

Состав соединений редкоземельных элементов в фосфогипсе

Зык Н.В., Кулинич И.Л., Глуховский В.И.
Белорусский национальный технический университет

Апатитовые руды Кольского полуострова, как известно, представлены главным образом кальцийфторапатитом $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, в небольших количествах – гидроксилapatитом $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ и другими формами изоморфного замещения кальция. Из минералов-примесей в апатитовой руде содержатся: нефелин $(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ – около 40 % мас.; пироксены – эгирин $\text{NaFe}(\text{SiO}_3)$, титаномагнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{FeTiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$, ильменит FeTiO_3 , сфен CaTiSiO_5 , полевые шпаты и другие. Установлено, что для апатитов характерно изоморфное замещение ионов кальция, образующих решетку кристаллов $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, ионами РЗЭ, которые имеют близкие кристаллохимические радиусы. Сложность химического состава апатитового концентрата и высокая кислотность в экстракторах при разложении фосфатов создают благоприятные условия для замещения ионов друг другом в процессе образования кристаллических осадков при преимущественном образовании сульфата кальция.

Учитывая сложность химического состава исходного сырья – апатитового концентрата и разнообразие химических процессов, протекающих при взаимодействии концентрата со смесью фосфорной и серной кислот, можно ожидать, что при кристаллизации фосфогипса в составе его структурных элементов могут быть соосаждены и адсорбированы самые различные компоненты, содержащиеся в сернокислотной пульпе экстрактора.

В данной работе нами был определен состав соединений РЗЭ в фосфогипсе ПРУП "Гомельский химический завод".

В процессе сернокислотного разложения апатита образуется экстракционная фосфорная кислота концентрации 34–50 % мас., что создает благоприятные условия для образования фосфатов лантаноидов.

Исходный апатитовый концентрат содержит соединения фтора, следовательно, в растворах, получаемых при его разложении в процессе обработки серной кислотой, весьма вероятно образование фторидов лантаноидов.

Методом масс-спектропии нами установлено, что относительное содержание оксидов (в пересчете) индивидуальных РЗЭ в апатите следующее, (% мас.): La-27; Ce-45; Pr-5,0; Nd-14,5; Sm-1,5; Eu-0,55; Gd-1,0; Tb-

0,15; Dy-1,1; Ho-0,1; Er-0,1; Yb-0,2; Y-3,0. Таким образом, в смеси РЗЭ содержатся в основном легкие элементы (La–Nd), поэтому в качестве объектов исследования для определения растворимости использовали соединения РЗЭ, содержащиеся в максимальном количестве (Ce, La, Nd).

Результаты расчета показывают, что совместное осаждение фосфатов и фторидов РЗЭ проходит во всем изученном интервале концентраций H_3PO_4 . По мере увеличения концентрации РЗЭ происходит образование сначала осадка LnF_3 , а затем, когда равновесная концентрация лантаноидов повысится до такой степени, что будет достигаться условное произведение растворимости LnPO_4 , начнется совместное осаждение двух осадков LnF_3 и LnPO_4 . Для экспериментального подтверждения результатов вышеприведенных расчетов был исследован процесс осаждения РЗЭ в модельной системе, изначально исключающей наличие малорастворимой твердой фазы, при постоянной концентрации в ней основных компонентов, что имитировало процесс производства ЭФК. Исследования выполняли при температуре 70 °С, что также соответствовало средней температуре проведения указанного процесса в производственных условиях. В качестве исходных реагентов для приготовления модельных растворов использовали 95 % мас. H_3PO_4 , 93 % мас. H_2SO_4 , 20 % мас. HF и насыщенный раствор $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Указанные реагенты вносили в термостатированные сосуды в количествах, обеспечивающих получение растворов, соответствующих по содержанию основным компонентам производственных растворов, образующихся при разложения апатитового концентрата серной кислотой. Концентрация ионов PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , и F^- в процессе осаждения составляла, г/л: PO_4^{3-} – 346,1-348,9; F^- – 9,1-10,4; SO_4^{2-} – 27,4-28,9.

В реакционную смесь добавляли различное количество насыщенного раствора нитрата РЗЭ. Сосуды герметизировали и термостатировали при температуре 70 °С в течение 3 ч при постоянном перемешивании. Отделенную фильтрованием твердую фазу промывали на фильтре этиловым спиртом, затем ацетоном и высушивали на воздухе до постоянного веса. Фильтрат и твердую фазу анализировали на содержание контролируемых компонентов (F^- , PO_4^{3-} , Ln^{3+} и SO_4^{2-}).

По данным рентгенофазового анализа прокаленных осадков РЗЭ его основной кристаллической фазой является LaPO_4 . На ИК спектрах осадков РЗЭ присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи О–Н ($3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) и деформационным колебаниям воды (1640 см^{-1}). В области $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ зафиксирована интенсивная полоса, отвечающая валентным колебаниям Ln–F. Полосы поглощения в области валентных колебаний связи О–Н расширены и сдвинуты в сторону больших длин волн, что является характерным признаком водородной связи.

Несколько слабо выраженных максимумов в области поглощения О–Н связи на ИК спектрограммах свидетельствуют о неэквивалентности молекул воды, образующих связи различной прочности. Наличие полос поглощения на спектрограмме в ИК области спектра при 1060, 1020, 970, 616, 567, 540 см⁻¹ свидетельствует о валентных и деформационных колебаниях ионов PO₄³⁻.

По данным комплексного термогравиметрического анализа синтезированные фосфаты и фториды РЗЭ содержат от 0,5–2 моль молекул воды. Таким образом, анализ полученных осадков дает основание полагать о наличии в осадке, полученном из модельного раствора, гидратированных фосфатов и фторидов лантана.