

Termodinamički aspekti procesa ekstrakcije metala retkih zemalja

DRAGAN M. MANASIJEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,
Tehnički fakultet u Boru, Bor
ORCID: 0000-0002-7828-8994

Originalni naučni rad
UDC: 669.85/.86:544.3
669.85/.86:669.054.2
DOI: 10.5937/tehnika2602137M

U ovom radu prikazana je termodinamička analiza procesa ekstrakcije metala retkih zemalja. Analizirana je termodinamička stabilnost oksida, fluorida i hlorida metala retkih zemalja, kao i uslovi njihove redukcije različitim reducentima. U okviru rada razmatrana je i termodinamička osnova procesa halogenacije oksida metala retkih zemalja, pri čemu su predominacioni dijagrami korišćeni za opis ravnoteže faza u sistemima metal–kiseonik–halogen. Ovi dijagrami omogućavaju jasnu identifikaciju oblasti stabilnosti oksida, oksihalogenida i halogenida i predstavljaju važan alat u projektovanju industrijskih procesa. Pored toga, rad povezuje rezultate termodinamičkih proračuna sa industrijskom praksom kroz analizu najvažnijih tehnologija proizvodnje metala retkih zemalja. Poseban akcenat stavljen je na toplotne efekte reakcija i energetske zahteve metalotermičkih postupaka. Rezultati potvrđuju značaj savremene termodinamičke analize i softverskih alata u optimizaciji procesa i izboru efikasnih tehnologija proizvodnje metala retkih zemalja.

Cljučne reči: metali retkih zemalja, termodinamička analiza, metalotermička redukcija, halogenacija oksida

1. UVOD

Metali retkih zemalja (skandijum, itrijum i lantanoidi) zauzimaju posebno mesto u savremenoj industriji zbog svojih jedinstvenih fizičkih, hemijskih i magnetnih svojstava [1]. Njihova primena je od ključnog značaja u proizvodnji trajnih magneta, katalizatora, elektronskih komponenti, legura visokih performansi, kao i u energetskim i ekološkim tehnologijama [1-4]. Zbog rastuće potražnje i strateškog značaja ovih metala, procesi njihovog dobijanja i rafinacije predstavljaju važnu oblast istraživanja u savremenoj metalurgiji [5].

Jedan od osnovnih problema u metalurškoj ekstrakciji metala retkih zemalja jeste izuzetno visoka termodinamička stabilnost njihovih oksida. Oksidi tipa RE_2O_3 (gde RE predstavlja metal retkih zemalja) odlikuju se veoma negativnim vrednostima Gibbsove energije formiranja, što znatno otežava njihovu redukciju konvencionalnim pirometalurškim postupcima [5]. Zbog toga se u industrijskoj praksi često primenjuju specifične metode, kao što su metalotermička

redukcija ili elektrolitičko dobijanje, dok su karbotermički i gasni redukcionni procesi uglavnom termodinamički nepovoljni [5-7].

Proizvodni postupci za metale retkih zemalja uopšteno se dele na metalotermičku redukciju i elektrolizu u rastopljenim solima [5]. Metalotermički postupci koriste fluorida i hloride kao polazne sirovine, dok se kao reducenti uglavnom koristi kalcijum i litijum u slučaju hlorida. Fluoridi imaju veću primenu zbog bolje kontrole čistoće ulaznih materijala. Za elemente sa visokim naponom pare (Sm, Eu, Tm i Yb) primenjuje se postupak redukcije–destilacije. Ovim postupkom metal se dobija putem redukcije polaznog oksida koja je praćena isparavanjem redukovano metala, pri čemu se kao reducent primenjuje La ili mišmetal (više-komponentna legura metala retkih zemalja).

Kao i postupci metalotermičke redukcije, i postupak redukcije–destilacije se odlikuje visokom čistoćom dobijenog metala i niskom produktivnošću zbog diskontinualnosti procesa.

U cilju direktnog dobijanja praškova magnetnih legura razvijen je postupak redukcije–difuzije, koji se zasniva na mešanju oksidnih sirovina i reducenta (kao što su CaH_2 i Ca) sa legirajućim elementima (kao što su Co i Fe). Ipak, ovaj postupak se retko primenjuje zbog teškoća u postizanju praškova homogenog hemijskog sastava [5, 6].

Adresa autora: Dragan Manasijević, Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Vojske Jugoslavije 12

e-mail: dmanasijevic@tfbor.bg.ac.rs

Rad primljen: 20.02.2026.

Rad prihvaćen: 25.03.2026.

U elektrolizi u rastopljenim solima kao ulazni materijali koriste se hloridi, oksidi i fluoridi, dok se hloridi i fluoridi primenjuju kao elektrolitske kupke. Za razliku od metalotermičke redukcije, u ovom postupku je moguće ostvariti kontinuiran rad, zbog čega elektroliza u rastopljenim solima predstavlja pogodnu metodu za masovnu proizvodnju. Gotovo celokupna današnja proizvodnja metala retkih zemalja za magnetne legure odvija se upravo ovim postupkom [1, 5].

Termodinamički proračuni predstavljaju neophodan alat za razumevanje stabilnosti različitih jedinjenja metala retkih zemalja i za procenu mogućnosti njihove redukcije. Analiza Gibbsove energije, ravnotežnih sastava i oblasti stabilnosti faza omogućava sagledavanje ograničenja i potencijala različitih redukcionih postupaka pre njihovog razmatranja u realnim tehnološkim uslovima. Savremeni softverski alati, poput programa HSC Chemistry [8], omogućavaju efikasno izvođenje ovakvih proračuna i grafički prikaz rezultata u širokom opsegu temperature i pritiska.

Cilj ovog rada je da se, primenom programa HSC Chemistry, izvrši teorijska analiza stabilnosti oksida, fluorida i hlorida metala retkih zemalja, ispita termodinamička izvodljivost njihove međusobne konverzije i redukcije različitim redukcionim sredstvima. Poseban akcenat stavljen je na uporednu analizu različitih metoda redukcije, kao i na uticaj temperature i primene vakuumu na mogućnost ekstrakcije metala retkih zemalja. Dobijeni rezultati imaju za cilj da pruže termodinamičku osnovu za razumevanje izbora i ograničenja procesa dobijanja metala retkih zemalja u metalurškoj praksi.

2. METODOLOGIJA

Termodinamički proračuni u ovom radu izvršeni su primenom softverskog paketa HSC Chemistry, verzija 10.8.0.6 [8].

Za proračune standardne promene Gibbsove energije reakcija formiranja oksida, fluorida i hlorida metala retkih zemalja i tipičnih reducenata (C, Ca, Al, Mg i La), kao i za proračune standardne entalpije reakcije redukcije fluorida korišćen je modul Reaction Equations. Standardne promene Gibbsove energije formiranja izražene su po molu odgovarajućeg dvoatomnog gasa (O_2 , F_2 i Cl_2), kako bi se omogućilo direktno i uporedivo poređenje njihove termodinamičke stabilnosti.

Proračun ravnotežnih sastava u Sm_2O_3 -La sistemu u temperaturnom opsegu 1000-1500°C, pri različitim ukupnim pritiscima (1 bar i 10^{-3} bar) izvršen je primenom modula Equilibrium Compositions. U proračunu ravnotežnog sastava sistema Sm_2O_3 -La korišćen je višak lantana od 25% u odnosu na stehiometrijsku

količinu (2,5 kmol La na 1 kmol Sm_2O_3), kako bi se simulirali realni procesni uslovi i obezbedilo pomeranje ravnoteže u pravcu formiranja proizvoda.

Predominacioni dijagrami su konstruisani primenom modula Stability Diagrams, dok je za proračune adijabatskih temperatura reakcija kalcio-termičke redukcije korišćen modul Heat and Material Balance.

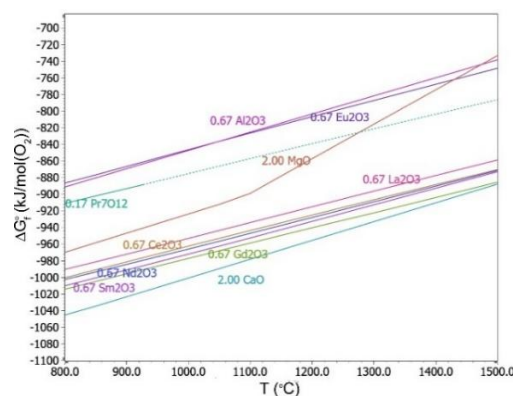
3. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom delu rada prikazani su i analizirani ključni rezultati termodinamičkih proračuna relevantnih za dobijanje metala retkih zemalja, uz njihovo povezivanje sa realnim industrijskim procesima. Rezultati i diskusija strukturirani su u tri međusobno povezane celine. U prvom delu razmatra se termodinamička stabilnost oksida, fluorida i hlorida metala retkih zemalja, kao i mogućnosti njihove redukcije. Drugi deo posvećen je termodinamičkoj analizi procesa halogenacije oksida metala retkih zemalja, pri čemu se naglašava značaj ravnotežnih odnosa i predominacionih dijagrama u definisanju optimalnih uslova procesa. U trećoj celini razmatraju se toplotni efekti reakcija redukcije i energetski zahtevi procesa dobijanja metala retkih zemalja.

Na ovaj način omogućeno je celovito sagledavanje veze između osnovnih termodinamičkih proračuna i njihove primene u savremenoj metalurškoj tehnologiji.

3.1. Termodinamička stabilnost oksida, fluorida i hlorida metala retkih zemalja i analiza njihove redukcije različitim reducentima

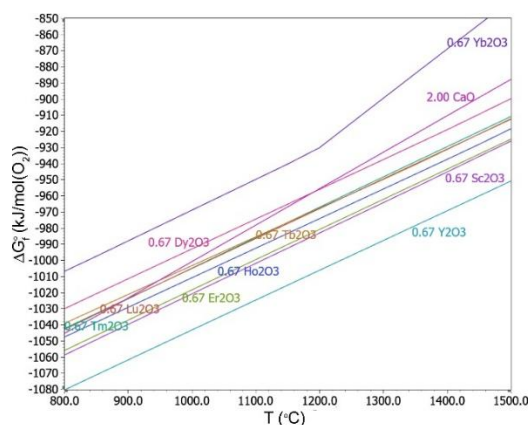
Na slikama 1 i 2 prikazane su proračunate standardne promene Gibbsove energije reakcija formiranja oksida retkih zemalja, Al_2O_3 , MgO i CaO u zavisnosti od temperature. Na prikazanim dijagramima vrednosti ΔG_f° izražene su po molu O_2 , dok brojevi uz hemijske formule oksida predstavljaju stehiometrijske koeficijente u odgovarajućim reakcijama formiranja oksida.



Slika 1 - Standardne promene Gibbsove energije reakcija formiranja (ΔG_f°) oksida retkih zemalja (La do Gd), Al_2O_3 , MgO i CaO u zavisnosti od temperature

Vrednosti standardne promene Gibbsove energije formiranja svih oksida metala retkih zemalja su mnogo niže od vrednosti za CO (vrednosti za CO kreću se od -400 do -550 kJ/molO₂, nisu predstavljene na slikama 1 i 2) što ukazuje na njihovu veoma visoku termodinamičku stabilnost.

Zbog toga karbotermička redukcija nije primenljiva kao industrijska metoda za dobijanje čistih metala retkih zemalja. Pored toga, karbotermička redukcija ima tendenciju formiranja karbida, a sama reakcija je izrazito endotermna i zahteva veliku količinu energije [6].



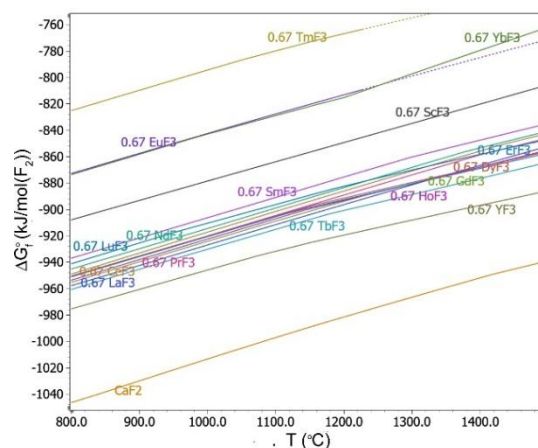
Slika 2 - Standardne promene Gibbsove energije reakcija formiranja (ΔG_f^0) oksida retkih zemalja (Sc, Y, Tb do Lu) i CaO u zavisnosti od temperature

Aluminijum i magnezijum takođe nisu dovoljno jaki reducenti za okside metala retkih zemalja (slika 1). Na slici 1 je prikazano da je redukcija metalnim kalcijumom za određeni broj metala izvodljiva, pošto je CaO stabilniji od oksida lantana do gadolinijuma. Suprotno tome, kao što je prikazano na slici 2, oksidi terbijuma do lutecijuma su ili jednako stabilni kao CaO ili čak stabilniji. Zbog toga je redukcija čak i metalnim kalcijumom, koji je izuzetno jako redukciono sredstvo, otežana. To takođe znači da je metalotermička redukcija oksida uopšte veoma zahtevna i limitirana [6].

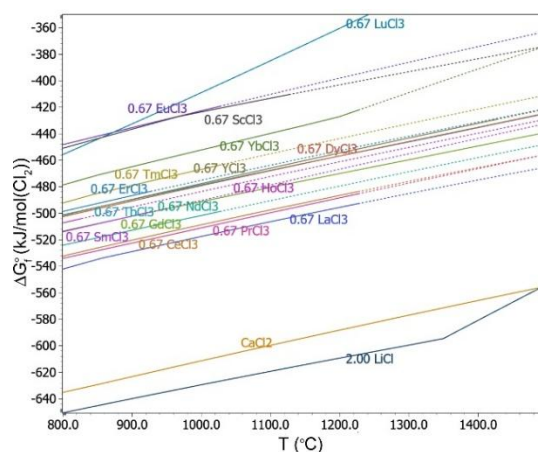
Na slikama 3 i 4 prikazane su proračunate vrednosti standardne promene Gibbsove energije reakcija formiranja fluorida i hlorida retkih zemalja u zavisnosti od temperature zajedno sa odgovarajućim vrednostima za CaF₂, LiCl i CaCl₂.

Sa slike 3 je uočljivo da je CaF₂ stabilniji od svih fluorida metala retkih zemalja čime se omogućava njihova redukcija metalnim kalcijumom. Takođe, na osnovu slike 4, vidljivo je da su LiCl i CaCl₂ značajno stabilniji od svih hlorida metala retkih zemalja što direktno ukazuje na termodinamičku mogućnost redukcije hlorida retkih zemalja litijumom i kalcijumom. Međutim, zbog higroskopnosti hlorida i isparavanja

hloridnih jedinjenja, calciotermička redukcija (redukcija metalnim kalcijumom) fluorida smatra se pogodnijom metodom za praktičnu primenu [5]. U praksi je calciotermička redukcija fluorida najzastupljenija i primenjuje se za dobijanje metala retkih zemalja visoke čistoće.



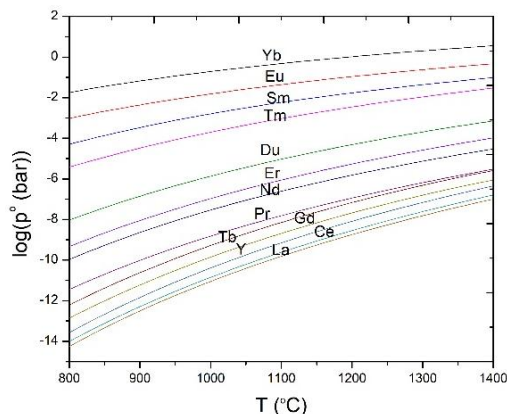
Slika 3 - Standardne promene Gibbsove energije reakcija formiranja (ΔG_f^0) fluorida retkih zemalja i CaF₂ u zavisnosti od temperature



Slika 4 - Standardne promene Gibbsove energije reakcija formiranja (ΔG_f^0) hlorida retkih zemalja, LiCl i CaCl₂ u zavisnosti od temperature

Kalciotermička redukcija fluorida se primenjuje na sve metale retkih zemalja, sa izuzetkom Sm, Eu, Tm i Yb, koji se zbog svoje visoke isparljivosti, proizvode postupkom redukcije-distilacije. Posebno je efikasna za dobijanje metala retkih zemalja sa visokim temperaturama topljenja, koje je teško proizvesti elektrolizom u rastopljenim solima. Metali iterbijum (Yb), samarijum (Sm), tulijum (Tm) i evropijum (Eu) imaju relativno niske tačke topljenja (824, 1072, 1545, 826 °C) i napone pare koji su znatno viši od ostalih metala retkih zemalja (slika 5). Zbog toga se za dobijanje ovih metala može koristiti postupak redukcije-distilacije u vakuumu [1, 5]. Razdvojeni oksidi

retkih zemalja se kao sirovine mešaju sa prahom lantana (La), presuju i zatim ubacuju u retortu. Reakcija se odvija na 1200–1300°C u visokom vakuumu. Para redukovanog metala kondenzuje se u niskotemperaturnom delu aparature.



Slika 5 - Proračunate zavisnosti logaritma napona para metala retkih zemalja od temperature

Redukciona reakcija može se opisati sledećom jednačinom (Sm je dat kao reprezentativni primer):

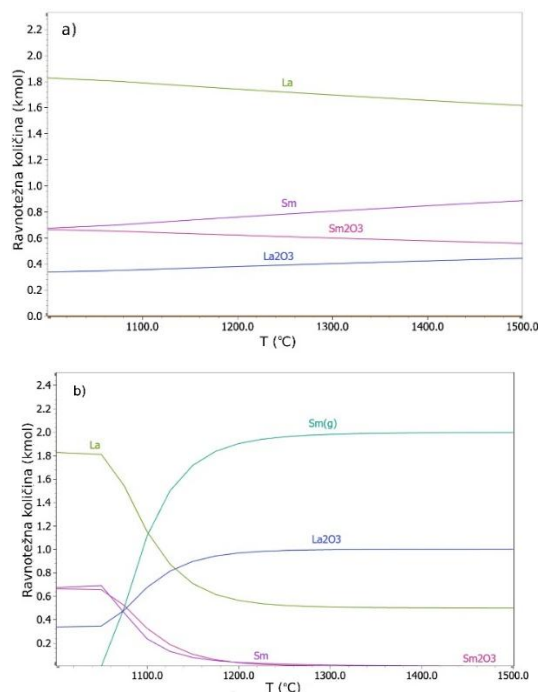


Standardna promena Gibbsove energije za reakciju definisanu standardnim stanjima, u kojoj je samarijum na 1200°C u tečnom stanju, iznosi +26,3 kJ/mol, što ukazuje da reakcija u standardnim uslovima nije spontana. Međutim, proizvedeni samarijum ima visok napon pare (slika 5), koji je viši od ukupnog pritiska u uslovima visokog vakuumu, te se kontinuirano uklanja iz reakcijskog sistema isparavanjem. Time se stvarna aktivnost samarijuma smanjuje, što omogućava napredovanje reakcije. Na ovaj način, postupkom vakuum-ske redukcije i destilacije, ostvaruje se efikasna separacija i rafinacija u jednom koraku [5].

Radi kvantitativnog sagledavanja uticaja pritiska na tok redukcije–destilacije, izvršen je proračun ravnotežnog sastava sistema Sm_2O_3 –La u temperaturnom opsegu 1000–1500°C, pri početnim količinama 1 kmol Sm_2O_3 i 2,5 kmol La, za ukupne pritiske od 1 bar i 0,001 bar. Dobijeni rezultati proračuna prikazani su na slici 6.

Pri ukupnom pritisku od 1 bar (slika 6a) dominantna ravnotežna faza u celom temperaturnom opsegu je metalni lantan, čija se ravnotežna količina kreće oko 1,8 mol, uz blago opadanje sa porastom temperature. Istovremeno, u sistemu koegzistiraju metalni samarijum (oko 0,7–0,8 mol), zaostali Sm_2O_3 (oko 0,6–0,7 mol) i La_2O_3 (0,3–0,4 mol). Ovakav raspored faza ukazuje da redukcija nije potpuna i da se uspostavlja ravnoteža između oksidnih i metalnih faza, pri čemu značajan deo samarijuma ostaje vezan u stabilnom oksidu. Iako se sa porastom temperature primećuje

blago povećanje količine metalnog Sm i La_2O_3 , reakcija ostaje ograničena ravnotežom u kondenzovanom sistemu. Ovi rezultati potvrđuju da pri atmosferskom pritisku redukcija Sm_2O_3 lantanom nije efikasan put za dobijanje samarijuma, uprkos povoljnoj stehiometriji i višku reducenta.



Slika 6 - Dijagrami ravnotežnih količina faza u Sm_2O_3 –La sistemu za ukupni pritisak: (a) 1 bar; (b) 10^{-3} bar

Potpuno drugačija situacija dobija se pri ukupnom pritisku od 0,001 bar (slika 6b). U tim uslovima dominantna faza postaje gasoviti Sm, čija količina naglo raste iznad 1050°C i dostiže približno 2 kmol na temperaturama višim od 1200°C, što odgovara gotovo potpunoj redukciji početnog oksida. Paralelno sa tim dolazi do naglog porasta količine La_2O_3 (oko 1 kmol), dok se količina metalnog La i Sm_2O_3 značajno smanjuje. Ovakvo ponašanje sistema jasno pokazuje da sniženje ukupnog pritiska pomera ravnotežu u pravcu formiranja gasovite faze samarijuma, čime se efektivno uklanja jedan od produkata reakcije iz kondenzovanog sistema.

Dobijeni rezultati proračuna kvantitativno potvrđuju industrijsku praksu, prema kojoj se redukcija Sm_2O_3 lantanom sprovodi u uslovima visokog vakuumu pri temperaturama 1200–1300°C.

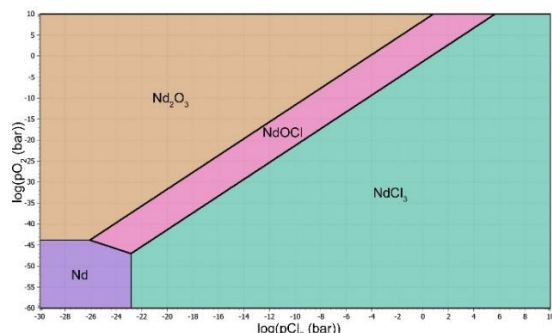
Sličan mehanizam važi i za Eu, Tm i Yb, pri čemu razlike u naponu pare utiču na efikasnost separacije.

3.2. Termodinamička analiza halogenacije oksida metala retkih zemalja

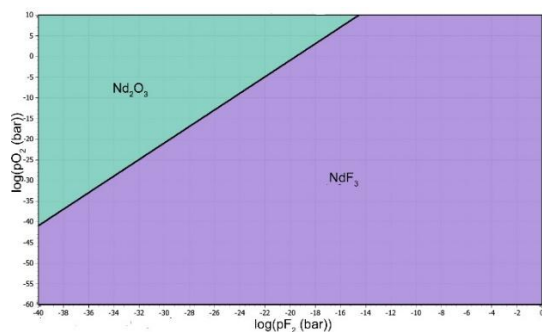
Radi sagledavanja mogućnosti konverzije stabilnih oksida metala retkih zemalja u termodinamički

pogodnije oblike za dalju preradu, analizirani su procesi hlorinacije i fluorinacije primenom termodinamičkih predominacionih dijagrama (dijagrami stabilnosti faza) [9, 10]. Kao reprezentativan primer izabran je neodimijum, zbog svog značaja u savremenim tehnološkim primenama i činjenice da njegovo ponašanje dobro opisuje termodinamičke karakteristike većine lakih lantanoida.

Predominacioni dijagrami su konstruisani za sisteme Nd–O–Cl i Nd–O–F pri temperaturi od 900°C, u funkciji parcijalnih pritiska gasova uključenih u reakcije (slike 7 i 8). Na ovaj način omogućeno je jasno sagledavanje ravnotežnih uslova pod kojima dolazi do prelaska iz oksidne u halogenidnu fazu.



Slika 7 - Predominacioni dijagram za Nd–O–Cl sistem na temperaturi 900°C



Slika 8 - Predominacioni dijagram za Nd–O–F sistem na temperaturi 900°C

U slučaju hlorovanja, analizirana je ravnoteža između Nd_2O_3 , NdOCl , NdCl_3 , Nd i gasne faze Cl_2/O_2 . Predominacioni dijagram u koordinatama $\log p\text{Cl}_2$ – $\log p\text{O}_2$ pokazuje da se stabilnost hlorida neodimijuma postiže pri povišenim parcijalnim pritiscima hlora i niskim parcijalnim pritiscima kiseonika. Ovi uslovi su u skladu sa industrijskom praksom, gde se proces hlorinacije sprovodi u snažno hlorujućoj i redukujućoj atmosferi, često uz prisustvo ugljenika kao pomoćnog reagensa za uklanjanje kiseonika [10].

Posebno je značajno prisustvo stabilne oblasti oksihlorida NdOCl , koja se javlja u prelaznim uslovima između oksida i hlorida. Ova međufaza ukazuje da proces hlorinacije oksida neodimijuma može teći stupnjevito, što ima važan uticaj na izbor procesnih

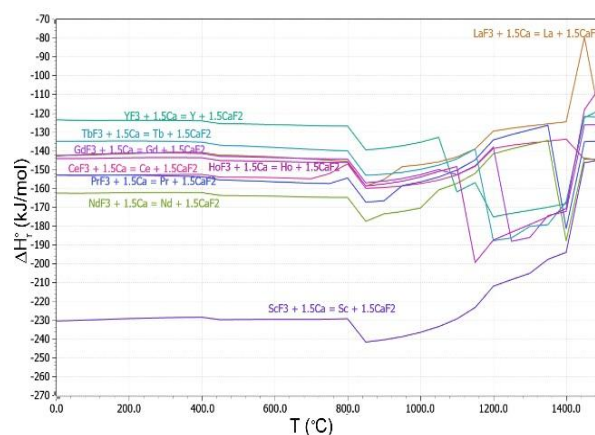
parametara i efikasnost konverzije. Pojava metalnog neodimijuma ograničena je na ekstremno redukcionne uslove, čime se potvrđuje da hlorinacija predstavlja pripremni, a ne redukcionni korak u tehnologijama dobijanja metala retkih zemalja.

Slično tome, predominacioni dijagram za sistem Nd–O–F (slika 8), konstruisan u funkciji $\log p\text{F}_2$ – $\log p\text{O}_2$, ukazuje na još izraženiju stabilnost fluorida u odnosu na okside. NdF_3 se pokazuje kao termodinamički stabilna faza u širokom opsegu uslova, što objašnjava čestu primenu fluorinacije kao pripremnog koraka za elektrolitičko dobijanje metala retkih zemalja iz rastopljenih soli.

Prikazani predominacioni dijagrami potvrđuju da su hlorinacija i fluorinacija efikasni putevi za transformaciju izuzetno stabilnih oksida metala retkih zemalja u hemijski i tehnološki pogodnije halogenide. Termodinamička analiza omogućava pouzdano definisanje optimalnih procesnih uslova i predstavlja neophodnu osnovu za projektovanje i optimizaciju industrijskih postupaka dobijanja metala retkih zemalja.

3.3. Toplotni efekti reakcija redukcije i energetski zahtevi procesa proizvodnje metala retkih zemalja

Metalotermičke reakcije redukcije metala retkih zemalja praćene su značajnim oslobađanjem toplote, jer dolazi do formiranja veoma stabilnih jedinjenja redukcionog metala sa kiseonikom ili halogenima (CaO , CaF_2 , La_2O_3). Na slici 9 prikazane su proračunate vrednosti standardne promene entalpije reakcija redukcije nekih fluorida metala retkih zemalja sa kalcijumom u zavisnosti od temperature.

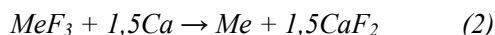


Slika 9 - Proračunate standardne promene entalpije reakcija (ΔH_r°) redukcije nekih fluorida metala retkih zemalja sa kalcijumom u zavisnosti od temperature

Uzimajući u obzir proračunate promene entalpije reakcija kalciotermičke redukcije fluorida metala retkih zemalja, kao i tabelu 1 sa izračunatim adijabatskim temperaturama reakcija, može se jasno sagledati

toplotni karakter i energetski zahtevi ovih procesa, kao i njihova tehnološka relevantnost.

Sa slike 9 se vidi da su sve razmatrane reakcije tipa:



izraženo egzotermne u širokom temperaturnom intervalu.

Vrednosti promene entalpije su negativne i kreću se približno od -120 do -250 kJ mol⁻¹, u zavisnosti od elementa i temperature. Posebno se ističe reakcija redukcije ScF₃, koja pokazuje najizraženiji egzotermni efekat i najvišu adijabatsku temperaturu. S druge strane, reakcije za lakše lantanoide (La, Ce, Pr, Nd) imaju nešto manje negativne entalpije.

Promene nagiba krivih i diskontinuiteti u određenim temperaturnim oblastima povezani su sa faznim transformacijama učesnika reakcije (topljenje fluorida, prelaz kalcijuma ili produkata u tečno stanje), što direktno utiče na ukupni toplotni bilans sistema.

Iako su reakcije egzotermne, u praksi je neophodno obezbediti značajan spoljašnji dovod energije [6]. Razlog za to leži u visokoj termodinamičkoj stabilnosti polaznih jedinjenja metala retkih zemalja, kao i u visokim tačkama topljenja reaktanata i produkata. Procesi se najčešće odvijaju na temperaturama između 1000 i 1200°C, a u nekim slučajevima i iznad 1300°C, kako bi se obezbedila dovoljna brzina reakcije, topljenje ili omekšavanje soli i efikasna difuzija reaktanata [1].

Poseban energetski izazov predstavlja iniciranje reakcije [6]. Reakcija metalotermičke redukcije često ne započinje spontano na nižim temperaturama, već zahteva prethodno zagrevanje sistema do temperature paljenja. Nakon iniciranja, oslobođena toplota može dovesti do samoodrživog toka reakcije, pa čak i do lokalnog pregrevanja. Zbog toga je kontrola toplotnih efekata od izuzetnog značaja kako bi se sprečilo isparavanje metala retkih zemalja, sinterovanje produkata ili oštećenje reaktora.

Tabela 1. Proračunate adijabatske temperature reakcija kalciotermtičke redukcije

Reakcija	Adijabatska temperatura (°C)
YF ₃ +1,5Ca=Y+1,5CaF ₂	847,7
TbF ₃ +1,5Ca=Tb+1,5CaF ₂	898,6
LaF ₃ +1,5Ca=La+1,5CaF ₂	919,8
GdF ₃ +1,5Ca=Gd+1,5CaF ₂	944,4
HoF ₃ +1,5Ca=Ho+1,5CaF ₂	965,0
PrF ₃ +1,5Ca=Pr+1,5CaF ₂	931,3
NdF ₃ +1,5Ca=Nd+1,5CaF ₂	1003,2
ScF ₃ +1,5Ca=Sc+1,5CaF ₂	1303,3

Energetski zahtevi procesa dodatno rastu usled potrebe za inernom ili vakuumskom atmosferom, koja se primenjuje radi sprečavanja oksidacije i pomeranja ravnoteže reakcije u korist redukovano metala. Održavanje vakuumu ili kontrolisane atmosfere argona ili helijuma zahteva dodatnu energiju, ali omogućava niže parcijalne pritiske reaktivnih gasova i veću efikasnost procesa.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu je prikazana termodinamička analiza stabilnosti oksida i halogenida metala retkih zemalja, mogućnosti njihove konverzije i redukcije, kao i toplotnih efekata i energetskih zahteva.

Dobijeni rezultati pokazuju da karbotermička redukcija oksida metala retkih zemalja nije termodinamički pogodna zbog njihove visoke stabilnosti. Nasuprot tome, kalciotermtička redukcija fluorida predstavlja termodinamički povoljan put za dobijanje većine metala retkih zemalja.

Za elemente sa visokim naponom pare (Sm, Eu, Tm, Yb), primena vakuumu ima ključnu ulogu jer omogućava pomeranje ravnoteže ka formiranju gasovite faze i efikasnu separaciju putem redukcije–destilacije. Predominacioni dijagrami potvrđuju da halogenacija oksida predstavlja efikasan međukorak u transformaciji stabilnih oksida u pogodnije oblike za dalju preradu.

Primena savremenih termodinamičkih softvera, kao što je HSC Chemistry, omogućava detaljnu i pouzdanu procenu stabilnosti jedinjenja kroz proračun promena Gibbsove energije reakcija, stabilnosti faza u širokom opsegu temperatura i pritiska, kao i toplotnih efekata reakcija. Na taj način moguće je unapred identifikovati termodinamički povoljne reakcije i optimalne procesne parametre, čime se smanjuje potreba za opsežnim i skupim eksperimentalnim ispitivanjima.

Dobijeni rezultati potvrđuju da termodinamička analiza predstavlja neophodnu osnovu za razumevanje ponašanja jedinjenja metala retkih zemalja i racionalan izbor tehnologija njihove prerade. Integracija teorijskih proračuna i savremenih softverskih alata doprinosi razvoju efikasnijih, energetski povoljnijih i održivijih postupaka dobijanja metala retkih zemalja, što je od posebne važnosti s obzirom na njihov rastući industrijski i tehnološki značaj.

5. ZAHVALNICA

Istraživanje u ovom radu realizovano su uz finansijsku podršku Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije, u okviru finansiranja naučno istraživačkog rada na Univerzitetu u Beogradu, Tehničkom fakultetu u Boru pod brojem ugovora 451-03-34/2026-03/ 20013.

LITERATURA

- [1] Lucas J, Lucas P, Le Mercier T, Rollat A, Davenport WG. Rare earths: science, technology, production and use. Elsevier, 2014.
- [2] Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, Vol. 10, No. 4, 1285-1303, 2019.
- [3] Zhou B, Li Z, Chen C. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals*, Vol. 7, No.11, article 203, 2017.
- [4] Goodenough K. M, Wall F, Merriman D. The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. *Nat Resour Res*, Vol. 27, No. 2, 201–216, 2018.
- [5] Takeda O, Uda T, Okabe T. H. Rare Earth, Titanium Group Metals, and Reactive Metals Production, in S. Seetharaman et al. (Eds.), *Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes*: Vol. 3 (pp. 995-1069), Elsevier, 2014.
- [6] Balachandran G. Extraction of Rare Earths for Advanced Applications, in S. Seetharaman et al. (Eds.), *Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes*: Vol. 3 (pp. 1291-1339), Elsevier, 2014.
- [7] Rafique MMA. Pyrometallurgy and Electrometallurgy of Rare Earths – Part A: Analysis of Metallothermic Reduction and Its Variants. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Vol. 45, No.4, 389–396, 2024.
- [8] Roine A. HSC Chemistry [Software], version 10.8.0.6, Metso, Pori, 2026.
- [9] Pomiro F. J, Gaviria J. P, Fouga G. G, Bohé A. E, De Micco G. A panoramic overview of chlorination and carbochlorination of light rare earth oxides, including thermodynamic, reaction mechanism, and kinetic aspects. *Mining, Metallurgy & Exploration*, Vol. 38, No. 6, 2467-2484, 2021.
- [10]Xue H, Lv G, Wang L, Ren J, Zhao X, Zhang TA. Carbochlorination extraction of rare earth Elements: Thermodynamics, kinetics and mechanism investigation. *Minerals Engineering*, Vol. 233, article 109623, 2025

SUMMARY

THERMODYNAMIC ASPECTS OF RARE EARTH METAL EXTRACTION PROCESSES

In this paper, a thermodynamic analysis of rare earth metal extraction processes is presented. The thermodynamic stability of rare earth metal oxides, fluorides, and chlorides was analyzed, as well as the conditions for their reduction using various reducing agents. The study also examines the thermodynamic basis of the halogenation process of rare earth metal oxides, with predominance diagrams used to describe phase equilibria in metal–oxygen–halogen systems. These diagrams enable clear identification of the stability regions of oxides, oxyhalides, and halides and represent an important tool in the design of industrial processes. In addition, the paper links the results of thermodynamic calculations with industrial practice through an analysis of the most important rare earth metal production technologies. Particular emphasis is placed on the thermal effects of reactions and the energy requirements of metallothermic processes. The results confirm the importance of modern thermodynamic analysis and software tools in process optimization and in the selection of efficient technologies for rare earth metal production.

Key Words: rare earth metals, thermodynamic analysis, metallothermic reduction, halogenation of oxides