

УДК 546.65

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ФОСФОГИПСА СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА Ln_nA_m (где Ln-La, Ce, Nd; A-OH⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻) ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

Зык Н. В., к.х.н., доцент каф. «Инженерная экология»,
Дорошко Е. С., магистрант
Белорусский национальный технический университет
г. Минск, Республика Беларусь

Из известных видов фосфатного сырья, перерабатываемых на удобрения, наибольшую практическую ценность как источник редкоземельных элементов (РЗЭ) представляет апатитовый концентрат, который содержит около 1 % мас. РЗЭ. Уменьшение растворимости с ростом температуры используется в ряде патентов как способ выделения фосфатов РЗЭ из фосфорнокислых растворов. Растворимость фосфатов РЗЭ в кислотах зависит от концентрации и природы кислоты. При температуре 25 °С и при постоянном значении рН, равном 0,5, растворимость CePO₄ минимальна в фосфорной кислоте – примерно 0,005 моль/л (0,82 г Ce₂O₃/л), в серной кислоте она составляет 0,01 моль/л (1,64 г Ce₂O₃/л), а в азотной – 0,08 моль/л (13,12 г Ce₂O₃/л). Начало осаждения средних ортофосфатов лантаноидов из кислых растворов характеризуется следующими значениями рН: для PrPO₄·nH₂O – 1,5; SmPO₄·nH₂O – 1,7; GdPO₄·nH₂O и TbPO₄·nH₂O – 2,5. Минимальное значение рН требуется для осаждения Ce(IV) – 1,2. Таким образом, из литературных данных следует, что для полного осаждения суммы РЗЭ из растворов в виде фосфатов требуется достижение высокого значения рН. Исходный апатит и образующийся фосфогипс всегда содержат соединения фтора, поэтому в растворах, получаемых при кислотной обработке фосфогипса, присутствуют фториды.

Свойства фторидов лантаноидов довольно существенно отличаются от свойств хлоридов, бромидов, иодидов – по сравнению с ними они термодинамически устойчивее и не подвергаются термическому разложению до 800 °С. Фториды РЗЭ относятся к наименее растворимым соединениям. В водных растворах фториды

лантаноидов присутствуют в виде ионов LnF^{2+} , которые весьма устойчивы, причем константа их устойчивости монотонно увеличивается от лантана к лютецию. Поэтому фториды лантаноидов не растворяются в избытке плавиковой кислоты и могут быть получены осаждением плавиковой кислотой или фторидами щелочных элементов практически из любых растворов в виде кристаллогидратов состава $\text{LnF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x \leq 0,5$.

Обобщая литературные данные по физико-химическим свойствам соединений РЗЭ, можно сделать следующие выводы. Растворимость сульфатов РЗЭ существенно выше, чем ортофосфатов и уменьшается с повышением температуры. Сульфаты РЗЭ образуют двойные соли с сульфатами щелочных металлов и аммония состава $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Сульфаты тербиевой подгруппы мало растворимы в воде, а сульфаты иттриевой подгруппы хорошо растворимы. Так, растворимость $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в насыщенном растворе сульфата калия равна, г $\text{Ln}_2\text{O}_3/100$ мл раствора: для Ln = Sm – 0,05; Gd – 0,77; Y – 4,685.

Нитраты РЗЭ хорошо растворяются в воде и с повышением температуры их растворимость увеличивается. Произведение растворимости гидроксидов лантаноидов на 2–10 порядков меньше, чем соответствующих фторидов, а растворимость их в воде примерно в десять раз меньше, чем фторидов. Таким образом, можно предполагать, что при осаждении гидроксидов РЗЭ будет достигаться большая полнота осаждения, чем при осаждении их фторидов.

Для начала осаждения гидроксидов требуются большие значения рН, чем для осаждения фосфатов, в то же время значения рН полного осаждения фосфатов практически совпадают с рН для начала осаждения гидроксидов. Очевидно, при нейтрализации кислых растворов возможно выпадение не только фосфатов, но и гидроксидов. Для осаждения карбонатов требуются большие значения рН, чем для начала осаждения ортофосфатов. Можно полагать, что в случае наличия в кислом растворе фосфатов нейтрализация карбонатом аммония приведет к осаждению смеси основных фосфатов и карбонатов лантаноидов. Важно отметить, что при осаждении карбонатов избытком осадителя (карбонатов щелочных металлов и аммония) образуются двойные соли состава $\text{M}^+\text{Ln}(\text{CO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, (\text{NH}_4)^+$. Двойные карбонаты растворяются в избытке осадителя.