Challenges and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue / K. Evan // J. Sustain. Met. – 2016. – V. 2. – P. 316–331. DOI: 10.1007/s40831-016-0060-x.
6. Ritters, S.K. Making the Most of Red Mud / S.K. Ritters // Chem. Eng. News. – 2014. – V. 92, no. 8. – P. 33. DOI: 10.1021/cen-09208-scitech1.
7. Soltani, F. Selection of an Appropriate Leaching Method for Light REEs from Esfordi Flotation Concentrate Based on Mineral Characterization / F. Soltani, M. Abdollahy // J. South. Afr. Inst. Min. Metall. – 2017. – P. 443–449. DOI: 10.17159/2411-9717/2017/v117n5a6.
8. Найманбаев, М.А. Комплексное использование фосфогипса / М.А. Найманбаев, Н.Г. Лохова, Ж.А. Балтабекова // Горный журнал Казахстана. – 2009. – С. 28–29.
9. Royen, H. Rare Earth Elements – Purification, Separation and Recycling / H. Royen, U. Fortkamp // Sweden: IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd. Technical Report No. C211. – 2016. – P. 8–28.
10. Переработка отвального шлама глиноземного производства с извлечением скандиевого концентрата / И.Н. Пягай, В.Л. Кожевников, Л.А. Пасечник и др. // Записки горного института. – 2016. – Т. 218. – С. 225–232.
11. Towards Zero-Waste Valorization of Rare-Earth-Containing Industrial Process Residues: A Critical Review / K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain et al. // J. Clean. Prod. – 2015. – V. 99. – P. 17–38. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.02.089.
12. Скандий России: перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства / Л.З. Быховский, В.В. Архангельская, Л.П. Тигунов и др. // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. – 2007. – № 22. – С. 45.
13. Mattila, H.-P. Mineral Carbonation of Phosphogypsum Waste for Production of Useful Carbonate and Sulfate Salts Thermal and Flow Engineering Laboratory / H.-P. Mattila, R. Zevenhoven // Front. Energy Res. – 2015. – P. 1–3. DOI: 10.3389/fenrg.2015.00048.
14. Бушуев, Н.Н. Физико-химическое исследование промышленного осадка, содержащего редкоземельные элементы, полученного из упаренной экстракционной фосфорной кислоты / Н.Н. Бушуев, Д.С. Зинин // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. – С. 19–20.
15. Phosphogypsum Processing for Rare Earths Recovery – A Review / Y. Xiaosheng, D. Salvador, H.T. Makkonen et al. // Natural Resources. – 2019. – P. 325–336. DOI: 10.4236/nr.2019.109021.
16. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud / Abhilash, S. Sinha, M.K. Sinha et al. // Int. J. Miner. Process. – 2014. – № 127. – P. 70–73. DOI: 10.1016/j.minpro.2013.12.009.
17. Lambrini, V.T. Investigation of the Separation of Scandium and Rare Earth Elements from Red Mud by Use of Reversed-Phase HPLC / V.T. Lambrini, M.Th. Ochsenkuhn-Petropoulou, L.N. Mendrinis // Anal. Bioanal. Chem. – 2004. – № 379. – P. 796–802. DOI: 10.1007/s00216-004-2667-1.
18. Pilot-Plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud / M. Ochsenkuhn-Petropulu, K.S. Hatzilyberis, L.N. Mendrinis et al. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2002. – № 41. – P. 5794–5801. DOI: 10.1021/ie011047b.
19. Деревянкин, В.А. Поведение скандия и лантана при переработке красного шлама / В.А. Деревянкин, Т.П. Поротникова, Е.К. Кочерова // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1981. – № 5. – С. 86–87.
20. Cantrell, K.J. Rare Earth Element Complexation by Carbonate and Oxalate Ions / K.J. Cantrell, R.H. Byrne // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1987. – P. 597–605. DOI: 10.1016/0016-7037(87)90072-X.

21. Millero, F.J. Stability Constants for the Formation of Rare Earth Inorganic Complexes as a Function of Ionic Strength / F.J. Millero // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1992. – P. 3123–3132. DOI: 10.1016/0016-7037(92)90293-R.

22. Johannesson, K. H. The Rare Earth Element Geochemistry of Mono Lake Water and the Importance of Carbonate Complexing / K.H. Johannesson, W. Berry Lyons // *Limnol. Oceanogr.* – 1994. – V. 39(5). – P. 1141–1154. DOI: 10.4319/lo.1994.39.5.1141.

23. Spahiu, K. A Selected Thermodynamic Database for REE to be Used in HLNW Performance Assessment Exercises / K. Spahiu, J. Bruno // *MBT Tecnologia Ambiental, Cerdanyola, Spain.* – 1995. – P. 2–22.

24. Kenneth N.H. Effect of Anions on the Solubility of Rare Earth Element-Bearing Minerals in Acids / N.H. Kenneth // *Mining, Metallurgy & Exploration.* – 2018. – P. 4–14. DOI: 10.1007/s42461-018-0029-3.

25. База данных «Термические константы веществ» – <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html> (дата обращения: 30.04.2020).

26. Taketatsu, T. Dissolution and Anion Exchange Behavior of the Rare Earth Elements in Potassium and Ammonium Carbonate Solutions / T. Taketatsu // *Bull. Chem. Soc. Japan* – 1962. – P. 1573–1576. DOI: 10.1246/bcsj.35.1573.

**Кашурин Руслан Романович** – аспирант кафедры физической химии, Санкт-Петербургский горный университет. 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д. 2. E-mail: woodsrk@list.ru

**Герасёв Степан Алексеевич** – студент кафедры химических технологий и переработки энергоносителей, Санкт-Петербургский горный университет. 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д. 2. E-mail: gerasev111@mail.ru

**Суслов Арсений Павлович** – студент кафедры химических технологий и переработки энергоносителей, Санкт-Петербургский горный университет. 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д. 2. E-mail: arseniysslv@gmail.com

*Поступила в редакцию 25 мая 2020 г.*

DOI: 10.14529/chem200403

## STUDY OF THE SOLUBILITY OF SEDIMENTS OF CERTAIN LANTANOIDS IN CARBONATE SOLUTIONS

*R.R. Kashurin, woodsrk@list.ru*

*S.A. Gerasev, gerasev111@mail.ru*

*A.P. Suslov, arseniysslv@gmail.com*

*Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russian Federation*

The study examines the dissolution process for the precipitates of the rare-earth carbonates and phosphates with a change in the concentration parameters of the system. The objective of the study is to determine the nature of the dissolution process at variable composition of the studied solutions. As a result of the theoretical base analysis, the qualitative and quantitative content of rare-earth metals in red sludge and phosphogypsum is presented, which governs the interest in this problem under consideration. The available techniques for extraction of rare-earth metals from red sludge and phosphogypsum have also been considered, their advantages and disadvantages are presented. A promising carbonate-alkali method for the extraction of rare-earth metals has been considered. Thermodynamic parameters of the system have been calculated to determine the possibility of the process. During the experiment the factors affecting the dissolution process have been examined: the carbonate ion concentration, the nature of the solvent cation and rare-earth metal cation. Carbonates and phosphates of europium, holmium, and neodymium have

been considered as the analyzed components. Carbonates and phosphates of neodymium, europium, and holmium have been dissolved in model solutions of  $K_2CO_3$  with the concentrations of 0.2–4.5 mol/L until reaching equilibrium. The obtained results show the dependence of solubility of the precipitates of rare-earth metals on the solvent nature and concentration. The explored data are presented as solubility isotherms. On the basis of experimental data the values of the extraction degree of a rare-earth metal into the solution have been calculated. For neodymium, europium, and holmium carbonates, the maximum recovery degree  $\alpha_{max}$  is 72.8 %, 81.2 %, 83.0 %, respectively. During the experiment with dissolution of lanthanide phosphates, the following results have been obtained: the maximal degree of neodymium extraction is 60.59%, while for europium it equals 51.66 % and 93.01 % for holmium.

*Keywords:* potassium carbonate, isotherm, dissolution, rare-earth metals, technogenic raw materials, lanthanides, sludge.

### References

1. Mol'kov A.A., Dergunov Ju.I., Suchkov V.P. [Method for Processing Phosphogypsum]. *Bulletin of the Chelyabinsk Scientific Center*, 2006, vol. 4, pp. 59–60. (in Russ.).
2. Stepanov S.I., Aung M.M., Aung H.Je., Boyarincev A.V. [Chemical Aspects of Carbonate Leaching of Scandium from Red Mud]. *Bulletin of VSUET*, 2018, no. 4, pp. 349–355. (in Russ.). DOI: 10.20914/2310-1202-2018-4-349-355.
3. Podbiera-Matysik K., Gorazda K., Wzorek Z. Potencial Management of Waste Phosphogypsum with Particular Focus on Recovery of Rare Earth Metals. *Pol. J. Chem. Technol.*, 2015, pp. 55–57. DOI: 10.1515/pjct-2015-0009.
4. Masmoudi A.S., Hammam I.N., Horchani Naifer, K., Férid M. Study of Rare Earths Leaching After Hydrothermal Conversion of Phosphogypsum. *Chem. Afr.*, 2019, no. 2, pp. 415–422. DOI: 10.1007/s42250-019-00048-z.
5. Evan K. The History, Challenges and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue. *J. Sustain. Met.*, 2016, vol. 2, pp. 316–331. DOI: 10.1007/s40831-016-0060-x.
6. Ritters S.K. Making the Most of Red Mud. *Chem. Eng. News.*, 2014, vol. 92, no. 8, p. 33. DOI: 10.1021/cen-09208-scitech1.
7. Soltani F., Abdollahy M. Selection of an Appropriate Leaching Method for Light REEs from Esfordi Flotation Concentrate Based on Mineral Characterization. *J. South. Afr. Inst. Min. Metall.*, 2017, pp. 443–449. DOI: 10.17159/2411-9717/2017/v117n5a6.
8. Najmanbaev M.A., Lohova N.G., Baltabekova Zh.A. [Complex Use of Phosphogypsum]. *Mining Journal of Kazakhstan*, 2009, pp. 28–29. (in Russ.).
9. Royen H., Fortkamp U. Rare Earth Elements – Purification, Separation and Recycling. Sweden: *IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd. Technical Report №C211*, 2016, pp. 8–28.
10. Pyagaj I.N., Kozhevnikov V.L., Pasechnik L.A., Skachkov V.M. [Processing of Sludge from Alumina Production with Extraction of Scandium Concentrate]. *Notes of the Mining Institute*, 2016, vol. 218, pp. 225–232. (in Russ.).
11. Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B. etc. Towards Zero-Waste Valorization of Rare-Earth-Containing Industrial Process Residues: A critical review. *J. Clean. Prod.*, 2015, vol. 99, pp. 17–38. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.02.089.
12. Byhovskij L.Z., Arhangel'skaya V.V., Tigonov L.P., Anufrieva S.I. [Scandium of Russia: Prospects for the Development of the Mineral Resource Base and Development of Production]. *Mineral raw materials. Series of geological and economic*, 2007, no. 22, pp. 45. (in Russ.).
13. Mattila H.-P., Zevenhoven R. Mineral Carbonation of Phosphogypsum Waste for Production of Useful Carbonate and Sulfate Salts Thermal and Flow Engineering Laboratory. *Front. Energy Res.*, 2015, pp. 1–3. DOI: 10.3389/fenrg.2015.00048.
14. Bushuev N.N., Zinin D.S. [Physic-Chemical Study of Industrial Sludge Containing Rare Earth Elements Obtained from One Stripped off Extraction Phosphoric Acid]. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 2013, vol. 27, pp. 19–20. (in Russ.).
15. Xiaosheng Y., Salvador D., Makkonen H.P., Pakkanen L. Phosphogypsum Processing for Rare Earths Recovery. – A Review. *Natural Resources*, 2019, pp. 325–336. DOI: 10.4236/nr.2019.109021.
16. Abhilash, Sinha S., Sinha M.K., Pandey B.D. Extraction of Lanthanum and Cerium from Indian Red Mud. *Int. J. Miner. Process.*, 2014, 127, pp. 70–73. DOI: 10.1016/j.minpro.2013.12.009.

17. Lambrini V.T., Ochsenkuhn-Petropoulou M.Th., Mendrinou L.N. Investigation of the Separation of Scandium and Rare Earth Elements from Red Mud by Use of Reversed-Phase HPLC. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, no. 379, pp. 796–802. DOI: 10.1007/s00216-004-2667-1.
18. Ochsenkuhn-Petropulu M., Hatzilyberis K.S., Mendrinou L.N., Salmas C.E. Pilot-Plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, no. 41, pp.5794–5801. DOI: 10.1021/ie011047b.
19. Derevyankin V.A., Porotnikova T.P., Kocherova E.K. [Behaviour of scandium and lanthanum in the production of alumina from bauxite]. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya* [Universities' Proceedings. Nonferrous Metallurgy], 1981, no. 5, pp. 86–87. (in Russ.).
20. Cantrell K.J., Byrne R.H. Rare Earth Element Complexation by Carbonate and Oxalate Ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, pp. 597–605. DOI: 10.1016/0016-7037(87)90072-X.
21. Millero F.J. Stability Constants for the Formation of Rare Earth Inorganic Complexes as a Function of Ionic Strength. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, pp. 3123–3132. DOI: 10.1016/0016-7037(92)90293-R.
22. Johannesson K.H., Berry Lyons W. The Rare Earth Element Geochemistry of Mono Lake Water and the Importance of Carbonate Complexing. *Limnol. Oceanogr.*, 1994, vol. 39(5), pp. 1141–1154. DOI: 10.4319/lo.1994.39.5.1141.
23. 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.
24. Kenneth N.H. Effect of Anions on the Solubility of Rare Earth Element-Bearing Minerals in Acids. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2018, pp. 4–14. DOI: 10.1007/s42461-018-0029-3.
25. Database “Thermal Constants of Substances”. URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html> (date of the application: 30.04.2020).
26. Taketatsu T. Dissolution and Anion Exchange Behavior of the Rare Earth Elements in Potassium and Ammonium Carbonate Solutions. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1962, pp. 1573–1576. DOI: 10.1246/bcsj.35.1573.

*Received 25 May 2020*

---

**ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ**

Кашурин, Р.Р. Изучение растворимости осадков некоторых лантаноидов в карбонатных средах / Р.Р. Кашурин, С.А. Герасёв, А.П. Сулов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 4. – С. 63–71. DOI: 10.14529/chem200403

**FOR CITATION**

Kashurin R.R., Gerasev S.A., Suslov A.P. Study of the Solubility of Sediments of Certain Lantanoids in Carbonate Solutions. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 4, pp. 63–71. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200403

---