

УДК 661.865; 622.852.2

**ПЕРСПЕКТИВЫ РЕАЛИЗАЦИИ НОВЫХ ИСТОЧНИКОВ  
РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО СЫРЬЯ**

**PROSPECTS OF IMPLEMENTATION OF NEW SOURCES OF RARE  
METAL RAW MATERIALS**

**Ягафарова Г.Г., Бикташева Р.Р., Леонтьева С.В., Мирсайтов Н.Р.**

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
г. Уфа, Российская Федерация**

**G. G. Yagafarova, R. R. Biktasheva, S. V. Leonteva, N. R. Mirsaitov**

**Ufa State Petroleum Technological University  
Ufa, Russian Federation**

**e-mail: biktasheva.rozalina@yandex.ru**

**Аннотация.** Редкоземельные металлы (РЗМ) –это группа из 17 элементов, которая включает лантан, скандий, иттрий и лантаноиды. Они имеют уникальные химические, физические и механические свойства (высокая химическая активность, способность к стеклообразованию, жёсткому намагничиванию и переходу в состояние сверхпроводимости, диэлектрические свойства, флуоресценция и лазерный эффект и др.). Мировые запасы редких земель оцениваются в 130 млн т (в пересчете на оксиды). На первом месте Китай, Россия занимает 2-е место по разведанным запасам РЗМ. По большинству редких металлов Россия обладает крупной минерально-сырьевой базой в мире. Промышленное извлечение РЗМ осуществляется из лопаритового концентрата руд Ловозерского месторождения (Мурманская область). Другим потенциальным источником РЗМ являются апатит-нефелиновые руды Хибинского массива, который следует рассматривать как один из наиболее

перспективных для России. Также одним из крупнейших в мире месторождением является участок Буранный Томторского рудного поля. РЗМ играют существенную роль в производстве катализаторов для нефтеперерабатывающей и автомобильной промышленности, постоянных магнитов, промышленной керамики, сверхпроводников, люминофоров, волоконной оптики, высококачественного стекла. Кроме того, РЗМ находят широкое применение в металлургии и военно-промышленном комплексе. Существует множество возможных способов извлечения редкоземельных элементов из вторичного сырья. В основном, к ним относятся осадительные, экстракционные, сорбционные методы, метод ионной флотации. Проблема уменьшения техногенного воздействия отработанных месторождений полиметаллических сульфидных руд Южного Урала является актуальной. Подотвальные сточные воды отработанных карьеров содержат большое количество тяжелых металлов, железа, сульфатионов и являются существенными источниками загрязнения окружающей среды. В настоящей работе предложен возможный путь очистки горнопромышленных сточных вод, а также способ извлечения металлов из карьерных и подотвальных вод с помощью сорбентов (на примере месторождения Куль-Юрт-Тау).

**Abstract.** Rare earth metals (REM) is a group of 17 elements, which includes lanthanum, scandium, yttrium and lanthanides. They have unique chemical, physical and mechanical properties (high chemical activity, ability to glass formation, rigid magnetization and transition to a state of superconductivity, dielectric properties, fluorescence and laser effect, etc.). World reserves of rare earths are estimated at 130 million tons (in terms of oxides). In the first place China, Russia occupies the second place in the explored reserves of the REM. For most rare metals, Russia has a large mineral and raw materials base in the world. The industrial recovery of the REM is carried out from the loparite concentrate of the Lovozersky ore (Murmansk region). Another potential source of the REM are apatite-nepheline ores of the

Khibiny massif, which should be considered as one of the most promising for Russia. Also, one of the largest deposits in the world is the Buranny area of the Tomtor ore field. REMs play an important role in the production of catalysts for the oil refining and automotive industries, permanent magnets, industrial ceramics, superconductors, phosphors, fiber optics, high-quality glass. In addition, the REM are widely used in metallurgy and the military-industrial complex. There are many possible ways to extract rare earth elements from recycled materials. Basically, they include precipitation, extraction, sorption methods, the method of ion flotation. The problem of reducing the technogenic impact of spent deposits of polymetallic sulphide ores of the South Urals is urgent. Wastewater sewage from spent quarries contains a large number of heavy metals, iron, sulfate and are significant sources of environmental pollution. In this paper, we propose a possible pathway for the purification of mining industrial wastewater, as well as for the extraction of metals from quarry and sub-water using sorbents (for example, the Kul-Yurt-Tau deposit).

**Ключевые слова:** редкоземельные металлы, редкие земли, отходы горнорудной промышленности, подотвальная вода, карьерная вода, сорбенты

**Key words:** rare earth metals, rare earths, mining industry waste, under-water, quarry water, sorbents

В настоящее время развитие многих отраслей промышленности зависит от производства редких металлов, к которым относят легкие, рассеянные, тугоплавкие, редкоземельные и радиоактивные металлы. Большой интерес представляет собой группа редкоземельных металлов, к которым принадлежат скандий, иттрий, лантан и лантаноиды. На мировом рынке, в том числе в России, наблюдается дефицит РЗМ, что приводит к росту цен. В связи с этим необходим поиск новых источников сырья и разработка новых технологий извлечения редких земель.

Редкоземельные металлы были открыты в минералах из группы оксидов в конце XVIII века. Это самые настоящие металлы, однако, не такие уж и редкие, правда, в основном они встречаются в рассеянном состоянии [1].

Редкоземельные металлы – группа из 17 элементов (церий, неодим, празеодим, прометий, европий, самарий, гадолиний, диспрозий, тербий, тулий, гольмий, иттербий, эрбий, лютеций). Все перечисленные выше элементы имеют серебристо-белый цвет и обладают сходными химическими свойствами (характерная степень окисления +3).

РЗМ подразделяют на две подгруппы. К цериевой подгруппе относятся легкие элементы (с атомными номерами от 57 до 63, а также скандий и иттрий), которые наиболее распространены в природе, шире применяются и легче извлекаются при добыче. Виттриевую подгруппу входят тяжелые редкоземельные элементы (с атомными номерами от 64 до 71), которые, как правило, менее доступны и более сложны для извлечения [2].

Данная группа металлов характеризуется большим сходством химических свойств. Они обладают высокой химической активностью и охотно вступают во взаимодействие со многими элементами [3].

При комнатной температуре на воздухе церий, лантан, неодим и празеодим быстро тускнеют, покрываясь пленкой оксида, в то время как другие РЗМ окисляются сравнительно медленно и длительное время сохраняют характерный металлический блеск. При повышенных температурах (>180–200 °С) все лантаноиды быстро окисляются. Иттрий устойчив при сравнительно высоких температурах (вплоть до 1000 °С) благодаря образованию на поверхности плотной пленки оксида, затрудняющий доступ кислорода к металлу [4].

Все РЗМ являются хорошими восстановителями. Восстанавливают оксиды железа, марганца и многих других металлов. Образуют многочисленные сплавы и интерметаллические соединения как с металлами, так и с неметаллами.

Температуры плавления РЗМ повышаются от церия ( $800^{\circ}$ ) до лютеция ( $1652^{\circ}$ ). Наиболее легкоплавкими металлами являются церий, европий и иттербий, а тугоплавкими тулий, лютеций, скандий и иттрий [3, 4].

Анализируя данные по давлению паров РЗМ, можно отметить, что наиболее летучими являются иттербий, европий, самарий и тулий. Наименее летучими – лантан и церий. Наименьшей температурой кипения обладает иттербий, наибольшей лантан и церий. Для РЗМ нет определенной зависимости температуры кипения от порядкового номера металла. Наблюдается только некоторая общая тенденция к снижению температуры кипения с увеличением порядкового номера РЗМ. Также они имеют небольшое значение теплопроводности [3].

РЗМ обладают уникальными магнитными свойствами: гигантскими значениями магнитной анизотропии и магнитострикции, высокой магнитной индукцией и др. В сплавах и соединениях эти свойства проявляются и при низких, и при высоких температурах [5].

Среди редкоземельных элементов и их соединений имеются диамагнетики, ферромагнетики, слабые и сильные парамагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики. Все РЗМ, кроме скандия, лантана, иттрия, лютеция и иттербия имеют большие значения парамагнитной восприимчивости по сравнению с обычными металлами [4, 5].

Для РЗМ наблюдается повышение электросопротивления с увеличением температуры. При очень низких температурах (в области абсолютного нуля) лантан обладает сверхпроводимостью [3].

Механические свойства сильно зависят от содержания примесей, особенно таких, как кислород, сера, азот, углерод. Лантаноиды высокой чистоты пластичны и легко поддаются механической обработке [4,6].

Распространенность редкоземельных металлов в земной коре колеблется в пределах от  $6 \cdot 10^{-3}$  % (для церия) до примерно  $5 \cdot 10^{-5}$  % (для лютеция и тулия). Исключением в данной группе является радиоактивный элемент прометий с порядковым номером 61, который встречается в очень

малых количествах. В целом РЗМ имеются в земной коре в большом количестве, к самым распространенным металлам относятся лантан, иттрий, церий и неодим [6].

Мировые запасы РЗМ оцениваются в 130 млн. т (в пересчете на оксиды). Первое место занимает Китай, его доля составляет около 40 % (55 млн т по данным US Geological Survey на 2015 г.). Кроме того, относительно высока доля России (24 %; 27,2 млн т), США (21 %; 18 млн. т) и Бразилии (15 %; 22 млн т). В основном РЗМ сосредоточены в бастнезитовых месторождениях КНР и США, монацитовых — в россыпях Австралии, Индии, Бразилии, КНР, Малайзии, Шри-Ланки, ЮАР, Таиланда и США, в корах выветривания карбонатитов — Австралии, России [7].

Россия по большинству редких металлов обладает крупнейшей в мире минерально-сырьевой базой, основу которой составляют комплексные редкометалльные месторождения. Однако востребованность отечественных месторождений промышленностью является крайне низкой. На сегодняшний день в России с получением редкометалльной продукции эксплуатируются всего несколько месторождений.

Отечественные комплексные редкометалльные месторождения условно могут быть подразделены на две основные группы. К первой относятся непосредственно месторождения, руды которых содержат комплекс редких металлов, ко второй - месторождения цветных, черных металлов, углей, нерудного сырья и других полезных ископаемых, в которых редкие металлы являются попутными [8].

По разведанным запасам РЗМ Россия занимает 2-е место в мире. Учтенные государственным балансом запасы РЗМ составляют 27,2 млн т, сосредоточены в 17 месторождениях, включая одно техногенное (Центральная-Нижняя россыпь бассейна р. Урасалаах в Якутии) [7].

Промышленное извлечение РЗМ осуществляется исключительно из лопаритового концентрата руд Ловозерского месторождения (Мурманская область), включающего 12 участков, из которых разрабатываются два:

Карнасуртский и Кедыквырпахский. Обеспеченность разведанными запасами составляет не менее 90 лет.

Другой потенциальный источник редкоземельных металлов — апатит-нефелиновые руды Хибинского массива (Мурманская обл.). Опытная установка по переработке апатита с попутным извлечением РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты производительностью 12 т РЗМ в год создана в ОАО «ФосАгро-Череповец» [7, 8].

Важнейшим объектом распределенного фонда недр, ввод которого в эксплуатацию может коренным образом изменить ситуацию на рынке РЗМ, ниобия, скандия, является участок Буранный Томторского рудного поля. Томторское месторождение считается одним из крупных в мире с прогнозными ресурсами в 154 млн т руды с содержанием оксидов ниобия — 6,71 %, тербия — 9,53 %, скандия — 0,048 % и иттрия — 0,6 %. Согласно плану, ввод в эксплуатацию горного предприятия на участке Буранный намечен на 2020 год [9].

Запасы скандия учтены государственным балансом в 6 месторождениях. При этом наиболее перспективными источниками скандия могут быть следующие объекты: участок Буранный Томторского рудного поля в переотложенных и эпигенетически измененных корах выветривания карбонатитов (Республика Саха (Якутия) (содержание  $Sc_2O_3$  в рудах этого месторождения (0,048 %) является самым высоким в мире); Туганское месторождение в циркон-титановых россыпях (Томская обл.) (запасы скандия утверждены в ильмените, рутиле и цирконе) [8, 9].

Еще один возможный источник скандия — хвосты обогащения титаномагнетитовых руд Гусевогорского месторождения (Свердловская обл.). Также перспективным источником скандия являются пластовоинфильтрационные месторождения урана Долматовское и Добровольское (Курганская обл.), месторождения Витимского рудного района (Республика Бурятия) и другие объекты. Извлечение скандия из руд



этих месторождений возможно методом скважинного подземного выщелачивания [7].

Концентрация редкоземельных металлов в рудах, в основном, настолько низка, что экономически неэффективно извлекать и обогащать эти вещества для переработки и использования. Некоторые РЗМ накапливаются в качестве побочного продукта. Но даже небольшие количества этих веществ позволяют получать уникальные по качеству и свойствам технические продукты [10].

Области применения редкоземельных элементов весьма разнообразны. Они играют существенную роль в производстве материалов для таких сфер потребления, в электрооптической и электронной отрасли, биомедицине, информационных технологиях, энергосбережении. Также РЗМ находят применение в традиционных сферах потребления, в частности металлургии и военно-промышленном комплексе.

*Катализаторы.* Одной из самых крупных сфер потребления РЗМ является производство различных видов катализаторов. Оксид церия, который используется в каталитических автомобильных системах, способствует превращению оксида углерода, несгоревших углеводородов и оксида азота в углекислый газ, азот и воду [6, 11].

Редкоземельные элементы необходимы также для поддержания различных каталитических реакций углеводородов в производстве пластмасс и нефтеперерабатывающей промышленности. Лантан и церий применяются в катализаторах, которые используются в процессе переработки нефти. Они являются наиболее устойчивыми к катализаторным ядам (сера, ванадий и никель). Для удаления примесей серы из сырой нефти используются системы для обессеривания, которые содержат церий.

РЗМ применяются в производстве катализаторов и для химической промышленности, например, в технологическом процессе преобразования метилбензола в стирол используется церий. Кроме того, присутствие



редкоземельных элементов усиливает действие некоторых других промышленных катализаторов, которые предназначены для стимулирования процессов обезвоживания, окисления, полимеризации и увлажнения [6].

*Постоянные магниты.* Ключевая отрасль применения редких земель – постоянные магниты. Самые высокие характеристики (остаточная индукция, максимальное энергетическое произведение и коэрцитивная сила) на сегодняшний имеют магниты на основе сплавов Sm-Co и Nd-Fe-B.

Магниты Nd-Fe-B получили широкое применение в компьютерах и их периферийных устройствах, автомобилестроении, производстве высокоэнергетических двигателей, микродвигателей, насосов и компрессоров. Магниты на основе сплавов Sm-Co так же являются перспективными, так как они более устойчивы к коррозии и сохраняют свои магнитные свойства при температуре до 330 °C [11, 12].

*Люминофоры.* Иттриевая группа редкоземельных элементов в основном применяется в производстве люминесцирующих материалов, или люминофоров. Например, в медицинской рентгенографии люминесцирующие материалы на основе редких земель используются для преобразования рентгеновских лучей в зеленое или синее излучение, к которому фотоэмульсия наиболее чувствительна.

Производство люминофоров в стоимостном выражении является одной из самых крупных сфер потребления редкоземельных элементов. Люминофоры, содержащие церий, европий и тербий, применяются для преобразования ультрафиолетовых лучей в зеленое, красное и синее свечения. В результате их сложения образуется «белый» спектр. Редкоземельные пигменты также могут использоваться при изготовлении покрытий [12].

*Керамика.* Важным рынком сбыта редких земель является производство промышленной, электронной и электротехнической керамики. Например, многослойные керамические конденсаторы,

содержащие лантан, неодим и, в небольших концентрациях, церий. Они широко применяются в продуктах электронной промышленности, в том числе в смартфонах, компьютерах, ноутбуках, фото- и кинокамерах, автомобильном электронном оборудовании [6].

*Стекло.* Оксид церий и цериевые концентраты применяются в производстве стекла для его полировки, а также на их основе изготавливаются полировальные порошки для зеркал, линз и электроннолучевых трубок [12].

*Металлургия.* Для получения особых сортов стали, чугуна и сплавов цветных металлов используют редкоземельные элементы. Добавки РЗМ увеличивают их качество металлургической продукции, улучшают свойства, в частности вязкость, ударопрочность и коррозионную стойкость.

В современной промышленности применяется способность церия (и других лантаноидов) улучшать свойства сплавов на основе магния, железа, меди, алюминия, титана и ниобия. Небольшие добавки церия очищают сталь от вредных неметаллических включений таких как сера и газы [11].

Также редкоземельные металлы используются при производстве стали для изготовления магистральных нефтегазопроводов, которые работают в условиях севера. Они повышают ударную вязкость, пластичность и снижают порог хладноломкости до минус 60–70 °С [6].

*Военно-промышленный комплекс.* Большие объемы редкоземельных металлов используются в оборонных технологиях: производство современных вооружений – истребителей, беспилотных летательных аппаратов и основной части оборудования с компьютерным управлением.

Например, РЗМ в оборудовании и вооружении современной подводной лодки класса «Антей» использовались при производстве электроприводов и генераторов (празеодим, неодим, тербий и диспрозий). Люминофоры дисплеев и сенсорные датчики на командном пункте лодки функционируют благодаря тому, что содержат в составе иттрий, европий и

церий. Оптические системы наблюдения и управления движением, гидролокаторы произведены с применением тербия, неодима, церия и лантана [13].

Для извлечения редкоземельных элементов существуют различные методы. В основном, все способы сводятся к экстракционным [14–15], сорбционным [16–17] и осадительным методам [18–19]. Кроме них известен метод ионной флотации, который позволяет извлекать редкоземельные металлы из водных растворов с применением поверхностно-активного вещества [20].

В настоящее время экстракционные процессы являются главными в схемах разделения РЗМ. В качестве растворителей, при экстракционном извлечении органическими экстрагентами, применяют широкий спектр химических разбавителей, которые имеют различные технологические и физико-химические показатели. При их выборе необходимо учитывают доступность реагента, его токсичность, стоимость и другие характеристики. Основным фактором растворителей в экстракционных системах является их высокая пожароопасность, которая связана с низкой температурой вспышки.

Существует способ [14] извлечения РЗМ из водных растворов, который включает экстракцию катионов редкоземельных элементов органической фазой, содержащей раствор экстрагента в инертном разбавителе. В качестве экстрагента выступает нафтеновая кислота, а в качестве инертного растворителя – керосин.

Экстракция ведется в три стадии при соотношении объемов органической и водной фаз  $O:B=1:(9-11)$  на каждой стадии. На первой стадии извлекаются катионы европия (III) при содержании 10–13 об.% нафтеновой кислоты в керосине и pH водного раствора 5,0-5,1, на второй стадии – катионы самария (III) при содержании 13–16 об.% нафтеновой кислоты в керосине и pH водного раствора 4,6–4,7, а на третьей стадии – катионы церия (III) и лантана (III) при том же содержании экстрагента и

pH 5,0–5,1. В результате наблюдается увеличение степени извлечения легких РЗМ из общего раствора их солей.

В работе [15] изучена экстракция неодима (III) и лантана (III) раствором олеиновой кислоты в о-ксилоле. При возрастании pH и концентрации олеиновой кислоты в составе экстрагента наблюдается рост значения фактора разделения для лантана и неодима. Различная зависимость коэффициентов распределения от концентрации олеиновой кислоты в составе экстрагента и кислотности водного раствора дает возможность экстракционно отделить лантан от неодима с фактором разделения 27 при pH = 5,5 и молярной концентрации олеиновой кислоты 0,5 моль/л.

Одним из распространенных способов извлечения РЗМ является метод ионообменной сорбции. Практическое применение для извлечения ионов редкоземельных элементов получили синтетические ионообменные смолы. Они разделяются на катиониты (полимерные кислоты), которые содержат кислотные группы, и аниониты (полимерные основания), содержащие основные группы [21]. В ходе сорбционного выщелачивания одновременно с выщелачиванием в реактор вводят ионообменную смолу, что позволяет увеличить степень извлечения металла из сырья и в то же время сорбировать металл из раствора на ионообменную смолу.

В работе [16] рассмотрена возможность извлечения РЗМ методом сорбционного выщелачивания из бедного сырья на примере золы негидролизующего остатка сапропеля. В качестве ионита применялся катионит марки Purolite C100–H. Полученные экспериментальные данные показали, что с помощью выбранного катионита достигается большая степень извлечения по сравнению с традиционными (КУ-2). Для церия и иттрия степень выщелачивания в присутствии смолы увеличивается в 2,2 – 2,3 раза, для лантана – в 3 раза.

Существует способ извлечения редкоземельных элементов из растворов, содержащих железо (III) и алюминий, который включает

сорбцию РЗМ на сорбенте [17]. В качестве ионита используется амфолит с иминодиацетатными функциональными группами. Сорбция проводится после предварительной нейтрализации или подкисления раствора до  $\text{pH} = 4\text{--}5$  любым щелочным или кислым агентом с дальнейшим введением амфолита в полученную пульпу без отделения твердой части, при соотношении амфолит: пульпа  $1:50\div 1:150$ , времени контакта фаз  $3\text{--}6$  ч, в присутствии восстановителя.

Так же существует способ сорбционного извлечения редкоземельных элементов из растворов [18]. Изобретение относится к гидрометаллургии редких металлов, в частности к способу извлечения редкоземельных элементов из растворов, и может быть использовано в технологии получения концентратов редкоземельных элементов. Данный способ проводят в две стадии. На первой стадии используют хелатообразующий слабокислотный катионит Cybber CRX 300 при  $\text{pH} 0,7\text{--}4,0$  и продолжительности контакта фаз  $1,0\text{--}3,0$  ч. На второй стадии используют фосфорсодержащий катионит Purolite S-957 при  $\text{pH} 2,0\text{--}4,0$  и продолжительности контакта фаз  $2,0\text{--}3,0$  ч. Способ позволяет повысить емкость, селективность катионитов, степени извлечения РЗЭ и снизить продолжительность процесса.

Осадительные методы основаны на переводе различных соединений индивидуальных редких земель в малорастворимые соединения. Локшин и др. [19] предложили способ выделения РЗМ с помощью введения в растворы ЭФК серной кислоты и соединений натрия. Отмечено, что в присутствии ионов натрия увеличение концентрации серной кислоты снижает растворимость редкоземельных элементов в фосфорнокислых растворах. Полученный концентрат содержит двойные сульфаты лантаноидов с натрием, гексафторсиликат натрия и дигидрат сульфата кальция. При этом степень извлечения РЗМ в концентрат составляет 91 %.

В работе [20] представлены результаты экспериментального исследования ионной флотации иттрия, эрбия и иттербия в водных

растворах с применением ПАВ. В процессе флотации ионы лантаноидов извлекаются додецилсульфатом натрия в форме средних и основных додецилсульфатов ( $\text{Ln}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_3$  и  $\text{Ln}(\text{OH})(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_2$ ). Согласно полученным результатам иттрий извлекается из азотнокислых растворов с использованием додецилсульфата натрия при  $\text{pH} = 5,5$ ; эрбий – при  $\text{pH} = 6,4$  и иттербий при  $\text{pH} > 8,0$ .

На сегодняшний день в России жестко стоит проблема дефицита редкоземельных элементов, поскольку в небольших количествах они нужны для многих важных вещей, без которых невозможно было бы представить жизнь современного человека. В связи с этим, необходимо искать новые источники для получения ценных элементов. Одним из таких источников являются отходы горнодобывающей промышленности, в частности, карьерные и подотвальные воды.

Горнодобывающая промышленность является одним из самых мощных факторов антропогенного преобразования окружающей среды. Обработка месторождений закрытым и открытым способом на протяжении многих десятилетий привела к накоплению миллионов тонн отходов горнорудного производства, занимающих сотни квадратных метров.

Данная проблема актуальна для территорий горнорудных районов Республики Башкортостан, где расположено множество отработанных месторождений полиметаллических руд и терриконы отвалов некондиционной руды. Также неотъемлемой частью технологических процессов по добыче руд является образование карьерных, подотвальных и шахтных вод [22].

В подотвальных и карьерных водах уровень концентраций содержания ценных элементов соизмеримо со средними содержаниями в рудах. По концентрациям многих элементов отвалы являются даже более активными, по сравнению с многими рудными месторождениями. Кроме основных металлов в них отмечены редкие, редкоземельные и радиоактивные элементы (уран, торий) [23].

В XVII–XVIII веках началось освоение недр Южного Урала, которое характеризуется стремительным развитием горно-металлургического производства. Южный Урал является одним из основных поставщиков цинковых и медных концентратов металлургическим заводам. Месторождение Куль-Юрт-Тау, которое расположено в 5 км к северу от г. Баймак, является одним из элементов геотехногенной системы Сибай-Баймакского горнорудного района, которое разрабатывалось ОАО «Башкирский медно-серный комбинат» в 1950–1990 гг. В результате добычи вокруг карьера на правом берегу реки Таналык были образованы мощные отвалы. В связи с нарушениями гидрогеологического режима данной местности и воздействия природных факторов на рудный материал, по бортам карьера Куль-Юрт-Тау наблюдается образование подотвальных стоков, попадающих в реку Таналык [22].

Авторами [23] были проведены исследования по гидрогеохимии редких элементов в горнорудных районах Южного Урала. Результаты выполненных в 2005–2014 годах исследований в рудничных и подотвальных водах месторождения Куль-Юрт-Тау приведены в таблице 1.

В современной литературе имеется большое количество сведений об использовании для решения данной проблемы ионообменной сорбции, которая позволяет достигать требуемых предельных норм по содержанию токсичных примесей в сбросных водах и выделять ценные компоненты. В связи с этим авторами были изучены процессы сорбционного извлечения металлов на ионообменных смолах из карьерных растворов месторождения полиметаллических сульфидных руд Куль-Юрт-Тау.

В качестве сорбентов использовались следующие ионообменные смолы: сильнокислотные катиониты КУ-2-8 и РРС 100. Подготовку смол к исследованиям проводили по стандартным методикам, которые изложены в ГОСТ 10896-78.



Таблица 1. Редкие элементы в рудничных и подотвальных водах (мг/л) месторождения Куль-Юрт-Тау

Элемент	Южная часть отвала	Центральная часть отвала	Северная часть отвала	Карьер	Шурф
Li	0,2	0,4	0,09	0,03	0,3
Be	0,02	0,03	0,02	0,005	0,03
Sc	0,3	0,6	0,2	0,02	0,3
Ga	0,03	0,1	0,008	0,002	0,006
Ge	0,006	0,002	0,001	0,0003	0,003
Rb	0,009	0,05	0,003	0,002	0,002
Y	0,3	0,3	0,2	0,03	0,4
Mo	9,2	6,5	0,2	0,05	0,01
Te	0,2	0,5	0,01	0,008	0
Cs	0,002	0,003	0,0001	0,0002	0,0002
La	0,5	1,01	0,2	0,09	0,6
Ce	1,2	2,2	0,7	0,2	1,8
Pr	0,1	0,2	0,08	0,02	0,2
Er	0,04	0,03	0,03	0,006	0,09
Tm	0,005	0,005	0,005	0,0006	0,01
Yb	0,06	0,04	0,03	0,004	0,08
Lu	0,01	0,003	0,004	0,0005	0,01
Ta	0,01	0,005	0,02	0,0005	0,0006
Tl	0,002	0,006	0	0,0003	0,0004
Th	0,2	0,8	0,08	0,005	0,1
U	0,3	0,2	0,2	0,04	0,5

Отечественный катионит КУ-2-8 широко применяется в водоподготовке, гидрометаллургии, гальванотехнике, очистке сточных вод. Отличается высокой осмотической стабильностью и химической стойкостью к воздействию щелочей, кислот, окислителей; нерастворим в воде и органических растворителях. Данный катионит не уступает в потребительских свойствах импортным аналогам, и имеет ряд преимуществ – увеличенный нижний порог фракционного состава и главное – двукратная разница в цене [24].

Пьюропак РРС 100 представляет собой полистирольный сильнокислотный катионит гелевого типа. Специальная технология синтеза катионита обеспечивает его рядом преимуществ: технологии с

высокими линейными скоростями, эффективное разделение, более низкий по сравнению со стандартными смолами перепад давления.

Отобранная проба подотвальной воды представляет собой раствор темно-оранжевого цвета с показателем рН, равным 1–2. Состав данной воды характеризуется значительным содержанием ионов железа ( $9341 \text{ мг/дм}^3$ ), меди ( $24 \text{ мг/дм}^3$ ), никеля ( $1,5 \text{ мг/дм}^3$ ) и др. [25].

Сорбцию изучали в статических условиях при соотношении навески катионита (г) к объему раствора (мл) 1:10 при комнатной температуре.

Анализ пробы подотвальной воды на содержание ионов металлов проводили в сертифицированной лаборатории методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией согласно ПНД Ф 14.1:2:4.140–98.

В результате исследования установлено, что ионообменная смола КУ-2-8 позволяет извлекать из подотвальных вод ионы меди, никеля, железа на 60 %, 47 %, 35 % соответственно, а катионит РРС 100 на 46 %, 71 %, 66%.

## **Выводы**

Таким образом, объекты горнорудной отрасли являются мощными источниками техногенного воздействия на подземную и поверхностную гидросферу. Отходы производства, образовавшиеся в процессе добычи и обогащения минерального сырья с одной стороны представляют из себя источники загрязнения окружающей среды, а с другой – являются перспективным объектом для получения ценных элементов.

Интенсификация добычи РЗМ имеет важное практическое значение для научно-технических достижений, которые были бы невозможны без создания новейших конструкционных и функциональных материалов на основе редких земель.

### Список используемых источников

- 1 Фолджер Т. Семнадцать элементов: редкоземельные металлы // National Geographic Россия. 2011. № 93. С. 22–27.
- 2 Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1989. 248 с.
- 3 Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров И.В., Маркова И.А., Наумкин О.П. Сплавы редкоземельных металлов. М.: Академия наук СССР, 1962. 268 с.
- 4 Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М. : Металлургия, 1987. 232 с.
- 5 Белов К.П. Редкоземельные ферромагнетики и антиферромагнетики. М. : Наука, 1965. 320 с.
- 6 Литвинова Т.Е. Металлургия иттрия и лантаноидов. СПб. : РИЦ Горного университета, 2012. 272 с.
- 7 Перспективы обеспечения потребностей высокотехнологичных производств России редкометалльным минеральным сырьем / Л.З. Быховский, Е.Н. Левченко, Т.Д. Онтоева, В.С. Пикалова // Разведка и охрана недр. 2016. № 5. С. 106–115.
- 8 Кремнецкий А.А., Калиш Е.А. Комплексные редкометалльные месторождения России и основные направления повышения их инвестиционной привлекательности // Разведка и охрана недр. 2014. № 9. С. 3–11.
- 9 Быховский Л.З., Котельников Е.И., Лихникевич Е.Г., Пикалова В.С. Задачи дальнейшего изучения Томторского рудного поля с целью повышения его инвестиционной привлекательности// Разведка и охрана недр. 2014. № 9. С. 20–25.
- 10 Калашникова Ю.В. Инновационно-стратегические проблемы Российской промышленности и редкоземельные металлы // Омский научный вестник. 2013. № 4. С.61–64.

11 Емелина Т.С., Верещагин Ю.А. Редкоземельные металлы: применение, проблемы, перспективы // Уральский рынок металлов. 2007. № 3. С.58–62.

12 Judge W.D., Xiao Z.W., Kipouros G.J. Application of Rare Earths for Higher Efficiencies in Energy Conversion// Rare Metal Technology. 2017. Pp. 37–45.

13 Кузнецов А.А. Редкие земли // Сибирский форум. Интеллектуальный диалог. 2015. № 1. С. 12–13.

14 Способ извлечения редкоземельных металлов из водных растворов: пат. 2484163 Рос. Федерация № 2012113086/02; заявл. 03.04.2012; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 16. 8 с.

15 Луцкий Д.С., Литвинова Т.Е., Хрускин С.В. Извлечение лантана и неодима из водно-солевых систем методом жидкостной экстракции с применением олеиновой кислоты // Вестник науки и образования. 2015. № 3. С. 15–17.

16 Адеева Л.Н., Диденко Т.А., Никитина В.В., Лукиша Т.В., Струнина Н.Н. Сорбционное выщелачивание РЗМ из вторичного сырья // Химия и химическая технология. 2013. № 12. С. 59–62.

17 Способ извлечения редкоземельных элементов из технологических и продуктивных растворов и пульпы: пат. 2484162 Рос. Федерация № 2010154345/02; заявл. 29.12.2010; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 16. 7 с.

18 Способ сорбционного извлечения редкоземельных элементов из растворов: пат. 2610205 Рос. Федерация № 2015151796; заявл. 02.12.2015; опубл. 08.02.2017, Бюл. № 4. 4 с.

19 Локшин Э.П., О.А. Тареева, Елизарова И. Р. Очистка концентрата редкоземельных элементов от соединений фосфора и фтора// Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 11. С.1787–1792.

20 Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Осаждение редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты соединениями фтора // Журнал прикладной химии. 2011. Т.84. № 5. С.743–751.

21 Kolodynska D., Hubicki Z. Investigation of Sorption and Separation of Lanthanides on the Ion Exchangers of Various Types //InTech. 2012. Pp. 101–154.

22 Мустафин А.Г., Сабитова З.Ш., Шарипов Т.В. Экологические проблемы горнорудного региона Башкирского Зауралья и пути их решения // Вестник Башкирского университета. 2011. Т. 16, № 1. С. 43–46.

23 Абдрахманов Р.Ф., Ахметов Р.М. Особенности геохимии редких элементов в природных и техногенных образованиях Южного Урала // Геологический сборник ИГУНЦ РАН. 2015. № 12. С. 215–222.

24 ГОСТ 20298–74.Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. М., 1976. 15 с.

25 Извлечение тяжелых металлов из подотвальных вод/ Р. Р. Бикташева, Г. Г. Ягафарова, С. В. Леонтьева и др. // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук: материалы междунар. науч.-техн. конф. Уфа :Изд-во УГНТУ, 2017. Вып. 11. С. 84–86.

## References

1 Foldzher T. Semnadcat' jelementov: redkozemel'nye metally // NationalGeographic Rossija. 2011. № 93. S. 22–27. [in Russian].

2 Nikitin S.A. Magnitnye svojstva redkozemel'nyh metallov i ih splavov. М. : Izd-vo MGU, 1989. 248 s. [in Russian].

3 Savickij E.M., Terehova V.F., Burov I.V., Markova I.A., Naumkin O.P. Splavy redkozemel'nyh metallov. М.: Akademija nauk SSSR, 1962. 268 s. [in Russian].

4 Mihajlichenko A.I., Mihlin E.B., Patrikeev Ju.B. Redkozemel'nye metally. М. : Metallurgija, 1987. 232 s. [in Russian].

5 Belov K.P. Redkozemel'nye ferromagnetiki i antiferromagnetiki. М.: Nauka, 1965. 320 s. [in Russian].

6 Litvinova T.E. Metallurgija ittrija i lantanoidov. SPb.: RIC Gornogo universiteta, 2012. 272 s. [in Russian].

7 Perspektivy obespechenija potrebnostej vysokotehnologichnyh proizvodstv Rossii redkometall'nyh mineral'nyh syr'em / L.Z. Byhovskij, E.N. Levchenko, T.D. Ontoeva, V.S. Pikalova // Razvedka i ohrana neдр. 2016. № 5. S. 106–115. [in Russian].

8 Kremneckij A.A., Kalish E.A. Kompleksnye redkometall'nye mestorozhdenija Rossii i osnovnye napravlenija povyshenija ih investicionnoj privlekatel'nosti // Razvedka i ohrana neдр. 2014. № 9. S. 3–11. [in Russian].

9 Byhovskij L.Z., Kotel'nikov E.I., Lihnikevich E.G., Pikalova V.S. Zadachi dal'nejshego izuchenija Tomtorskogo rudnogo polja s cel'ju povyshenija ego investicionnoj privlekatel'nosti// Razvedka i ohrana neдр. 2014. № 9. S. 20–25. [in Russian].

10 Kalashnikova Ju.V. Innovacionno-strategicheskie problemy Rossijskoj promyshlennosti i redkozemel'nye metally // Omskij nauchnyj vestnik. 2013. № 4.S.61–64. [in Russian].

11 Emelina T.S., Vereshhagin Ju.A. Redkozemel'nye metally: primenenie, problemy, perspektivy // Ural'skij ryнок metallov. 2007. № 3. S.58–62. [in Russian].

12 Judge W.D., Xiao Z.W., Kipouros G.J. Application of Rare Earths for Higher Efficiencies in Energy Conversion// Rare Metal Technology. 2017. Rr. 37–45. [in Russian].

13 Kuznecov A.A. Redkie zemli // Sibirskij forum. Intellektual'nyj dialog. 2015. № 1. S. 12–13. [in Russian].

14 Sposob izvlechenija redkozemel'nyh metallov iz vodnyh rastvorov: pat. 2484163 Ros. Federacija № 2012113086/02; zajavl. 03.04.2012; opubl. 10.06.2013, Bjul. № 16. 8 s. [in Russian].

15 Luckij D.S., Litvinova T.E., Hruskin S.V. Izvlechenie lantana i neodima iz vodno-solevyh sistem metodom zhidkostnoj jekstrakcii s primeneniem oleinovej kisloty // Vestnik nauki i obrazovanija. 2015. № 3. S. 15–17. [in Russian].

16 Adeeva L.N., Didenko T.A., Nikitina V.V., Lukisha T.V., Strunina N.N. Sorbcionnoe vyshhelachivanie RZM iz vtorichnogo syr'ja // Himija i himicheskaja tehnologija. 2013. № 12. S. 59–62. [in Russian].

17 Sposob izvlechenija redkozemel'nyh jelementov iz tehnologicheskikh i produktivnyh rastvorov i pul'p:pat. 2484162 Ros. Federacija № 2010154345/02; zajavl. 29.12.2010; opubl. 10.06.2013, Bjul. № 16. 7 s. [in Russian].

18 Sposob sorbcionnogo izvlechenija redkozemel'nyh jelementov iz rastvorov: pat. 2610205 Ros. Federacija № 2015151796; zajavl. 02.12.2015; opubl. 08.02.2017, Bjul. № 4. 4 s. [in Russian].

19 Lokshin Je.P., O.A. Tareeva, Elizarova I. R. Ochistka koncentrata redkozemel'nyh jelementov ot soedinenij fosfora i ftora// Zhurnal prikladnoj himii. 2010. T. 83. № 11. S.1787–1792. [in Russian].

20 Lokshin Je.P., Tareeva O.A., Elizarova I.R. Osazhdenie redkozemel'nyh jelementov iz jekstrakcionnoj fosfornoj kisloty soedinenijami ftora // Zhurnal prikladnoj himii. 2011. T.84. № 5.S.743–751. [in Russian].

21 Kołodyńska D., Hubicki Z. Investigation of Sorption and Separation of Lanthanides on the Ion Exchangers of Various Types //InTech. 2012. Rr. 101–154. [in Russian].

22 Mustafin A.G.,Sabitova Z.Sh., Sharipov T.V. Jekologicheskie problemy gornorudnogo regiona Bashkirskogo Zaural'ja i puti ih reshenija // Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2011. T. 16, № 1. S. 43–46. [in Russian].

23 Abdrahmanov R.F., Ahmetov R.M. Osobennosti geohimii redkih jelementov v prirodnyh i tehnogennyh obrazovanijah Juzhnogo Urala // Geologicheskij sbornik IGUNC RAN. 2015. № 12. S. 215–222. [in Russian].

24 GOST 20298–74.Smoly ionoobmennye. Kationity. Tehnicheskie uslovija. M., 1976. 15 s. [in Russian].

25 Izvlechenie tjazhelyh metallov iz podotval'nyh vod/ R. R. Biktasheva, G. G. Jagafarova, S. V. Leont'eva i dr. // Aktual'nye problemy tehniceskikh, estestvennyh i gumanitarnyh nauk: materialy mezhdunar.nauch.-tehn. konf. Ufa: Izd-vo UGNTU, 2017. Vyp. 11. S. 84–86. [in Russian].



## **Сведения об авторах**

### **About the authors**

Ягафарова Г.Г., д-р техн. наук, профессор кафедры «Прикладная экология» ФГБОУ ВО «УГНТУ» г. Уфа, Российская Федерация

G. G. Yagafarova, Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Chair «Applied ecology» FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Бикташева Р.Р., студент гр. МОС-16-01 ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

R. R. Biktasheva, Master Student of MOS-16-01 FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Леонтьева С.В., канд. техн. наук, доцент кафедры «Прикладная экология» ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

S. V. Leonteva, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Chair «Applied ecology» FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Мирсайтов Н.Р., студент гр. БГБ-14 ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

N. R. Mirsaitov, Student of BGB-14 FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation