

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ ЦЕРИЯ ИЗ РАСТВОРОВ КОНЦЕНТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ И ЭКСТРАКЦИОННЫМ МЕТОДАМИ

© 2016 г. **О.В. Юрасова, Т.А. Харламова, А.А. Семенов, С.А. Василенко,  
А.А. Гасанов, А.Ф. Алафердов, Т.В. Добрынина, Т.В. Федулова**

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
редкометаллической промышленности» (Гиредмет), г. Москва

ООО «Делфин Аква», г. Москва

ООО «Лаборатория инновационных технологий» (ЛИТ), г. Королев, Московская обл.

*Статья поступила в редакцию 19.08.15 г., доработана 27.01.16 г., подписана в печать 16.02.16 г.*

Осуществлен выбор современного отечественного оборудования для извлечения церия из концентратов редкоземельных металлов (РЗМ), выделенных из российского сырья: диафрагменный электролизер ОКСИТРОН-58Л-О2, изготовленный ООО «Делфин Аква», для проведения процесса окисления Ce(III) до Ce(IV); экстрактор центробежного типа модели ЭЦ-10ФА производства ООО «ЛИТ» для извлечения Ce(IV) из суммы РЗМ. На данном оборудовании проведены исследования режимов окисления церия до 4-валентного состояния электрохимическим методом, а также извлечения и очистки Ce(IV) от РЗМ методом жидкостной экстракции. Эксперименты выполнены на модельных растворах нитрата церия и технологических растворах, полученных из лопаритового концентрата Соликамского магниевого завода. Определены условия и разработаны режимы работы оборудования, позволяющие на выбранной модели электролизера достичь степени окисления церия в технологических растворах РЗМ более чем на 99 % при расходе электроэнергии не более 0,8 кВт/ч на 1 кг CeO<sub>2</sub>, а на лабораторном каскаде из 20 экстракторов центробежного типа выделить церий из раствора концентрата РЗМ и получить CeO<sub>2</sub> чистотой 99,6 %.

**Ключевые слова:** редкоземельные металлы, РЗМ, церий (III) и (IV), окисление, электролиз, электролизер, экстракция, экстрактор центробежного типа.

**Юрасова О.В.** — канд. техн. наук, зав. лабораторией технологии получения веществ особой чистоты АО «Гиредмет» (119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., 5, стр. 1). E-mail: OVYurasova@giredmet.ru.

**Харламова Т.А.** — докт. техн. наук, вед. науч. сотрудник АО «Гиредмет», руководитель группы инновационных ЭХА-технологий ООО «Делфин Аква» (115088 г. Москва, 2-й Южнопортовый пр-д, д.35).  
E-mail: harlamova\_tanya@list.ru.

**Семенов А.А.** — начальник лаборатории разделительной экстракции ООО «ЛИТ» (141090, ул. Пионерская, 1/4).  
Email: nolven-rock@mail.ru

**Василенко С.А.** — инженер-технолог лаборатории технологии получения веществ особой чистоты АО «Гиредмет».  
E-mail: ser.vasilen@mail.ru.

**Гасанов А.А.** — канд. хим. наук, руководитель отделения особо чистых веществ, редких и редкоземельных металлов АО «Гиредмет». E-mail: AAGasanov@giredmet.ru.

**Алафердов А.Ф.** — канд. техн. наук, науч. сотрудник АО «Гиредмет», науч. сотрудник ООО «Дельфин Аква».  
E-mail: aalaferdov@mail.ru.

**Добрынина Т.В.** — инженер-технолог лаборатории технологии получения веществ особой чистоты АО «Гиредмет».  
E-mail: dobrynina\_17@mail.ru.

**Федулова Т.В.** — ст. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: OVYurasova@giredmet.ru.

**Для цитирования:** Юрасова О.В., Харламова Т.А., Семенов А.А., Василенко С.А., Гасанов А.А., Алафердов А.Ф., Добрынина Т.В., Федулова Т.В. Исследования по извлечению церия из растворов концентратов редкоземельных металлов электрохимическим и экстракционным методами // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 34–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-34-41.

*Yurasova O.V., Kharlamova T.A., Semyonov A.A., Vasilenko S.A., Gasanov A.A., Alaferdov A.F., Dobrynina T.V., Fedulova T.V. Research on extraction of cerium from rare-earth metals concentrate solutions by electrochemical and extraction methods*

In order to extract cerium from rare-earth metals (REM) recovered from Russian raw materials, the following modern domestic equipment was selected: OXITRON-58L-O2 diaphragm electrolyzer manufactured by LLC «Delfin Aqua» with the purpose of Ce(III) to

Ce(IV) oxidation; EC-10FA centrifugal extractor manufactured by LLC «LIT» with the purpose of Ce(IV) extraction from the sum of REM. These units were used in the studies performed to identify conditions that would lead to cerium oxidation to a 4-valent state with the electrochemical method as well as to recover and clean Ce(IV) from rare-earth metals with the solvent extraction method. The experiments were performed with standardized test solutions of cerium nitrate and process solutions obtained using loparite concentrate from the Solikamsk Magnesium Plant. The conditions were identified and equipment operation modes were designed in order to enable the chosen electrolyzer model to achieve a degree of cerium oxidation in REM process solutions over 99 % at power consumption below 0,8 kW/h per 1 kg of CeO<sub>2</sub>, and extract cerium from REM concentrate solution using the laboratory cascade of 20 centrifugal extractors with further production of 99,6 % pure CeO<sub>2</sub>.

**Keywords:** rare-earth metals, REM, cerium (III) and (IV), oxidation, electrolysis, electrolyzer, extraction, centrifugal extractor.

**Yurasova O.V.** — Ph.D., Head of the Laboratory technology of high purity compounds of «Giredmet» (119017, Russia, Moscow, B. Tolmachevsky per., 5, buil. 1). E-mail: OYurasova@giredmet.ru.

**Kharlamova T.A.** — Ph.D., Leading Researcher of «Giredmet», Head of Innovation ECA-Technology Co., LLC “Delfin Aqua” (115088, Moscow, 2nd Yuzhnoportovy PR-d, d. 35). E-mail: harlamova\_tanya@list.ru.

**Semyonov A. A.** — Head of the Laboratory of the separation extraction, LLC «Laboratory of Innovative Technologies» (141090, Russia, Moscow, Pionerskaya str., 1/4). Email: nolven-rock@mail.

**Vasilenko S.A.** — Engineer-Technologist of the Laboratory technology of high purity compounds of «Giredmet». E-mail: ser.vasilen@mail.ru.

**Gasarov A.A.** — Ph.D., Head of the Branch ultrapure substances, rare and dispersed metals of «Giredmet». E-mail: AAGasarov@giredmet.ru.

**Alaferdov A.F.** — Ph.D., Researcher of «Giredmet», Researcher of «Dolphin Aqua». E-mail: aalaferdov@mail.ru.

**Dobrynina T.V.** — Engineer-Technologist of the Laboratory technology of high purity compounds of «Giredmet». E-mail: dobrynina\_17@mail.ru.

**Fedulova T.V.** — Major Researcher of the same Laboratory. E-mail: OYurasova@giredmet.ru.

**Citation:** Yurasova O.V., Kharlamova T.A., Semyonov A.A., Vasilenko S.A., Gasarov A.A., Alaferdov A.F., Dobrynina T.V., Fedulova T.V. Issledovaniya po izvlecheniyu tseriya iz rastvorov kontsentratorov redkozemel'nykh metallov elektrokhimicheskimi i ekstraktsionnymi metodami. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 34–41. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-34-41.

## Введение

Материалы на основе или с участием редкоземельных элементов (РЗЭ) применяются практически во всех производствах — в металлургии, электронике, медицине, машиностроении. Их используют для разработки современных и перспективных систем военной техники, ракетно-космических и судостроительных технологий. Россия занимает лидирующие позиции по запасам РЗЭ. Характерной особенностью отечественного минерального редкоземельного сырья является преобладание в нем церия, содержание которого в зависимости от сырьевого источника может составлять 45–55 % от суммы редкоземельных металлов (РЗМ). Поэтому в технологических схемах получения РЗМ обычно первой стадией является отделение церия от других лантаноидов, основанное на его окислении в 4-валентное состояние химическим (окислением кислородом воздуха, озонном, перманганатом калия, пероксидом водорода) или электрохимическим методом с последующим отделением от суммы РЗМ путем осаждения, ионного обмена либо экстракции.

Авторами [1–3] отмечается эффективность сочетания электрохимического окисления и жидкост-

ной экстракции, к преимуществам которого относятся: высокая производительность, непрерывность режима, легкость автоматизации и достижение высокой степени извлечения суммы РЗМ в готовый продукт. Данный способ, разработанный Институтом «Гиредмет» в 80-е годы прошлого века и успешно реализованный на предприятиях СССР — переработчиках РЗМ, в настоящее время в России не применяется. Основная причина в том, что после распада СССР производственные площадки РЗМ были утрачены. Однако, учитывая спрос на редкоземельные металлы в высокотехнологичных отраслях промышленности и военно-промышленного комплекса, Правительством РФ планируется в ближайшей перспективе восстановить в стране производство РЗМ. Для реализации государственной программы по созданию конкурентоспособной промышленности редкоземельных металлов [4] необходимы эффективные технологические решения. В существующем российском опытном производстве для выделения церия из смеси лантаноидов применяются достаточно сложные, трудоемкие и реагентозатратные схемы, включающие [1, 2, 5, 6]:

- окисление церия дорогостоящими химическими реагентами;
- отделение 4-валентного церия от основной массы лантаноидов за счет различия рН гидрообразования  $Ce^{4+}$  и  $PЗМ^{3+}$ ;
- очистку церия от РЗМ повторным/многократным переосаждением его гидроксида либо экстракцией.

Глубокую очистку церия от сопутствующих РЗМ проводят экстракцией.

Экстракционная очистка осуществляется в экстракторах смесительно-отстойного типа, традиционных в технологиях переработки РЗМ. Аппараты такого типа просты в управлении, однако, собранные в каскады, они требуют большого расхода технологических растворов для заполнения, в том числе токсичных, пожароопасных органических растворителей, что отражается на стоимости и экологии процесса [1, 2, 7].

Учитывая вышеизложенное, в том числе мнение экспертов РЗМ об эффективности электрохимической экстракционной технологии выделения церия из редкоземельного сырья, в настоящей работе проведены исследования оптимизации данного процесса с целью получения диоксида церия чистотой не ниже 99,5 % на современном оборудовании отечественного производства: диафрагменном электролизере и экстракторах центробежного типа; изучены условия и разработаны технологические параметры их функционирования.

## Методика исследований

Исследования проводили на модельных, затем на технологических нитратных растворах, приготовленных из редкоземельного концентрата производства ОАО «Соликамский магниевый завод» (СМЗ), полученного из лопаритового концентрата, содержащего от 293,6 до 345,5 г/л редкоземельных оксидов (РЗО). Его химический состав следующий, мас. %:

РЗО	Примеси
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....26,1	CaO.....0,06
CeO <sub>2</sub> .....54,2	SrO.....0,04
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .....5,0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....0,001
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....13,0	SiO <sub>2</sub> .....0,02
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....0,97	Cl .....0,05

Все исследования, в том числе аналитические

измерения, выполнены в лабораториях АО «Гиредмет».

Модельные растворы содержали 50—100 г/л HNO<sub>3</sub> и 140—160 г/л Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, их получали растворением CeO<sub>2</sub> в азотной кислоте. Растворы РЗЭ готовили растворением навески карбонатов производства СМЗ в азотной кислоте.

Определение содержания ионов РЗЭ в растворах осуществляли методом титрования с комплексобразователем ЭДТА в присутствии индикатора, а ионов церия — путем титрования солью Мора с применением раствора перманганата калия.

Исследование составов водных и твердых фаз проводили соответственно атомно-эмиссионной спектроскопией с индукционно-связанной плазмой на приборе ICAP 6300 JY-38 фирмы «Thermo Fisher Scientific» (США) и рентгенофлуоресцентным методом на приборе Thermo ARL Optim'X O по аттестованным методикам Центра коллективного пользования (ЦКП) АО «Гиредмет».

Необходимую концентрацию кислоты в водной фазе поддерживали добавлением HNO<sub>3</sub>. Ее содержание измеряли объемным либо потенциометрическим титрованием.

Выход по току рассчитывали по формуле

$$BT = (Q_{\text{эксп}}/Q_{\text{расч}}) \cdot 100 \%,$$

где  $Q_{\text{эксп}}$  и  $Q_{\text{расч}}$  — количество электричества, затраченного на процесс окисления, определенное экспериментально и путем расчета по закону Фарадея соответственно, А·ч. Их значения находили по уравнениям:

$$Q_{\text{расч}} = C_{Ce^{4+}} V_{\text{ан}}/q,$$

где  $C_{Ce^{4+}}$  — текущая концентрация  $Ce^{4+}$ , г/л;  $V_{\text{ан}}$  — объем обрабатываемого раствора, л;  $q = 5,224$  г-экв./А·ч — электрохимический эквивалент;

$$Q_{\text{эксп}} = It,$$

где  $I$  — сила тока, подаваемого на электрохимический реактор, А;  $t$  — время, ч.

Степень окисления церия рассчитывали следующим образом:

$$A = (C_{Ce^{4+}}/C_{Ce_{\text{исх}}}) \cdot 100 \%,$$

где  $C_{Ce_{\text{исх}}}$  — общая концентрация церия в обрабатываемом растворе, г/л.

Исследования проводились по двум направлениям:

- электрохимическому окислению церия;

— выделению и очистке окисленного церия жидкостной экстракцией.

## Результаты и их обсуждение

### Электрохимическое окисление церия

Для проведения исследований по электрохимическому окислению церия были рассмотрены электролизеры мембранного и диафрагменного типов [8—11]. Учитывая, что материал диафрагмы устойчив к повышению температуры, не имеет ограничений по плотности тока, а также прост в обслуживании и регенерации, для испытаний выбран электролизер диафрагменного типа ОКСИТРОН-58Л-О2, предназначенный для электрохимического синтеза растворов сильных окислителей — пероксида водорода, хлорноватистой и надсерной кислот и пр. Эта модель сконструирована и изготовлена в ООО «Делфин Аква» [12].

Главной частью лабораторной установки является электрохимический реактор МБ-26-21-15К, в корпусе которого размещены 4 платинированных титановых анода и 1 титановый катод цилиндрической формы, а электродные пространства разделены керамической диафрагмой из оксидов алюминия и циркония (рис. 1). В нем предусмотрено

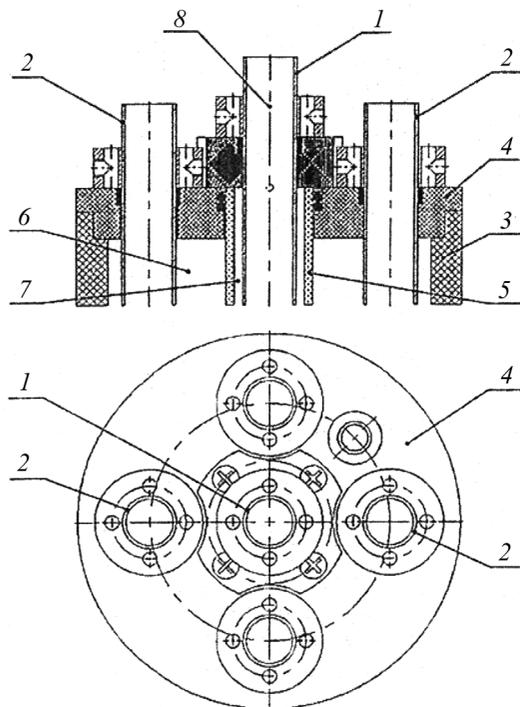


Рис. 1. Схема электрохимического реактора МБ-26-21-15К

1 — катод, 2 — аноды, 3 — корпус, 4 — заглушка, 5 — диафрагма, 6 — анодная камера, 7 — катодная камера, 8 — перфорационные отверстия

два вида циркуляции: для анолита (внешняя и внутренняя) и для католита (внешняя). Скорость внешней циркуляции составляет ~30 л/ч, внутренней ~100 л/ч. Гидродинамика позволяет обеспечивать перемешивание электролита во всем объеме анодного пространства реактора, что увеличивает равномерный доступ электроокисляемого реагента ко всей поверхности анода. Следовательно, во всем объеме анодного пространства реактора устанавливается постоянная одинаковая концентрация окисляемого церия. Встроенный в корпус реактора регулятор давления позволяет регулировать этот параметр в электродных камерах. Технические характеристики установки приведены ниже:

Скорость подачи раствора, л/ч:	
в катодную камеру .....	10—40
в анодную камеру .....	10—40
Напряжение на электродах реактора, В.....	3—30
Сила тока, проходящая через реактор, А.....	3—30
Давление, МПа:	
в катодной камере .....	0—1,0
в анодной камере.....	0—1,0
Масса установки, кг .....	50
Габаритные размеры установки (В×Ш×Г), мм .....	890×480×500
Максимальное время выхода на рабочий режим, мин.....	15

Технологический процесс электрохимического окисления церия первоначально был исследован на модельных растворах, содержащих от 136 до 150 г/л  $Ce^{3+}$  и от 50 до 120 г/л  $HNO_3$ . В качестве католита рассматривались растворы азотной кислоты и нитрата церия. После определения оптимальных режимов электролиза на модельных растворах дальнейшая апробация выбранной модели электролизера проводилась на технологических растворах концентратов РЗМ. Для этого с помощью насоса последовательно заполняли технологическим раствором катодную и анодную камеры реактора, включали внешнюю циркуляцию электролитов и внутреннюю циркуляцию анолита, предварительно нагретого до 50 °С, таким образом, чтобы скорость циркуляции анолита превышала таковую католита в ~3 раза.

С помощью регулятора давления создавали избыточное давление в катодной камере на ~0,3 атм. Затем включали подачу тока и проводили электролиз при постоянной плотности тока. Через

Таблица 1  
Зависимость концентрации  $\text{CeO}_2$  от времени электролиза

Время, ч	Концентрация, г/л	
	$\text{CeO}_2$	$\text{HNO}_3$
1	35,5	66,88
2	63,6	69,98
3	95,1	63,6
4	123,1	56,4
5	142,3	59,9
6	151,1	62,1
7	155,1	66,8
8	155,9	62,4

Примечание. Средний показатель  $VT = 76,4 \%$ , плотность тока  $2,3 \text{ А/дм}^2$ , время электролиза 8 ч.

равные промежутки времени (~15 мин) в катодит добавляли расчетное количество азотной кислоты для поддержания ее концентрации на уровне 50—70 г/л. После завершения рабочего цикла выключали подачу тока, отключали насосы и открывали сливные краны для отбора катодита и анолита и их аналитического контроля.

Испытания на технологических растворах показали возможность достижения высокой степени окисления  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\geq 99 \%$ ) при расходе электроэнергии не выше 0,8 кВт·ч на 1 кг  $\text{CeO}_2$ . Кинетика процесса окисления  $\text{Ce}^{3+}$  в технологическом растворе, приготовленном из концентрата солей с содержанием  $\Sigma\text{PЗМ}$  и церия ~53 %, представлена в табл. 1.

Материальный баланс процесса окисления  $\text{Ce}^{3+}$  при выбранном режиме электролиза приведен в табл. 2. Из ее данных следует, что степень окисления  $\text{Ce}^{3+}$  составила 99,68 %. Дальнейшее извлечение и очистку окисленного церия из растворов РЗМ проводили экстракционным методом.

### Экстракционное извлечение церия из суммы РЗМ

По ранее разработанной электрохимическо-экстракционной технологии, приведенной в книге [1], извлечение окисленного церия из  $\Sigma\text{PЗМ}$  осу-

ществляется экстракционным методом в смеси-тельно-отстойных экстракторах ящичного типа, для заполнения которых требуются значительные объемы дорогостоящих пожароопасных реагентов. Указанных недостатков лишены экстракторы центробежного типа, использование которых позволяет в десятки раз сократить расход дорогостоящих экстрагентов и в разы увеличить производительность процесса [7]. Их применение в технологии РЗМ ограничивает сложность эксплуатации аппаратов в многоступенчатых процессах. Однако современные технические средства позволяют автоматизировать управление и тем самым снять это ограничение.

Рассмотрим возможность применения экстракторов центробежного типа для получения диоксида церия чистотой  $>99,5 \%$  из раствора РЗМ. В качестве экстрагента применялся хорошо известный в технологии РЗМ три-н-бутилфосфат (ТБФ). Экстракционный каскад был сформирован из экстракторов центробежного типа модели ЭЦ-10ФА, изготовленных ГК «Скайград» [13]. Основные параметры и размеры лабораторного экстрактора приведены ниже:

Производительность *, л/ч.....	до 10
Отношение плотностей исх. растворов.....	до 0,95
Отношение расходов исх. растворов.....	любое
Рабочий объем камеры смешения, мл.....	22
Рабочий объем камеры разделения, мл.....	32
Радиус камеры разделения, мм.....	17
Радиус перелива тяжелой фазы, мм.....	9
Радиус перелива легкой фазы, мм.....	регулируемый
Привод – асинхронный трехфазный электродвигатель ДАТ75-40-3,0-У3, об/мин ....	2750
– установочная мощность, Вт.....	40
– трехфазное напряжение электродвигателя, В.....	380
– частота эл. сети, Гц.....	50
– частота вращения ротора номинальная, об/мин .....	2620

Таблица 2  
Материальный баланс процесса окисления  $\text{Ce}^{3+}$

Анолит	$\Sigma\text{PЗМ}$ , г/л	Концентрация $\text{Ce}^{3+}$ , г/л	Концентрация $\text{Ce}^{4+}$ , г/л	Масса церия, г
До электролиза	300	159,0	0	477
После электролиза	300	0,5	158,5	477

Габаритные размеры  
(Д×Ш×В), мм..... 180×120×240  
 Масса аппарата, кг ..... 3,5  
 Конструкционный материал  
 корпуса ..... фторопласт Ф4 (ГОСТ 10007-80)

\* На системе растворов: 30 % ТБФ в керосине и 2М HNO<sub>3</sub> при отношении расходов водной и органической фаз В : О = 1 : 1.

Для обвязки каскада были определены коэффициенты распределения РЗМ (*D*) и факторы разделения с церием ( $\beta_{\text{Ce}^{4+}/\text{РЗМ}^{3+}}$ ) на технологических растворах РЗМ, состав которых был следующим, мас. %:

CeO <sub>2</sub> .....	54,5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26,1
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .....	4,1
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14,9
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,86
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,33
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,2
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .....	0,08
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,04
CaO .....	0,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,002
HNO <sub>3</sub> .....	70—80 г/л

Для снижения вязкости экстрагента ТБФ его разбавляли до 80 % керосином. Экстрагент обрабатывали раствором азотной кислоты, равновесным исходному раствору при соотношении водной и органической фаз В : О = 1 : 1. Лабораторные опыты по экстракции РЗЭ проводили в делительных воронках. Время контакта фаз составляло 5 мин, что достаточно для установления равновесия. Полученные значения *D* и  $\beta_{\text{Ce}^{4+}/\text{РЗМ}^{3+}}$  приведены в табл. 3.

Насыщение экстрагента по церию определяли последовательным контактированием органической фазы с водным раствором при В : О = 1 : 1. Содержание церия в экстракте после второго контакта составило ~157 г/л. Состав экстракта соответствовал ~100 % Ce<sup>4+</sup>. Однако при этом наблюдалась инверсия (переворот) водной и органической фаз из-за близости значений их плотности, составляющих 1,222 и 1,225 г/см<sup>3</sup> соответственно, что нежелательно для процесса экстракции. Чтобы

Таблица 3  
**Коэффициенты распределения и факторы разделения РЗМ**

РЗМ	<i>D</i> <sub>РЗМ</sub>	$\beta_{\text{Ce}^{4+}/\text{РЗМ}^{3+}}$
Ce	10,56	—
La	0,029	364,1
Pr	0,087	121,4
Nd	0,099	106,7
Sm	0,148	71,3
Gd	0,201	52,5
Eu	0,415	25,4

предотвратить инверсию, подобрано оптимальное содержание оксидов РЗМ в технологическом растворе, равное 285±5 г/л.

На основании полученных данных рассчитан режим работы противоточной экстракции для извлечения окисленного церия [14, 15]: определены число ступеней и соотношение фаз в экстракционной и промывной частях каскада. В расчет заложены следующие параметры:  $\beta_{\text{Ce}/\text{Sm}} = 71$ ; степень извлечения церия в продукт — 99 %; содержание примесей (La, Pr, Nd, Sm) менее 0,5 %.

Опытное испытание процесса выполнено на автоматизированном лабораторном каскаде, состоящем из 18 центробежных экстракторов, включая 2 экстракционных, 6 промывных и 10 реэкстракционных, по аналогии со схемой, приведенной в [1]. Центробежные экстракторы были обвязаны между собой соединительными трубками, что позволяло осуществлять переобвязку каскада — ввода и вывода рабочих растворов из любой ступени каскада. Попытка повторить процесс, описанный авторами [1], привела к нестабильной работе каскада: образованию эмульсий в его промывной части и низкому качеству церия в реэкстракте. Поэтому были внесены изменения в работу каскада: общее число ступеней увеличено до 20 шт., из них два на экстракции, по восемь на промывке и реэкстракции и по одному — перед выводом с установки водных растворов — рафината и реэкстракта. Для предотвращения образования эмульсии в промывной части каскада из-за близости значений плотности водной и органической фаз концентрация кислоты в промывном растворе повышена до 4 м/л. Схема обвязки каскада приведена на рис. 2.

После выхода каскада на равновесие получен опытный образец диоксида церия по известной технологии — осаждением оксалатов из объеми-

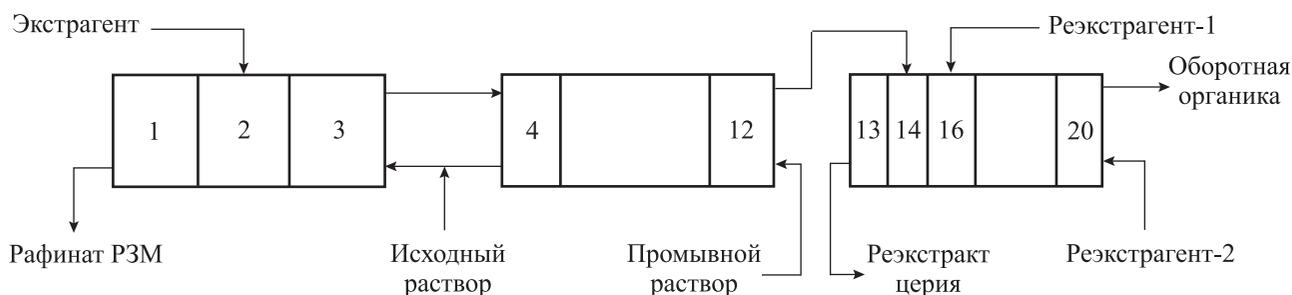


Рис. 2. Принципиальная схема работы каскада из центробежных экстракторов

ненного реэкстракта церия с последующей фильтрацией образовавшегося осадка, сушкой и прокалкой при температуре 800–850 °С в муфельной печи. В результате содержание  $\text{CeO}_2$  в образце составило 99,6 %, что подтверждено результатами анализа, выполненного в ЦКП АО «Гиредмет».

## Заключение

Проведены исследования, результаты которых могут быть положены в основу технологии получения диоксида церия чистотой от 99,5 % и выше путем сочетания электрохимического и экстракционного методов с применением современных конструкций: электрохимического реактора типа МБ-26-21-15К и каскада экстракторов центробежного типа ЭЦ-10ФА.

Показано, что, несмотря на сложный многокомпонентный состав технологического сырья, предложенная схема в выбранном аппаратурном оформлении обеспечивает:

- степень окисления церия >98 % при расходе электроэнергии на процесс ~0,8 кВт·ч/кг  $\text{CeO}_2$ ;
- сокращение в десятки раз расхода реагентов, в том числе экологически- и пожароопасного экстрагента;
- достижение чистоты  $\text{CeO}_2$  выше 99,5 % ( $\Sigma\text{РЗМ}$ ).

А главное — технология выделения церия, основанная на сочетании методов электрохимии и экстракции, может быть применена при переработке различных источников РЗМ, содержащих церий. Процесс в предложенном оформлении позволяет на первых стадиях переработки РЗМ выделить из концентрата до 95 % Ce, легко автоматизируется, обеспечивает сокращение в десятки раз времени переработки сырья и объемов дорогостоящих реагентов.

На полученные результаты оформлено «ноу-хау».

Работа выполнена в рамках Соглашения 14.579.21.0049 с Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57914X0049.

## Литература

1. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Metallurgy, 1987.
2. Коровин С.С., Зимина Г.В., Резник А.М., Букин В.И., Корнюшко В.Ф. Редкие и рассеянные элементы // Химия и технология. М.: МИСиС, 1996. Т. 1.
3. Локшин Э.П., Седнева Т.А., Калинин В.Т. Способ получения диоксида церия: Пат. 2341459 (РФ). 2008.
4. Постановление Правительства РФ от 15 апреля 2014 г. No 328 «Об утверждении государственной программы Российской Федерации “Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности”». URL: <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&nd=102352828&rdk=&backlink=1> (дата обращения 26.01.2016).
5. Нечаев А.В., Шестаков С.В., Козырев А., Сибилев А.С., Глуценко Ю.Г. Выделение суммы оксидов неодима и празеодима из суммы карбонатов РЗЭ производства ОАО СМЗ // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции: Матер. 2-й Рос. конф. с междунар. участием (г. Санкт-Петербург, 3–6 июня 2013 г.). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2013. Ч. 2. С. 151–152.
6. Morais C.A., Benedetto J.S., Ciminelli V.S.T. Recovery of Cerium by Oxidation/Hydrolysis with  $\text{KMnO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3$  // Proc. 5-th Inter. Symp. «Honoring Professor Ian M. Ritchie. TMS». Vancouver, 2003. P. 1773–1782.
7. Ритчи Г.М., Эшбурк А.В. Экстракция: принципы и применение в металлургии. М.: Metallurgy, 1983.
8. Седнева Т.А., Тихомирова И.А. Окисление церия в мембранном электролизере. Апатиты: ИХТРЭМС РАН, 2002.
9. Ayers A., Cormak A., Gray J., Schneider A. Apparatus for electrolytic oxidation or reduction, concentration, and separation of elements in solution: Pat. 3.770.612 (USA). 1973.

10. Поздеев С.С., Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А. Электроокисление ионов церия (III) в электролизере мембранного типа // Успехи в химии и хим. технологии. 2014. Т. XVIII. No. 5. С. 98—100.
11. Гасанов А.А., Юрасова О.В., Харламова Т.А., Алафердов А.Ф. Конструкция электролизеров для окисления церия // Цв. металлы. 2015. No. 8. С. 50—53.
12. Бахир В.М. Электрохимическая модульная ячейка для обработки растворов электролита: Пат. 2516226 (РФ). 2014.
13. Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Ячменев А.А., Донецкий Е.Н., Полумиев Л.В., Солодовников А.В. Центробежный экстрактор: Заяв. на изобретение 2013146616 (РФ). 2013.
14. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М.: Metallurgy, 1982.
15. Апанасенко В.В., Вольдман Г.М. Расчет материальных балансов технологических процессов с использованием электронных таблиц Excel // Цв. металлы. 2010. No. 9. С. 59—66.
16. *i sorbtzii*: Mater. 2 Ross. konf. s mezhdunarodnym uchastiem [Sodium thermal reduction of potassium heptafluorotantalate heat treated in air atmosphere. In: *New approaches in chemical technology minerals. Use of extraction and sorption*: Mater. 2-nd Russian Conf. with Intern. participation (St. Peterburg, 3—6 June 2013)]. Apatity: Kola Scientific Centre RAS, 2013. Pt. 2. P. 151—152.
17. *Morais C.A., Benedetto J.S., Ciminelli V.S.T.* Recovery of Cerium by Oxidation/Hydrolysis with  $\text{KMnO}_4$ — $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . In: *Proc. 5-th Inter. Symp. «Honoring Professor Ian M. Ritchie. TMS»*. Vancouver, 2003. P. 1773—1782.
18. *Ritchi G.M., Eshburk A.V.* Ekstraktsiya: printsipy i primeneniye v metallurgii [Solvent extraction. Principles and application in metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1983.
19. *Sedneva T.A., Tikhomirova I.A.* Okisleniye tseriya v membrannom elektrolizere [The oxidation of cerium in the membrane electrolyzer]. Apatity: ICTREMRM KSC RAS, 2002.
20. *Ayers A., Cormak A., Gray J., Schneider A.* Apparatus for electrolytic oxidation or reduction, concentration, and separation of elements in solution: Pat. 3.770.612 (USA). 1973.
21. *Pozdeev S.S., Kondrat'eva E.S., Gubin A.F., Kolesnikov V.A.* Elektrookisleniye ionov tseriya (III) v elektrolizere membrannogo tipa [Electrooxidation of ions cerium (III) in an electrolytic cell of the membrane type]. *Uspexhi v khimii i khim. tekhnologii*. 2014. Vol. VIII. No. 5. P. 98—100.
22. *Gasanov A.A., Yurasova O.V., Kharlamova T.A., Alaverdov A.F.* Konstruktsiya elektrolizerov dlya okisleniya tseriya [Construction of electrolyzers for oxidation of cerium]. *Tsvet. metall*. 2015. No. 8. P. 50—53.
23. *Bakhir V.M.* Elektrokhimicheskaya modul'naya yacheika dlya obrabotki rastvorov elektrolita [Electrochemical modular cell for the treatment of electrolyte solutions]: Pat. 2516226 (RF). 2014.
24. *Abramov A.M., Sobol' Yu.B., Yachmenev A.A., Donetskii E.N., Polumiev L.V., Solodovnikov A.V.* Tsentrobezhnyi ekstraktor [Centrifugal extractor]: Application for invention 2013146616 (RF). 2013.
25. *Vol'dman G.M.* Osnovy ekstraktsionnykh i ionoobmennyykh protsessov gidrometallurgii [Fundamentals of extraction and ion exchange processes, of hydrometallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1982.
26. *Apanasenko V.V., Vol'dman G.M.* Raschet material'nykh balansov tekhnologicheskikh protsessov s ispol'zovaniem elektronnykh tablits Excel [Mass balance calculation of technological processes using Excel spreadsheets]. *Tsvet. metall*. 2010. No. 9. P. 59—66.

## References

1. *Mikhailichenko A.I., Mikhlin E.B., Patrikeev Yu.B.* Redkozemel'nye metally [Rare earth metals]. Moscow: Metallurgiya, 1987.
2. *Korovin S.S., Zimina G.V., Reznik A.M., Bukin V.I., Korukushko V.F.* Redkie i rasseyannye elementy In: *Khimiya i tekhnologiya* [Rare and dispersed elements. In: *Chemistry and Technology*]. Moscow: MISIS, 1996. Vol. 1.
3. *Lokshin E.P., Sedneva T.A., Kalinnikov V.T.* Sposob polucheniya dioksida tseriya [The method of producing cerium dioxide]: Pat. 2341459 (RF). 2008.
4. Postanovlenie Pravitel'stva RF ot 15.04.2014. No. 328 «Ob utverzhdenii gosudarstvennoi programmy Rossiiskoi Federatsii “Razvitie promyshlennosti i povysheniye ee konkurentosposobnosti”» [The resolution of the government of the RF from 15.04.2014. No. 328 «On approval of the stste program of the Russia Federation “The development of industry and increasing its competitiveness”»]. URL: <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&nd=102352828&rdk=&backlink=1> (accessed 26.01.2016) (in Rus.).
5. *Nechaev A.V., Shestakov S.V., Kozыrev A.B., Sibilev A.S., Glushchenko Yu.G.* Vydeleniye summy oksidov neodima i prazeodima iz summy karbonatov RZE proizvodstva [Allocation of the amount of neodymium oxide and praseodymium from amount of REE carbonates production OAO SMZ]. In: *Novye podkhody v khimicheskoi tekhnologii mineral'nogo syr'ya. Primneniye ekstraktsii*