

Российская Академия Наук

КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева

Э. П. Локшин, О. А. Тареева

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ
ХИБИНСКОГО АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА
НА МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ**

Российская Академия Наук
КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева

Э. П. Локшин, О. А. Тареева

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ
ХИБИНСКОГО АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА
НА МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ**

Апатиты
2015

УДК 661(440.21)
Л 73

Печатается по постановлению
Президиума Кольского научного центра Российской академии наук

Л 73 **Локшин Э.П.** Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при серноокислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения
/ Э.П. Локшин, О.А. Тареева; под ред. П.Б. Громова. – Апатиты: КНЦ РАН, 2015. – 268 с.: ил.

ISBN 978-5-91137-327-6

В монографии обобщены результаты выполненных во ФГБУН ИХТРЕМС КНЦ РАН исследований по извлечению редкоземельных элементов из промежуточных и отвальных продуктов серноокислотной переработки хибинского апатитового концентрата.

Научно обоснованы новые практически безотходные технологии получения нерадиоактивных карбонатных или гидроксидных концентратов редкоземельных элементов из фосфогипсов, получающихся при различных вариантах серноокислотной технологии (фосфополугидрата, фосфодигидрата), а также экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса (продукционной и оборотной). Разработанные технические решения исключают образование требующих специальных методов обращения радиоактивных отходов.

Показано, что освоение производства редкоземельных элементов при серноокислотной переработке хибинского апатитового концентрата обеспечит полное удовлетворение текущих и перспективных потребностей России в редкоземельной продукции, создаст потенциал для её экспорта, повысит комплексность и экономическую эффективность переработки апатитового концентрата, улучшит экологическую обстановку в районах деятельности предприятий, перерабатывающих апатитовый концентрат серноокислотным методом.

Издание предназначено для работников химической и металлургической промышленности, научных работников, предпринимателей, интересующихся проблемами получения редкоземельной продукции из минерального сырья, и будет полезно студентам высших учебных заведений, работающих и обучающихся по соответствующим направлениям.

Ил. – 51, табл. – 193, прил. – 10; библиогр. – 315 назв.

Рецензенты:

В.М. Орлов, докт. техн. наук, проф.;

О.Е. Чуркин, канд. техн. наук

УДК 661(440.21)

ISBN 978-5-91137-327-6

© Э.П. Локшин, О.А. Тареева, 2015

© ФГБУН Институт химии и технологии
редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, 2015

© ФГБУН Кольский научный центр РАН, 2015

Russian Academy of Sciences
KOLA SCIENCE CENTER

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology
of Rare Elements and Mineral Raw Materials

E.P. Lokshin, O.A. Tareeva

**TECHNOLOGIES DEVELOPMENT
FOR THE EXTRACTION OF RARE EARTH
ELEMENTS WHILE SULFURIC ACID PROCESSING
OF THE Khibiny APATITE CONCENTRATE
FOR MINERAL FERTILIZERS PRODUCTION**

Apatity
2015

UDC 661 (440.21)

L 73

Published by the decision of the Presidium of the Kola Science Cent
of the Russian Academy of Sciences

L 73 Lokshin E.P. Technologies development for the extraction of rare earth
elements while sulfuric acid processing of the Khibiny apatite concentrate for
mineral fertilizers production /E.P. Lokshin, O.A. Tareeva; [ed. by P.B. Gromov]. -
Apatity: KSC RAS, 2015. - 268 p.

ISBN 978-5-91137-327-6

The monograph summarizes the results of the research made in the
ICTREMRM KSC RAS on extraction of rare earth elements from intermediate and
waste products of the Khibiny apatite concentrate sulfuric acid processing.
Scientifically proven are the number of new virtually non-waste technologies for
preparation of radiation-free carbonate or hydroxide rare earth concentrates from
phosphogypsum of phosphate semihydrate and phosphate dihydrate types resulting in
different types of sulfuric acid technology as well as from phosphoric acid of the
dihydrate process (product and recycled acids). Developed technical decisions
exclude formation of radioactive wastes, demanding special methods for utilization.

It is shown that production engineering of rare earth elements while sulfuric
acid processing of the Khibiny apatite concentrate will meet the current and future
Russian demands for rare earth products. It would create the potential for exports,
increase the complexity and cost effectiveness of apatite concentrate processing,
improve the ecological situation in the areas of enterprises activity, which use
sulfuric acid method for the apatite concentrate treatment.

The publication is intended for the workers of chemical and metallurgical
industries, scientists, and businessmen interested in problems of obtaining rare earth
products from mineral raw materials. It will be useful for university students engaged
in relevant fields.

Fig. – 51, tab. - 193, app. - 10; ref. - 315.

Reviewers:

V.M. Orlov, Dr.Sc. (Engineering), Prof.

O.E. Churkin Ph.D. (Engineering)

ISBN 978-5-91137-327-6

© Lokshin E.P., O.A. Tareeva, 2015

© I.V. Tananaev Institute of Chemistry and
Technology of Rare Elements and Mineral
Raw Materials, 2015

© Kola Science Centre of the RAS, 2015

УДК 661(440.21)
Л 73

Печатается по постановлению
Президиума Кольского научного центра Российской академии наук

Л 73 **Локшин Э.П.** Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения
/ Э.П. Локшин, О.А. Тареева; под ред. П.Б. Громова. – Апатиты: КНЦ РАН, 2015. – 268 с.: ил.

ISBN 978-5-91137-327-6

В монографии обобщены результаты выполненных во ФГБУН ИХТРЭМС КНЦ РАН исследований по извлечению редкоземельных элементов из промежуточных и отвалных продуктов сернокислотной переработки хибинского апатитового концентрата.

Научно обоснованы новые практически безотходные технологии получения нерадиоактивных карбонатных или гидроксидных концентратов редкоземельных элементов из фосфогипсов, получающихся при различных вариантах сернокислотной технологии (фосфолугидрата, фосфодигидрата), а также экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса (продукционной и оборотной). Разработанные технические решения исключают образование требующих специальных методов обращения радиоактивных отходов.

Показано, что освоение производства редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата обеспечит полное удовлетворение текущих и перспективных потребностей России в редкоземельной продукции, создаст потенциал для её экспорта, повысит комплексность и экономическую эффективность переработки апатитового концентрата, улучшит экологическую обстановку в районах деятельности предприятий, перерабатывающих апатитовый концентрат сернокислотным методом.

Издание предназначено для работников химической и металлургической промышленности, научных работников, предпринимателей, интересующихся проблемами получения редкоземельной продукции из минерального сырья, и будет полезно студентам высших учебных заведений, работающих и обучающимся по соответствующим направлениям.

Ил. – 51, табл. – 193, прил. – 10; библиогр. – 315 назв.

Рецензенты:

В.М. Орлов, докт. техн. наук, проф.;

О.Е. Чуркин, канд. техн. наук

УДК 661(440.21)

ISBN 978-5-91137-327-6

© Э.П. Локшин, О.А. Тареева, 2015

© ФГБУН Институт химии и технологии
редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, 2015

© ФГБУН Кольский научный центр РАН, 2015

Принятые обозначения

АК – хибинский апатитовый концентрат.

ФПГ – фосфогипс, полученный полугидратным сернокислотным процессом переработки апатитового концентрата.

ФДГ – фосфогипс, полученный дигидратным сернокислотным процессом переработки апатитового концентрата.

ЭФК – экстракционная фосфорная кислота сернокислотного процесса переработки апатитового концентрата.

ПЭФК – «продукционная» экстракционная фосфорная кислота сернокислотного процесса переработки апатитового концентрата.

ОЭФК – экстракционная фосфорная кислота сернокислотного процесса переработки апатитового концентрата, используемая в обороте для его разложения.

РЗЭ – редкоземельные элементы (здесь иттрий и лантаноиды).

$\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$ – сумма оксидов(III) редкоземельных элементов.

ε_A – извлечение вещества А, отн. %.

C_A – концентрация вещества А.

τ – время.

t – температура, °С.

Ж:Т – отношение объема жидкой фазы к массе твердого.

$A_{\text{эфф}}$ – удельная эффективная радиоактивность, КБк·кг⁻¹.

Н.а. – не анализировали.

Редкоземельные элементы используются в черной и цветной металлургии, электронной и атомной промышленности, сельском хозяйстве, производстве стекол, специальных керамик, катализаторов, полировальных порошков, постоянных магнитов и многих других отраслях. В мире потребление содержащих РЗЭ материалов систематически растет: с 32 тыс. т (в пересчете на оксиды) в 1990 г. до 105 тыс. т в 2005 г. [1] и 136-140 тыс. т. в 2010 г. Резкое увеличение потребления РЗЭ связано с быстрым развитием производства ветровых электростанций, расширением применения в автомобилестроении, атомной энергетике и др.

Длительное время развитие производства продукции РЗЭ в мире сдерживалось политикой Китайской Народной Республики, осуществлявшей большие объемы поставок по демпинговым ценам. Недавно в Китае было принято решение об ограничении экспорта и многократно увеличены цены на содержащие РЗЭ материалы, при этом возник их значительный дефицит, который по оценкам экспертов будет сохраняться даже после введения в ряде стран законсервированных и вновь строящихся предприятий.

Хотя использование РЗЭ в России после «перестройки» резко снизилось, существуют потребности, которые для обеспечения экономической безопасности должны удовлетворяться за счет собственного производства. Так, например, после Чернобыльской аварии на атомных электростанциях России начато использование ядерного топлива, в которое для снижения избыточной реактивности вносятся интегрированные добавки выгорающих поглотителей: оксида гадолиния для поглощения тепловых нейтронов и оксида эрбия, пригодного для поглощения «быстрых» нейтронов. Гадолиний начинает использоваться в реакторах ВВЭР-440 и ВВЭР-1000, а эрбий – в реакторах РБМК. С этой целью перспективно также использование самария и европия [2, 3].

Для производства редкоземельной продукции в мировой практике в основном используют бастнезит, монацит, иттротрихизит и ксенотим, а также глины кор выветривания [2, 4]. Используемые в мире сырьевые источники РЗЭ содержат значительные концентрации радионуклидов, что осложняет их переработку, особенно, в странах, предъявляющих высокие требования к охране окружающей среды.

В СССР редкоземельную продукцию получали из лопаритового концентрата Кольского полуострова, фосфоритов Казахстана, иттропаризитов и иттротрихизитов Киргизии. Существовавшие цены на материалы и энергоресурсы позволяли экономически эффективно перерабатывать эти виды сырья, обеспечивая потребность страны в РЗЭ как цериевой, так и иттриевой групп. Значительные количества соединений и металлических РЗЭ экспортировались в промышленно развитые страны (Японию, США и др.). Рост цен на энергоресурсы, материалы, транспорт в ходе проведенных в странах СНГ экономических реформ сделал переработку фосфоритов, иттропаризитов и иттротрихизитов нерентабельной. Спад промышленного производства в России определил сокращение потребления редкоземельной продукции на внутреннем рынке. В значительной степени распалась система кооперации по переработке лопаритового концентрата. Выросло давление китайских

экспортеров, что в совокупности с собственными ошибками российских производителей привело к ухудшению позиций на внешних рынках. Это вызвало сокращение возможностей сбыта редкоземельной продукции, получаемой из лопаритового концентрата и, как следствие, его производства и переработки.

В лопаритовом концентрате содержатся преимущественно РЗЭ цериевой группы, а концентрация иттрия и элементов средней группы мала. Для обеспечения потребности страны в РЗЭ средней и иттриевой групп интерес представляют редкоземельно-ниобиевые месторождения Сибири (Катугинское, Томтор) [5], в которых РЗЭ в основном встречаются в виде ортофосфатов. Однако сложный химический и минералогический состав, переизмельченность руд, определяющая трудность их обогащения, пока не позволили, несмотря на значительные усилия [6-13], разработать экономически целесообразную технологию переработки этого сырья. Расположение месторождений в малоосвоенных регионах потребует громадных вложений в их освоение.

Редкоземельные элементы (43.5% запасов) категорий В+С₁+С₂ России (по состоянию на 01.01.1995 г.) представлены группой апатитовых месторождений Хибинского массива [14] (рисунок 1), часть которых обрабатывается ОАО «Апатит» (Мурманская область).



Рис.1. Хибинские месторождения апатита:

- 1 – Северный Кукисвумчорр;
- 2 – Лявочорр;
- 3 – Поячвумчорр;
- 4 – Партомчорр;
- 5 – Куэльпор;
- 6 – Кукисвумчорр;
- 7 – Юкспор;
- 8 – Апатитовый цирк;
- 9 – Расвумчорр;
- 10 – Эвеслогчорр;
- 11 – Коашва;
- 12 – Ньюорпах;
- 13 – Олений ручей

Сопоставительная технико-экономическая оценка основных видов редкоземельного сырья [15] показала, что одним из наиболее перспективных источников РЗЭ в России должен стать АК, выпускаемый в течение длительного времени ОАО «Апатит» (Мурманская область). После заметного спада его производство стабилизировалось на уровне около 9 млн т, причем значительная часть его перерабатывается на минеральные удобрения на предприятиях России и стран СНГ. Недавно из руд месторождения «Олений ручей» начали выпускать АК также ОАО «Северо-Западная фосфорная компания».

Апатитовый концентрат является одним из наиболее качественных сырьевых источников фосфора для производства минеральных удобрений в мире. Отличительной особенностью АК является достаточно низкое содержание многих экологически вредных примесей, а также наименьшая суммарная радиоактивность. По данным работы [16], концентрация в нем тория и урана составляет соответственно 0.0011 и 0.005 мас.%. Более подробное исследование [17] показало, что в АК текущего производства содержится 0.0003-0.0007 мас.% ^{238}U и 0.002-0.003 мас.% ^{232}Th , что соответствует обусловленной ^{238}U удельной радиоактивности 0.038-0.088 КБк·кг⁻¹ и обусловленной ^{232}Th – 0.082-0.123 КБк·кг⁻¹. Таким образом, АК является наименее загрязненным радионуклидами фосфатным сырьем.

Однако, как видно из данных таблицы 1, если содержание урана в АК значительно меньше, то тория в 2.6÷8 раз больше, чем в зарубежных фосфатных концентратах.

Таблица 1

Удельная эффективная радиоактивность $A_{эфф}$ фосфатных концентратов [18]

Фосфатный концентрат	Содержание P_2O_5 , мас.%	Активность, КБк·кг ⁻¹			
		^{226}Ra	^{238}U	^{232}Th	^{40}K
Марокко	34	1.6	1.7	0.01	0.02
Марокко	35	1.6	1.7	0.02	0.01
Тайба-Того (обожженный)	35	1.1	1.3	0.03	0.004
Бу-Краа (Западная Сахара)	34	0.9	0.9	0.007	0.03
Хибины (СССР)	39	0.03	0.04	0.08	0.04
США (Флорида)	32	1.6	1.5	0.02	
США (Запад)	31	1.0	1.0		0.02

Удобрения, полученные из апатитового концентрата, значительно менее радиоактивны, чем получаемые в США и ФРГ с использованием соответственно американского и африканского фосфатного сырья [18]

Нами не будет рассматриваться наличие в АК и поведение при его переработке всех экологически вредных примесей (частично это сделано в работах [16, 19]), однако отметим, что РЗЭ и радиоактивные элементы наряду с мышьяком, ртутью, кадмием, стронцием, фтором и некоторыми другими элементами могут попадать из фосфатных минеральных удобрений в почвы, накапливаться в них, оказывая в дальнейшем вредное влияние на рост растений и потребительские свойства сельскохозяйственной продукции [20]. Хотя в Китае соединения РЗЭ достаточно широко используются в качестве микроэлементов минеральных удобрений [21], и утверждается о низкой токсичности хлорида церия при приеме внутрь [22], установлено, что РЗЭ при концентрациях 0.3÷0.5 мг·л⁻¹ (исследовано влияние иттрия, лантана, церия, европия, тербия и иттербия) существенно нарушают жизнедеятельность эритроцитов приводят при продолжительном воздействии к их гибели [23]. Сообщается о заметном влиянии РЗЭ и на работу почек [24]. Поэтому снижение содержания в удобрениях РЗЭ и радионуклидов будет способствовать повышению их качества.

Для апатитового концентрата характерно достаточно высокое содержание РЗЭ (в продуктах текущего производства около 1 мас.%) и стронция. Из апатитов Кольского полуострова по содержанию РЗЭ и стронция он уступает только ловозерскому (таблица 2), однако ловозерский апатит в значительных количествах недоступен. Объем производства АК велик, и количество РЗЭ в нем может полностью удовлетворить не только потребности российской промышленности, но и внести значительный вклад в удовлетворение мирового спроса.

Таблица 2

Состав апатитовых концентратов Кольского полуострова [25]

Месторождение	Содержание, мас.%								
	P ₂ O ₅	CaO	SrO	Σ Tr ₂ O ₃	F	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Хибины	39.5	50.9	2.8	0.98	3.3	1.9	0.45	0.71	0.79
Ковдор	38.4	52.9	0.38	0.21	1.2	2.4	0.08	-	0.98
Ловозеро	35.4	39.3	10.8	8.06	3	2	0.6	0.45	0.34
Себель-ярв	36.4	54.4	0.52	0.58	2	0.63	0.15	0.05	1.65
Гремяха-Вырмес	40.8	52.8	0.22	0.3	2.1	1.6	0.23	1.3	4.22
Вуориярви	37.8	54.6	0.47	0.4	2.46	0.67	0.08	-	0.48

По сравнению с лопаритовым концентратом – основным российским источником РЗЭ, а также бастнезитовым и монацитовым концентратами, являющимися основным мировым сырьем производства редкоземельной продукции, РЗЭ АК обогащены иттрием и элементами средней группы (таблицы 3 и 4).

Анализы с использованием современного оборудования показали (таблица 5), что в АК текущего производства (IV квартал 2012 г.) содержатся все РЗЭ, кроме скандия, при этом содержание суммы оксидов РЗЭ составляет около 1.05 мас.%.

Следует подчеркнуть, что у АК отношение концентраций радионуклидов и РЗЭ является наименьшим, что делает его наиболее перспективным сырьевым источником РЗЭ с точки зрения создания производства с минимальным радиоактивным загрязнением окружающей среды. Наконец, по мнению авторов работы [14], количественное соотношение большинства индивидуальных РЗЭ в АК близко к идеальному в структуре потребления.

Таким образом, АК является ценным сырьевым источником РЗЭ, а содержащиеся в нем РЗЭ, попадая в минеральные удобрения и оттуда в используемые в качестве пищи или корма скота растения, могут оказывать вредное влияние на здоровье людей и животных. Поэтому в случае успешного решения задачи по выделению РЗЭ могут быть достигнуты две цели: обеспечение промышленности ценными материалами на основе РЗЭ и снижение экологической токсичности минеральных удобрений и/или отходов, образующихся при их производстве.

Таблица 3

Состав РЗЭ в хибинских апатитах и лопаритовом концентрате
($\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3 = 100$ ат.%) [26]

Место взятия	$\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$, мас.%	Относительное содержание оксидов элементов, ат.%												
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd+Eu	Y+Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Бесцветная разность апатита, Кукисвумчорр	2.16	30.3	42	3.9	13.7	1.9	1.8	5.8	0.4	0.1	0.1	-	-	-
Темная разность апатита, Кукисвумчорр	1.75	24.4	44.8	4.4	13.3	2.8	2.7	6.6	0.8	0.1	0.1	-	-	-
Апатит-нефелиновая порода (Куэльпорр)	0.77	28	41	3.6	13.5	2.4	2.3	7.3	1.1	0.2	0.4	Следы	0.2	Следы
То же (Расвумчорр)	2.87	26.4	41	3.5	14	3.4	3.2	6.9	1	0.1	0.3	Следы	0.2	Следы
То же (Куэльпорр)	0.48	27.2	40.4	3.4	13.8	3.3	3.2	6.8	1	0.2	0.7	-	-	-
Крупнокристаллический апатит (Кукисвумчорр)	9.78	28.5	44.1	4.3	13.8	1.8	1.7	4.7	0.6	0.1	0.2	Следы	0.2	-
Средний состав		25.2	54.1	4	12.8	1.1	1.1	1.7	-	-	-	-	-	-
		25.1	53.3	1.7	15.1	1.1	1.1	2.6	-	-	-	-	-	-
		28.4	44.3	3.8	13.6	2.3	2.1	5.1	1	0.6	0.3	-	0.2	-

Состав содержащих РЗЭ концентратов или руд, перерабатываемых
или предполагаемых к переработке [15]

Компонент	Концентраты и руды						
	бастнезитовый, США	монацитовый, Австралия	ксенотимовый, Малайзия	лопаритовый	апатитовый	эвдиалитовый	руда месторождения Томтор
Tr ₂ O ₃	72.5	55	48	32.38	0.98	2.0	13.67
Nb ₂ O ₅	-	-	-	7-8	-	0.65	4.9
Ta ₂ O ₅	-	-	-	0.5-0.6	-	≤0.07	0.005
TiO ₂	-	-	-	39.7	0.71	0.57	5.1
ZrO ₂ +HfO ₂	-	-	-	-	-	10.3-12	0.29
SrO	-	-	-	2.96	2.8	1.6	3.9
ThO ₂	0.5	10	2	0.4-0.64	<0.003	<0.33	0.15
				В том числе (∑Tr ₂ O ₃ =100%)			
Y ₂ O ₃	0.1	2	60	0.05	3.9	30	6.37
La ₂ O ₃	32	23	0.5	25.2	20.6	9.8	23.31
CeO ₂	49.5	46.5	5.1	54.6	52.45	26	42.68
Pr ₆ O ₁₁	4.2	5.1	0.8	5.4	5.8	4	4.14
Nd ₂ O ₃	13	18.4	4.2	13.8	14.3	12	16.72
Sm ₂ O ₃	0.8	2.3	1.2	0.68	1.9	4.2	2.46
Eu ₂ O ₃	0.11	0.07	0.01	0.06	0.5	0.6	0.79
Gd ₂ O ₃	0.15	1.7	3.6	0.16	1.8	4.2	1.67
Tb ₄ O ₇		0.16	1	0.01	0.2	0.6	-
Dy ₂ O ₃		0.52	7.5	0.04	0.7	3.3	0.83
Ho ₂ O ₃	0.12	0.09	2	-	-	0.6	0.15
Er ₂ O ₃		0.13	6.2	-	0.15	2.5	0.57
Tu ₂ O ₃		0.013	1.27	-	-	0.4	0.06
Yb ₂ O ₃	0.015	0.061	6	-	-	1.8	0.24
Lu ₂ O ₃	-	0.006	0.63	-	-	0.3	-

Таблица 5

Содержание РЗЭ, радионуклидов и основных примесей в АК ОАО «Апатит» текущего производства

Образец	Содержание оксида, мас. %							
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
1	0.0431	0.304	0.424	0.0458	0.158	0.0199	0.00577	0.0226
2	0.0473	0.317	0.476	0.0462	0.129	0.0201	0.00589	0.0221
3	0.0412	0.296	0.448	0.0441	0.151	0.0218	0.00603	0.0266
4	0.0420	0.292	0.459	0.0441	0.153	0.0215	0.00600	0.0274
Образец	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃
1	0.00243	0.00968	0.00145	0.00310	0.000314	0.00142	0.000165	1.042
2	0.00254	0.0104	0.00156	0.00332	0.000368	0.00156	0.000182	1.084
3	0.00227	0.0103	0.00146	0.00338	0.00031	0.00142	0.00016	1.054
4	0.00217	0.0103	0.00143	0.00343	0.00032	0.00150	0.00016	1.064
Образец	ThO ₂	UO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	0.00312	0.000448	0.933	0.258	3.11	0.620	0.712	0.311
2	0.00321	0.000484	0.786	0.409	3.03	1.159	1.067	0.461
3	0.00321	0.000393	0.998	Н.а.	Н.а.	0.522	0.615	0.298
4	0.00315	0.000429	0.819	Н.а.	Н.а.	0.938	0.958	0.470

ПРИМЕЧАНИЕ: 1, 2 – концентрат из руды месторождений Кукисвумчорр и Юкспор; 3, 4 – концентрат из руды месторождения Расвумчорр.

Свыше 80% АК, поставляемого АО «Апатит» на российские заводы минеральных удобрений, перерабатывается по сернокислотной технологии. Сернокислотная технология используется и предприятиями Беларуси, Украины, Польши, а также ЮАР [27], где перерабатывается обогащенный РЗЭ апатитовый концентрат месторождения Palaborwa [28].

На российских заводах сернокислотная технология реализована в виде дигидратного и полугидратного процессов. Полугидратный процесс менее энергоемок [29] и будет, по-видимому, постепенно заменять дигидратный процесс. Однако пока АК перерабатывается практически в равной степени обоими методами.

Попытка выделения редких элементов при переработке АК на минеральные удобрения была впервые предпринята, по-видимому, еще в 1931 г. [30]. Технология получения соединений РЗЭ при азотнокислотной переработке АК отрабатывается в укрупненном масштабе на ОАО «Акрон» (г. Новгород) [31]. При сернокислотной переработке АК, несмотря на большой объем выполненных в разных странах исследований (России, Польше, Белоруссии, ЮАР и др.), РЗЭ пока не извлекаются из-за несовершенства предлагавшихся технологических решений.

В настоящей работе обобщены результаты исследований, выполненных в лаборатории химии и технологии редкоземельного сырья Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН и направленных на разработку методов извлечения РЗЭ из промежуточных продуктов и техногенных отходов сернокислотной переработки АК на минеральные удобрения.

Поскольку как при полугидратном, так и дигидратном процессах основная часть РЗЭ попадает соответственно в ФПГ или в ФДГ, главное внимание было направлено на разработку методов извлечения РЗЭ из этих продуктов. При этом рассматривалось совмещение процессов извлечения РЗЭ со снижением в этих продуктах содержания фосфора и фтора, поскольку повышенное содержание этих примесей препятствует использованию фосфогипса в качестве гипсовой составляющей в производстве цемента и гипсовых строительных материалов. Кроме того, разрабатывались методы извлечения РЗЭ из ЭФК дигидратного процесса.

Учитывали, что разрабатываемые технические решения должны быть совместимы с основными производствами минеральных удобрений. При этом целесообразно использовать, главным образом, реагенты и материалы, уже применяемые или получаемые в основном производстве, а также исключить образование продуктов, прежде всего растворов, которые не могут быть либо использованы в обороте, либо в основном производстве минеральных удобрений.

Описанные в монографии решения могут быть положены в основу организации экономически целесообразных производств редкоземельной продукции и гипса, а также редкоземельной продукции из ЭФК. Их освоение будет способствовать снижению экологической вредности производства и применению минеральных удобрений, получаемых при переработке АК.

Практическая реализация разработанных методов обеспечит:
удовлетворение потребности российской промышленности (атомной, металлургической, нефтехимической, электронной и др. отраслей) в редкоземельной продукции, создание экспортного потенциала;
экономическую безопасность России;
резкое сокращение затрат на организацию производства РЗЭ в России за счет исключения необходимости освоения месторождений РЗЭ, находящихся в труднодоступных районах;
повышение потребительской ценности и, как следствие, цены АК, поскольку создана возможность его практически безотходного использования с получением ценных продуктов;
расширение сырьевой базы промышленности строительных материалов;
повышение экономической эффективности предприятий химической промышленности, производящих минеральные удобрения из АК; создание дополнительных рабочих мест;
прекращение отчуждения земель под полигоны для хранения фосфогипса, снижение загрязнения окружающей среды;
создаст возможности экспорта РЗЭ.

Исследования были начаты в середине 1990-х гг. в условиях дефицита финансового и материального обеспечения, что значительно затрудняло получение информации, особенно, по поведению индивидуальных РЗЭ. По мере улучшения экономической ситуации в стране и повышения внимания руководства страны к науке появлялось новое оборудование, расширявшее возможности получения необходимых знаний.

Использовались следующие методы анализа:

для определения содержания суммы РЗЭ оксалатный гравиметрический метод [32];

для определения содержания индивидуальных РЗЭ метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе «Plasma 400» фирмы Perkin Elmer и в более поздних работах масс-спектрометрический (масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), оснащенный динамической реакционной ячейкой ELAN 9000 KRC-e фирмы Perkin Elmer; твердые продукты предварительно растворяли в соляной кислоте («хч» по ГОСТ 3118-77);

для определения содержания щелочных и щелочноземельных элементов применяли метод пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии.

Содержание сульфат-иона в растворах определяли гравиметрическим методом, осаждая сульфат бария из растворов, нейтрализованных хлористоводородной кислотой до pH 7, содержание фосфора – фотоколориметрическим методом по окраске фосфорно-молибденовой сини; фтора – потенциометрическим методом.

Также использовались методы рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, кристаллооптики и др.

Результаты получены при выполнении плановых исследований, финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-08-00223-а) и Программы Президиума РАН «Научные основы эффективного природопользования, развития минерально-сырьевой базы, освоения новых источников природного и техногенного сырья», выполнении

НИОКР «Разработка промышленной технологии извлечения РЗМ из фосфогипса», выполнявшейся в соответствии с подпрограммой «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов» государственной программы Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности» по государственному контракту № 13411.0924800.05.016 от 13.11.2013 г.

Перечень оригинальных публикаций, послуживших основой для этой работы, приведен в приложении 1.

Огромный вклад в работу внесен работавшими и работающими в настоящее время сотрудниками лаборатории к.т.н. Ю.А.Вершковой, к.т.н. А.В.Вершковым, инж. К.Г.Ивлевым, работниками аналитических служб к.т.н. Т.Г.Кашулиной, ведущим технологом Н.В.Сербой, к.т.н. И.Р.Елизаровой, к.х.н. Д.Л.Рогачевым, с.н.с. В.Я.Кузнецовым и др., которым авторы выражают искреннюю признательность.

Авторы считают необходимым подчеркнуть большой вклад руководителя института академика В.Т.Калиникова, поддерживавшего в течение длительного срока проведение этих исследований.

Следует отметить постоянный интерес к работе ОАО «Фосагро» (к.т.н. Б.В.Левин, инж. О.С.Погребняк), а также помощь, оказывавшуюся в начале проведения исследований ОАО «ФосАгро-Череповец» (В.В.Поматилов, С.В.Исаев) и ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (к.т.н. Л.В.Ракчеева).

Книга предназначена для работников химической и металлургической промышленности, научных работников, предпринимателей, интересующихся проблемами получения РЗЭ из минерального сырья. Она может оказаться полезной для студентов высших учебных заведений, работающих и обучающихся по соответствующим направлениям.

1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СТРОНЦИЯ И РАДИОНУКЛИДОВ МЕЖДУ ПРОДУКТАМИ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Серноокислотную переработку апатитового концентрата осуществляют двумя основными способами: а) с использованием дигидратного или б) полугидратного процесса. Они различаются температурой и концентрацией фосфорной кислоты $C_{H_3PO_4}$, используемой для растворения АК. На российских предприятиях обычно дигидратный процесс проводят при температуре $65\div 80^\circ\text{C}$ с получением ЭФК $C_{H_3PO_4} \approx 38$ мас. % (28 мас. % P_2O_5), а полугидратный процесс – при температуре $90\div 95^\circ\text{C}$ с получением ЭФК концентрацией $62\div 66$ мас. % ($45\div 48$ мас. % P_2O_5). Кальций из фосфорнокислого раствора при дигидратном процессе осаждается в виде гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, а при полугидратном процессе – в виде бассанита $2CaSO_4 \cdot H_2O$. Иногда используется промежуточный вариант, по которому вначале процесс разложения АК ведут в режиме, близком к полугидратному, а заканчивают в интервале температур, близком к используемому в дигидратном процессе [33]. В последнее время на ОАО «ФосАгро-Череповец» ФДГ осаждают из ЭФК, содержащей ≈ 45 мас. % H_3PO_4 (32.5 мас. % P_2O_5).

Распределение РЗЭ между фосфогипсом и ЭФК определяется их растворимостью в фосфорнокислых растворах, являющихся конечным продуктом процесса разложения АК. При этом производственные растворы содержат различные концентрации свободной серной кислоты, кальция, щелочных элементов, фтора, влияние которых на растворимость РЗЭ было малоизучено, но может быть значительным.

Из приведенных на рисунках 2-7 и в таблице 6 данных по растворимости в системах $TiPO_4$ - H_3PO_4 - H_2O [34-46] видно, что:

растворимость РЗЭ возрастает при увеличении $C_{H_3PO_4}$ до ≤ 70 мас. %;

растворимость РЗЭ существенно снижается при повышении температуры от 0°C до 80°C во всем исследованном диапазоне изменения $C_{H_3PO_4}$;

растворимость иттрия и РЗЭ иттриевой группы больше, чем РЗЭ цериевой группы.

Состав фосфатных соединений РЗЭ, кристаллизующихся из растворов фосфорной кислоты, зависит от вида РЗЭ, концентрации H_3PO_4 и температуры (таблица 7).

Как видно из таблицы 7, в интервале концентраций H_3PO_4 , соответствующем производству ЭФК, равновесными твердыми фазами для многих РЗЭ являются гидратированные средние ортофосфаты с различным содержанием кристаллогидратной воды, причем повышение температуры расширяет этот интервал. Для церия наиболее вероятны кислые ортофосфаты [48, 49].

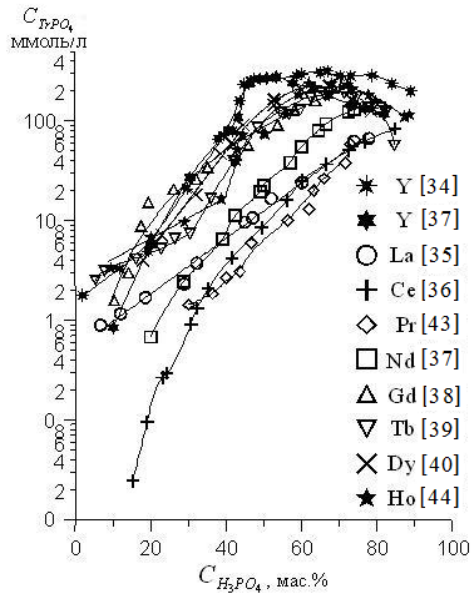


Рис.2. Зависимость растворимости РЗЭ в фосфорной кислоте от ее концентрации при 25 °С (для Ce – 20 °С)

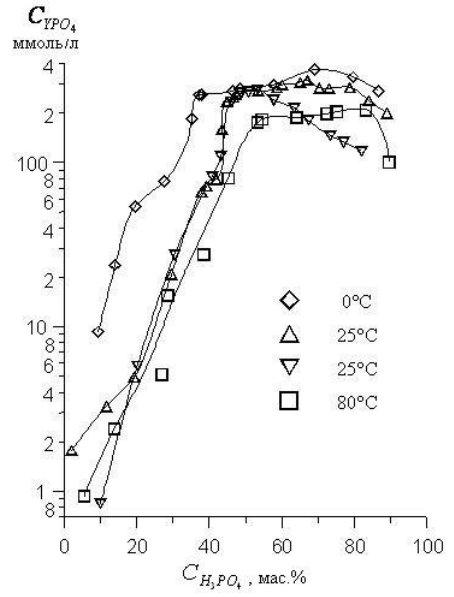


Рис.3. Зависимость растворимости YPO_4 в фосфорной кислоте от ее концентрации при разных температурах [34]

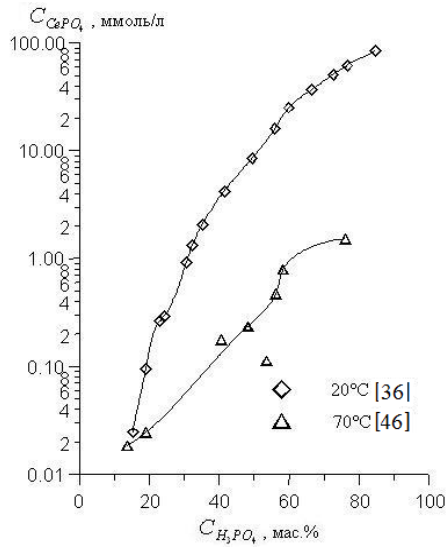


Рис.4. Зависимость растворимости церия в фосфорной кислоте от ее концентрации при разных температурах

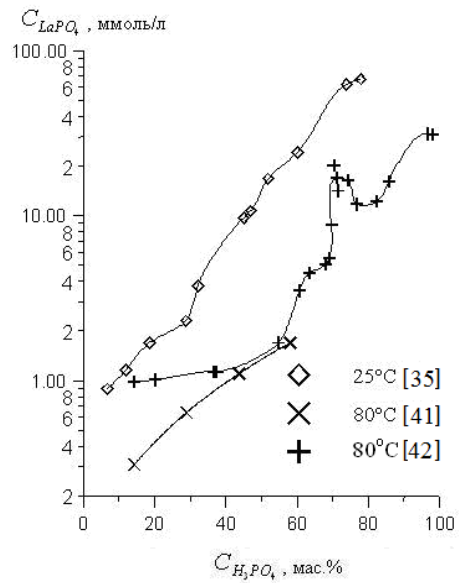


Рис.5. Зависимость растворимости лантана в фосфорной кислоте от ее концентрации при разных температурах

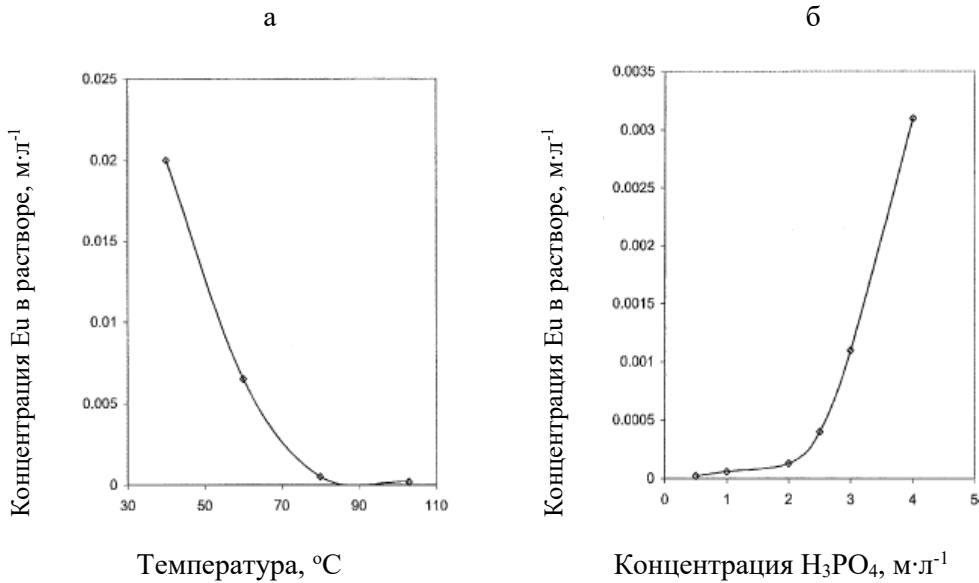


Рис.6. Зависимость растворимости европия:
 а – в 2 М H₃PO₄ от температуры [47]; б – от концентрации H₃PO₄ (температура 101-104°С) [47]

Таблица 6

Концентрация РЗЭ в 2М H₃PO₄ (18 мас.%) при 101°С [47]

Концентрация, ммоль·л ⁻¹											
La ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	
0.02	0.14	0.13	0.18	0.18	0.52	1.0	1.4	2.0	2.3	3.0	

В таблице 8 сопоставлены гипотетические концентрации РЗЭ в ЭФК дигидратного и полугидратного процессов, рассчитанные при допущении, что они полностью перешли из АК в раствор, с концентрациями, реально определенными в представительных пробах ЭФК. При расчете гипотетических концентраций содержание суммы и отдельных РЗЭ в АК взято из работы [25]. Сравнение данных таблицы 8 и приведенных на рисунках 2-6 данных по растворимости РЗЭ в фосфорнокислых растворах показывает, что в процессе разложения АК концентрации РЗЭ в ЭФК значительно превышают их равновесные концентрации как при дигидратном, так и при полугидратном процессе, что и определяет их попадание в фосфогипс.

В таблице 9 сопоставлены фактические содержания Y₂O₃, La₂O₃ и Ce₂O₃ в ЭФК [50] с величинами их равновесной растворимости в H₃PO₄ марки «хч» [34, 35, 41, 51] при близких температурах. Видно, что для исследованных РЗЭ их концентрация в ЭФК значительно меньше равновесной растворимости в ортофосфорной кислоте, за исключением церия, остаточное содержание которого в ЭФК дигидратного процесса почти в 10 раз превышает его равновесную растворимость. Однако более поздние исследования показали, что растворимость Ce₂O₃ в горячем фосфорнокислом растворе сопоставима с его концентрацией в ЭФК дигидратного процесса [52].

Таблица 7

Состав твердых фаз, кристаллизующихся в системах $\text{TrPO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$

TrPO_4	$t, ^\circ\text{C}$	Числитель – состав твердой фазы; знаменатель – $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, мас. %	Источник
YPO_4	0	$\frac{\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{9.4 \div 37.1}$ $\frac{\text{YPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{38 \div 69}$ $\frac{\text{Y}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}}{79.5 \div 86.7}$	[34]
	25	$\frac{\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2 \div 43.6}$ $\frac{\text{YPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{44.7 \div 70.2}$ $\frac{\text{Y}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}}{73.1 \div 89}$	
	80	$\frac{\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{5.5 \div 53.3}$ $\frac{\text{YPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{54.5 \div 72.3}$ $\frac{\text{Y}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}}{75.1 \div 89.5}$	
LaPO_4	20÷23	$\frac{\text{LaPO}_4}{14.2 \div 58.94}$	[41]
	25	$\frac{3\text{LaPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{6.73 \div 77.8}$	[35]
	80	$\frac{\text{LaPO}_4}{14.34 \div 58.04}$	[41]
	80	$\frac{\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{14.24 \div 63.54}$ $\frac{\text{LaPO}_4 \cdot x\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot aq (x = 0.12 \div 0.83)}{68.02 \div 97.93}$	[42]
CePO_4	20	$\frac{\text{CePO}_4 \cdot x\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}}{1.42 \div 84.8}$	[36]
	70	$\frac{\text{CePO}_4 \cdot x\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}}{13.8 \div 76.04}$	[46]
PrPO_4	25	$\frac{\text{PrPO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}}{4.15 \div 36.28}$ $\frac{\text{PrPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}}{26.61 \div 73.05}$	[43]
NdPO_4	25	$\frac{\text{NdPO}_4}{8.91 \div 80.50}$	[37]
GdPO_4	25	$\frac{4\text{GdPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}}{1.2 \div 17.4}$ $\frac{\text{GdPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}}{19.3 \div 71.3}$	[38]
TbPO_4	25	$\frac{\text{TbPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{5.38 \div 54.49}$ $\frac{\text{TbPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{56.71 \div 71.38}$ $\frac{\text{Tb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3}{74.58 \div 84.59}$	[39]
DyPO_4	25	$\frac{\text{DyPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{18.00 \div 44.50}$ $\frac{\text{DyPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}}{52.74 \div 70.5}$	[40]
HoPO_4	25	$\frac{\text{HoPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{9.45 \div 59.35}$ $\frac{\text{HoPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}}{62.15 \div 73.40}$ $\frac{\text{Ho}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{77.80 \div 88.64}$	[44]

Таблица 8

Гипотетическая и фактическая концентрации РЗЭ в ЭФК дигидратного (ДГП) и полугидратного (ПГП) процессов

Про- цесс	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, мас. %	Концентрация РЗЭ в ЭФК, мг·л ⁻¹ (гипотетическая – числитель, фактическая – знаменатель)									
		Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3
ДГП	38.6	<u>131</u>	<u>691</u>	<u>1680</u>	<u>188</u>	<u>481</u>	<u>62.8</u>	<u>16.9</u>	<u>60.5</u>	<u>6.6</u>	<u>23.5</u>
		129	238	453	49.5	215	34.5	8.4	33.3	4.4	20.5
ПГП	49.7	<u>341</u>	<u>179</u>	<u>436</u>	<u>49.5</u>	<u>124</u>	<u>16.7</u>	<u>4.2</u>	<u>15.6</u>	<u>1.8</u>	<u>6.0</u>
		[50]	61	16.3	23	Н.а.	Н.а.	3.8	3.5	Н.а.	Н.а.

Таблица 9

Концентрации Y_2O_3 , La_2O_3 и Ce_2O_3 в ЭФК дигидратного и полугидратного процессов и их равновесная растворимость в H_3PO_4 при сопоставимых температурах

Продукт	Концентрация, мас.%	Температура, °С	Концентрация, г·л ⁻¹		
			Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3
ЭФК ДГП	38.6	70÷75	0.129	0.238	0.453
H_3PO_4	38.6	80	5.940	0.358	0.048*
ЭФК ПГП	49.7	75÷80	0.061	0.016	0.023
H_3PO_4	49.7	80	25.3	0.456	0.135*

* При 70°С.

Показано, что в фосфорной кислоте концентрацией 5 моль·л⁻¹ (39.1 мас.%) увеличение содержания СаО от 0 до 0.92 моль·л⁻¹ (0÷51.52 г·л⁻¹) при 50°С снижало растворимость ортофосфата церия в 2.5 раза [46, 51]. Уменьшение рН фосфорнокислых растворов с 1.108 до 0.857, достигавшееся введением серной кислоты, увеличивало растворимость в 3 раза [53].

Таким образом, из анализа данных по растворимости следует, что значительная часть РЗЭ может попадать в фосфогипс в виде гидратированных средних фосфатов. Более низкие остаточные концентрации РЗЭ в ЭФК по сравнению с их равновесной растворимостью в фосфорнокислых растворах могут быть вызваны их взаимным высаливающим влиянием и высаливающим действием кальция [45, 51].

Сравнение содержаний фтора и РЗЭ в ЭФК дигидратного и полугидратного процессов показывает, что в первом одновременно намного выше концентрация как фтора (1.5÷1.9 и 0.35÷0.4 мас.% соответственно [54]), так и РЗЭ (таблица 8). Поэтому представляется маловероятным попадание РЗЭ в фосфогипс в виде фторидов. Кроме того, в получаемой по обеим технологиям ЭФК основная часть фтора связана в комплексный анион SiF_6^{2-} , а фторосиликаты РЗЭ хорошо растворимы в минеральных кислотах [55].

Нельзя исключать и вероятность осаждения РЗЭ из ЭФК в виде двойных сульфатов со щелочными металлами. В апатитовом концентрате присутствуют содержащие натрий и калий минералы (полевые шпаты, нефелин, эгирин и др.), некоторые из которых, особенно нефелин, легко вскрываются минеральными кислотами. В таблице 10 приведены концентрации Na_2O и K_2O в ЭФК, рассчитанные при допущении, что их содержание коррелирует с содержанием Al_2O_3 , а источником является нефелин. Сравнение с данными таблицы 8 показывает, что их концентрация достаточна, чтобы связать все РЗЭ ЭФК в двойные сульфаты. Кроме того, при флотации апатитового концентрата используется сода, которая частично сорбируется апатитом и при его переработке попадает в ЭФК.

Двойные сульфаты РЗЭ и щелочных элементов образуются в фосфорно-сернокислых растворах [56], однако данные по их растворимости в ЭФК к началу проведения наших исследований отсутствовали. Полагая, что растворимость двойных сульфатов РЗЭ с натрием или калием в фосфорной кислоте сопоставима с их растворимостью в воде [57], можно предположить, что при возможных концентрациях РЗЭ (табл.6) и щелочных элементов (табл.9), по крайней мере, двойные сульфаты церия, лантана и неодима могут выпадать в осадок.

Расчетные концентрации Na_2O и K_2O в ЭФК

Процесс	Концентрация Al_2O_3 , мас.% [58]	Концентрация, мас.%	
		Na_2O	K_2O
ДГП	0.5	0.23	0.115
ШГП	1.2	0.547	0.276

Хотя ионные радиусы трехвалентных РЗЭ, равные $0.848 \div 1.061 \text{ \AA}$ [59], достаточно близки к ионному радиусу Ca^{2+} (0.99 \AA), при сернокислотном разложении АК вероятность изоморфного вхождения РЗЭ в гипс или бассанит ограничена, поскольку гидратированные фосфаты РЗЭ не изоструктурны сульфатам щелочноземельных элементов, кристаллизуясь в гексагональной или тетрагональной сингонии [60], в то время как целестин кристаллизуется в ромбической [61], бассанит в тригональной, а гипс в моноклинной сингонии [62].

Двойные сульфаты $\text{NaMe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Y, La, Pr, Nd, Er}$), хотя и кристаллизуются в гексагональной сингонии, изотипны с бассанитом $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [63], а $\text{KMe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_6\text{Me}_4(\text{SO}_4)_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{La, Ce, Pr-Nd}$), как и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллизуются в моноклинной сингонии [64, 65]. Седовательно, кристаллы бассанита и гипса могут выступать в качестве матрицы для изоморфной сокристаллизации или изоструктурной подложки при кристаллизации двойных сульфатов РЗЭ с натрием или калием.

Таким образом, из анализа литературных данных следует, что РЗЭ в фосфогипсе принципиально могут присутствовать в виде гидратированных средних фосфатов, двойных сульфатов со щелочными металлами или в изоморфно сокристаллизованном виде, а образование фторидов РЗЭ маловероятно.

При растворении АК фосфорной кислотой стронций и барий переходят в раствор одновременно с кальцием, образуя кислые фосфаты, при этом присутствующий в апатите фтор не влияет на избирательность растворения [66]. Кальций и стронций осаждаются из фосфорнокислых растворов в виде сульфатов. Хотя в фосфорнокислых растворах содержание CaO много больше, чем SrO , последний может быть количественно (на $95 \div 97\%$) выделен введением стехиометрических количеств сульфат-иона [25]. Как видно из таблицы 11, сульфаты стронция и бария не образуют гидратированных форм и изоструктурны между собой, но не изоструктурны ни одной из гидратированных форм сульфата кальция. Кроме того, сопоставление величин радиусов ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} (соответственно 0.99 , 1.13 и 1.35 \AA [61]) показывает, что изоморфная сокристаллизация стронция с кальцием затруднена, а бария – маловероятна.

Следовательно, при сернокислотной переработке АК стронций не обязательно должен изоморфно сокристаллизоваться с кальцием в ФДГ или ФПГ, как это предполагалось прежде [67, 68]. Напротив, есть вероятность его выделения в виде самостоятельной фазы (целестина).

Таблица 11

Кристаллические структуры сульфатов щелочноземельных элементов

Соединение	Сингония	Параметры кристаллической решетки				Источ- ник
		a, нм	b, нм	c, нм	β , град	
Ангидрит CaSO_4	Ромбическая	0.699	0.700	0.624	-	[62]
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	0.568	1.518	0.629	113.8	[62]
Бассанит $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Тригональная	0.683	-	1.270	-	[62]
Целестин SrSO_4	Ромбическая	0.836	0.535	0.687	-	[61]
Барит BaSO_4	Ромбическая	0.885	0.543	0.713	-	[61]

Изучению состава фосфогипсов из АК уделялось большое внимание. В основном исследовалось распределение РЗЭ и стронция при кристаллизации искусственно синтезированных сульфатов кальция в условиях, существенно отличающихся от условий его образования при разложении АК. Так, например, образцы для моделирования закономерностей включения РЗЭ в структуру кристаллогидратов сульфата кальция имели мольные соотношения $\text{Ca}:\text{РЗЭ} = 0.07\text{-}17$, в то время как в АК это отношение равно ≈ 118 , и получались в присутствии высоких концентраций нитрат-иона [69]. Обзор наиболее важных результатов приведен ниже.

Найдено [70], что ФДГ Воскресенского завода минеральных удобрений на 98÷99% представлял собой высокодисперсный $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гранулометрический состав: 80÷85% частиц крупностью –100 мкм, в том числе 42.8% крупностью – 50 мкм). В качестве основной примеси определены зеленые зерна неразложившегося апатита. Анализ остатка, полученного при длительном выщелачивании ФДГ водой, показал, что его основные составляющие – SiO_2 , Fe_2O_3 и TiO_2 . По данным петрографического анализа, он состоит из $\approx 60\%$ авгита $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ в виде моноклинных зеленых кристаллов с высоким двупреломлением, $\approx 10\text{-}15\%$ эпидота $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$ в виде моноклинных серых, слегка зеленоватых кристаллов с высоким двупреломлением, цоизита $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$ в виде ромбических серых или бесцветных кристаллов с низким двупреломлением и $\approx 15\%$ рудных минералов. Рентгеноструктурный анализ подтвердил результаты петрографического исследования. Фаз, с которыми связаны РЗЭ, не установлено, что закономерно из-за их низкого содержания.

После водного выщелачивания кристаллов ФПГ оставалась темная аморфная масса, по форме напоминавшая исходные кристаллы, внутри которой иногда встречались кубические кристаллы с высоким показателем преломления [71]. Химический состав остатка, приведенный в таблице 12, не позволяет однозначно оценить соединение, в составе которого РЗЭ входят в фосфогипс, поскольку не исключает их присутствия как в фосфатной, так и в сульфатной форме. Содержание стронция найдено низким, если учесть, что растворимость в воде сульфата стронция намного меньше растворимости гидратированных форм сульфата кальция.

При переработке ФДГ карбонизацией с использованием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, прокаливанием карбонатного осадка, растворением образующегося оксида кальция раствором NH_4Cl получен концентрат РЗЭ, содержащий (мас.%) 5.6 $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$, 1.6 PO_4^{3-} и 36 SO_4^{2-} [72]. Высокое остаточное содержание сульфат-иона указывает, что при карбонизации фосфор в раствор не переходил. Поскольку мольная доля РЗЭ в концентрате вдвое превосходила мольную долю фосфора, можно заключить, что, по крайней мере, половина РЗЭ присутствует в ФДГ не в виде фосфатов.

Таблица 12

Химический состав продуктов выщелачивания ФПГ водой

Компонент	SO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	R ₂ O ₃	CaO	MgO
Содержание, мас. %	29.7	16.2	4.3	14	18.2	1.94
Компонент	SrO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	H ₂ O _(гидр.)
Содержание, мас. %	2.2	3.2	5.5	1.7	0.5	6

Сообщается о возможности адсорбционного осаждения европия с CaSO₄·2H₂O, полученным в условиях, моделировавших используемые при проведении дигидратного процесса разложения АК [73]. При исходной концентрации европия в растворе 1·10⁻⁶ – 9.6·10⁻² моль·л⁻¹ вначале проходила интенсивная адсорбция, а затем при более длительной (≈ 50 минут) выдержке содержащих европий кристаллов CaSO₄·2H₂O и маточного раствора основная часть попавшего в твердую фазу европия снова переходила в раствор. При исходной концентрации европия в растворе ≥ 0.04 М часть европия образовывала самостоятельную фазу EuPO₄·H₂O. Зависимость максимальной концентрации европия в твердой фазе от его исходного содержания в жидкой фазе приведена в таблице 13.

Таблица 13

Концентрации европия в твердой фазе в зависимости от его исходного содержания в жидкой фазе [73]

Исходное содержание Eu в жидкой фазе, моль·л ⁻¹	Содержание Eu в твердой фазе		Фазовый состав твердой фазы
	моль·г ⁻¹	мас. %	
1·10 ⁻⁶	2.3·10 ⁻⁹	3.5·10 ⁻⁵	CaSO ₄ ·2H ₂ O
9.0·10 ⁻⁴	3.0·10 ⁻⁶	4.6·10 ⁻²	CaSO ₄ ·2H ₂ O
8.3·10 ⁻³	3.0·10 ⁻⁵	0.46	CaSO ₄ ·2H ₂ O
1.9·10 ⁻²	6.0·10 ⁻⁵	0.90	CaSO ₄ ·2H ₂ O
9.6·10 ⁻²	1.4·10 ⁻⁴	2.12	CaSO ₄ ·2H ₂ O + 2CaSO ₄ ·H ₂ O + EuPO ₄ ·H ₂ O

Утверждалось, что малая часть присутствовавшего в твердой фазе европия находилась в виде Eu²⁺, попадая по механизму изоморфного замещения, не требующем в этом случае компенсации заряда.

Качественно сходные закономерности наблюдались и при захвате церия [74] и европия [75] полугидратом сульфата кальция, проходящем, по мнению авторов этих работ, по адсорбционному механизму.

С другой стороны, сообщается, что абсорбция РЗЭ и тория сульфатами кальция (дигидратом, полугидратом, ангидритом) в присутствии свободной соляной кислоты, а также избытка катионов щелочных элементов, весьма незначительна, и попадание РЗЭ в продукты на основе CaSO₄ определяется сокристаллизацией [76].

Изучение соосаждения РЗЭ с сульфатами щелочноземельных элементов из сернокисло-азотнокислых растворов показало, что присутствие в растворе щелочного металла резко усиливало степень сокристаллизации РЗЭ [77]. Поскольку условия экспериментов исключали возможность выпадения осадка

двойных сульфатов РЗЭ и щелочного металла, соосаждение с $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ объяснено изоморфной сокристаллизацией [78, 79], протекающей по схеме:



где $\text{Me}^+ = \text{NH}_4^+$, катионы щелочных элементов.

При этом катион щелочного металла обеспечивает соблюдение основных условий изоморфизма: равенства количества и заряда обменивающихся частиц.

Найдено, что наибольшее влияние катион щелочного элемента оказывает на осаждение РЗЭ с сульфатами щелочноземельных элементов в случае, если размеры ионных радиусов щелочного и щелочноземельного элемента наиболее близки (Na^+ и Ca^{2+} , K^+ и Sr^{2+}). В случае SrSO_4 изоморфное соосаждение описывается схемой [79]:



где V_k – вакансия в катионной подрешетке.

При соосаждении эрбия константы сокристаллизации с $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были наибольшими в присутствии натрия и уменьшались в ряду $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Li}^+$, а при соосаждении лантана с сульфатом стронция в ряду $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$. Положение щелочных металлов в последнем ряду соответствовало модулю разности их ионных радиусов и радиусов стронция [78].

Исследования сернокислотного выщелачивания РЗЭ из ФДГ, результаты которых рассмотрены в разделе 3.3.4, показали, что извлечение РЗЭ в раствор мало зависит от изменения в широком интервале $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ в растворе выщелачивания, времени выщелачивания, отношения объема жидкой фазы к массе выщелачиваемого ФДГ ($V_{\text{ж}}:T$), как правило, не превышая 30%. При быстрой повторной обработке выщелоченного ФДГ свежим кислотным раствором РЗЭ в раствор практически не переходили. Однако, если выщелоченный ФДГ выдерживался при тех же условиях (величинах $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, температуре, $V_{\text{ж}}:T$) в течение нескольких суток в контакте с новой порцией сернокислого раствора, в раствор переходило заметное количество РЗЭ. Это показывает, что РЗЭ присутствуют в ФДГ в двух формах: 1) не сокристаллизованные соединения (двойные сульфаты или гидратированные фосфаты), относительно легко растворяющиеся в кислотном растворе; 2) входящие в кристаллическую структуру гипса РЗЭ, переход которых в раствор затруднен относительно низкой диффузионной подвижностью в кристаллах гипса.

Изучено распределение РЗЭ и стронция в высушенном после получения ФПГ, получаемого в ОАО «ФосАгро-Череповец» (г. Череповец Вологодской обл.) [80, 81]. Предварительно выполненный рентгенофазовый анализ показал, что значительная часть образца перешла из бассанита в гипс. Материал заливали эпоксидной смолой с отвердителем, шлифовали и полировали, приготавливая аншлиф. При просмотре аншлифа под микроскопом наблюдали в основном вытянутые неокрашенные зерна размером примерно 0.06-0.2 мм (продукт I), среди которых встречались

отдельные окрашенные в розовато-желтый цвет зерна размером около 0.03-0.08 мм (продукт II) и очень редкие изометричные темно-зеленые до черных зерна размером приблизительно 0.01 мм (продукт III). Состав визуально различимых продуктов был изучен на электроннозондовом микроанализаторе MS-46 «Самеса» при ускоряющем напряжении 20 kV (30 kV для Sr) и токе зонда 15-20 nA. В качестве эталонов были использованы синтетический $AlPO_4$ (для P), $Y_3Al_5O_{12}$ (для Al), целестин (для Sr), барит (для Ba), апатит (для Ca), гематит (для Fe), сульфиды лантана (для La) и церия (для Ce), $LiNd(MoO_4)_2$ (для Nd). Ввиду крайней неустойчивости продукта I при микронзондовых исследованиях определение его химического состава проводилось посредством расфокусированного (до 30 мкм) электронного пучка, остальных продуктов – лучом диаметром 4 мкм. Полученные результаты приведены в таблице 14 (прочерки в таблице 14 означают, что при чувствительности анализа ~ 0.01 ÷ 0.05 мас.% элемент не был обнаружен).

Таблица 14

Содержание SO_3 , P_2O_5 , K_2O и некоторых оксидов щелочноземельных и редкоземельных элементов в фазах, обнаруженных в ФПГ [81]

Фаза	Содержание, мас.%								
	SO_3	P_2O_5	K_2O	CaO	SrO	BaO	La_2O_3	Ce_2O_3	Nd_2O_3
I	31.7	0.78	-	28.0	0.72	-	-	-	-
II	20.3	0.27	0.52	1.23	29.9	14.4	-	0.86	-
III	13.8	8.48	-	0.98	32.3	1.74	1.77	2.92	0.85

Несмотря на недостаточно высокую точность использованного метода анализа, из данных таблицы 14 следует:

основная часть технического продукта ФПГ представляет собой практически не содержащий РЗЭ сульфат кальция с пониженным содержанием стронция (фаза I).

в ФПГ существуют отдельные кристаллы обогащенных РЗЭ и барием стронциевых фаз.

повышенное содержание и РЗЭ, и P_2O_5 в фазе III при незначимом содержании в ней щелочных элементов позволяет предположить, что РЗЭ находятся в ней в виде фосфатов.

низкое содержание P_2O_5 в фазе II одновременно с повышенным содержанием калия не исключает возможности нахождения в ней изоморфно сокристаллизованных с целестином по схеме (2) РЗЭ. Таким образом, при полугидратном процессе значительная часть РЗЭ не входит изоморфно в кристаллическую структуру бассанита (продукт I), образуя самостоятельные фазы.

Поскольку кальций, в основном, входит в фазу I, а содержания CaO и SrO в исходном АК равны соответственно 39.4 и 2.8 мас.%, то, допуская сопоставимость относительных ошибок определения кальция и стронция, имеем, что доля SrO в фазе I равна $\frac{0.72 \cdot 39.4}{2.8 \cdot 28.0} \cdot 100 = 36.2\%$.

Следовательно, доля SrO, связанного в самостоятельные фазы, равна $100 - 36.2 = 63.8\%$ (потерями CaO и SrO с ЭФК пренебрегли).

Значительная часть стронция в ФПГ в виде кристаллов собственно стронциевых фаз позволяет впервые поставить вопрос о возможности выделения стронция из ФПГ методами обогащения, а не предлагающимся полным химическим разложением фосфогипса [67, 72, 82, 83].

Стронций попадает в фосфогипс примерно на 99% в дигидратном и на 97% в полугидратном процессе. При выделении стронция расширяется возможность использования фосфогипса в сельском хозяйстве, поскольку стронций в нем является одной из нежелательных примесей [84].

Существование обогащенных стронцием и РЗЭ фаз подтверждено при исследовании фосфогипса производства ОАО «Балаковские минеральные удобрения» и другими исследователями [85]. Утверждается, что в хранившемся на отвале фосфогипсе (не ясно, это был продукт полугидратного или дигидратного процесса) найдены техногенный редкоземельный целестин, содержащий (мас.%) 23.3-35.6 Sr, 1.1-2.8 Ce, 1.71-1.78 La и ≤ 1.42 Nd, а также редкометалльный фосфат-силикатный гель с содержанием 9.3-16.2 P, ≤ 12.2 Sr и ≤ 22 РЗЭ.

При сернокислотной переработке АК 53÷55% тория и 78% урана, присутствующих в сырье, переходят в фосфогипс независимо от используемой технологии [16]. Остальная часть радиоактивных элементов попадает в ЭФК, при этом в ЭФК ДПГ содержание ThO_2 составляло 15.2-19.6 мг·л⁻¹, а UO_2 1.7-2.7 мг·л⁻¹.

На распределение РЗЭ условия переработки АК влияют значительно заметнее. Сообщалось [33], что в дигидратном процессе в ЭФК переходит до 20% РЗЭ. Содержание РЗЭ в продукционной и оборотной ЭФК дигидратного процесса, выпускающей Балаковским ПО «Минудобрения», Невиномыским ПО «Азот» и ПО «Фосфорит» (г. Кингисепп), соответствует этому [86]. Утверждается, что около 80% иттрия переходит в ЭФК как при дигидратном, так и при полугидратном процессах [16].

Более полные результаты исследования распределения РЗЭ при промышленной переработке АК на Череповецком и Волховском заводах приведены в таблице 15 [50]. Хотя эти данные недостаточно точны (невязка баланса составляет 15÷25%), однако показывают, что конечными продуктами, в которых концентрируются РЗЭ, являются ФПГ и ФДГ, а также осадок, выпадающий при упаривании ЭФК дигидратного процесса. Обогащение РЗЭ образующегося при упарке ЭФК осадка наблюдали также при сернокислотной переработке апатитового концентрата месторождения Palaborwa (ЮАР) [87].

Нами распределение РЗЭ между ЭФК и фосфогипсом оценено следующим образом. При переработке 1000 кг АК дигидратным методом получается 1135 л продукционной ЭФК с $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 38$ мас.%, содержащей $\approx 1.1-1.4$ г·л⁻¹ $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$. С ней теряется 1.25-1.59 кг $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, а в ФДГ попадает до 8.56-8.21 кг $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$. При переработке 1000 кг АК полугидратным методом получается 835 л продукционной ЭФК с $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 49.7$ мас.%, содержащей ≈ 0.12 г·л⁻¹ $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$. С ней теряется ≈ 0.1 кг $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, а в ФПГ попадает до 9.7 кг $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$. Таким образом, судя по содержанию РЗЭ в ЭФК, из АК в фосфогипс и выпадающие при упаривании ЭФК осадки на основе сульфата кальция попадает 84-87% РЗЭ в дигидратном процессе и $> 98\%$ в полугидратном процессе.

Распределение РЗЭ при получении ЭФК из хибинского апатита [50]

Продукт	Масса, кг	$\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$, мас. %	Содержание в $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$, мас. %					Распределение между продуктами, отн. %						
			Y_2O_3	La_2O_3	CeO_2	Sm_2O_3	Eu_2O_3	$\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$	Y_2O_3	La_2O_3	CeO_2	Sm_2O_3	Eu_2O_3	
Апатит	1000	1.0	3.9	27.2	43.9	1.9	0.5	-	-	-	-	-	-	
Дигидратная схема (ОАО «ФосАгро-Череповец», г. Череповец)														
ЭФК 28%		0.1-0.12	10.0-12.8	12.8-14.8	37.1-39.3	3.2-2.37	0.72-0.92	13.4-16.2	34.6-53.0	6.3-8.5	11.3-14.5	22.6	20.0	18.0-30.0
ЭФК 54%	695	0.07	23.0	11.9	31.0	3.46	1.2	5.0	29.4	2.2	3.5	8.9	12.0	
Фосфогипс	1860	0.43*	2.5	30.4	46.8	1.71	0.44	80.0	51.3	90.0	85.0	72.0	70.4	
Осадок	20	3.05	4.8	15.6	43.9	3.5	0.9	8.1	7.7	3.7	6.3	11.5	11.5	
из упаренной ЭФК														
Полугидратная схема (ОАО «ФосАгро-Череповец», г. Череповец)														
ЭФК 36%	1050	0.013	38.3	10.0	15.6	2.4	2.3	1.4	12.8	0.5	0.5	1.7	6.0	
ЭФК 54%	690	0.0035	59.4	-	-	-	-	0.23	3.5	-	-	-	-	
Фосфогипс	1600	0.57*	3.5	27.0	44.4	1.9	0.49	91.2	84.0	91.1	91.8	91.2	89.3	
Осадок	36	0.54	7.16	23.5	40.5	2.7	0.83	1.7	3.1	1.5	1.6	2.4	3.0	
из упаренной ЭФК														
Дигидратная схема (Волховский алюминиевый завод)														
ЭФК 36%	1050	0.012	28.4	13.7	23.2	1.5	0.48	11.2	8.2	0.5	0.6	0.9	1.2	
Фосфогипс	1860	0.47*	3.8	27.0	45.3	1.9	0.49	87.4	85.2	87.4	90.0	87.4	85.6	

* В пересчете на сухие продукты.

Из-за более высокой растворимости в фосфорнокислых растворах РЗЭ средней и иттриевой групп менее полно переходят в фосфогипс, чем РЗЭ цериевой группы, однако их основная часть попадает в фосфогипс при любой используемой технологии переработки. Более низкое содержание РЗЭ в ЭФК полугидратного процесса обусловлено более высокой температурой кислотного разложения АК в этом процессе и, как следствие, способствует снижению растворимости РЗЭ в фосфорнокислых растворах. Кроме того, как показано позже (см. раздел 3.3.3.2), это может приводить к снижению степени гидратации гидратированных фосфатов РЗЭ.

Таким образом, при сернокислотной переработке АК большая часть РЗЭ попадает в ФПГ и ФДГ, однако в ЭФК дигидратного процесса также переходит их заметное количество. При этом количество ОЭФК в несколько раз превышает количество ПЭФК. Именно эти материалы представляют интерес как возможные источники извлечения РЗЭ. Основная часть РЗЭ в ФПГ присутствует в виде самостоятельных фаз, что должно упростить их перевод в растворы при выщелачивании. В ФДГ большая часть РЗЭ, по-видимому, изоморфно сокристаллизована с гипсом, поэтому и ее выщелачивание затруднено.

2. РАСТВОРИМОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СЕРНО-ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Для извлечения РЗЭ из фосфогипса перспективен метод сернокислотного выщелачивания [81, 88]. В фосфогипсе РЗЭ могут присутствовать в виде труднорастворимых фосфатов и двойных сульфатов с натрием и/или калием. Существовало мнение, что часть РЗЭ может присутствовать в ФДГ в виде фторидов [67]. Установлено, что при длительном хранении ФПГ гидратированные фосфаты РЗЭ могут переходить во фториды (см. раздел 3.3.3.2). В сернокислые растворы выщелачивания среди других примесей попадают катионы натрия и калия и фосфат-ион, а при выщелачивании длительно хранившегося ФПГ – фторид-ион. В них могут образовываться малорастворимые двойные сульфаты РЗЭ с натрием и/или калием [89, 90]. Из сернокислых растворов выщелачивания предлагалось осаждать РЗЭ из сернокислых растворов выщелачивания в виде фторидов [91, 92]. Все это определило интерес к исследованию растворимости гидратированных фосфатов, двойных сульфатов редкоземельных элементов с натрием или калием и фторидов РЗЭ в сернокислых растворах, в том числе содержащих анион PO_4^{3-} в концентрациях, которые получают при выщелачивании фосфогипса.

С целью разработки и научного обоснования методов осаждения РЗЭ из ЭФК исследована растворимость РЗЭ в фосфорно-сернокислых растворах, содержащих до 15 мас.% H_2SO_4 и до $7.4 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ натрия, и растворимость фторидов РЗЭ, кальция, алюминия и железа в фосфорно-сернокислых растворах, содержащих до $2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ H_2SO_4 .

Основная часть исследований по растворимости в сернокислых растворах проводилась при температуре 20°C , а в растворах на основе ортофосфорной кислоты при температуре $70\text{--}80^\circ\text{C}$, при которой обычно проводят дигидратный процесс разложения АК [93].

Серно-фосфорно-кислые растворы готовили, вводя небольшие добавки концентрированной (85 мас.%) H_3PO_4 в сернокислый раствор заданной концентрации. Возникающим при этом небольшим изменением $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ пренебрегали. Концентрация H_3PO_4 в растворах соответствовала ее возможному изменению в технологических растворах, получающихся при сернокислотном выщелачивании фосфогипса.

При исследовании растворимости РЗЭ и их фторидов в фосфорно-сернокислых растворах в качестве «базового» использовали раствор, содержащий 38.5 мас.% H_3PO_4 . В него по мере необходимости вводили необходимые количества концентрированной (96.5 мас.%) H_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , сульфаты РЗЭ, LaF_3 , CeF_3 , NdF_3 , SmF_3 , YF_3 , YbF_3 , AlF_3 , FeF_3 , CaF_2 и MgF_2 . Все реактивы были марок не хуже ч.д.а.

Растворимость исследовали изотермическим методом. В исходные растворы заданной концентрации вводили избыток соединения РЗЭ. Смеси выдерживали, перемешивая в герметично закрытых сосудах при заданной температуре до установления равновесия ($\geq 168 \text{ ч}$). Об установлении равновесия в системе судили по постоянству результатов анализа проб жидкой фазы.

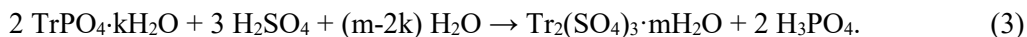
2.1. Растворимость гидратированных фосфатов редкоземельных элементов в серно-фосфорнокислых растворах

Исследовали растворимость гидратированных фосфатов РЗЭ в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C. Для исследования были выбраны РЗЭ цериевой группы (лантан, церий, неодим), составляющие основу суммы РЗЭ АК, а также иттрий. Синтез гидратированных фосфатов проводили по методикам [34-37]. Методами ТГА и РФА подтверждено, что синтезированные фосфаты соответствовали $YPO_4 \cdot 2H_2O$, $TrPO_4 \cdot 1.5H_2O$ ($Tr = La, Ce$) и $NdPO_4 \cdot H_2O$.

Как видно из рисунка 7, на котором представлена зависимость растворимости фосфатов иттрия, лантана и церия от $C_{H_3PO_4}$ в серно-фосфорнокислых растворах, содержащих 2 мас.% H_2SO_4 , увеличение $C_{H_3PO_4}$ при постоянной, но достаточно низкой $C_{H_2SO_4}$ заметно снижает растворимость исследованных фосфатов РЗЭ. Увеличение $C_{H_2SO_4}$ от 2 до 10 мас.% приводило к увеличению растворимости изученных ортофосфатов РЗЭ (рис.8) [94].

Как видно из таблицы 16 [95], повышение $C_{H_2SO_4}$ вызывает увеличение растворимости, однако затем она заметно уменьшается для всех исследованных ортофосфатов. Максимум растворимости наблюдается при различных величинах $C_{H_2SO_4}$: 15 мас.% для ортофосфатов иттрия и лантана, 20 мас.% для ортофосфата церия и 25 мас.% для ортофосфата неодима. Растворимость в одинаковых по составу серно-фосфорнокислых растворах РЗЭ уменьшается в ряду $Ce > La > Nd$, за исключением растворов с $C_{H_2SO_4} = 10$ мас. %, в которых растворимость гидратированного фосфата лантана больше, чем церия. Растворимость ортофосфата иттрия превосходит растворимость ортофосфата церия при $C_{H_2SO_4} \leq 15$ мас.%, но при дальнейшем увеличении $C_{H_2SO_4}$, быстро снижаясь, становится минимальной по сравнению с другими исследованными РЗЭ при $C_{H_2SO_4} \geq 35$ мас.%.

Рентгенофазовым анализом установлено, что равновесными донными фазами оказались $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ и $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Состав донной фазы указывает, что растворимость гидратированных ортофосфатов исследованных РЗЭ в серно-фосфорнокислых растворах протекает по механизму их конверсии в сульфаты по реакции:



Характер растворимости исследованных гидратированных ортофосфатов РЗЭ в серно-фосфорнокислых растворах отличается от их растворимости в растворах, содержавших 1.5-5 М HNO_3 , в которых с увеличением C_{HNO_3} растворимость возрастала, достигая при 20°C в пересчете на оксиды 70-100 г·л⁻¹ [96].

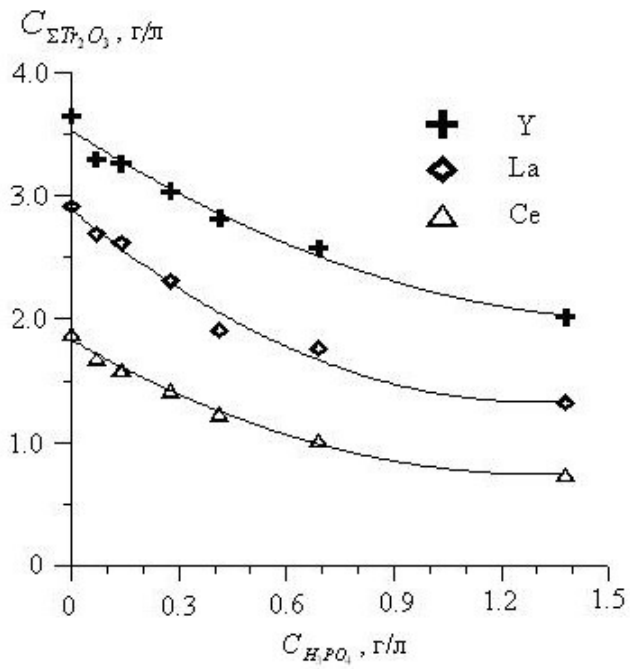


Рис.7. Зависимость растворимости фосфатов РЗЭ от концентрации H_3PO_4 в серно-фосфорнокислых растворах, содержащих 2 мас. % H_2SO_4

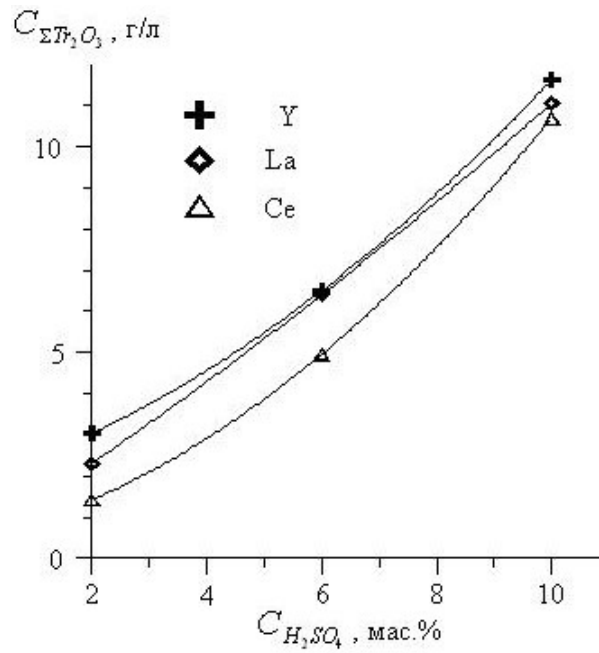


Рис.8. Зависимость растворимости фосфатов РЗЭ от концентрации H_2SO_4 в серно-фосфорнокислых растворах, содержащих $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} P_2O_5$

Таблица 16

Равновесные концентрации РЗЭ (в пересчете на оксиды)
в серно-фосфорнокислых растворах их гидратированных ортофосфатов при 20°C

$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Содержание оксида РЗЭ при $C_{H_3PO_4}$ в растворе, г·л ⁻¹											
	13.8	27.6	41.4	13.8	27.6	41.4	13.8	27.6	41.4	13.8	27.6	41.4
	Y_2O_3			La_2O_3			Ce_2O_3			Nd_2O_3		
10	37.4	35.9	35.6	14.4	12.8	11.8	12.1	9.64	7.68	4.25	3.94	3.21
15	37.7	36.9	35.8	21.8	19.1	19.0	27.0	24.2	23.4	6.79	6.56	5.77
20	25.5	24.8	24.1	12.2	11.8	11.8	42.8	40.3	36.5	10.8	10.6	10.5
25	12.9	12.6	12.4	7.85	7.95	8.29	25.9	25.3	25.3	12.6	12.2	11.2
30	8.05	7.77	7.35	5.53	5.47	5.94	18.2	18.0	17.6	11.2	9.83	9.88
35	3.18	3.55	3.80	3.78	3.75	4.43	9.06	8.77	8.58	5.74	5.9	6.16
40	1.72	1.95	2.12	3.09	3.35	3.48	6.92	7.89	8.39	3.34	3.69	3.89
45	1.15	1.16	1.18	2.72	2.81	3.3	4.23	4.35	3.85	2.9	2.9	3.12
50	0.96	0.80	0.91	2.27	2.51	2.55	3.07	3.09	3.04	2.74	2.66	2.73
55	0.53	0.55	0.60	1.79	1.85	1.82	2.36	2.40	2.13	1.54	1.53	1.59
60	0.41	0.51	0.67	1.6	1.66	1.72	1.71	1.67	1.89	1.46	1.43	1.54

В то же время растворимость гидратированных ортофосфатов РЗЭ и в азотнокислых, и в серно-фосфорнокислых растворах лишь качественно (имеется максимум растворимости при повышении $C_{H_2SO_4}$) определяется высаливающим действием основных кислот, так как растворимость нитратов РЗЭ в азотной кислоте [97] и их сульфатов в серной кислоте [98] сходных концентраций во много раз выше. Это показывает, что присутствие в кислых растворах фосфат-иона оказывает заметное влияние на величину растворимости. Следует отметить, что из-за протекания реакции (1) фактически $C_{H_3PO_4}$ в равновесных растворах была выше, чем в исходных растворах, и не могла быть точно установлена из-за переменных количеств донной фазы.

Влияние $C_{H_3PO_4}$ на растворимость фосфатов РЗЭ в сернокислых растворах носит сложный характер. Для ортофосфатов иттрия и неодима при $C_{H_2SO_4} \leq 30$, лантана ≤ 20 и церия ≤ 35 мас.% увеличение $C_{H_3PO_4}$ в сернокислых растворах приводит к снижению растворимости. При дальнейшем повышении $C_{H_2SO_4}$ до 40-45 мас.% увеличение $C_{H_3PO_4}$ при постоянной $C_{H_2SO_4}$, как правило, вызывает незначительное повышение растворимости гидратированных ортофосфатов. Наконец, при дальнейшем увеличении $C_{H_2SO_4}$ введение в растворы выщелачивания фосфорной кислоты практически не влияет на растворимость, величина которой становится достаточно низкой.

Снижение растворимости гидратированных ортофосфатов в растворах с постоянным относительно более низким значением $C_{H_2SO_4}$ при повышении $C_{H_3PO_4}$ можно объяснить заметным снижением фактической величины $C_{H_2SO_4}$ из-за протекания реакции (3). При более высоких значениях $C_{H_2SO_4}$ влияние реакции (3) на фактическую величину $C_{H_2SO_4}$ становится менее значимым, а повышение $C_{H_3PO_4}$ в растворах с более высокой величиной

$C_{H_2SO_4}$, возможно, вызывает образование более растворимых кислых фосфатов РЗЭ или их солей со смешанным сульфатно-фосфатным анионом. Образование кислых фосфатов РЗЭ, в том числе и рассматриваемых здесь, наблюдалось при повышении концентрации фосфорнокислых растворов [34-37]. Оно приводило к значительному возрастанию растворимости гидратированных кислых фосфатов при 20-25°C в фосфорной кислоте при увеличении ее концентрации до ≥ 75 мас. % (см. рисунки 1 и 2). Если при низких величинах $C_{H_3PO_4}$ донной фазой были гидратированные фосфаты, то при выдержке в фосфорнокислых растворах они превращались в $YPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$ при $C_{H_3PO_4} = 44.7 \div 70.2$, в $Y(H_2PO_4)_3 \cdot 2.5H_2O$ при $C_{H_3PO_4} = 73.1 \div 89$, $3LaPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O$ при $C_{H_3PO_4} = 6.73 \div 77.8$ и $CePO_4 \cdot xH_3PO_4 \cdot yH_2O$ при $C_{H_3PO_4} = 1.42 \div 84.8$ мас. % (см. таблицу 6). Только для гидратированного фосфата неодима в фосфорнокислых растворах не наблюдалось образование кислого фосфата в интервале $C_{H_3PO_4} = 8.91 \div 80.50$ мас. %. Возможно, его наименьшая склонность к образованию кислых солей определяет минимальную растворимость, наблюдаемую в серно-фосфорнокислых растворах.

2.2. Растворимость двойных сульфатов редкоземельных элементов с натрием или калием в серно-фосфорнокислых растворах

До проведения наших исследований информация о растворимости РЗЭ в сернокислых и серно-фосфорнокислых растворах, содержащих натрий или калий, в литературе практически отсутствовала.

В литературе имелись некоторые сведения о равновесиях в системах $Tr_2(SO_4)_3 - (Na,K)_2SO_4 - H_2O$ при 25°C. Сообщалось, что при концентрации $Na_2SO_4 \leq 2.39$ мас. % в системе $Y_2(SO_4)_3 - Na_2SO_4 - H_2O$ кристаллизуется $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, при этом растворимость $Y_2(SO_4)_3$ составляла 5.21-5.52 мас. %, несколько возрастая с увеличением концентрации Na_2SO_4 . В интервале концентраций Na_2SO_4 в растворе 3.02-17.74 мас. % твердая фаза состоит из $YNa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ при растворимости в пересчете на $Y_2(SO_4)_3$ 5.20 \div 2.15 мас. %. При дальнейшем увеличении концентрации Na_2SO_4 в твердой фазе установлен $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Растворимость $Y_2(SO_4)_3$ хотя и убывала при увеличении концентрации $Na_2SO_4 \geq 3.02$ мас. %, однако сохранялась достаточно высокой (~ 4.2 г \cdot л⁻¹ в пересчете на Y_2O_3) даже при концентрации Na_2SO_4 21.88 мас. % [99].

Сходная картина наблюдается и для системы $Y_2(SO_4)_3 - K_2SO_4 - H_2O$, где при низких (до 4.93 мас. %) концентрациях K_2SO_4 также кристаллизовался только $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ [100]. Основным отличием являлись еще более высокая максимальная растворимость $Y_2(SO_4)_3$, достигавшая 8.17 мас. % при концентрации K_2SO_4 в растворе 6.01 мас. %.

Увеличение растворимости $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ при повышении концентрации сульфатов щелочных металлов (в области их низких концентраций) указывает на существование в растворах ассоциатов – прекурсоров соответствующих двойных сульфатов.

Найдено, что в воде $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ малорастворимы [89, 90]. Растворимость в системах $\text{Tr}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{M}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Tr} = \text{Pr, Nd, Gd}$) не изучалась, но сообщается о существовании двойных сульфатов $\text{TrM}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также $2\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{Tr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [101].

Исследована зависимость растворимости при 20°C двойных сульфатов натрия и калия с лантаном и церием [102], а также сульфатов иттрия, празеодима, неодима и гадолиния в присутствии эквимольных концентраций натрия и калия от концентрации кислот в сернокислых, фосфорнокислых и серно-фосфорнокислых растворах и состав равновесных твердых фаз [103]. Для исследований были выбраны лантаноиды цериевой группы (лантан, церий, празеодим, неодим), «средней» (гадолиний) и иттрий. Полагали, что поведение этих элементов позволит получить достаточно полное представление о поведении остальных лантаноидов.

Синтез двойных сульфатов натрия и калия с лантаном и церием проводили по стандартной методике [101, 104] испарением водного раствора, содержавшего сульфаты РЗЭ и щелочных элементов, при этом сульфаты щелочных элементов брали с 20% избытком от стехиометрически необходимого. Выпадавшие осадки отфильтровывали, отжимали фильтрующим центрифугированием остатки маточного раствора, дополнительно промывали 3 мас.% раствором H_2SO_4 для удаления избытка сульфатов щелочных элементов, содержащихся в маточном растворе, отжимали фильтрующим центрифугированием остатки промывного раствора, высушивали при $125-150^\circ\text{C}$. Химический анализ синтезированных продуктов (табл.17) показал (с учетом возможной 3%-й ошибки использовавшегося для анализа метода атомной адсорбции) удовлетворительное соответствие определенного аналитически состава расчетному, а рентгенофазовый – отсутствие примесных фаз. Методом ДТГА подтверждено, что синтезированные продукты являются моногидратами, но было показано, что при таком способе синтеза двойных сульфатов не удастся в полной мере отмыть маточный раствор, содержащий избыток сульфата щелочного металла [102].

Таблица 17

Состав синтезированных двойных сульфатов

Двойной сульфат	Содержание, мас. %					
	По расчету			Найдено		
	Na_2O	K_2O	Tr_2O_3	Na_2O	K_2O	Tr_2O_3
$\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.33	-	43.79	8.25	-	43.70
$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.31	-	43.98	8.50	-	43.25
$\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	12.14	41.98	-	12	41.94
$\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	12.09	42.16	-	12.1	42.87

Контрольными опытами найдено, что замена предварительно синтезированных двойных сульфатов эквимольными смесями сульфатов РЗЭ и щелочного металла не влияла на растворимость и состав равновесной твердой фазы, что и было использовано при изучении растворимости иттрия, празеодима, неодима и гадолиния. При этом не требовалась проводить трудноосуществимую тщательную отмывку синтезированных двойных сульфатов от маточного раствора.

Растворимость большинства РЗЭ исследовали в растворах с $C_{H_2SO_4} = 0-36$ мас.% и $C_{H_3PO_4} = 0-27.6$ г·л⁻¹. Для эквимольных смесей сульфатов иттрия и натрия или калия использовали серноокислых растворы, не содержавшие добавок фосфат-иона.

Экспериментальные данные приведены в таблицах 18-27.

Таблица 18

Равновесные концентрации La_2O_3 и Na_2O в серноокислых и серно-фосфорнокислых растворах $NaLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ при 20°C

$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Содержание La_2O_3 (числитель) и Na_2O (знаменатель) при $C_{H_3PO_4}$, г·л ⁻¹			
	0	6.90	16.56	27.6
0	<u>2.35</u>	<u>0.03</u>	<u>0.044</u>	<u>0.060</u>
	0.44	0.38	0.54	0.59
4	<u>2.69</u>	<u>2.80</u>	<u>2.82</u>	<u>2.92</u>
	0.53	0.54	0.54	0.57
8	<u>2.76</u>	<u>2.74</u>	<u>2.81</u>	<u>2.82</u>
	0.56	0.54	0.53	0.53
12	<u>2.55</u>	<u>2.48</u>	<u>2.64</u>	<u>2.49</u>
	0.48	0.47	0.49	0.49
16	<u>2.20</u>	<u>2.20</u>	<u>2.15</u>	<u>2.19</u>
	0.41	0.41	0.40	0.42
20	<u>1.76</u>	<u>1.90</u>	<u>2.00</u>	<u>1.74</u>
	0.34	0.36	0.38	0.33
24	<u>1.31</u>	<u>1.29</u>	<u>1.24</u>	<u>1.27</u>
	0.26	0.25	0.24	0.24
28	<u>0.95</u>	<u>0.90</u>	<u>0.86</u>	<u>0.84</u>
	0.19	0.17	0.16	0.15
32	<u>0.46</u>	<u>0.51</u>	<u>0.42</u>	<u>0.41</u>
	0.088	0.093	0.080	0.075
36	<u>0.32</u>	<u>0.33</u>	<u>0.33</u>	<u>0.35</u>
	0.060	0.063	0.062	0.067

Анализ приведенных в таблицах 18-27 экспериментальных данных показывает, что в разбавленных фосфорнокислых растворах ($C_{H_2SO_4} = 0$) в раствор переходили практически только щелочные элементы. Это объясняется вторичным образованием малорастворимых в этих условиях гидратированных фосфатов лантаноидов цериевой группы, в то время как растворимость гадолия имела более высокое значение, что, вероятно, объясняется образованием кислых фосфатов гадолия. Полученные результаты соответствуют представленным на рисунке 7 данным, показывающим, что в растворах с низкой $C_{H_3PO_4}$ растворимость иттрия и РЗЭ иттриевой группы выше, чем РЗЭ цериевой группы.

Таблица 19

Равновесные концентрации La_2O_3 и K_2O
в сернокислых и серно-фосфорнокислых растворах $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 20°C

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас.%	Содержание La_2O_3 (числитель) и K_2O (знаменатель) при $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, г·л ⁻¹			
	0	6.90	16.56	27.6
0	<u>4.00</u>	<u><0.001</u>	<u><0.001</u>	<u><0.001</u>
	1.24	1.00	0.68	0.59
3	<u>5.14</u>	<u>Н.а.</u>	<u>Н.а.</u>	<u>5.43</u>
	1.71	Н.а.	Н.а.	1.28
6	<u>5.68</u>	<u>5.10</u>	<u>5.37</u>	<u>5.60</u>
	1.84	1.51	1.50	1.45
9	<u>5.85</u>	<u>5.29</u>	<u>5.40</u>	<u>5.74</u>
	1.99	1.33	1.43	1.49
12	<u>6.19</u>	<u>6.68</u>	<u>6.78</u>	<u>6.04</u>
	1.99	1.86	1.71	1.78
16	<u>5.56</u>	<u>6.29</u>	<u>5.64</u>	<u>5.35</u>
	1.77	1.80	1.59	1.62
20	<u>4.43</u>	<u>4.98</u>	<u>4.77</u>	<u>4.81</u>
	1.57	1.46	1.22	1.28
24	<u>4.30</u>	<u>4.40</u>	<u>4.27</u>	<u>3.77</u>
	1.33	1.34	1.31	1.17
28	<u>3.15</u>	<u>3.16</u>	<u>3.14</u>	<u>3.12</u>
	0.98	0.98	0.98	0.96
32	<u>2.57</u>	<u>2.53</u>	<u>2.56</u>	<u>2.59</u>
	0.78	0.74	0.75	0.75
36	<u>1.88</u>	<u>1.82</u>	<u>1.78</u>	<u>1.74</u>
	0.58	0.56	0.54	0.53

Таблица 20

Равновесные концентрации Ce_2O_3 и Na_2O
в сернокислых и серно-фосфорнокислых растворах $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 20°C

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас.%	Содержание Ce_2O_3 (числитель) и Na_2O (знаменатель) при $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, г·л ⁻¹			
	0	6.90	16.56	27.6
0	<u>2.00</u>	<u>0.009</u>	<u>0.0042</u>	<u>0.009</u>
	0.36	0.40	0.29	0.30
4	<u>2.29</u>	<u>2.26</u>	<u>2.27</u>	<u>2.28</u>
	0.40	0.40	0.42	0.41
8	<u>1.90</u>	<u>1.88</u>	<u>1.90</u>	<u>1.90</u>
	0.33	0.34	0.35	0.33
12	<u>1.76</u>	<u>1.72</u>	<u>1.73</u>	<u>1.73</u>
	0.32	0.30	0.31	0.32
16	<u>1.50</u>	<u>1.68</u>	<u>1.60</u>	<u>1.61</u>
	0.26	0.31	0.28	0.27
20	<u>1.39</u>	<u>1.38</u>	<u>1.32</u>	<u>1.26</u>
	0.25	0.24	0.23	0.22
24	<u>0.85</u>	<u>0.86</u>	<u>0.86</u>	<u>0.83</u>
	0.15	0.15	0.15	0.15
28	<u>0.57</u>	<u>0.64</u>	<u>0.57</u>	<u>0.58</u>
	0.10	0.12	0.10	0.10
32	<u>0.47</u>	<u>0.40</u>	<u>0.39</u>	<u>0.38</u>
	0.083	0.07	0.069	0.068
36	<u>0.34</u>	<u>0.30</u>	<u>0.25</u>	<u>0.24</u>
	0.063	0.053	0.043	0.046

Таблица 21

Равновесные концентрации Se_2O_3 и K_2O
в сернокислых и серно-фосфорнокислых растворах $\text{KSe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 20°C

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас. %	Содержание Se_2O_3 (числитель) и K_2O (знаменатель) при $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, г·л ⁻¹			
	0	6.90	16.56	27.6
0	<u>4.30</u> 1.19	<u>0.048</u> 0.82	<u>0.041</u> 0.53	<u>0.015</u> 0.51
4	<u>6.29</u> 1.65	<u>5.60</u> 1.56	<u>5.24</u> 1.43	<u>4.95</u> 1.41
8	<u>6.38</u> 1.72	<u>6.10</u> 1.60	<u>6.30</u> 1.67	<u>6.00</u> 1.64
12	<u>5.81</u> 1.62	<u>6.28</u> 1.69	<u>6.10</u> 1.60	<u>5.90</u> 1.62
16	<u>5.52</u> 1.52	<u>5.70</u> 1.58	<u>5.61</u> 1.56	<u>5.61</u> 1.57
20	<u>4.67</u> 1.33	<u>4.76</u> 1.31	<u>4.86</u> 1.35	<u>5.14</u> 1.33
24	<u>3.80</u> 1.06	<u>3.90</u> 1.11	<u>3.80</u> 1.05	<u>3.90</u> 1.06
28	<u>2.95</u> 0.80	<u>2.95</u> 0.81	<u>2.95</u> 0.85	<u>2.86</u> 0.82
32	<u>2.20</u> 0.63	<u>2.29</u> 0.64	<u>2.38</u> 0.64	<u>2.48</u> 0.68
36	<u>1.90</u> 0.52	<u>1.90</u> 0.52	<u>1.90</u> 0.53	<u>2.00</u> 0.54

Таблица 22

Равновесные концентрации Pr_2O_3 и Na_2O
в сернокислых и серно-фосфорнокислых растворах при 20°C

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас. %	Содержание Pr_2O_3 (числитель) и Na_2O (знаменатель) при $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, г·л ⁻¹			
	0	6.90	16.56	27.6
0	<u>1.97</u> 0.35	<u>0.003</u> 0.27	<u>0.005</u> 0.27	<u>0.005</u> 0.27
4	<u>2.13</u> 0.36	<u>2.12</u> 0.36	<u>2.14</u> 0.39	<u>2.14</u> 0.39
8	<u>2.18</u> 0.37	<u>2.17</u> 0.37	<u>2.15</u> 0.38	<u>2.14</u> 0.39
12	<u>2.04</u> 0.34	<u>2.01</u> 0.33	<u>2.02</u> 0.35	<u>2.00</u> 0.33
16	<u>1.55</u> 0.26	<u>1.54</u> 0.26	<u>1.51</u> 0.25	<u>1.54</u> 0.26
20	<u>1.17</u> 0.19	<u>1.13</u> 0.18	<u>1.11</u> 0.18	<u>1.05</u> 0.17
24	<u>0.90</u> 0.15	<u>0.81</u> 0.13	<u>0.81</u> 0.13	<u>0.77</u> 0.12
28	<u>0.60</u> 0.10	<u>0.50</u> 0.083	<u>0.49</u> 0.085	<u>0.47</u> 0.086
32	<u>0.44</u> 0.081	<u>0.44</u> 0.082	<u>0.43</u> 0.079	<u>0.41</u> 0.078
36	<u>0.35</u> 0.063	<u>0.33</u> 0.061	<u>0.34</u> 0.062	<u>0.35</u> 0.064

Таблица 23

Равновесные концентрации Pr_2O_3 и K_2O
в сернокислых и серно-фосфорнокислых растворах при 20°C

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас. %	Содержание Pr_2O_3 (числитель) и K_2O (знаменатель) при $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, г·л ⁻¹			
	0	6.90	16.56	27.6
0	<u>5.0</u>	<u>0.008</u>	<u>0.007</u>	<u>0.014</u>
	1.35	0.41	0.28	0.22
4	<u>6.5</u>	<u>6.4</u>	<u>6.6</u>	<u>6.5</u>
	1.78	1.76	1.85	1.70
8	<u>7.1</u>	<u>7.0</u>	<u>6.8</u>	<u>6.7</u>
	1.91	1.86	1.75	1.72
12	<u>6.6</u>	<u>6.6</u>	<u>6.7</u>	<u>6.6</u>
	1.84	1.83	1.84	1.78
16	<u>5.9</u>	<u>6.0</u>	<u>5.8</u>	<u>5.6</u>
	1.54	1.55	1.51	1.47
20	<u>5.1</u>	<u>5.0</u>	<u>4.9</u>	<u>4.2</u>
	1.36	1.30	1.28	1.14
24	<u>3.8</u>	<u>3.6</u>	<u>3.5</u>	<u>3.3</u>
	1.00	0.98	1.00	0.94
28	<u>3.10</u>	<u>3.02</u>	<u>3.03</u>	<u>3.00</u>
	0.88	0.85	0.86	0.80
32	<u>2.29</u>	<u>2.26</u>	<u>2.29</u>	<u>2.27</u>
	0.61	0.59	0.61	0.60
36	<u>1.81</u>	<u>1.79</u>	<u>1.77</u>	<u>1.72</u>
	0.49	0.48	0.47	0.46

Таблица 24

Равновесные концентрации Nd_2O_3 и Na_2O в сернокислых и серно-фосфорнокислых растворах при 20°C

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас. %	Содержание Nd_2O_3 (числитель) и Na_2O (знаменатель) при $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, г·л ⁻¹			
	0	6.90	16.56	27.6
0	<u>2.03</u>	<u>0.033</u>	<u>0.040</u>	<u>0.040</u>
	0.36	0.41	0.47	0.47
4	<u>2.22</u>	<u>2.21</u>	<u>2.42</u>	<u>2.39</u>
	0.38	0.38	0.42	0.41
8	<u>2.30</u>	<u>2.26</u>	<u>2.24</u>	<u>2.24</u>
	0.40	0.39	0.38	0.38
12	<u>1.95</u>	<u>1.93</u>	<u>1.94</u>	<u>1.95</u>
	0.35	0.34	0.35	0.35
16	<u>1.65</u>	<u>1.65</u>	<u>1.64</u>	<u>1.65</u>
	0.28	0.28	0.27	0.28
20	<u>1.25</u>	<u>1.27</u>	<u>1.27</u>	<u>1.25</u>
	0.22	0.23	0.23	0.22
24	<u>0.94</u>	<u>0.90</u>	<u>0.90</u>	<u>0.89</u>
	0.17	0.16	0.16	0.16
28	<u>0.68</u>	<u>0.63</u>	<u>0.64</u>	<u>0.60</u>
	0.12	0.11	0.11	0.10
32	<u>0.46</u>	<u>0.46</u>	<u>0.45</u>	<u>0.44</u>
	0.084	0.084	0.083	0.081
36	<u>0.32</u>	<u>0.32</u>	<u>0.31</u>	<u>0.30</u>
	0.057	0.057	0.056	0.055

Таблица 25

Равновесные концентрации Nd_2O_3 и K_2O
в сернокислых и серно-фосфорнокислых растворах при 20°C

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас. %	Содержание Nd_2O_3 (числитель) и K_2O (знаменатель) при $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, г·л ⁻¹			
	0	6.90	16.56	27.6
0	<u>4.30</u> 1.20	<u>0.048</u> 0.97	<u>0.035</u> 1.00	<u>0.024</u> 1.00
4	<u>6.18</u> 1.70	<u>6.16</u> 1.70	<u>6.16</u> 1.60	<u>6.17</u> 1.70
8	<u>7.50</u> 2.00	<u>7.50</u> 2.00	<u>7.40</u> 1.90	<u>7.50</u> 2.00
12	<u>6.72</u> 1.90	<u>6.80</u> 1.90	<u>6.70</u> 1.90	<u>6.60</u> 1.85
16	<u>6.08</u> 1.70	<u>6.04</u> 1.70	<u>6.10</u> 1.60	<u>6.15</u> 1.70
20	<u>5.04</u> 1.40	<u>5.00</u> 1.30	<u>5.10</u> 1.40	<u>5.12</u> 1.40
24	<u>4.25</u> 1.20	<u>3.90</u> 1.10	<u>3.92</u> 1.10	<u>4.00</u> 1.10
28	<u>3.48</u> 0.96	<u>3.04</u> 0.84	<u>3.30</u> 0.91	<u>3.30</u> 0.94
32	<u>2.58</u> 0.71	<u>2.69</u> 0.77	<u>2.69</u> 0.77	<u>2.5</u> 0.69
36	<u>1.98</u> 0.55	<u>2.06</u> 0.57	<u>2.05</u> 0.57	<u>1.91</u> 0.54

Таблица 26

Равновесные концентрации Gd_2O_3 , Na_2O и K_2O
в сернокислых и серно-фосфорнокислых растворах при 20°C

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас. %	Содержание Gd_2O_3 (числитель) и $\text{Na(K)}_2\text{O}$ (знаменатель) при $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$, г·л ⁻¹				
	Na_2O		K_2O		
	0	27.6	0	6.9	27.6
0	<u>5.6</u> 0.88	<u>0.80</u> 0.89	<u>16.6</u> 11.2	<u>0.27</u> 5.2	Н.а.
4	<u>9.0</u> 1.44	<u>9.5</u> 1.53	<u>19.1</u> 8.05	<u>21.2</u> 7.7	<u>24.5</u> 9.2
8	<u>8.71</u> 1.36	<u>8.9</u> 1.37	<u>17.5</u> 7.7	<u>18.6</u> 8.2	<u>20.6</u> 8.5
12	<u>7.30</u> 1.16	<u>7.53</u> 1.19	<u>15.1</u> 8.0	<u>15.8</u> 7.8	<u>16.8</u> 6.3
16	<u>5.50</u> 0.88	<u>5.68</u> 0.89	<u>12.4</u> 7.4	<u>11.6</u> 6.5	<u>12.7</u> 5.8
20	<u>4.10</u> 0.66	<u>4.47</u> 0.70	<u>8.7</u> 6.4	<u>8.6</u> 5.7	<u>9.2</u> 6.5
24	<u>2.82</u> 0.43	<u>2.84</u> 0.44	<u>5.46</u> 11.1	<u>5.81</u> 5.7	<u>5.88</u> 5.4
28	<u>1.79</u> 0.27	<u>1.80</u> 0.28	<u>3.10</u> 8.7	<u>3.22</u> 7.7	<u>3.48</u> 5.7
32	<u>1.30</u> 0.20	<u>1.32</u> 0.21	<u>1.70</u> 8.0	<u>2.19</u> 5.4	<u>2.16</u> 5.9
36	<u>0.90</u> 0.14	<u>1.00</u> 0.15	н.о	Н.а.	Н.а.

Таблица 27

Равновесные концентрации Y_2O_3 (числитель), Na_2O или K_2O (знаменатель)
в сернокислых растворах при 20°C

$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Na_2O		K_2O	
	Концентрация, г·л ⁻¹	Соединение иттрия в донной фазе	Концентрация, г·л ⁻¹	Соединение иттрия в донной фазе
0	<u>38.84</u>	$YNa(SO_4)_2 \cdot H_2O$	<u>26.6</u>	$YK(SO_4)_2 \cdot H_2O$
	10.5		11.3	
4	<u>35.5</u>	$YNa(SO_4)_2 \cdot H_2O$	<u>34.75</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	9.37		21.5	
8	<u>30.58</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O +$	<u>29.8</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	9.50	$YNa(SO_4)_2 \cdot H_2O$	15.6	
12	<u>23.78</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O +$	<u>24.05</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	9.55	$YNa(SO_4)_2 \cdot H_2O$	12.9	
16	<u>18.34</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O +$	<u>14.38</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	9.50	$YNa(SO_4)_2 \cdot H_2O$	8.64	
20	<u>12.0</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O +$	<u>11.43</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	6.37	$YNa(SO_4)_2 \cdot H_2O$	8.55	
24	<u>7.14</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O +$	<u>5.80</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	6.31	$YNa(SO_4)_2 \cdot H_2O$	4.48	
28	<u>4.92</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O +$	<u>3.46</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	6.15	$YNa(SO_4)_2 \cdot H_2O$	3.08	
32	<u>2.42</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O +$	<u>2.04</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
	5.93	$YNa(SO_4)_2 \cdot H_2O$	3.62	
36	<u>1.6</u>	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O +$	Н.а.	Н.а.
	5.72	$YNa(SO_4)_2 \cdot H_2O$		

В сернокислых и серно-фосфорнокислых растворах молярное отношение РЗЭ цериевой группы (лантана, церия, празеодима, неодима) и щелочных элементов, а также гадолиния и натрия изменялось в пределах 0.90-1.13 (табл.28), что указывало на образование и инконгруэнтное растворение в серно-фосфорнокислых растворах исследованного состава двойных сульфатов с отношением атомов РЗЭ и щелочного металла 1:1, а также приемлемую точность использованных методов аналитического контроля. Это подтверждено рентгенофазовым анализом равновесных твердых фаз. В сернокислом растворе при $C_{H_2SO_4} = 0-4$ мас.% в донной фазе иттрий находится в виде $NaY(SO_4)_2 \cdot H_2O$, а при $C_{H_2SO_4} = 8-36$ мас.% в виде смеси $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ и $NaY(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (рис.9). Двойной сульфат $KY(SO_4)_2 \cdot H_2O$ существовал только в водной среде. В сернокислых растворах исследованных концентраций он растворялся конгруэнтно. Двойные сульфаты гадолиния и калия в донной фазе не обнаружены.

Растворимость $Y_2(SO_4)_3$ в водных растворах, содержащих Na_2SO_4 , найдена примерно на 25% более высокой, чем в [99]. Величина растворимости $Y_2(SO_4)_3$ в водных растворах, содержащих K_2SO_4 , близка к сообщавшейся [100]. В растворах с одинаковой кислотностью у лантаноидов цериевой группы и гадолиния в отличие от иттрия растворимость натриевых двойных сульфатов заметно меньше, чем калиевых.

Таблица 28

Молярное отношение $\text{Tr}_2\text{O}_3:\text{Na}(\text{K})_2\text{O}$ в равновесных сернокислых растворах*

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас. %	Молярное отношение $\text{Tr}_2\text{O}_3:\text{Na}(\text{K})_2\text{O}$ в растворе											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
0	1.01	0.98	1.02	0.93	1.05	1.04	1.06	1.06	1.01	1.00	1.09	0.38
4	1.04	0.67	0.96	-	1.08	1.09	1.11	1.04	1.05	1.02	1.07	0.62
8	0.88	0.79	0.94	-	1.09	1.06	1.11	1.06	1.04	1.05	1.10	0.59
12	0.68	0.77	1.01	0.90	1.05	1.03	1.13	1.02	1.00	0.99	1.08	0.49
16	0.53	0.69	1.02	0.91	1.09	1.04	1.12	1.10	1.06	1.00	1.07	0.43
20	0.52	0.55	0.98	-	1.06	1.01	1.10	1.07	1.02	1.00	1.06	0.35
24	0.31	0.54	0.96	0.93	1.07	1.03	1.13	1.08	1.00	0.99	1.12	0.13
28	0.22	0.47	0.95	0.93	1.08	1.06	1.13	1.00	1.02	1.01	1.13	0.09
32	0.11	0.23	0.99	0.95	1.08	1.00	1.02	1.07	0.99	1.01	1.11	0.06
36	0.077	Н.а.	1.01	0.94	1.02	1.05	1.04	1.05	1.01	1.00	1.10	0.04

* Растворы: I – $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; II – $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$; III – $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; IV – $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; V – $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; VI – $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; VII – $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; VIII – $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$; IX – $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; X – $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$; XI – $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; XII – $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

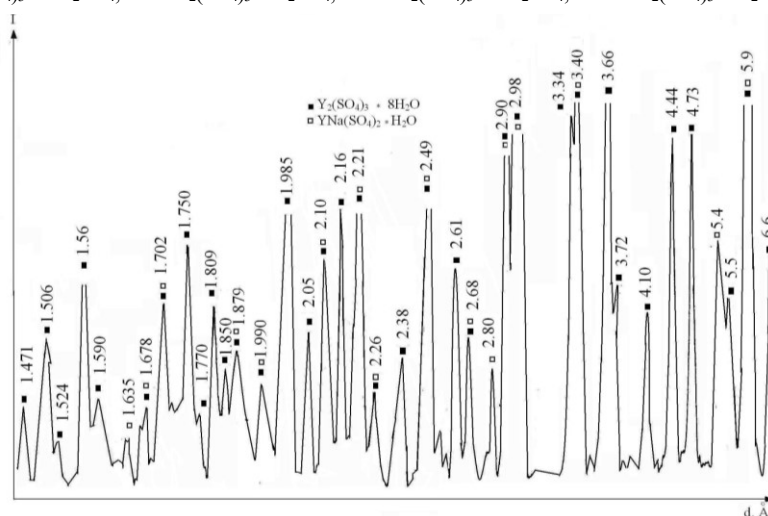


Рис.9. Рентгенограмма донных фаз, выделенных в системе $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 8-36$ мас. %

При повышении $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ растворимость большинства двойных сульфатов (исключение – $\text{NaY}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), как и сульфатов РЗЭ [98], сначала возрастает и затем, проходя через максимум, уменьшается. Величины растворимости двойных сульфатов церия, празеодима и неодима с натрием в растворах одного состава практически одинаковы, а лантана несколько выше, хотя и значительно меньше, чем гадолиния.

Рассчитанные при 20°C произведения растворимости в воде равны для $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $1.48 \cdot 10^{-7}$, $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $8.0 \cdot 10^{-8}$, $\text{NaPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $7.28 \cdot 10^{-8}$, $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $7.84 \cdot 10^{-8}$, $\text{NaGd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $3.09 \cdot 10^{-6}$, $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $1.62 \cdot 10^{-6}$, $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $1.75 \cdot 10^{-6}$, $\text{KPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $3.02 \cdot 10^{-6}$ и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $1.70 \cdot 10^{-6}$. По данным [89, 90, 105], произведения растворимости $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 25°C соответственно равны $2.12 \cdot 10^{-6}$, $(1.45 \div 8.01) \cdot 10^{-6}$ и $1.37 \cdot 10^{-5}$. Таким образом, растворимость двойных сульфатов в воде с повышением температуры возрастает.

Максимальная концентрация лантаноидов в растворе наблюдается для $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaGd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4$ мас.%, для $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 8$ мас.% и для $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 12$ мас.%.

Полученные данные не подтверждают мнения [101] о том, что растворимость двойных сульфатов в кислых растворах резко увеличивается. Наблюдаемое небольшое возрастание растворимости при подкислении растворов двойных сульфатов, возможно, объясняется тем, что в водном растворе двойные сульфаты диссоциированы по схеме:



В подкисленном растворе содержащий РЗЭ анион начинает распадаться с образованием более растворимого катиона:



Это объясняет отсутствие высаливающего влияния иона SO_4^{2-} при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \leq 4 \div 12$ мас.%.

Таким образом, вероятно, РЗЭ образуют анионные комплексы в сернокислых растворах не только при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \geq 15\text{N}$ [98], но и при значительно более низких концентрациях серной кислоты.

Как видно из таблиц 18-27, при постоянной $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ увеличение $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ до $27.6 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ как правило, несущественно влияет (исключение: растворимость $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в растворах с $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4$ мас.% снизилась на 27 отн.% при введении $27.6 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ H_3PO_4) на растворимость исследованных РЗЭ.

Растворимость двойных сульфатов натрия и РЗЭ цериевой группы состава $\text{NaTr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в растворах, содержащих 4 и 8 мас.% H_2SO_4 , мало снижается при возрастании температуры от 0 до 20°C и более заметно при дальнейшем увеличении температуры до 35°C (табл.29).

Таблица 29

Зависимость от температуры растворимости двойных сульфатов натрия и РЗЭ цериевой группы в растворах серной кислоты концентрацией 4 и 8 мас.%.

Соединение	Содержание Tr_2O_3 (числитель) и Na_2O (знаменатель)					
	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4$ мас.%			$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 8$ мас.%		
	0°C	20°C	35°C	0°C	20°C	35°C
$\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<u>2.76</u>	<u>2.69</u>	<u>2.12</u>	<u>2.80</u>	<u>2.76</u>	<u>2.14</u>
	0.52	0.53	0.40	0.52	0.56	0.41
$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<u>2.33</u>	<u>2.29</u>	<u>1.87</u>	<u>2.22</u>	<u>1.90</u>	<u>1.92</u>
	0.42	0.40	0.36	0.41	0.33	0.37
$\text{NaPr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<u>2.31</u>	<u>2.13</u>	<u>1.84</u>	<u>2.20</u>	<u>2.18</u>	<u>1.83</u>
	0.42	0.36	0.35	0.40	0.37	0.37
$\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<u>2.48</u>	<u>2.22</u>	<u>1.94</u>	<u>2.47</u>	<u>2.30</u>	<u>1.92</u>
	0.45	0.38	0.36	0.46	0.40	0.35
$\text{NaSm}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2$	<u>3.82</u>	<u>3.32</u>	<u>2.70</u>	<u>3.99</u>	<u>3.34</u>	<u>2.74</u>
O	0.63	0.60	0.50	0.70	0.60	0.51

2.3. Растворимость фторидов редкоземельных элементов в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C

Сведения о растворимости фторидов РЗЭ в минеральных кислотах крайне ограничены. Растворимость LaF_3 , TmF_3 и TbF_3 в водных растворах с ионной силой 0.5 моль·л⁻¹ при изменении рН от 0.2 до 8 оказалась минимальной при рН 4 и равнялась соответственно (здесь и далее в пересчете на Tr_2O_3) 0.21, 0.02 и 0.018 г·л⁻¹ [106]. Повышение и понижение кислотности значительно увеличивало растворимость приведенных выше соединений. Найдено, что из исследованных фторидов наибольшей растворимостью в кислых растворах обладает LaF_3 , концентрация которого в насыщенном растворе при рН 1 найдена равной 0.42 г·л⁻¹.

Растворимость фторидов РЗЭ при 20°C с увеличением концентрации HCl от 0.5 до 10 М сначала возрастает, а затем снижается [107]. Концентрация HCl , при которой достигается максимум растворимости, для разных фторидов различна и меняется в пределах от 2.5 М для европия до 6.5-7 М для Nd и Sm. По величине предельной растворимости (0.47 – 0.76 г·л⁻¹) исследованные фториды располагаются в ряд $\text{Sm} > \text{Nd} \sim \text{Eu} > \text{Y} \sim \text{Sc} > \text{La}$.

Кривые зависимости растворимости YF_3 и LaF_3 от концентрации азотной кислоты (1-9 моль/л) имеют аналогичный вид [108, 109].

Для YF_3 максимум растворимости составил 1.12 г·л⁻¹ при концентрации HNO_3 4 М, а для LaF_3 максимум растворимости, равный 0.35-0.30 г·л⁻¹, наблюдался при концентрации 3.2-4 М HNO_3 . Подобным же образом изменялась растворимость YF_3 в хлорной кислоте, где максимум растворимости составил 0.55-0.56 г·л⁻¹ при концентрации HClO_4 1.88-2.38 М [110].

Данные по растворимости фторидов РЗЭ в сернокислых, фосфорнокислых растворах и в растворах, содержащих смесь серной и фосфорной кислот, до проведения наших исследований отсутствовали.

В таблицах 29-36 приведены растворимости при температуре 20±1°C фторидов иттрия, основных лантаноидов цериевой группы (La, Ce, Pr, Nd), а также Dy и Yb, представляющих лантаноиды «средней» и иттриевой групп, соответственно [111, 112].

Таблица 30

Растворимость YF_3 в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ при (20±1)°C

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас.%	Содержание Y_2O_3 при концентрации P_2O_5 в растворе, г·л ⁻¹			
	0	5	12	20
0	0.0002	0.0008	0.0033	0.0061
3	0.33	0.34	0.38	0.41
6	0.59	0.61	0.63	0.66
9	0.79	0.81	0.81	0.82
12	0.96	1.0	1.0	1.1
16	1.2	1.2	1.2	1.27
20	1.35	1.40	1.40	1.43
25	1.46	Н.о.	Н.о.	Н.о.
30	1.47	Н.о.	Н.о.	Н.о.
35	1.46	Н.о.	Н.о.	Н.о.

* Н.о. – не определяли.

Таблица 31

Растворимость LaF_3 в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас.%	Содержание La_2O_3 при концентрации P_2O_5 в растворе, г·л ⁻¹						
	0	2	5	8	12	16	20
0	0.29	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
3	0.34	0.3	0.31	0.26	0.26	0.44	0.44
6	0.42	0.39	0.4	0.4	0.59	0.56	0.54
9	0.63	0.52	0.71	0.55	0.53	0.97	0.76
12	0.69	0.7	0.8	0.85	0.94	0.91	0.93
16	0.84	1.06	1.02	0.85	0.83	1.06	0.99
20	0.9	1.08	1.17	1.03	1.00	1.20	1.03

Таблица 32

Растворимость CeF_3 в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас.%	Содержание Ce_2O_3 при концентрации P_2O_5 в растворе, г·л ⁻¹						
	0	2	5	8	12	16	20
0	0.001	0.002	0.001	0.0016	0.001	0.001	0.003
3	0.0582	0.048	0.046	0.032	0.041	0.040	0.040
6	0.305	0.29	0.31	0.30	0.29	0.26	0.27
9	0.381	0.36	0.35	0.32	0.33	0.35	0.33
12	0.553	0.52	0.51	0.49	0.49	0.49	0.48
16	0.734	0.66	0.70	0.68	0.61	0.61	0.60
20	0.820	0.77	0.73	0.71	0.73	0.71	0.68
25	0.830	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
30	0.830	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
35	0.820	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.

Таблица 33

Растворимость PrF_3 в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас.%	Содержание Pr_2O_3 при концентрации P_2O_5 в растворе, г·л ⁻¹			
	0	5	12	20
0	0.00023	0.00035	0.0008	0.0071
3	0.35	0.20	0.15	0.14
6	0.84	0.60	0.54	0.44
9	1.14	0.94	0.77	0.73
12	1.56	1.30	1.21	1.13
16	2.29	2.19	2.00	1.80
20	3.02	2.71	2.57	2.46
25	3.00	Н.о.	Н.о.	Н.о.
30	3.08	Н.о.	Н.о.	Н.о.
35	3.14	Н.о.	Н.о.	Н.о.

Таблица 34

Растворимость NdF_3 в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас.%	Содержание Nd_2O_3 (г/л) при концентрации P_2O_5 в растворе, г·л ⁻¹						
	0	2	5	8	12	16	20
0	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
3	0.19	0.13	0.11	0.093	0.085	0.079	0.078
6	0.39	0.37	0.35	0.36	0.37	0.37	0.32
9	0.52	0.53	0.52	0.50	0.58	0.57	0.54
12	0.65	0.70	0.75	0.76	0.71	0.78	0.70
16	0.82	0.84	0.88	0.95	0.90	0.98	0.96
20	0.95	1.00	1.05	1.05	1.03	1.09	1.1
25	1.03	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
30	1.07	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
35	1.11	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.

Таблица 35

Растворимость DyF_3 в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас.%	Содержание Dy_2O_3 при концентрации P_2O_5 в растворе, г·л ⁻¹			
	0	5	12	20
0	0.0003	0.025	0.043	0.067
3	0.87	0.76	0.80	0.77
6	2.01	1.91	1.81	1.80
9	2.71	2.73	2.81	2.82
12	3.89	3.62	3.60	3.50
16	4.45	4.40	4.38	4.35
20	4.49	4.41	4.51	4.40
25	4.53	Н.о.	Н.о.	Н.о.
30	4.59	Н.о.	Н.о.	Н.о.
35	4.78	Н.о.	Н.о.	Н.о.

Таблица 36

Растворимость YbF_3 в растворах $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ при $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас.%	Содержание Yb_2O_3 при концентрации P_2O_5 в растворе, г·л ⁻¹						
	0	2	5	8	12	16	20
0	0.002	0.024	0.04	0.061	0.082	0.13	0.28
3	3.08	1.59	1.74	1.93	1.69	1.63	2.13
6	8.3	2.89	3.14	3.65	2.77	3.78	3.05
9	8.3	5.53	4.14	3.87	5.02	4.48	6.08
12	11.7	7.24	6.14	7.96	7.48	6.34	7.36
16	16.6	16.5	12.4	14.8	14.7	14.9	16.06
20	17.1	15.25	17.0	20.7	14.5	13.6	15.3

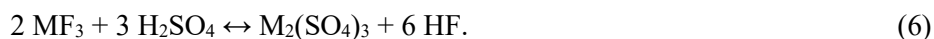
Растворимость LaF_3 в воде и разбавленном растворе серной кислоты, не содержащем H_3PO_4 , близка к величинам, найденным в работе [106]: 0.36 г·л^{-1} при pH 6 и 0.42 г·л^{-1} при pH 1, но растворимости других фторидов РЗЭ в воде значительно ниже сообщавшихся прежде и составлявших (в пересчете на оксиды Tr_2O_3 , г·л⁻¹) для: YF_3 0.0024 [110], CeF_3 0.0051-0.0075, PrF_3 0.0034-0.005, NdF_3 0.0027-0.0168 и DyF_3 0.0165 [106].

В исследованных пределах с увеличением $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ растворимость большинства исследованных фторидов возрастает. Для фторидов YF_3 и CeF_3 она достигает максимума при 3.004 М, в дальнейшем практически

не изменяясь в интервале $C_{H_2SO_4} = 3.004 \div 4.496$ М. По величине растворимости (моль·л⁻¹) в серно-фосфорнокислых растворах одинакового состава фториды РЗЭ образуют ряд $CeF_3 < LaF_3 < NdF_3 < YF_3 < PrF_3 < DyF_3 < YbF_3$.

Полагали [107], что растворимость труднорастворимых фторидов РЗЭ определяется концентрацией ионов водорода в растворе: при повышении концентрации кислоты она сначала возрастает вследствие образования молекул малодиссоциированной HF, а при дальнейшем повышении концентрации сильной кислоты растворимость снижается из-за уменьшения степени диссоциации растворяющей кислоты. Это не объясняет полученные нами результаты, поскольку растворимость фторидов лантана в растворах серной кислоты выше, чем в растворах соляной и азотной кислот такой же нормальности. Так, в растворе, содержащем 2.3 М HCl, растворимость LaF₃ (0.25 г·л⁻¹) почти в 3 раза меньше, чем в растворе H₂SO₄ такой же нормальности. Растворимость YF₃ в HNO₃ и HClO₄ [108], YF₃ и NdF₃ в HCl [107] также ниже, чем в растворах серной кислоты такой же нормальности.

Более высокая растворимость фторидов РЗЭ в растворах серной кислоты, вероятно, может быть объяснена следующим образом. Растворение фторидов РЗЭ в серной кислоте протекает по реакции:



Фторид-ион, образующийся при частичной диссоциации фтористоводородной кислоты, по-видимому, связывается во фторосульфатные комплексные анионы:



Их образование вызывает сдвиг равновесия реакций (6) и (7) вправо и способствует повышению растворимости фторидов РЗЭ в сернокислых растворах. Растворение фторидов РЗЭ в этом случае описывается реакциями:



Обозначим [HF], [M₂O₃] и [H₂SO₄] – концентрации HF, оксида РЗЭ и серной кислоты в растворе соответственно. Для реакций (6), (10) и (11) с учетом равенств [HF] = 6[M₂O₃] для (6), [HF] = 4[M₂O₃] для (10) и [HF] = 2[M₂O₃] для (11) рассчитаны константы равновесия соответственно:

$$K_{c_1} = K_1 \cdot \frac{6^6 \cdot [M_2O_3]^7}{\gamma^3 \cdot [H_2SO_4]^3}, K_{c_2} = K_2 \cdot \frac{4^4 \cdot [M_2O_3]^5}{\gamma^2 \cdot [H_2SO_4]^2} \text{ и } K_{c_3} = K_3 \cdot \frac{2^2 \cdot [M_2O_3]^3}{\gamma \cdot [H_2SO_4]}, \quad (12)$$

где γ – коэффициент активности серной кислоты.

При расчетах пренебрегали изменением концентрации серной кислоты в равновесном растворе вследствие реакций (6), (10), (11) и принимали коэффициенты активности фтористоводородной кислоты и катионов РЗЭ постоянными (они учтены коэффициентами K_1 , K_2 и K_3). Коэффициенты активности серной кислоты различной концентрации взяты из [113].

Рассчитанные по экспериментальным данным величины K_{c_1}/K_1 , K_{c_2}/K_2 и K_{c_3}/K_3 приведены в таблице 37, из которой видно, что при изменении $C_{H_2SO_4}$ в интервале концентраций $1.32 \div 3.727$ М (для LaF_3 и YbF_3 в интервале концентраций $C_{H_2SO_4}$ $1.32 \div 2.325$ М) величины K_{c_3}/K_3 мало меняются, что указывает на вероятность существования в сернокислых растворах комплексов $M_2(SO_4)F_4$ ($M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Dy, Yb$).

Образование фторосульфатных ионов в концентрированных сернокисло-фтористоводородных растворах установлено экспериментально. Так, при исследовании систем $Tr_2O_3 - TiO_2 - H_2SO_4 - HF - H_2O$ ($Tr = Y, Ce, Nd$) фторосульфаты $YSO_4F \cdot 2H_2O$ [114], $CeSO_4F \cdot 2H_2O$ [115] и $NdSO_4F \cdot nH_2O$ [116] кристаллизовали при $50-75^\circ C$ ($CeSO_4F \cdot 2H_2O$ при $50^\circ C$ не образовывался) из растворов, содержавших 6-8 мас.% HF, 0.15-3.52 мас.% Tr_2O_3 , 44-60 мас.% H_2SO_4 . Высокие концентрации титана не препятствовали образованию фторосульфатов РЗЭ, если в исходном растворе мольное отношение HF:TiO₂ было не менее 4. При мольном отношении HF:TiO₂ > 4 твердая фаза состояла из смеси $CeSO_4F \cdot 2H_2O$ и CeF_3 [115]. Это косвенно указывает на высокую устойчивость фторосульфатных комплексов РЗЭ. Снижение температуры, по-видимому, приводит к образованию фторосульфатных анионов более сложного состава.

Следует отметить, что известны неустойчивые в водной среде сходные хлорсульфатные комплексные соединения: $MClSO_4$ ($M = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Er$) [117] и $M_2Cl_4SO_4$ ($M = La, Sm, Gd, Er$) [118].

В фосфорнокислых растворах фториды иттрия и лантаноидов цериевой группы менее растворимы, чем другие исследованные фториды (см. таблицы 30-36). Вероятно, это связано с тем, что из разбавленных фосфорнокислых растворов РЗЭ осаждаются в виде малорастворимых средних фосфатов с различной степенью гидратации (см. таблицу 7) и растворимость возрастает с повышением степени гидратации. С увеличением концентрации H_3PO_4 растворимость, как и ожидалось, увеличивалась.

Влияние исследованных концентраций фосфорной кислоты на растворимость в растворах серной кислоты различно. Так, растворимость YF_3 возрастает, а CeF_3 и PrF_3 убывает с увеличением концентрации H_3PO_4 во всем исследованном интервале концентраций H_2SO_4 . Особенно заметное снижение растворимости наблюдается для PrF_3 . Растворимость NdF_3 и DyF_3 уменьшается при низких концентрациях H_2SO_4 , оставаясь практически неизменной или слегка увеличиваясь при более высоких величинах $C_{H_2SO_4}$. В целом, изменение растворимости фторидов РЗЭ в серно-фосфорнокислых растворах указывает на сложный характер процессов комплексообразования РЗЭ в этих средах.

Зависимость K_{c_1}/K_1 , K_{c_2}/K_2 и K_{c_3}/K_3 от концентрации H_2SO_4

Фторид	$C_{H_2SO_4}, M$								
	0.312	0.635	0.971	1.32	1.81	2.325	3.004	3.727	4.496
	$K_{c_1}/K_1, \text{моль}^4 \cdot \text{л}^{-4}$								
LaF ₃	$2.08 \cdot 10^{-15}$	$1.08 \cdot 10^{-15}$	$5.16 \cdot 10^{-15}$	$3.88 \cdot 10^{-15}$	$6.30 \cdot 10^{-15}$	$4.55 \cdot 10^{-15}$	-	-	-
YF ₃	$3.57 \cdot 10^{-12}$	$4.67 \cdot 10^{-11}$	$1.43 \cdot 10^{-10}$	$2.45 \cdot 10^{-10}$	$4.63 \cdot 10^{-10}$	$4.45 \cdot 10^{-10}$	$2.81 \cdot 10^{-10}$	$1.06 \cdot 10^{-10}$	$0.37 \cdot 10^{-10}$
CeF ₃	$3.37 \cdot 10^{-18}$	$3.38 \cdot 10^{-14}$	$6.36 \cdot 10^{-14}$	$3.78 \cdot 10^{-13}$	$10.9 \cdot 10^{-13}$	$9.95 \cdot 10^{-13}$	$3.96 \cdot 10^{-13}$	$1.43 \cdot 10^{-13}$	$0.47 \cdot 10^{-13}$
PrF ₃	$3.81 \cdot 10^{-13}$	$3.92 \cdot 10^{-11}$	$1.31 \cdot 10^{-10}$	$5.18 \cdot 10^{-10}$	$3.02 \cdot 10^{-9}$	$8.82 \cdot 10^{-9}$	$3.07 \cdot 10^{-9}$	$1.33 \cdot 10^{-9}$	$5.5 \cdot 10^{-10}$
NdF ₃	$4.64 \cdot 10^{-15}$	$1.59 \cdot 10^{-13}$	$4.70 \cdot 10^{-13}$	$9.86 \cdot 10^{-13}$	$19.8 \cdot 10^{-13}$	$23.4 \cdot 10^{-13}$	$15.1 \cdot 10^{-13}$	$7.10 \cdot 10^{-13}$	$3.31 \cdot 10^{-13}$
DyF ₃	$9.48 \cdot 10^{-11}$	$7.46 \cdot 10^{-9}$	$2.39 \cdot 10^{-8}$	$13.2 \cdot 10^{-8}$	$13.4 \cdot 10^{-8}$	$6.01 \cdot 10^{-8}$	$2.33 \cdot 10^{-8}$	$0.92 \cdot 10^{-8}$	$0.44 \cdot 10^{-8}$
YbF ₃	$0.28 \cdot 10^{-8}$	$33.0 \cdot 10^{-8}$	$9.26 \cdot 10^{-8}$	$41.0 \cdot 10^{-8}$	$184 \cdot 10^{-8}$	$105 \cdot 10^{-8}$	-	-	-
	$K_{c_2}/K_2, \text{моль}^3 \cdot \text{л}^{-3}$								
LaF ₃	$4.04 \cdot 10^{-8}$	$4.64 \cdot 10^{-8}$	$11.2 \cdot 10^{-8}$	$11.3 \cdot 10^{-8}$	$15.0 \cdot 10^{-8}$	$13.8 \cdot 10^{-8}$	-	-	-
YF ₃	$5.23 \cdot 10^{-10}$	$3.53 \cdot 10^{-9}$	$8.18 \cdot 10^{-9}$	$12.5 \cdot 10^{-9}$	$20.6 \cdot 10^{-9}$	$20.9 \cdot 10^{-9}$	$15.8 \cdot 10^{-9}$	$8.28 \cdot 10^{-9}$	$4.05 \cdot 10^{-9}$
CeF ₃	$1.38 \cdot 10^{-14}$	$2.02 \cdot 10^{-11}$	$3.31 \cdot 10^{-11}$	$12.3 \cdot 10^{-11}$	$27.3 \cdot 10^{-11}$	$26.7 \cdot 10^{-11}$	$14.5 \cdot 10^{-11}$	$7.36 \cdot 10^{-11}$	$3.50 \cdot 10^{-11}$
PrF ₃	$1.06 \cdot 10^{-10}$	$3.11 \cdot 10^{-9}$	$7.71 \cdot 10^{-9}$	$2.14 \cdot 10^{-8}$	$0.79 \cdot 10^{-7}$	$1.76 \cdot 10^{-7}$	$0.87 \cdot 10^{-7}$	$0.50 \cdot 10^{-7}$	$0.28 \cdot 10^{-7}$
NdF ₃	$4.54 \cdot 10^{-12}$	$6.09 \cdot 10^{-11}$	$1.38 \cdot 10^{-10}$	$2.44 \cdot 10^{-10}$	$4.19 \cdot 10^{-10}$	$4.93 \cdot 10^{-10}$	$3.77 \cdot 10^{-10}$	$2.31 \cdot 10^{-10}$	$1.40 \cdot 10^{-10}$
DyF ₃	$5.44 \cdot 10^{-9}$	$1.32 \cdot 10^{-7}$	$3.17 \cdot 10^{-7}$	$11.2 \cdot 10^{-7}$	$11.8 \cdot 10^{-7}$	$6.94 \cdot 10^{-7}$	$3.71 \cdot 10^{-7}$	$2.01 \cdot 10^{-7}$	$1.24 \cdot 10^{-7}$
YbF ₃	$4.82 \cdot 10^{-11}$	$3.90 \cdot 10^{-11}$	$10.7 \cdot 10^{-11}$	$9.47 \cdot 10^{-11}$	$13.6 \cdot 10^{-11}$	$11.2 \cdot 10^{-11}$	-	-	-
	$K_{c_3}/K_3, \text{моль}^2 \cdot \text{л}^{-2}$								
LaF ₃	$6.31 \cdot 10^{-5}$	$93.7 \cdot 10^{-5}$	$74.7 \cdot 10^{-5}$	$104 \cdot 10^{-5}$	$352 \cdot 10^{-5}$	$275 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
YF ₃	$2.19 \cdot 10^{-7}$	$7.59 \cdot 10^{-7}$	$1.34 \cdot 10^{-6}$	$1.82 \cdot 10^{-6}$	$2.62 \cdot 10^{-6}$	$2.79 \cdot 10^{-6}$	$2.52 \cdot 10^{-6}$	$1.83 \cdot 10^{-6}$	$1.27 \cdot 10^{-6}$
CeF ₃	$3.89 \cdot 10^{-10}$	$3.41 \cdot 10^{-8}$	$4.9 \cdot 10^{-8}$	$1.13 \cdot 10^{-7}$	$1.95 \cdot 10^{-7}$	$2.04 \cdot 10^{-7}$	$1.51 \cdot 10^{-7}$	$1.07 \cdot 10^{-7}$	$0.74 \cdot 10^{-7}$
PrF ₃	$8.38 \cdot 10^{-8}$	$7.03 \cdot 10^{-7}$	$1.29 \cdot 10^{-6}$	$2.51 \cdot 10^{-6}$	$5.84 \cdot 10^{-6}$	$10.0 \cdot 10^{-6}$	$7.04 \cdot 10^{-6}$	$5.42 \cdot 10^{-6}$	$4.09 \cdot 10^{-6}$
NdF ₃	$1.27 \cdot 10^{-8}$	$6.64 \cdot 10^{-8}$	$1.15 \cdot 10^{-7}$	$1.72 \cdot 10^{-7}$	$2.52 \cdot 10^{-7}$	$2.95 \cdot 10^{-7}$	$2.69 \cdot 10^{-7}$	$2.14 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$
DyF ₃	$8.91 \cdot 10^{-7}$	$6.68 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$2.69 \cdot 10^{-5}$	$2.97 \cdot 10^{-5}$	$2.28 \cdot 10^{-5}$	$1.68 \cdot 10^{-5}$	$1.24 \cdot 10^{-5}$	$1.00 \cdot 10^{-5}$
YbF ₃	539	579	2280	2100	4640	2412	-	-	-

2.4. Растворимость редкоземельных элементов в фосфорно-сернокислых растворах при 70°C

Экспериментальные данные по растворимости РЗЭ при 70°C в фосфорно-сернокислых растворах приведены в таблице 38, а в фосфорно-сернокислых растворах, содержащих различные концентрации сульфатов натрия или калия, в таблицах 39 и 40 [52].

Найденные величины растворимости лантана и церия в фосфорнокислом растворе находились в хорошем соответствии с данными [42, 46].

Введение в фосфорнокислый раствор уже 0.5 мас.% серной кислоты (таблица 38) значительно увеличивает растворимость РЗЭ. Она быстро возрастает при увеличении $C_{H_2SO_4}$ до 10 мас.% и становится сопоставимой или превосходит растворимость сульфатов РЗЭ в воде и водных сернокислых растворах, содержащих такую же концентрацию H_2SO_4 (таблицы 41 и 42 [101]). Это позволяет предположить, что при исследованных условиях в фосфорно-сернокислых растворах РЗЭ присутствуют в виде серно-фосфорнокислых комплексов, растворимость которых выше не только растворимости гидратированных фосфатов, но и сульфатов РЗЭ.

В фосфорно-сернокислых растворах растворимость при 70°C иттрия, самария, европия, гадолиния, диспрозия и эрбия в растворах одинакового состава заметно превышает растворимость лантаноидов цериевой группы (таблица 38).

Как видно из таблиц 39 и 40, в присутствии натрия или калия влияние серной кислоты на растворимость РЗЭ в фосфорнокислом растворе носит другой характер: повышение $C_{H_2SO_4}$ способствует резкому снижению растворимости исследованных РЗЭ. Повышение концентрации натрия или калия в растворах с равной концентрацией фосфорной и серной кислот также приводит к снижению растворимости РЗЭ. В присутствии натрия растворимость лантаноидов цериевой группы значительно ниже, чем других исследованных РЗЭ.

Снижение содержания натрия или калия, наблюдаемое в растворах, указывает на вероятность образования в фосфорно-сернокислых растворах двойных сульфатов лантаноидов и щелочных элементов. Образование двойных сульфатов $NaTr(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ($Tr=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) подтверждено рентгенофазовым анализом донных фаз. При этом иттрий, эрбий и диспрозий при концентрации серной кислоты до 10 мас.% присутствуют в донной фазе в виде смеси сульфатов и двойных сульфатов. Для иттрия рентгенограмма идентична представленной на рисунке 9. Для эрбия и диспрозия рентгенограммы представлены на рисунках 10 и 11 соответственно. При более высоких концентрациях серной кислоты, по данным РФА, наблюдали только двойные сульфаты, однако и здесь возможно присутствие небольших примесей сульфатов, трудноопределяемых из-за большого сходства кристаллических структур.

В случае фосфорно-сернокислых растворов РФА, содержащих калий, показали, что при концентрации серной кислоты 10-15 мас.% равновесными твердыми фазами для всех исследованных РЗЭ являются безводные двойные сульфаты $KTr(SO_4)_2$. При концентрации серной кислоты 5 мас.% состав равновесных твердых фаз отличался и не был установлен.

Таблица 38

Зависимость растворимости РЗЭ (в пересчете на оксиды) в фосфорно-сернокислых растворах при 70°C от концентрации серной кислоты

Концентрация, мас.%		Растворимость, г·л ⁻¹									
H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
38.5	0	48.8	0.18	0.47	0.35	0.47	1.44	2.01	5.5	2.0	5.62
38.3	0.5	Н.а.	0.20	1.23	0.83	0.62	2.90	2.68	Н.а.	Н.а.	Н.а.
38.1	1.0	Н.а.	1.08	2.82	1.68	1.12	3.06	4.68	Н.а.	Н.а.	Н.а.
37.9	1.5	Н.а.	2.05	3.05	2.58	2.73	4.00	5.08	Н.а.	Н.а.	Н.а.
37.7	2.0	Н.а.	3.63	4.15	4.00	3.43	10.80	13.1	Н.а.	Н.а.	Н.а.
37.6	2.5	Н.а.	4.53	5.22	н.о	4.68	н.о	н.о	Н.а.	Н.а.	Н.а.
37.4	3.0	Н.а.	5.65	8.16	6.19	5.90	12.5	14.20	Н.а.	Н.а.	Н.а.
37.2	3.5	Н.а.	6.96	10.4	н.о	7.60	н.о	н.о	Н.а.	Н.а.	Н.а.
37.0	4.0	Н.а.	13.7	15.4	10.3	10.2	29.5	30.8	Н.а.	Н.а.	Н.а.
36.8	4.5	Н.а.	19.2	21.1	н.о	14.5	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.
36.7	5.0	94.5	20.6	25.4	22.5	18.0	39.1	41.3	86.5	130	147.5
35.0	10.0	77.1	36.4	38.9	42.6	48.6	73.3	78.5	76.8	92.2	112
33.5	15.0	52.2	21.6	25.4	25.7	36.5	45.1	50.7	48.9	65.6	73.5

Таблица 39

Равновесные концентрации РЗЭ и натрия (в пересчете на оксиды) в фосфорно-сернокислых растворах при 70°C

Исходный раствор			Концентрация РЗЭ и натрия в равновесных растворах, г·л ⁻¹									
$C_{H_3PO_4}$, мас. %	$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Na ₂ O, г·л ⁻¹	Y ₂ O ₃	Na ₂ O	La ₂ O ₃	Na ₂ O	Ce ₂ O ₃	Na ₂ O	Nd ₂ O ₃	Na ₂ O	Pr ₂ O ₃	Na ₂ O
36.7	5	0	94.5	0	20.6	0	25.1	0	18.0	0	22.5	0
36.7	5	5	87.2	1.5	1.03	3.41	0.81	3.20	1.79	2.32	0.94	2.9
36.7	5	10	46.3	5.3	0.30	9.05	0.26	8.80	0.32	9.10	0.27	9.1
35.0	10	0	77.1	0	36.4	0	38.9	0	48.6	0	42.6	0
35.0	10	5	69.1	1.1	0.20	3.15	0.16	3.30	0.16	3.50	0.23	4.24
35.0	10	10	22.5	5.9	0.099	8.68	0.09	8.45	0.11	9.70	0.12	9.1
33.5	15	0	52.2	0	21.6	0	25.4	0	36.5	0	25.7	0
33.5	15	5	27.5	1.7	0.080	3.75	0.095	3.27	0.13	4.23	0.094	3.4
33.5	15	10	6.7	7.0	0.035	9.12	0.043	9.12	0.064	8.75	0.080	8.9
$C_{H_3PO_4}$, мас. %	$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Na ₂ O, г·л ⁻¹	Sm ₂ O ₃	Na ₂ O	Eu ₂ O ₃	Na ₂ O	Gd ₂ O ₃	Na ₂ O	Dy ₂ O ₃	Na ₂ O	Er ₂ O ₃	Na ₂ O
36.7	5	0	39.1	0	41.3	0	86.5	0	130	0	103	0
36.7	5	5	2.93	2.7	6.64	3.6	9.3	3.5	95.5	3.5	80.6	3.3
36.7	5	10	1.07	7.80	1.87	9.5	3.2	9.0	69.7	7.8	73.8	8.4
35.0	10	0	73.3	0	78.5	0	76.8	0	92.2	0	134	0
35.0	10	5	0.7	3.9	1.44	3.9	2.7	3.3	33.8	3.0	96.7	3.5
35.0	10	10	0.29	9.0	0.69	8.3	1.1	8.2	11.3	7.0	75.1	5.6
33.5	15	0	45.1	0	50.7	0	48.9	0	65.6	0	95.8	0
33.5	15	5	0.45	3.3	0.91	3.1	1.3	2.9	10.3	2.8	66.8	2.1
33.5	15	10	0.11	9.1	0.38	8.2	0.2	9.0	4.2	8.1	30.1	5.6

Таблица 40

Равновесные концентрации лантаноидов и калия
(в пересчете на оксиды) в фосфорно-сернокислых растворах при 70°C

Состав исходного раствора			Состав равновесного раствора, г·л ⁻¹					
$C_{H_3PO_4}$, мас.%	$C_{H_2SO_4}$, мас.%	K ₂ O, г·л ⁻¹	La ₂ O ₃	K ₂ O	Ce ₂ O ₃	K ₂ O	Nd ₂ O ₃	K ₂ O
36.7	5	5	8.48	4.2	6.78	4.8	8.98	4.8
36.7	5	10	5.16	8.4	4.34	9.0	4.66	9.9
35.0	10	5	7.42	2.4	4.60	4.3	8.72	4.4
35.0	10	10	4.12	5.1	3.45	8.3	6.82	9.6
33.5	15	5	5.06	2.1	3.38	4.1	9.16	4.2
33.5	15	10	1.41	6.1	1.78	6.8	3.76	9.6

Таблица 41

Растворимость $Tr_2(SO_4) \cdot nH_2O$ в воде при повышенных температурах [101]

Лантаноид	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Температура, °C	75	80	75	79.6	40**	40**
Растворимость, г·л ⁻¹ Tr_2O_3	4.48	6.0-8.5*	18.47	9.08	7.61	7.17

* По различным данным.

** При сравнении следует учитывать, что при повышении температуры растворимость сульфатов лантаноидов в воде снижается.

Таблица 42

Растворимость $Tr_2(SO_4) \cdot nH_2O$ в сернокислых растворах при 25°C [101]

Концентрация H_2SO_4 , мас.%	Равновесная концентрация в растворе, г·л ⁻¹ Tr_2O_3		
	La	Ce	Sm
0	14.29	43.89	20.29
0.5	Н.а.	43.99	20.38
2.5	16.89	Н.а.	19.75
5.0	17.95	34.65	18.21
10.0	18.17	28.98	14.30
20.0	11.09	19.06	Н.а.

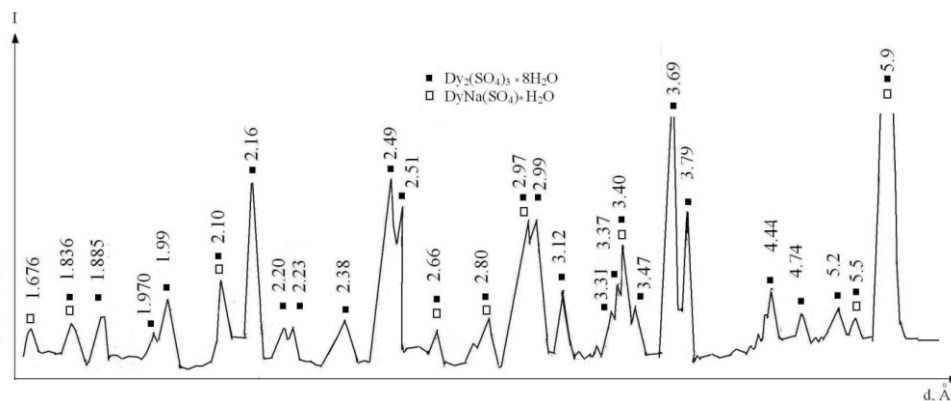


Рис. 10. Рентгенограмма содержащих диспрозий донных фаз при $C_{H_2SO_4} < 10$ мас.%

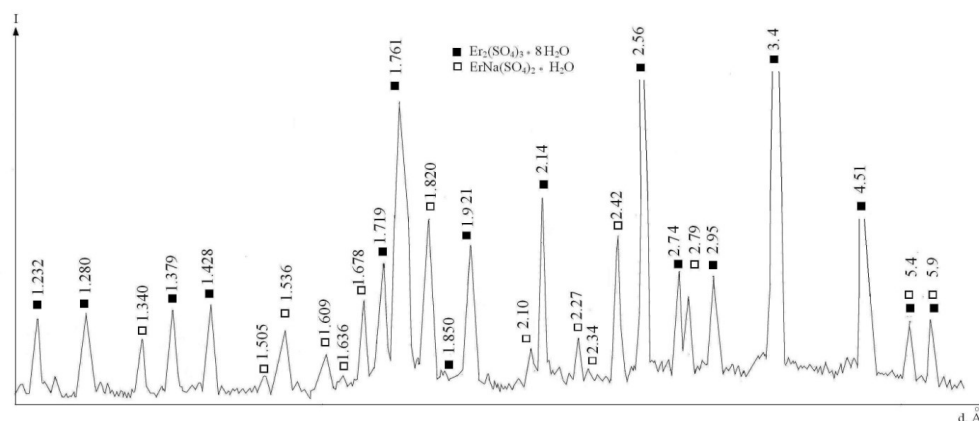


Рис. 11. Рентгенограмма содержащих эрбий донных фаз при $C_{H_2SO_4} < 10$ мас. %

При допущении, что диссоциация двойных сульфатов РЗЭ в растворах проходит по реакции:



произведение растворимости (ПР) определяется уравнением

$$ПР = [C_{Me^+}] \cdot [C_{Ln^{3+}}] \cdot [C_{SO_4^{2-}}]^2. \quad (14)$$

С использованием уравнения (14) и экспериментальных данных таблиц 39 и 40 при учете, что $C_{SO_4^{2-}}$ в уравнении (14) определяется суммированием его концентраций в введенной серной кислоте и в растворенных сульфатах лантаноидов, рассчитали произведения растворимости в серно-фосфорнокислых растворах, в которых донной фазой являются только $MeTr(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (таблицы 43 и 44). При расчете объемных концентраций компонентов плотности растворов ρ определяли аддитивным сложением плотностей 38.5 мас. % H_2PO_4 и 96.5 мас. % H_2SO_4 .

Таблица 43

Произведение растворимости $NaTr(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ($Tr = La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd$) в фосфорно-сернокислых растворах

Исходный раствор				Произведение растворимости $NaTr(SO_4)_2 \cdot H_2O$ для						
$C_{H_3PO_4}$, мас. %	$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Na_2O , г·л ⁻¹	ρ , г·см ⁻³	La	Ce	Nd	Pr	Sm	Eu	Gd
36.7	5	5	1.22	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$
36.7	5	10	1.22	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$
35.0	10	5	1.25	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$
35.0	10	10	1.25	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$
33.5	15	5	1.27	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
33.5	15	10	1.27	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$
Среднее значение				$2.4 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$

Произведение растворимости $KTr(SO_4)_2$ ($Tr = La, Ce, Nd$)
в фосфорно-серноокислых растворах

Исходный раствор			$\rho, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	Произведение растворимости $KTr(SO_4)_2$ для		
$C_{H_3PO_4}, \text{мас.}\%$	$C_{H_2SO_4}, \text{мас.}\%$	$Na_2O, \text{г}\cdot\text{л}^{-1}$		La	Ce	Nd
35.0	10	5	1.25	$4.3\cdot 10^{-3}$	$4.8\cdot 10^{-3}$	$9.5\cdot 10^{-3}$
35.0	10	10	1.25	$5.0\cdot 10^{-3}$	$3.4\cdot 10^{-3}$	$20.0\cdot 10^{-3}$
33.5	15	5	1.27	$5.5\cdot 10^{-3}$	$7.3\cdot 10^{-3}$	$20.1\cdot 10^{-3}$
33.5	15	10	1.27	$4.8\cdot 10^{-3}$	$6.5\cdot 10^{-3}$	$20.0\cdot 10^{-3}$
Среднее значение				$4.9\cdot 10^{-3}$	$5.5\cdot 10^{-3}$	$17.4\cdot 10^{-3}$

Таким образом, в фосфорно-серноокислых растворах двойные сульфаты РЗЭ и калия менее устойчивы и более растворимы по сравнению с двойными сульфатами РЗЭ и натрия.

2.5. Растворимость фторидов редкоземельных элементов, кальция, алюминия и железа в фосфорнокислых растворах

Из горячей (75°C) ЭФК при введении фторидных реагентов (HF , $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$, NH_4F и др.) осаждалось до 95% РЗЭ, в том числе иттрия и РЗЭ иттриевой группы [119]. При постановке опытов предполагали, что РЗЭ будут осаждаться в виде фторидов, однако были получены фтор-фосфатные концентраты, содержавшие после промывки водой 9-11 мас.% $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$. Кроме РЗЭ, в них попадали Na, Mg, Ca, Al, Si, Ti, Fe, Th и в ряде случаев катион аммония. Сложный состав осадков, высокие содержания в них фтора и фосфора, отсутствие данных о химическом составе образующих осадки соединений определили интерес к исследованию растворимости РЗЭ, кальция, алюминия и железа во фторосодержащих фосфорнокислых растворах и определению состава равновесных донных фаз (натрий и кремний с высокой вероятностью присутствуют в осадках в виде Na_2SiF_6).

Влияние фтора на растворимость РЗЭ в растворах фосфорной кислоты практически не изучено. Данные работы [120] по растворимости «фторида лантаноидов» неизвестного состава не могут быть интерпретированы, поскольку в экспериментах использовали ЭФК с неизвестным исходным содержанием РЗЭ и соединений фтора, и соотношение индивидуальных РЗЭ во «фториде лантаноидов», концентрации индивидуальных РЗЭ, а также исходное и конечное содержание фтора не определялись.

Спеканием порошков NaF и LnPO_4 при высоких температурах синтезирован ряд фторофосфатов РЗЭ и натрия: NaLnFPO_4 ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$), $\text{Na}_2\text{LnF}_2\text{PO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$) и $\text{Na}_3\text{Ln}_2\text{F}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Er, Tm}$). Все соединения достаточно тугоплавки, устойчивы при трехчасовой обработке в кипящей воде, разлагаются 3 М HNO_3 с образованием фторидов и фосфатов РЗЭ [121-123].

В литературе практически нет информации о поведении РЗЭ и катионных примесей в содержащих фтор фосфорнокислых растворах. Полагают, что при комнатной температуре в фосфорнокислых растворах, содержащих (моль \cdot л $^{-1}$) 3.3-7.7 H_3PO_4 , 0.15-1.0 HF и 0.14-0.20 Fe^{3+} или Al^{3+} , существуют

комплексы типа $M(H_2O)_x(H_2PO_4)_y(F)_z$, где $M = Fe^{3+}$ или Al^{3+} . В растворах, содержащих ≈ 39 мас.% H_3PO_4 , $z = 2.3-3.7$ при $9 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} Fe^{3+}$ и $11.2-18.2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ фтора и $z = 0.75-1.3$ при $5.4 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} Al^{3+}$ и $3.8-19.2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ фтора, т.е. Fe^{3+} в большей степени способствует связыванию фтора, чем Al^{3+} . В случае железа увеличение концентрации H_3PO_4 не изменяло среднее число фторидных лигандов. В случае алюминия среднее число фторидных лигандов уменьшалось с увеличением концентрации фосфорной кислоты, т.е. происходило замещение фторидных лигандов фосфатными. Прочность фторидных и фосфатных комплексов железа примерно одинакова, в то время как фосфатные комплексы алюминия несколько более прочны, чем фторидные [124].

Методом ядерного магнитного резонанса установлено, что при температуре $\leq 25^\circ\text{C}$ в ЭФК, содержащей 38.6 мас.% H_3PO_4 , при введении алюминия найдены в незначительных количествах комплексы AlF_3 , $AlF_3(H_3PO_4)$, $AlF_2(H_2PO_4)$ и $AlF(H_2PO_4)_2$ [125]. Информация о комплексообразовании в H_3PO_4 при повышенных температурах не найдена.

Приготовили растворы, содержавшие 38 мас.% H_3PO_4 (раствор 1) или 38 мас.% $H_3PO_4 + 2$ мас.% H_2SO_4 (раствор 2). Присутствие H_2SO_4 в растворе 2 было обусловлено установленным ранее (см. таблицу 38) ее заметным влиянием на растворимость РЗЭ в фосфорнокислых растворах, а также постоянным присутствием сульфат-иона в ЭФК. В нагретые до 80°C растворы вносили избыток фторида исследуемого элемента. Растворы выдерживали в термостатированных условиях в герметично закрытых емкостях в течение 14-21 суток при периодическом перемешивании, считая, что этого времени достаточно для создания равновесия в растворах.

После выдержки горячие растворы отфильтровывали под вакуумом и анализировали содержание исследуемого катиона и фтора в жидкой фазе.

Результаты приведены в таблице 45. Видно, что фториды РЗЭ цериевой группы растворяются инконгруэнтно в обоих растворах (мольное отношение $F/Me \gg 3$). Исследованные фториды иттриевой группы, напротив, растворяются конгруэнтно (мольное отношение $F/Me \approx 3$). РФА донной фазы лишь для самария показал присутствие гидратированного фосфата $SmPO_4 \cdot 0.5H_2O$, хотя можно предполагать, что все фториды РЗЭ цериевой группы взаимодействуют с фосфорной кислотой, образуя малорастворимые, особенно при температуре 80°C , рентгеноаморфные гидратированные фосфаты разного состава ($LaPO_4 \cdot 2H_2O$ [42], $CePO_4 \cdot xH_3PO_4 \cdot yH_2O$ [46] и т.д.). Найденные концентрации лантана и церия сопоставимы с величинами, полученными при изучении растворимости этих металлов в не содержащих фтор фосфорнокислых растворах (для лантана $\approx 150 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ при 80°C [42] и для церия $18 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ при 70°C [46]). Как видно из таблицы 46, концентрации фторидов РЗЭ значительно превосходят их остаточные содержания в ЭФК при осаждении фтор-фосфатного концентрата РЗЭ фторидом или бифторидом аммония [119].

При введении NH_3 или MgF_2 в раствор, полученный после длительного взаимодействия при 80°C фторида лантана с 38 мас.% H_3PO_4 , содержание лантана в растворе резко снижалось (соответственно до 3 и $25 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$). Это указывает на образование малорастворимых фторидных или фтор-фосфатных комплексов, содержащих, кроме лантана, ионы аммония, магния.

При 80°C в 38 мас.% H_3PO_4 фториды магния, кальция, железа растворяются конгруэнтно, а фторид алюминия инконгруэнтно. Растворимость

составила (г·л⁻¹): MgF₂ – 7.54, CaF₂ – 3.46, FeF₃ ≈ 400. Найденная низкая растворимость AlF₃ указывает на то, что алюминий в ЭФК, где его содержание, как правило, не менее 2 г·л⁻¹ (6.2 г·л⁻¹ AlF₃), существует не в виде фторида, а в другой, более растворимой форме.

Таблица 45

Растворимость фторидов РЗЭ, магния, кальция, алюминия и железа в фосфорнокислых растворах на основе 38 мас.% H₃PO₄ при 80°C

Фторид	В растворе			Состав донной фазы
	СМе, мг·л ⁻¹	CF, мг·л ⁻¹	мольное отношение F/Me	
Раствор 1 (14 суток)				
LaF ₃	110.9	280	18.47	LaF ₃
CeF ₃	35	1120	235.80	CeF ₃
NdF ₃	124	800	49.30	NdF ₃
SmF ₃	415	2050	39.00	SmF ₃ , SmPO ₄ ·0.5H ₂ O
YF ₃	1418	850	2.82	YF ₃
YbF ₃	5115	1540	2.74	YbF ₃
MgF ₂	3090	4450	1.82	MgF ₂
CaF ₂	1893	1570	1.74	CaF ₂
AlF ₃	61.15	180	4.18	AlF ₃
FeF ₃	193753	206000	3.10	FeF ₃ ·3H ₂ O
Раствор 2 (21 сутки)				
LaF ₃	580	240	3.03	Н.о.
CeF ₃	260	590	16.72	Н.о.
NdF ₃	680	600	6.69	Н.о.
SmF ₃	1500	810	4.26	Н.о.
YF ₃	1580	1140	3.3	Н.о.
YbF ₃	4540	1560	3.13	Н.о.
MgF ₂	2280	7470	4.14	Н.о.
CaF ₂	1234	2120	3.62	Н.о.
AlF ₃	62.74	17	0.38	Н.о.

Таблица 46

Сравнение содержания РЗЭ и примесей в маточной ЭФК после осаждения фторидного концентрата и оцененных величин растворимости индивидуальных фторидов в фосфорнокислом растворе

Раствор	Содержание, мг·л ⁻¹									
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Исходный	24	183	356	172	35.0	5.7	690	929	3703	2292
Маточный	4.2	4.4	10.7	7.2	1.1	0.5	92	454	1782	2200
Растворимость	1800	130	41	144.5	481.5	5825	5150	1550	1155	276800

Введение в фосфорнокислый раствор 2 мас.% H₂SO₄ значительно повышало растворимость фторидов РЗЭ цериевой группы. Вероятно, это объясняется повышением растворимости образующихся и попадающих в донную фазу фосфатов этих РЗЭ. При этом отношение F/Me для фторидов РЗЭ цериевой группы уменьшалось в 6-14 раз, т.к. обычно снижалось и содержание фтора в растворах. Растворимость фторидов РЗЭ иттриевой группы менялась мало.

Немного снижается растворимость фторидов щелочноземельных элементов. Качественно меняется характер растворения фторида алюминия: если атомное отношение F/Al в растворе 1 больше 3, указывая на возможное образование выпадающего в осадок соединения алюминия с пониженным содержанием фтора, то в растворе 2 оно менее 1, т.е. донная фаза обогащена фтором.

Достигнутые при исследовании растворимости фторидов содержания РЗЭ на порядки превосходили их остаточное содержание в продукционной ЭФК после осаждения фтор-фосфатного концентрата РЗЭ фторидом аммония [119]. Так, соответственно найдено ($\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ в пересчете на оксиды T_2O_3) для иттрия 1800 и 4.4-7.8, лантана 164 и 4.8-13, церия 346 и 9.7-26.3, неодима 210 и 4.4-7.8, иттербия 5825 и 0.15-0.5. Если к раствору, полученному после длительного взаимодействия при 80°C фторидов РЗЭ с 38 мас.% H_3PO_4 , добавляли NH_3 или катион магния, содержание РЗЭ в растворе резко снижалось, что указывает на образование малорастворимых фторидных или фтор-фосфатных комплексов, содержащих, кроме РЗЭ, ионы аммония, магния.

С целью установления их природы в системах $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-YF}_3\text{-NH}_4\text{F}$ и $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-YF}_3\text{-MgF}_2$ синтезированы содержащие иттрий, фтор и фосфат-ион, малорастворимые в фосфорнокислом растворе соединения. Для этого при 80°C 38-мас.% H_3PO_4 в первом случае растворяли заданное количество иттрия в виде оксида или фторида. Проводили контрольное центрифугирование, после чего анализировали концентрацию иттрия в фосфорнокислом растворе. В иттрийсодержащий фосфорнокислый раствор вводили заданное количество фторида аммония или магния. Образовавшийся осадок отфильтровывали, анализировали остаточные концентрации иттрия, фтора, магния в маточных растворах, после чего рассчитывали количество перешедших в осадок компонентов.

В осадке, полученном в системе $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-YF}_3\text{-NH}_4\text{F}$, мольное отношение фтора и иттрия найдено равным 2.06. Следовательно, в соединении наряду с анионами фтора должны входить фосфорсодержащие анионы. При этом остаточное содержание иттрия составило $0.203 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и было много меньше, чем растворимость фосфата [34] или фторида иттрия в горячей 38 мас.% H_3PO_4 . Полученное соединение было устойчиво только в маточном фосфорнокислом растворе. При промывке водой оно гидролизовалось с образованием фторида и среднего ортофосфата иттрия.

В осадке, полученном в системе $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-YF}_3\text{-MgF}_2$, мольное отношение фтора к сумме иттрия и магния равнялось 1.9, а мольное отношение магния и иттрия 3.1. Этому соединению может быть приписан ориентировочный состав $\text{YMg}_3\text{F}_8\text{H}_2\text{PO}_4$. Его растворимость (содержание иттрия в маточном растворе $0.186 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) также значительно меньше растворимости фосфата или фторида иттрия в горячей 38 мас.% H_3PO_4 .

Рентгенограммы осадков представлены на рисунках 12 и 13 соответственно.

Гидролитическая устойчивость соединения, выделенного в системе $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-YF}_3\text{-MgF}_2$, не исследована.

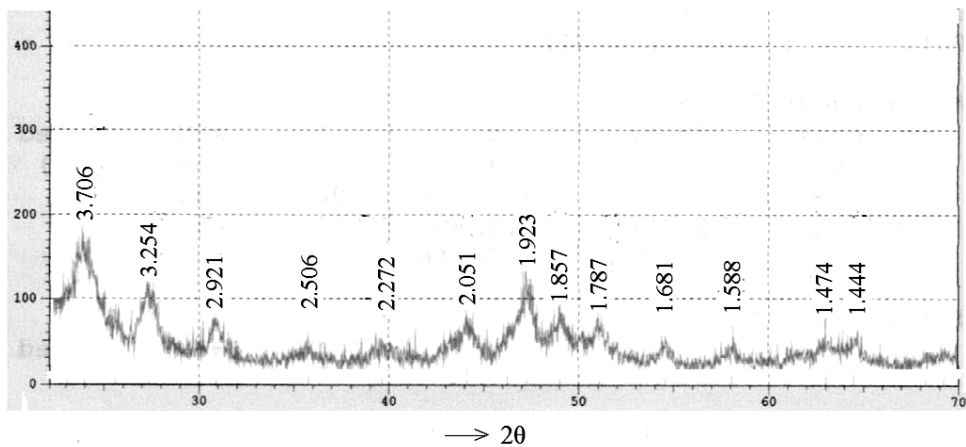


Рис.12. Рентгенограмма соединения, полученного в системе H_3PO_4 - YF_3 - NH_4F

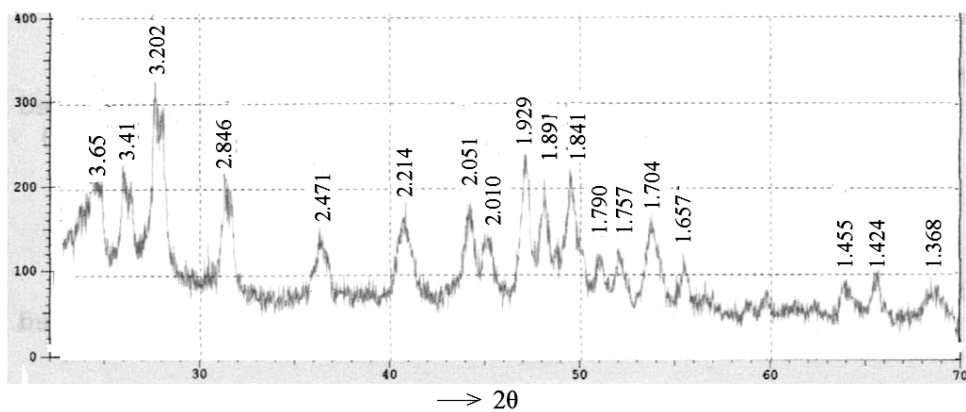


Рис.13. Рентгенограмма соединения, полученного в системе H_3PO_4 - YF_3 - MgF_2

3. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОГИПСА

На предприятиях России ежегодно образуется свыше 6000000 т фосфогипса. Хотя в СССР существовало эффективное производство РЗЭ, проблема извлечения РЗЭ из фосфогипса привлекала внимание исследователей. Вначале работа была ориентирована только на разработку методов извлечения РЗЭ из фосфогипса. Позднее стало понятно, что необходимы решения, обеспечивающие наряду с извлечением РЗЭ создание условий для полного использования фосфогипса, который является крупнотоннажным техногенным отходом, хранение которого связано со значительными трудностями.

Разработка методов химической утилизации фосфогипса развивалась по двум основным направлениям. Первое основано на конверсии сульфата кальция в карбонат с получением карбоната кальция, сульфатов аммония, натрия или калия и стронциево-редкоземельного концентрата. Второе направление предусматривает кислотное выщелачивание РЗЭ с одновременным получением очищенного гипсового продукта, который может быть использован в производстве гипсовых строительных материалов и цемента.

Первый метод может быть применен только для переработки относительно небольшой части фосфогипса, т.к. объем использования сульфатов аммония, натрия или калия достаточно ограничен. Принципиальная возможность использования очищенного гипсового продукта в производстве гипсовых строительных материалов и, особенно, цемента значительно превышает возможный объем его производства, что определяет высокую перспективность второго направления.

Ниже рассмотрены основные результаты исследований по разработке обоих направлений переработки фосфогипса.

3.1. Общая характеристика фосфогипсов основных заводов России

В исследованиях использовали фосфогипс:

ФДГ ЗАО «Метахим» (г. Волхов Ленинградской обл.)
и ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (г. Воскресенск Московской обл.);

ФПГ ОАО «Воскресенские минеральные удобрения»,
ОАО «ФосАгро-Череповец» (г. Череповец Вологодской обл.)
и ОАО «Балаковские минеральные удобрения» (г. Балаково Саратовской обл.);

ФДГ ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», отобранный из законсервированных отвалов, заполнение которых закончилось около 20 лет назад (предоставлен ГК «ЮНИСХИМ»);

смеси ФДГ и ФПГ из отвалов ОАО «Балаковские минеральные удобрения».

Предыстория использовавшихся для исследований партий обычно приводится при описании проводившихся с ними экспериментов.

В таблице 47 приведено содержание РЗЭ и основных примесей в фосфогипсах: 1 – ФДГ ОАО «Воскресенские минеральные удобрения, пролежавший в отвале на глубине 7 м около 20 лет; 2-4 – ФДГ ОАО «Метахим»; 5 – ФДГ ОАО «ФосАгро-Череповец»; 6-8 – ФПГ «ФосАгро-Череповец»; 9 – ФПГ ОАО «Воскресенские минеральные удобрения»; 10 – ФПГ ОАО «ФосАгро-Балаково»; 11 – смесь ФДГ и ФПГ с отвала ОАО «ФосАгро-Балаково».

Таблица 47

Содержание основных примесных компонентов в фосфогипсах

Фосфогипс	Содержание, мас.%									
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	∑Tr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F
Фосфогипс, полученный дигидратным процессом										
1*	0.034	0.018	0.039	0.035	0.21	2·10 ⁻⁴	Н.а.	0.47	0.43	≤ 0.1
2*	0.33	0.07	0.14	0.022	0.11	3·10 ⁻⁴	Н.а.	0.43	1.29	0.26
3*	0.41	0.02	0.12	0.032	0.09	2·10 ⁻⁴	Н.а.	0.41	0.87	0.25
4*	0.42	0.05	0.17	0.19	0.37	3·10 ⁻⁴	Н.а.	0.406	1.06	0.40
5**	0.22	0.016	0.052	0.037	0.020	3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁶	0.464	0.80	0.264
Фосфогипс, полученный полугидратным процессом***										
6	0.25	0.043	0.19	0.008	0.11	15·10 ⁻⁷	Н.а.	0.585	0.84	0.25
7	0.295	0.014	0.18	0.03	0.15	13·10 ⁻⁷	1.4·10 ⁻⁷	0.59	1.20	0.34
8	0.26	0.008	0.16	0.0014	0.005	12·10 ⁻⁷	1.1·10 ⁻⁷	0.576	1.30	0.34
9	0.25	0.006	0.14	0.014	0.10	16·10 ⁻⁷	Н.а.	0.59	1.29	0.30
10	0.26	0.005	0.15	0.01	0.10	14·10 ⁻⁷	0.6·10 ⁻⁷	0.574	1.31	0.35
Смесь ФДГ и ФПГ с отвала ОАО «Балаковские минеральные удобрения»										
11	0.07	0.02	0.074	0.044	0.16	5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	0.493	0.63	0.25

* Выделен из ЭФК, содержащее 38-38,5 мас.% Н₃Р₀₄.** Выделен из ЭФК, содержащее 45 мас.% Н₃Р₀₄.*** Анализировали СаSO₄·2Н₂О, получавшийся в процессе гидратации 2СаSO₄·Н₂О.

Гидратация попадающего в отвал ФПГ приводит к частичному образованию прочных образований гипса. При длительном хранении фосфогипсов в отвалах многометровой высоты физическая влажность снижается.

При хранении на открытых площадках под воздействием атмосферной влаги возможен метаморфизм фосфогипсов, оказывающий влияние на эффективность их переработки. Так, при хранении ФПГ содержащиеся в нем гидратированные фосфаты РЗЭ, как будет показано ниже, могут переходить во фториды. Из таблицы 47 видно, что отличительная особенность «отвального» ФДГ – пониженное содержание натрия, фтора и фосфора. Хотя концентрация натрия может зависеть от содержания в апатитовом концентрате химически устойчивых эгирин и альбита, одновременное значительное снижение концентраций натрия и фтора указывает на выщелачивание атмосферными осадками Na₂SiF₆. Также удаляется водорастворимый фосфор. Колебание содержания магния, алюминия и, особенно, тория связано с изменением их содержания в партиях сырья.

По данным РФА и кристаллооптического анализа, весь сульфат кальция присутствует в виде СаSO₄·2Н₂О. По данным кристаллооптического анализа, ФДГ (в том числе отвальный) представлен агрегатированными кристаллами гипса, зернами неразложившихся аксессуарных минералов АК, мельчайшими образованиями, наблюдаемыми на поверхности кристаллов гипса. Размеры отдельных кристаллов достигали примерно 200×60 мкм. Крупность кристаллов при длительном хранении не изменялась.

Из данных таблицы 47 также видно, что заметных отличий химического состава ФПГ различных заводов нет. Колебания содержания Р₂О₅, вероятно, связаны с особенностями режимов используемой технологии, содержания магния, алюминия, титана – с колебаниями их содержания в различных партиях

АК. Более высокое (в 5-8 раз) по сравнению с ФДГ содержание тория определяется близостью его поведения к поведению РЗЭ и, как следствие, снижением степени попадания в ЭФК.

Кристаллооптический и рентгенофазовый анализы показали, что фосфогипс 6 (ФПГ ОАО «Воскресенские минеральные удобрения») представлял собой большей частью кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но содержал в небольшом количестве кристаллы ангидрита CaSO_4 . Кроме того, найдены изотропные кристаллы с величиной показателя преломления $N < 1.520$ и кристаллы неразложившихся акцессорных минералов АК. В ФПГ производства ОАО «ФосАгро-Череповец» (фосфогипс 5) ангидрит практически отсутствует.

На рисунках 14-16 представлено распределение по крупности кристаллов фосфогипсов, которую оценивали по длине наиболее длинной грани. Как и следовало ожидать, средний размер кристаллов ФПГ меньше, чем ФДГ. Найдено значительное отличие по крупности кристаллов ФДГ ОАО «Метаким» и ОАО «Череповец-Фосагро» (рисунки 14 и 15), осаждавшихся из ЭФК с различной концентрацией H_3PO_4 и, вероятно, при различных температурах.

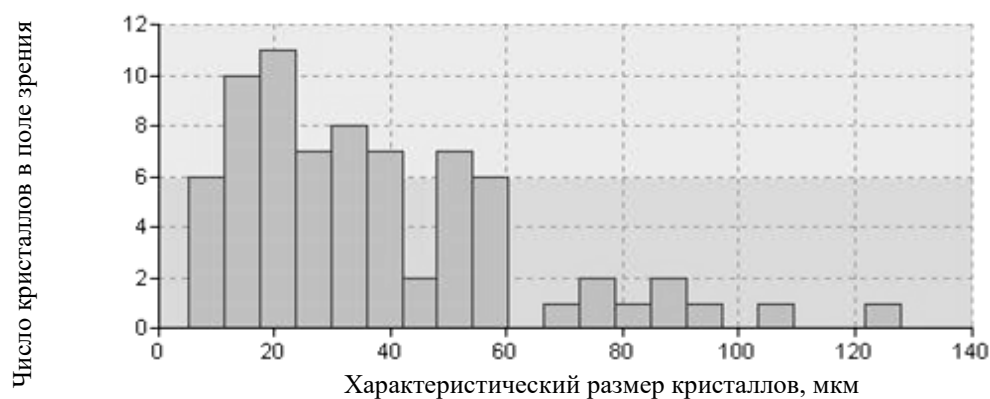


Рис.14. Гистограмма распределения по крупности кристаллов ФДГ ОАО «Метаким» (средний размер 34.6 мкм)

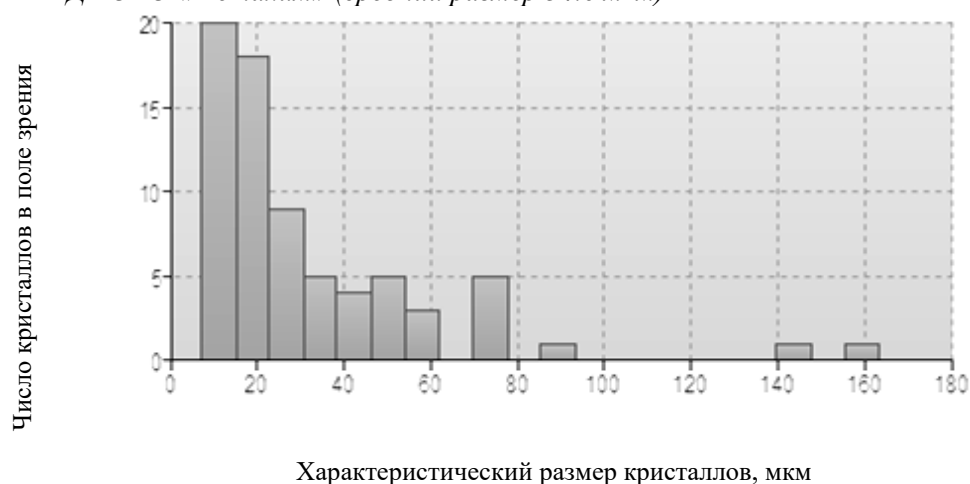


Рис.15. Гистограмма распределения по крупности кристаллов ФДГ ОАО «Череповец-Фосагро» (средний размер 13.8 мкм)

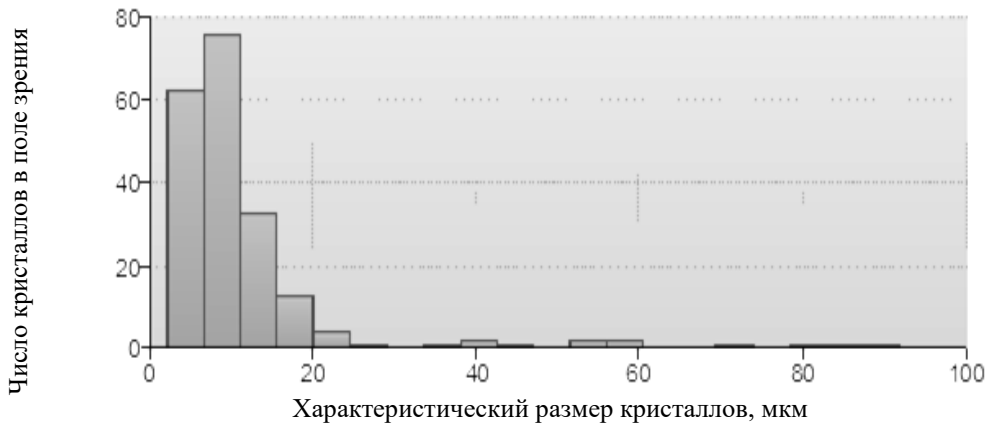


Рис.16. Гистограмма распределения по крупности кристаллов ФПГ ОАО «Череповец-Фосагро» (средний размер 9.3 мкм)

3.2. Выделение редкоземельных элементов при конверсии фосфогипса в карбонат кальция

Для конверсии фосфогипса в карбонат кальция предлагается использовать карбонат аммония, соду или поташ.

Одна из первых схем комплексной переработки фосфогипса его карбонизацией представлена на рисунке 17 [72].

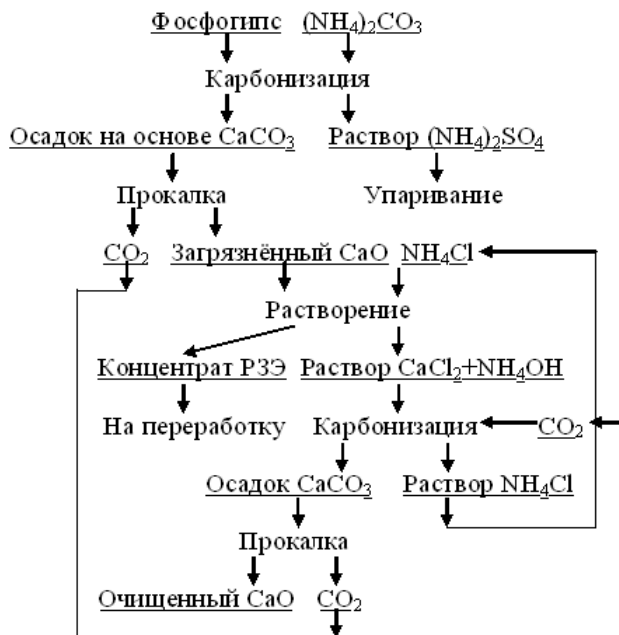
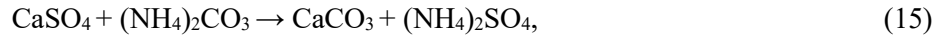


Рис.17. Схема комплексной переработки фосфогипса с получением концентрата РЗЭ [72]

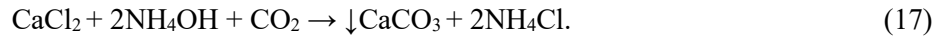
Она предусматривает перевод сульфата кальция в карбонат по реакции:



прокалку отделенного от раствора CaCO_3 при 950-1000°C, перевод образующегося CaO в раствор:



Редкоземельные элементы фосфогипса попадают в нерастворившийся остаток. В оптимальных режимах конверсия сульфата кальция в карбонат составляла 93%, а реакция (16) при стехиометрическом расходе NH_4Cl протекала примерно на 90%, поскольку CaO или образующийся $\text{Ca}(\text{OH})_2$ являются эффективными поглотителями углекислоты из воздуха. Однако трехкратный избыток NH_4Cl обеспечивал растворение 99% CaO . Раствор, полученный по реакции (16), обрабатывали диоксидом углерода, получая углекислый кальций по реакции:



Как видно из таблицы 48, качество получающегося по такой схеме сульфата аммония было достаточно высоким и позволяло применять его прежде всего в качестве удобрения. Извлечение кальция в очищенный продукт достигало 91% и он мог быть использован, например, в стекловарении.

Таблица 48

Состав продуктов, полученных при комплексной переработке фосфогипса

Продукт	Содержание, мас.%									
	Ca	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	ΣTr ₂ O ₃	Si	Fe	Ti	Al	Mg	Mn
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	73.3	0.08	-	0.01	0.0003	0.0025	0.0003	0.0009	0.0002
CaCO ₃	40.2	-	-	-	0.01	0.004	0.013	0.002	0.003	0.03
CaO	71.1	-	-	-	0.01	0.007	0.02	0.003	0.005	0.05
Концентрат РЗЭ	37.5	36.0	1.6	5.6	1.76	0.91	0.89	0.37	0.01	0.05

Редкоземельные элементы попадали в концентрат практически полностью. Формы нахождения РЗЭ в концентрате и методы их извлечения в товарные продукты не рассматривались. Часть РЗЭ в нем должна присутствовать в виде фосфатов, что затруднит его переработку.

Предложенная технология достаточно сложна и энергозатратна. Возможный объем использования сульфата аммония несопоставим с объемом, который может быть получен из ежегодно образующегося фосфогипса.

Дальнейшее изучение конверсии гипса в карбонат показало, что водорастворимый P_2O_5 уменьшает скорость десульфатации фосфогипса, и его содержание не должно превышать 1 мас.% [126].

Скорость конверсии максимальна в первые 15-30 минут. Степень конверсии возрастает при повышении температуры от 20 до 50°C и применении 30%-го избытка карбоната аммония, а повышение концентрации карбоната аммония вызывает снижение как скорости, так и степени конверсии [127].

С целью устранения недостатков этого метода предложено использовать вместо карбоната аммония соду. Использование более основного реагента, проведение процесса при 80-90°C, расход соды 105-110% от стехиометрического позволили повысить степень конверсии сульфата кальция в карбонат до 96-98%, достигавшуюся через 20-30 мин [128].

Полученный фосфомел имел состав (мас.%): 49.3 CaO, 2.1 SrO, 0.8 $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, 2.6 SO_3 , 0.7 $\Sigma(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2)$, 0.9 SiO_2 , 0.4 F, 1.4 P_2O_5 , 40.6 CO_2 , 1.1 Na_2O . Практически полное разложение фосфомела достигалось в течение 60 мин при температуре 900-950°C. В результате выщелачивания при молярном отношении $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{CaO}_{\text{акт}} > 2.1$ практически весь $\text{CaO}_{\text{акт}}$ переходил в раствор. Карбонизация полученного раствора CaCl_2 позволила получить карбонат кальция высокого качества. После выщелачивания CaO содержание РЗЭ и стронция в нерастворимом остатке повышалось до 4-5 и 10-11 мас.% соответственно. Продукт, полученный после 60-минутной термообработки фосфомела при температуре 950°C, содержал (мас.%): 82.1 $\text{CaO}_{\text{акт}}$, 3.5 $\text{CaO}_{\text{связ}}$, 3.1 SrO, 1.2 $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, 3.9 SO_3 , 1.1 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$), 1.4 SiO_2 , 0.6 F, 2.2 P_2O_5 , 1.6 Na_2O [129].

Недостаток этого подхода состоит в том, что при использовании достаточно дорогой и дефицитной соды получается относительно малоценный сульфат натрия.

Предлагалось также обрабатывать фосфогипс калиевыми щелочами с получением находящего применение в качестве удобрения сульфата калия [130, 131].

Ограниченный объем производства и достаточно высокая стоимость как соды, так и поташа определяют возможность применения такого подхода к переработке лишь небольшой доли образующегося фосфогипса.

При серноокислотном или азотнокислотном выщелачивании РЗЭ из полученного после обработки прокаленного продукта редкоземельного концентрата извлечение церия в раствор составило 14-17.4%, что объяснили образованием при высокой температуре оксида и/или фосфата четырехвалентного церия, практически нерастворимых в этих кислотах. В 5-6 мас.% хлористоводородной кислоте в присутствии восстановителя, в качестве которого были испытаны аскорбиновая кислота, Fe^{2+} , Na_2SO_3 и H_2O_2 , извлечение РЗЭ в раствор повышалось до 96-97% [132].

Предложено проводить обработку первичного концентрата РЗЭ 5-6 мас.% соляной кислотой при температуре 80-90°C в течение 30-60 мин в присутствии аскорбиновой кислоты, взятой в массовом соотношении аскорбиновая кислота: РЗЭ = (0.4-0.5):1. В результате получали твердый остаток – концентрат, содержащий до 32 мас.% стронция (67 мас.% SrSO_4), и раствор, содержащий (г·л⁻¹): 5.0 $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$; 19.9 Ca^{+2} ; 3.1 P_2O_5 ; 4.2 SO_4^{-2} ; 1.7 R_2O_3 . После нейтрализации солянокислого раствора аммиаком до pH 9.0-9.5 выпадал обогащенный РЗЭ осадок. Его отделяли от жидкой фазы, обрабатывали раствором сульфата натрия при pH 0.3-0.5 и температуре 80-90°C в течение 60-90 мин и отделяли остаток, представлявший собой сульфат кальция и двойной сульфат натрия и РЗЭ. После сушки он содержал (мас.%): 27.8 $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, 5.3 Ca^{+2} , 47.9 SO_4^{-2} , 0.31 P_2O_5 , 0.03 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) [133].

Достоинством разработанной технологии является получение с высоким извлечением достаточно легко перерабатываемого сульфатного концентрата РЗЭ и чернового концентрата стронция.

Однако, хотя эта технология обеспечивает выделение концентрата РЗЭ, ее недостатки во многом аналогичны предыдущей: она не менее сложна и энергозатратна, а объем использования сульфата натрия еще более ограничен, чем сульфата аммония. Технология предусматривает использование значительных количеств аскорбиновой кислоты (не менее 0.4-0.5 кг на 1 кг $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$), что значительно ее удорожает. Извлечение стронция в черновой концентрат составляет около 50%. В технологии образуются трудноутилизируемые содержащие фосфат-ион солянокислые стоки.

Следует также отметить, что не исследовано поведение индивидуальных РЗЭ и радионуклидов. Поскольку наиболее ценные тяжелые РЗЭ не образуют двойных сульфатов, относительная величина их потерь при получении сульфатного концентрата должна быть наибольшей. Тяжелые РЗЭ должны преимущественно теряться и с растворами карбонатной конверсии, так как они, в отличие от РЗЭ цериевой группы, заметно растворимы в растворах карбонатов аммония и щелочных элементов (натрия, калия) [101].

Сообщается о разработке комплексной технологии переработки фосфогипса, по которой полученный после обработки карбонатом аммония остаток на основе карбоната кальция обрабатывают азотной кислотой, отделяют азотнокислый раствор от концентрата РЗЭ, раствор перерабатывают с получением плава известково-аммиачной селитры [134]. Объемы использования известково-аммиачной селитры в качестве минерального удобрения могут быть достаточно большими, что делает такой подход привлекательным. Однако детали технологии, показатели качества и пути переработки концентрата РЗЭ не приведены, что затрудняет оценку ее перспективности.

Предлагалось растворять полученный любым способом карбонатный продукт 55-70%-м от стехиометрически необходимого количеством азотной кислоты, отделять от раствора обогащенный РЗЭ остаток и растворять его в новой порции азотной кислоты, выделяя известными методами РЗЭ из полученного раствора [82]. При использовании на первой ступени растворения растворов с $C_{\text{HNO}_3} = 2-4$ моль·л⁻¹ 60-65% стронция концентрируется в обогащенной РЗЭ твердой фазе, при этом концентрация стронция достигает 19-25 мас.% [135].

В частности, предложено из азотно- или солянокислого раствора концентрат РЗЭ осаждать нейтрализацией [83]. При этом получали со сквозным извлечением 85-95% сухой концентрат с содержанием 35-50 мас.% суммы оксидов РЗЭ. Содержание фосфора в концентрате, состав суммы РЗЭ не сообщаются.

Для переработки концентрата РЗЭ может оказаться пригодным растворение обогащенного РЗЭ карбонатного остатка в азотной кислоте и последующая экстракция РЗЭ органическим растворителем [136]. Однако образующийся после экстракции азотнокислый маточный раствор требует утилизации.

Для исключения предварительной прокалики фосфомела и расходования азотной кислоты предлагалось последовательно обрабатывать карбонатный осадок при 90-95°C свежими растворами азотнокислого аммония. При расходе 200-400% от стехиометрии на углекислый кальций многостадийной противоточной обработкой при времени обработки на каждой стадии 10-20 мин получен концентрат, содержащий 8.2-24.3 мас.% РЗЭ. Извлечение РЗЭ в концентрат составило 94.8-97.2%. Нитрат аммония мог быть регенерирован продувкой растворов углекислым кальцием [137]. Сложность процесса, предусматривающего для обработки каждой партии фосфомела 9-15 операций выщелачивания и фильтрации, большие объемы подлежащих подогреву растворов выщелачивания, связанные с этим высокие энергозатраты определили отсутствие к нему практического интереса.

Перед карбонатной конверсией предложено выщелачивать РЗЭ из фосфогипса раствором, содержащим 10-50 г·л⁻¹ (1-5 мас.%) сульфата аммония и 0.1-0.5 г-экв·л⁻¹ (0.5-2.5 мас.%) серной кислоты [138]. Извлечение из фосфополугидрата РЗЭ в раствор выщелачивания при Ж:Т = 5:1 и комнатной температуре достигало 34%. Отмечается, что сумма извлеченных РЗЭ была обогащена иттрием и европием.

Увеличение концентрации сульфата аммония до 15 мас.% и серной кислоты до 5-10 мас.% позволило повысить извлечение РЗЭ до 55.4-59.8% [139]. Однако рекомендовано выщелачивать РЗЭ раствором, содержащим 5-25 мас.% сульфата аммония и лишь 0.5-1.5 мас.% серной кислоты, т.е. кислотность рекомендуемого раствора не отличается от предложенного ранее [138]. Эффективность очистки фосфогипса от примесей фтора и фосфора не рассматривались.

Сообщается, что перед проведением карбонатной конверсии РЗЭ на 50-70% и фосфор на 94% можно извлечь в раствор микробиологической обработкой фосфогипса в течение 3-30 суток при Ж:Т = (5-9):1, температуре 15-45°C бактериальным комплексом, состоящим из нескольких видов ацидофильных тионовых бактерий [131, 140]. Обработка проводится при непрерывной аэрации и рН 1.5-1.8, который поддерживается подкислением пульпы 0.6 М раствором серной кислоты. Расход серной кислоты составлял 0.25-0.26 т/т фосфогипса. Авторы не сообщают состав серосодержащего продукта, в который тионовыми бактериями перерабатывается расходуемая серная кислота. Длительность процесса определяет большой расход энергии на непрерывную аэрацию пульпы, а низкое содержание РЗЭ в получаемом растворе усложняет их извлечение и последующую утилизацию большого объема жидкой фазы.

Таким образом, извлечение РЗЭ при использовании комплексных гидрохимических технологий переработки фосфогипса пока достаточно несовершенно. При разработке всех процессов не изучалось поведение содержащихся в фосфогипсах природных радионуклидов. Но, главное, эти технологии не позволяют утилизировать образующиеся ежегодно на предприятиях России количества фосфогипса, поскольку получаемые по ним продукты могут быть использованы лишь в достаточно ограниченном объеме (ежегодно максимально сотни тысяч тонн при объеме образующегося фосфогипса несколько миллионов тонн). Поэтому даже в случае завершения разработки в рамках этих технологий эффективных методов извлечения РЗЭ они применимы лишь для переработки относительно небольшой части производимого ежегодно фосфогипса.

3.3. Агитационное выщелачивание редкоземельных элементов из фосфогипса

Получающийся из апатитового концентрата фосфогипс мало загрязнен радионуклидами, что открывает широкие возможности его использования в производстве гипсовых строительных материалов и цемента. При разработке методов кислотного выщелачивания необходимо наряду с извлечением РЗЭ обеспечивать получение качественной гипсовой продукции, т.к. только комплексное использование фосфогипса позволит обеспечить рентабельность его переработки.

Технические требования к продуктам на основе сульфата кальция, используемым в строительной индустрии, установлены фирмой Кнауф, контролирующей основные предприятия гипсовой промышленности России и приведены в таблице 49 [141].

Технические требования к продуктам на основе сульфата кальция

Параметр	Область применения			
	замедлитель схватывания цемента	гипсокартон, сухая штукатурка	гипсовые блоки	гипс для штукатурки
Нерастворимый P ₂ O ₅ , мас. %*	<0.6	<0.6	<0.6	<0.5
Нерастворимый F, мас. %*	<0.6	<0.6	<0.6	<0.4
Растворимый P ₂ O ₅ , мас. %*	<0.05	<0.1	<0.05	<0.02
Растворимый F, мас. %*	<0.05	<0.1	<0.05	<0.02
Na ₂ O, мас. %*	Не критично	Не критично	<0.3	<0.3
Влажность, мас. %	<10	Минимальная для удешевления обжига		
pH	>7	5-7	~10	~10
Органические примеси	Не лимитируется	Не критично	Минимальное	
Радиоактивность	Не критично	Зависит от местного законодательства		

* Относится к ангидритной основе, т.е. для образцов, высушенных при 250°C.

Близкие показатели определены другой известной европейской фирмой Prayon [142]. Основным отличием здесь является более жесткое ограничение содержания водорастворимого натрия, которого допускается (мас.%) не более 0.2 для использования в производстве гипсовой штукатурки и не более 0.04 для производства гипсокартона и гипсовых блоков.

Жесткие ограничения по содержанию фтора предъявляются к фосфогипсу при его переработке на портландцементный клинкер и серную кислоту [143]. Требование по минимизации содержания фтора здесь связано с его вредным влиянием на катализаторы, используемые для конверсии выделяющегося SO₂ в SO₃.

Остаточное содержание водорастворимого фосфора и присутствующего преимущественно в виде аниона SiF₆²⁻ фтора определяется расходом воды на промывку фосфогипса. Полагают, что содержание сокристаллизованного (водонерастворимого) фосфат-иона зависит от температуры и мольного соотношения SO₃:CaO в растворе, из которого кристаллизуется сульфат кальция [144]. Найдено, что повышение температуры и мольного соотношения SO₃:CaO способствует снижению концентрации фосфора в кристаллах гипса. Так, при повышении температуры от 55 до 85°C в присутствии 1%-й свободной H₂SO₄ содержание P₂O₅ в кристаллах гипса снижается с 1.1 до 0.55 мас.%. При 85°C и избытке кальция, равном 0.2 и 0.4 мас.%, содержание P₂O₅ в ФПГ составило соответственно 1.9 и 2.9 мас.%. Наличие водонерастворимого фосфора определяется не только изоморфным замещением иона SO₄²⁻ ионами HPO₄²⁻, но и попаданием в продукты малорастворимых фосфатов, в частности, гидратированных фосфатов лантаноидов. Только они могут связывать до 0.46 мас.% P₂O₅ (в пересчете на CaSO₄) [81]. Содержание примесей зависит от особенностей используемой на разных заводах технологии и может меняться на одном заводе во времени. Например, фосфогипс Воскресенского ПО «Минудобрения» с влажностью 20% содержал 1.06-1.50 мас.% P₂O₅, в том числе 0.31-0.48 мас.% водорастворимого, и 0.19-0.29 мас.% F [70, 71]. Таким образом, содержание водонерастворимого P₂O₅ в пересчете на ангидрит может достигать

0.94-1.29 мас.%, и перед использованием в производстве гипсовых материалов фосфогипсовые отходы российских заводов должны быть очищены от примеси фосфора, а примесь фтора переведена в водонерастворимое состояние.

Утверждается, что снижение содержания водонерастворимого фосфора в фосфогипсе возможно только путем его кислотной обработки [71, 145-147].

Однако есть основания полагать, что в фосфогипсах, особенно, в длительное время хранившихся на отвале, доля химически связанного P_2O_5 значительно меньше, а трудность его отмывки при водной обработке определяется тем, что его значительная часть в виде фосфорнокислого раствора заполняет нанополости кристаллов гипса, исходных или образовавшихся при гидратации бассанита, и переход этого раствора из внутрикристаллических наноразмерных полостей в промывную воду требует достаточно большого времени [148].

Кислотная обработка, которая необходима для извлечения РЗЭ [149], одновременно должна способствовать получению из фосфогипса пригодного для использования в производстве строительных материалов и цемента гипсового продукта.

Для выщелачивания РЗЭ из фосфогипса предлагалось использовать азотную, соляную и серную кислоты. Ниже рассмотрены основные результаты исследований по разработке кислотных методов выщелачивания лантаноидов.

При их проведении ставились задачи достижения высокого извлечения и концентрации РЗЭ в растворе. Последнее должно упростить их последующее выделение из растворов выщелачивания.

До проведения наших исследований существовало представление о том, что РЗЭ в фосфогипсе изоморфно замещают катионы кальция. Возможность выщелачивания РЗЭ при кислотной обработке ФПГ объясняли сопровождающей процесс кислотной обработки перекристаллизацией $2CaSO_4 \cdot H_2O$ в $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [150]. В случае справедливости этой гипотезы из накопленного в отвалах ФПГ, достаточно легко переходящего при хранении в гипс, РЗЭ должны выщелачиваться труднее, чем из только снятого с карусельных фильтров (в дальнейшем – текущего производства) ФПГ. Но на практике, наоборот, из ФПГ текущего производства РЗЭ выщелачиваются плохо. Механизм выщелачивания РЗЭ из ФДГ в известной нам литературе не обсуждался.

Обычно не учитывалось, что фосфогипс содержит ряд примесей, прежде всего фосфат-ион и фторосиликаты щелочных металлов, которые могут оказывать влияние на поведение РЗЭ при их кислотном выщелачивании. Также не учитывалось, что на различных предприятиях, формально использующих одну технологию – дигидратную или полугидратную, – имеют место небольшие отличия температурного режима ведения процесса, удельного расхода серной кислоты, условий промывки фосфогипса и другие «мелкие» отличия, которые, однако, могут приводить к значительным изменениям состава фосфогипса, значительно влияющим на поведение РЗЭ при их кислотном выщелачивании.

При разработке методов кислотного выщелачивания фосфогипса необходимо предусматривать пути последующей переработки растворов выщелачивания с выделением РЗЭ, фосфора, фтора и ряда других примесей. В большинстве предлагавшихся подходов эти вопросы не рассматривались. При этом полагали, что растворы после выделения РЗЭ будут направляться

в основное производство минеральных удобрений и не учитывали ни реальные возможности такого использования, ни связанные с этим энергозатраты.

Вначале исследовался агитационный метод кислотного выщелачивания растворами, содержащими 22-28 мас.% H_2SO_4 . Он оказался приемлем для переработки ФПГ текущего производства ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» и предварительно длительное время (около 2 месяцев) хранившегося во влажных условиях ФПГ других российских предприятий (ОАО «ФосАгро-Череповец» и ОАО «Балаковские минеральные удобрения»). При использовании растворов с меньшей концентрацией H_2SO_4 метод не обеспечивал эффективную очистку фосфогипсов от фосфора и фтора, а часто и приемлемую степень выщелачивания РЗЭ [148, 151].

В последние годы разрабатывается метод перколяционного кислотного выщелачивания. Он обеспечивает высокое извлечение РЗЭ в растворы выщелачивания при переработке как хранившегося длительное время, так и ФПГ текущего производства, а также ФДГ и его смесей с ФПГ. Этот метод значительно менее энергозатратен, обеспечивает практически полную очистку фосфогипса от примесей фтора и водорастворимого натрия и достаточную очистку от примесей фосфора, позволяет значительно снизить расход воды и кальцийсодержащих реагентов, используемых для нейтрализации очищенного фосфогипса. И, наконец, при использовании этого метода разработаны решения, позволяющие получать низкорadioактивные концентраты РЗЭ без попутного образования промежуточных и отвалных радиоактивных продуктов.

3.3.1. Выщелачивание редкоземельных элементов из фосфополугидрата азотно- и солянокислыми растворами

Использование растворов азотной или соляной кислот для выщелачивания РЗЭ интересно тем, что:

накоплен значительный опыт экстракционного и сорбционного выделения и разделения РЗЭ из таких сред [152];

в ФПГ, как показано в разделе 1.1, значительная часть РЗЭ присутствует в виде гидратированных фосфатов, которые хорошо растворимы в азотнокислых растворах [96].

Однако, в отличие от сернокислых растворов, в которых сульфат кальция малорастворим, в растворах азотной кислоты растворимость $CaSO_4$ и его кристаллогидратов значительно больше (рисунок 18). При увеличении температуры от 0 до 80°C растворимость $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ возрастает в 2 раза больше [153]. Это определяет повышенное содержание кальция в растворах азотнокислотного выщелачивания фосфогипса.

Результаты опытов по выщелачиванию РЗЭ 2 мас.% раствором азотной кислоты приведены в таблице 50 [154].

Из таблицы 50 видно, что с увеличением Ж:Т возрастало извлечение РЗЭ, но снижалась концентрация РЗЭ в растворе.

Введение в 2 мас.%-й раствор азотной кислоты дополнительно 5 мас.% нитрата кальция несколько увеличивало извлечение и концентрацию РЗЭ (таблица 51).

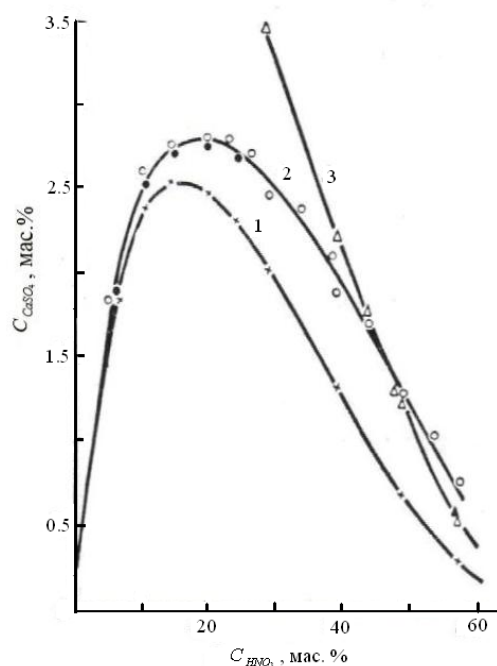


Рис.18. Растворимость сульфата кальция в водных растворах азотной кислоты при 40°C:

1 – CaSO_4 ; 2 – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 3 – $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [153]

Таблица 50

Результаты выщелачивания РЗЭ 2 мас.-%й азотной кислотой из ФПГ Череповецкого АО «ФосАгро-Череповец» (в ФПГ $C_{\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3} = 0.57$ мас.%, $t = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 0.5$ ч)

Ж:Т	1	2	3	4	5	10
ε_{Tr} , %	6.0	11.9	18.5	17.5	25.5	39.6
$C_{\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3}$ в растворе, г·л ⁻¹	0.31	0.28	0.31	0.21	0.25	0.19

Таблица 51

Извлечение РЗЭ из ФПГ Череповецкого АО «ФосАгро-Череповец» выщелачиванием растворами, содержащими 2 мас.-% HNO_3 и 5 мас.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (условия выщелачивания те же) [154]

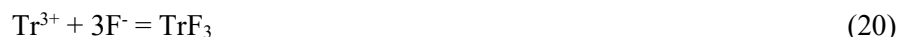
Ж:Т	1	2	4	5	10
ε_{Tr} , %	7.5	16.2	34.2	38.2	50.7
$C_{\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3}$ в растворе, г·л ⁻¹	0.40	0.48	0.52	0.50	0.25

Извлечение РЗЭ из ФПГ, равное 79.3%, было достигнуто при использовании раствора, содержащего 60 г·л⁻¹ (5.8 мас.%) HNO_3 и 70 г·л⁻¹ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, и Ж:Т =2-3, при этом в растворе содержалось (г·л⁻¹): 1.28 Tr_2O_3 , 4.1 P_2O_5 и 1.2 фтора [150].

Полагали [87], что влияние ионов кальция на повышение извлечения РЗЭ проявляется в связывании присутствующих в растворах выщелачивания фторид-ионов, что описывается реакциями:



При этом предотвращается образование малорастворимых фторидов РЗЭ:



Однако реакция (18), особенно в кислой среде, маловероятна. Действительно, введение в азотнокислый раствор выщелачивания соединений алюминия и железа, образующих прочные комплексы с фтором, не влияло на извлечение РЗЭ [87].

Таким образом, высокое извлечение РЗЭ в раствор достигалось, как правило, при использовании азотной кислоты средней концентрации и больших величинах Ж:Т, но в этом случае получали растворы, дальнейшая переработка которых затруднена большими объемами, низкой концентрацией РЗЭ, высоким содержанием кальция. В публикациях не нашли объяснения низкой концентрации РЗЭ в растворах выщелачивания, достижение приемлемого извлечения только при больших отношениях Ж:Т.

Исследовали закономерности азотнокислотного выщелачивания РЗЭ из ФПГ АО «Воскресенские минеральные удобрения», содержавшего 0.43-0.53 мас.% $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ [155]. При хранении он переходил в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и схватывался, поэтому продукт предварительно измельчали до крупности 0,05-0,1 мм.

При выщелачивании РЗЭ в течение 1 часа 2 мас.-%й HNO_3 (таблица 52) достигалось более высокие извлечение и концентрация РЗЭ по сравнению с данными работы [154] (таблица 51). Повышение концентрации и извлечения РЗЭ наблюдалось при увеличении концентрации азотной кислоты C_{HNO_3} до 8%, при этом в раствор переходило все более значительное количество сульфата кальция (содержание CaO и SO_3 соответствовало CaSO_4). Достаточно высокое извлечение РЗЭ достигалось уже при использовании 4%-го раствора HNO_3 . При этом растворилось 4.64% исходной навески.

Таблица 52

Зависимость эффективности азотнокислотного выщелачивания РЗЭ от C_{HNO_3} в растворе (в ФПГ $C_{\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3} = 0.43$ мас.%, Ж:Т = 3:1, $\tau = 1$ ч)

Концентрация в растворе, г·л ⁻¹			ε , %	
HNO_3 , мас.%	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}(\text{Sr})\text{O}$	ΣTr	$\text{Ca}(\text{Sr})$
2	0.76	3.81	53.0	2.96
4	1.10	5.97	76.7	4.64
6	1.15	7.87	80.2	6.11
8	1.20	8.10	83.7	6.30

Нитраты РЗЭ хорошо растворимы в азотнокислых растворах, в том числе и достаточно высокой концентрации [97]. Поэтому исследовали возможность повышения концентрации РЗЭ путем использования одного раствора выщелачивания для последовательной обработки нескольких порций ФПГ. Однако при этом эффективность выщелачивания РЗЭ резко падала даже при укреплении раствора азотной кислотой (таблица 53). Концентрация РЗЭ в растворе увеличивалась и достигла 2.14 г·л⁻¹. Поскольку после первой ступени обработки раствор содержал значительное количество сульфата кальция, растворение ФПГ при небольшом повышении концентрации азотной кислоты резко уменьшалось.

Таблица 53

Результаты азотнокислотного выщелачивания РЗЭ с многократным использованием раствора выщелачивания (в ФПГ $C_{\Sigma Tr_2O_3} = 0.53$ мас.%, Ж:Т = 3, $\tau = 1$ ч)

Ступень	Концентрация в растворе: HNO ₃ – мас. %, остальное – г·л ⁻¹						ε_{Tr} , %
	HNO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ca(Sr)O	ΣTr_2O_3	
1	4	0.82	0.165	3.38	5.52	0.80	45.3
2	4+1	1.46	0.331	6.12	5.92	1.34	30.5
3	4+1+1	2.14	0.440	8.77	6.28	1.82	27.2
4	4+1+1+1	2.50	0.537	10.63	6.77	2.14	18.1

При последовательном кислотном выщелачивании свежими порциями азотной кислоты одной порции ФПГ (таблица 54) суммарно удалось перевести в раствор 96.28% РЗЭ, но только 7.82% Ca(Sr)O, содержащихся в ФПГ. Это также косвенно доказывает, что основная часть РЗЭ не сокристаллизуется изоморфно с ФПГ, а присутствует в виде самостоятельных фаз.

Таблица 54

Выщелачивание одной порции ФПГ последовательно двумя порциями свежей HNO₃ (в ФПГ $C_{\Sigma Tr_2O_3} = 0.43$ мас.%, Ж:Т = 3, $\tau = 1$ ч)

Ступень	Концентрация в растворе: HNO ₃ – мас. %, остальное – г·л ⁻¹			ε , %	
	HNO ₃	Ca(Sr)O	ΣTr_2O_3	Ca(Sr)	ΣTr
1	4	5.04	1.03	3.91	71.86
2	4	5.04	0.35	3.91	24.42

Предварительная промывка ФПГ водой (Ж:Т = 2, время агитации пульпы 0.5 ч) позволила увеличить извлечение РЗЭ при одноступенчатом выщелачивании растворами с $C_{HNO_3} = 2-6$ мас.%, особенно заметное при $C_{HNO_3} = 2$ мас.% (таблица 55). Одновременно несколько возрос переход в раствор сульфата кальция. Это объяснено отмывкой водорастворимого фосфора при низкой кислотности раствора, препятствующего растворению фосфатов РЗЭ (см. рисунок 7).

Растирание ФПГ перед выщелачиванием заметно увеличило переход РЗЭ в раствор, что связано с раскрытием мелких зерен содержащих РЗЭ фаз, «погребенных» при схватывании исходного продукта.

Таблица 55

Влияние водной отмывки и доизмельчения на эффективность выщелачивания РЗЭ (в ФПГ $C_{\Sigma Tr_2O_3} = 0.53$ мас.%, Ж:Т = 3:1, $\tau = 1$ ч)

ФПГ	Концентрация в растворе: HNO ₃ – мас. %, остальное – г·л ⁻¹			ε, %	
	HNO ₃	Ca(Sr)O	ΣTr ₂ O ₃	Ca(Sr)	ΣTr
1	2	4.09	0.34	3.0	19.2
1	4	5.68	0.65	4.1	36.8
1	6	6.86	0.67	5.0	37.9
2	2	4.42	0.57	3.2	32.3
2	4	6.38	0.71	4.6	40.2
2	6	8.02	0.77	5.8	43.6
1*	6	8.48	1.02	6.2	57.7
2*	6	8.68	1.49	6.3	84.3

ПРИМЕЧАНИЕ. 1 – исходный; 2 – промытый водой.

* ФПГ был предварительно измельчен.

Поскольку существовало мнение [156], что выщелачиванию РЗЭ препятствует фтор-ион, образующийся в результате гидролиза SiF₆²⁻ и способствующий образованию малорастворимых фторидов РЗЭ, исследовано влияние различных добавок на эффективность азотнокислотного выщелачивания (таблицы 56, 57). Целью введения добавок было либо высаливание гексафторосиликатов натрия и калия растворимыми соединениями натрия и калия, либо связывание F-иона в прочные комплексы или малорастворимые соединения (избыток ионов кальция). При этом учитывали, что по прочности в растворах комплексные фториды образуют ряд: SiF₆²⁻ < AlF₆³⁻ < BF₄⁻ [157].

Таблица 56

Влияние добавок на эффективность азотнокислотного выщелачивания РЗЭ (в ФПГ $C_{\Sigma Tr_2O_3} = 0.53$ мас.%, Ж:Т = 3:1, $\tau = 1$ ч)

ФПГ	Состав раствора выщелачивания		Концентрация в растворе, г·л ⁻¹		ε, %	
	HNO ₃ , мас.%	добавка, г·л ⁻¹	ΣTr ₂ O ₃	Ca(Sr)O	ΣTr	ΣCa(Sr)
Исходный	6	-	0.67	6.86	37.9	5.00
Промытый водой	6	-	0.77	8.02	43.6	5.84
Промытый водой	6	25 H ₂ B ₄ O ₇	0.77	Н.о.	43.6	Н.о.
Промытый водой	6	7 Al(NO ₃) ₃	0.7	7.86	39.6	4.21
Исходный	1	3 Na ₂ SO ₄	0.63	4.79	35.7	2.57
Исходный	6	3 Na ₂ SO ₄	0.64	6.05	36.2	3.24
Исходный*	6	3 Na ₂ SO ₄	0.79	9.20	44.7	4.93
Исходный	6	51 Ca(NO ₃) ₂	0.82	Н.о.	46.4	-

* Время выщелачивания 1.5 ч.

Таблица 57

Влияние солей калия на эффективность азотнокислотного выщелачивания РЗЭ из ФПГ текущего производства АО «Воскресенские минеральные удобрения»
(в ФПГ $C_{\Sigma T_2O_3} = 0.43$ мас.%, Ж:Т = 3:1, $\tau = 1$ ч)

Состав раствора выщелачивания		$C_{\Sigma L_2O_3}$ в растворе выщелачивания, г·л ⁻¹	\mathcal{E}_{Tr} , %
C_{HNO_3} , мас.%	добавка, г·л ⁻¹		
4	-	1.10	76.8
4	3 KCl	1.18	82.3
4	5 KCl	1.04	72.5
4	5.8 K ₂ SO ₄	1.01	70.5

Как видно из таблиц 56 и 57, введение солей натрия и калия (сульфаты натрия и калия, хлорид калия) не повысило эффективность выщелачивания РЗЭ, причем при введении сульфатов натрия и калия переход РЗЭ в раствор немного снижался.

Введение борной кислоты или нитрата алюминия не изменило степень выщелачивания РЗЭ. В отличие от полученных в работе [154] результатов применение в качестве добавки нитрата кальция практически не влияло на выщелачивание РЗЭ из ФПГ.

Для объяснения полученных результатов рассчитали равновесные концентрации фторид-ионов в растворах HNO₃ при комнатной температуре и допущениях, что активность ионов в растворах равна их концентрации и растворимость Na₂SiF₆ в азотнокислых растворах равна их равновесной растворимости (0.7 мас.%) в воде. Константа равновесия обобщающей реакции гидролиза иона SiF₆²⁻:



найдена различными авторами в пределах 10-27-10-28 [158]. Для расчетов принимали максимальное значение $K = a_{H^+}^4 \cdot a_{F^-}^6 / a_{SiF_6^{2-}} = 2.3 \cdot 10^{-27}$, поскольку при этом равновесное содержание фторид-ионов в растворе будет наибольшим. Результаты расчетов приведены в таблице 58.

Таблица 58

Зависимость от C_{HNO_3} равновесной концентрации фторид-иона, образующегося при гидролизе SiF₆²⁻ в азотнокислых растворах

C_{HNO_3} , мас.%	1	2	4	6	8	10
C_{F^-} , мг·л ⁻¹	2.5	0.86	0.54	0.41	0.36	0.29

Они показывают, что концентрация фторид-ионов, образующихся в результате гидролиза SiF₆²⁻ в азотнокислых растворах при комнатной температуре, должна быть очень мала. Из сопоставления с данными работы [106] следует, что фториды РЗЭ при азотнокислотном выщелачивании ФПГ в осадок выпадать не должны, а присутствующие в ФПГ фторосодержащие примеси не должны влиять на эффективность выщелачивания РЗЭ.

Однако резкое снижение степени выщелачивания РЗЭ из осадков на основе сульфата кальция, образующихся при упаривании ЭФК, наблюдавшееся в работе [87] при 50-100°C и содержании фтора

в азотнокислых растворах выщелачивания $12.2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, возможно, связано с усилением гидролиза ионов SiF_6^{2-} , приводящим к повышению концентрации фторид-иона и образованию фторидов РЗЭ в концентрациях, превышающих их растворимость в азотнокислом растворе.

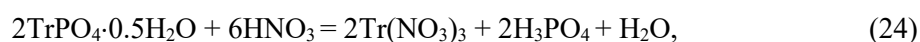
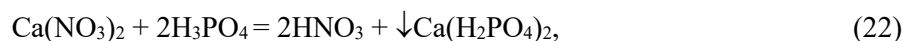
Таким образом, для выщелачивания РЗЭ из ФПГ достаточно использовать растворы, содержащие 4-6 мас.% HNO_3 . Повышению извлечения способствуют увеличение Ж:Т, а также времени выщелачивания. Примесный состав ФПГ, по-видимому, мало влияет на эффективность азотнокислотного выщелачивания РЗЭ при комнатной температуре. Значительные изменения содержания РЗЭ в ФПГ, существенные отличия извлечения РЗЭ из различных партий ФПГ и проб, взятых из одной партии, позволяют предполагать, что при неустойчивом ведении полугидратного процесса – смешанном полугидратном-дигидратном процессе, по-видимому, образуются препятствующие выщелачиванию корки сульфата кальция на зернах обогащенных РЗЭ фаз. При использовании ФПГ высокого качества одностадийное азотнокислотное выщелачивание обеспечивает более высокое извлечение РЗЭ, чем сернокислотное [94], так как в азотной кислоте хорошо растворимы не только фосфаты РЗЭ, но и их двойные сульфаты (прежде всего лантана и церия) со щелочными металлами [77, 159]. Кроме того, в азотной кислоте растворимость гидратированных форм сульфата кальция намного выше, чем в серной, что улучшает доступ раствора выщелачивания к покрытым коркой гипса зернам обогащенной РЗЭ фазы. Наличие таких корок подтверждается резким увеличением извлечения РЗЭ при выщелачивании в сходных условиях дополнительно измельченного образца ФПГ по сравнению с образцами, не подвергавшимися такой обработке (таблицы 56, 57). В азотнокислых растворах выщелачивания при $C_{\text{HNO}_3} \leq 20$ мас.% концентрация сульфата кальция возрастает с повышением концентрации азотной кислоты (рис.18). Это затрудняет последующее выделение РЗЭ из растворов.

При использовании одного азотнокислого раствора для последовательного выщелачивания нескольких порций ФПГ накопление РЗЭ происходило медленнее, чем при использовании сернокислых растворов. Возможными причинами этого являются:

снижение растворимости нитратов РЗЭ в азотнокислых растворах в присутствии сульфата кальция;

уменьшение растворения сульфата кальция на второй и последующих стадиях из-за насыщения им растворов выщелачивания уже на первой стадии.

Сообщалось о возможности выщелачивания РЗЭ из ФПГ 5 мас.%-м раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [154]. Можно предположить, что РЗЭ выщелачивались не раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, а разбавленным раствором азотной кислоты, образующейся при взаимодействии нитрата кальция с присутствующими в ФПГ остатками фосфорной и серной кислот. Процесс, вероятно, описывается реакциями:



В наших опытах из тщательно отмытого водой ФПГ выщелачивание РЗЭ растворами 5 мас.% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ не происходило.

Редкоземельные элементы из ФПГ эффективно выщелачивались 4 мас.%-м солянокислым раствором (таблицы 59, 60). Использование одного солянокислого раствора для последовательного выщелачивания двух порций ФПГ позволяет достичь концентрации $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ около $3 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ при сохранении высокого извлечения (табл.60). Однако при попытке достичь более высокой концентрации РЗЭ в растворе извлечение заметно снижалось.

Таблица 59

Зависимость эффективности выщелачивания РЗЭ от C_{HCl}
в растворе (Ж:Т =3, время 1 ч, $C_{\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3}$ в ФПГ 0.45 мас.%)

C_{HCl} , мас. %	2	4	6
$C_{\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3}$, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	0.76	1.10	1.15
Извлечение $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, %	75.7	94.4	96.8

Таблица 60

Солянокислотное выщелачивание РЗЭ
с многократным использованием раствора выщелачивания
(Ж:Т =3, время 1 ч, в ФПГ $C_{\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3} = 0.45$ мас.% и $C_{\text{P}_2\text{O}_5} = 1.8$ мас.%)

Степень	Концентрация в растворе: HCl – мас.%, остальное – $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$							ε_{Tr} , %
	C_{HCl}	Na_2O	K_2O	P_2O_5	F	$\text{Ca}(\text{Sr})\text{O}$	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	
1	4	1.23	0.26	3.25	1.45	6.13	1.48	98.7
2	4+1.4	2.43	0.49	6.75	2.25	6.44	2.91	95.3
3	4+1.4+1	Н.а.	Н.а.	10.2	Н.а.	6.77	3.54	42.0

Данные таблиц 59 и 60 показывают, что соляной кислотой достигаются более высокие извлечение и концентрация РЗЭ в растворе по сравнению с растворами азотной кислоты. Содержание кальция в растворе соответствовало равновесной растворимости CaSO_4 в солянокислых растворах соответствующей концентрации [159].

Необходимая степень отмывки фосфогипса от хлорид-ионов может достигаться проще, чем при использовании азотной кислоты, поскольку в сточных водах, попадающих в водные объекты санитарно-бытового и рыбохозяйственного водопользования, предельно допустимая концентрация (ПДК) хлорид-ионов равна $300\text{-}350 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, в то время как ПДК нитрат-иона $9\text{-}10 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ [160].

Однако растворы выщелачивания также содержат высокие концентрации кальция [161], фосфора, фтора, что затрудняет возможность их многократного использования для выщелачивания РЗЭ. Также не представляется возможным использовать эти растворы на заводах, перерабатывающих апатитовый концентрат сернокислотным методом.

Наконец, если присутствие нитрат-ионов способствует повышению качества получаемого гипса [162, 163], то хлорид-ионы, наоборот, снижают его качество [70, 71].

3.3.2. Выщелачивание редкоземельных элементов из фосфодигидрата азотнокислыми растворами

Экспериментальные данные по азотнокислотному выщелачиванию РЗЭ из ФДГ ограничены. Предложено проводить выщелачивание при повышенной температуре разбавленными растворами азотной кислоты, отделять раствор от оставшейся твердой фазы и осаждать РЗЭ из раствора введением щавелевой кислоты. При обработке в течение 70 мин кипящей 20 мас.-%й HNO_3 , взятой в отношении Ж:Т = 3, извлечение $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ из ФДГ, содержавшего 0.35 мас.-% $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, составило 92%. Полученные прокалкой при 900°C оксалатов содержавшие кальций оксиды растворяли в 2 М HNO_3 , раствор нейтрализовали аммиаком, образовавшийся осадок гидроксидов РЗЭ прокачивали при 900°C, получая продукт, содержавший 99 мас.-% $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ [164]. Несмотря на высокое извлечение РЗЭ, предложенному способу свойственны недостатки: высокий расход энергии, требующийся для нагрева ФДГ и выщелачивающего раствора, использование для выделения РЗЭ щавелевой кислоты, трудность утилизации содержащего кальций азотно-сернокислого раствора.

В таблице 61 приведена зависимость эффективности выщелачивания РЗЭ из ФДГ, полученного при переработке апатитового концентрата на одном из польских заводов, от C_{HNO_3} [165]. ФДГ содержал 0.3-0.37 мас.-% $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, выщелачивание проводилось при Ж:Т = 10, температура и продолжительность выщелачивания не сообщаются.

Таблица 61

Зависимость $\varepsilon_{\text{Tr}_2\text{O}_3}$ и $C_{\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3}$ от C_{HNO_3} при выщелачивании РЗЭ из ФДГ

C_{HNO_3} , мас.-%	5	10	15	20	25	30	35	40	45
$\varepsilon_{\text{Tr}_2\text{O}_3}$, %	68.3	86.7	91.8	93.1	39.8	53.0	61.0	65.5	68.0
$C_{\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3}$ в растворе, г·л ⁻¹	0.23	0.29	0.31	0.31	0.13	0.18	0.20	0.22	0.23

Как видно из таблицы 61, при использовании растворов с $C_{\text{HNO}_3} \leq 20$ мас.-% извлечение РЗЭ возрастало с увеличением C_{HNO_3} и достигало высоких значений при $C_{\text{HNO}_3} = 15-20$ мас.%. Однако при дальнейшем повышении C_{HNO_3} до ≈ 25 мас.-% оно скачкообразно резко снижалось, постепенно снова возрастая с повышением C_{HNO_3} .

Хотя о концентрации сульфата кальция в растворах выщелачивания не сообщается, она высока из-за высокой растворимости $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: при $C_{\text{HNO}_3} = 5-20$ мас.-%-я концентрация $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 19.3-29.4 г·л⁻¹ при 20°C и 39.7-65 г·л⁻¹ при 80°C [153, 166]. Поэтому при использовавшемся высоком отношении Ж:Т в раствор переходило $\geq 19.3\%$ исходного ФДГ, что делает последующую переработку таких растворов малоперспективной.

Резкое снижение извлечения РЗЭ из ФДГ при $C_{HNO_3} \approx 25\%$, по-видимому, связано с переходом дигидрата сульфата кальция в полугидрат, что затрудняло выщелачивание изоморфно сокристаллизованной с сульфатом кальция основной части РЗЭ. Действительно, как видно из рисунка 19 [153], в растворе с $C_{HNO_3} = 25 \text{ мас.}\%$ переход дигидрата сульфата кальция в полугидрат проходит при температуре $\approx 20^\circ\text{C}$.

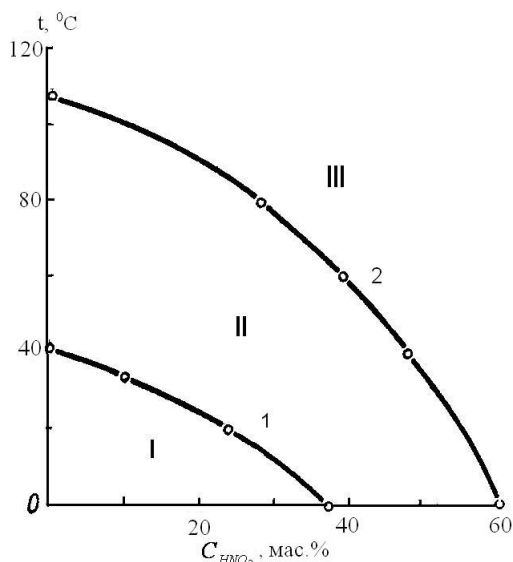


Рис.19. Диаграмма фазовых превращений кристаллогидратов сульфата кальция в растворах азотной кислоты:

1 – $CaSO_4 \cdot 2H_2O \leftrightarrow CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$; 2 – $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O \leftrightarrow CaSO_4$; стабильная фаза: I – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; II – $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$; III – $CaSO_4$ [153]

Для повышения соотношения РЗЭ и кальция в растворе предложено использовать один раствор выщелачивания для многократной последовательной обработки нескольких порций ФДГ. При этом на каждой стадии выщелачивания растворами с $C_{HNO_3} = 6-25 \text{ мас.}\%$ (1-4.55 М) при Ж:Т = 5 сначала нагревали до $50 \div 95^\circ\text{C}$, насыщая сульфатом кальция, а затем охлаждали до комнатной температуры, кристаллизуя заметную часть перешедшего в раствор сульфата кальция [167].

Для удержания РЗЭ в растворе при промежуточных кристаллизациях сульфата кальция, проходивших при охлаждении раствора, в азотнокислый раствор добавляли комплексообразователь: щавелевую, винную или молочную кислоту в количестве $0.1-0.5 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ раствора. Извлечение РЗЭ в раствор составляло 69-98%. Из растворов, в которых содержалось $0.76-1.08 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$, сорбировали РЗЭ катионитом, десорбировали 1-4 моль \cdot л $^{-1}$ азотной кислотой, осаждали известными методами концентрат, в котором концентрация РЗЭ составила 85.22 мас.%. Маточный раствор, содержащий комплексообразователь и оставшиеся после сорбции РЗЭ, использовали для обработки новой порции фосфогипса [165]. Не сообщается тип использовавшегося сорбента и не объясняется, почему он обеспечивает как сорбцию, так и возможность десорбции из растворов с одинаковой C_{HNO_3} .

Для обработки фосфогипса и десорбции рекомендуется использовать азотнокислые растворы одинаковой концентрации, что практически нереально, т.к. сорбция возможна лишь из растворов, содержащих низкую концентрацию свободной кислоты, а для десорбции, наоборот, необходимы растворы с повышенной концентрацией кислоты. Кроме того, сорбцией из раствора извлекаются не только РЗЭ, но и кальций, что определяет необходимость использования большого объема сорбента и получение азотнокислого десорбата с высоким содержанием кальция. Метод энергозатратен, требует значительного расхода достаточно дорогого комплексообразователя. При промывке отвального ФПГ будет образовываться большой объем требующих утилизации разбавленных азотнокислых растворов, содержащих сульфат кальция. По мере накопления фтора, фосфора и других примесей потребуются также регенерация или утилизация основного раствора выщелачивания. Все это определяет его низкую экономическую эффективность.

Как видно из данных таблицы 62, сумма РЗЭ, выщелоченных азотнокислыми растворами из ФДГ, как и следовало ожидать, содержала меньше иттрия и РЗЭ средней группы, чем сумма РЗЭ, выщелоченных из ФПГ.

Таблица 62

Состав суммы РЗЭ, выделяемых при азотнокислотном выщелачивании ФДГ [166] и ФПГ [154],

Продукт	Содержание оксида в сумме Tr ₂ O ₃ , мас%							
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
ФДГ	2.61	28.57	46.9	3.92	13.24	1.42	0.41	0.97
ФПГ	5.2-6.7	24.1-29	41-43.7	Н.а.	Н.а.	1.8-2.5	0.86-0.9	Н.а.
Продукт	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	
ФДГ	1.22	0.40	0.06	0.21	0.011	0.049	0.005	
ФПГ	Н.а.	1.35-1.5	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	

В заключение отметим, что при азотно- и серноокислотном выщелачивании не изучались распределение природных радионуклидов, уровень радиоактивности выделяющихся редкоземельных концентратов, качество получающегося очищенного гипсового продукта.

В последние годы интерес к использованию азотной кислоты для выщелачивания РЗЭ из фосфогипса практически исчез, и основные усилия прилагаются к разработке методов его серноокислотной переработки.

3.3.3. Серноокислотное выщелачивание фосфолуэидрата

Серная кислота широко используется на предприятиях по производству минеральных удобрений. Растворимость сульфата кальция в сернокислых средах относительно мала (рисунок 20), поэтому принципиально достижимо более высокое отношение концентраций РЗЭ и кальция в растворах выщелачивания, что упростит последующее выделение РЗЭ из растворов. При использовании для выщелачивания РЗЭ сернокислых растворов фосфогипс не загрязняется посторонними водорастворимыми анионами, что значительно упрощает его подготовку к последующему использованию.

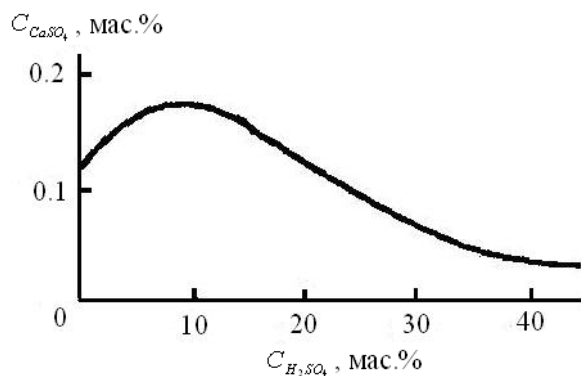


Рис.20. Растворимость $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в серной кислоте [71]

При использовании сернокислотного выщелачивания возможны решения, позволяющие утилизировать образующийся избыток сернокислых растворов в основном производстве минеральных удобрений. В то же время следует учитывать, что если из азотно- или солянокислых растворов РЗЭ могут быть извлечены методами экстракции, то их экстракционное извлечение из сернокислых растворов является сложной проблемой.

При разработке пригодного для промышленного освоения способа извлечения РЗЭ из ФПГ следует руководствоваться следующими критериями:

необходимо при минимальных величинах Ж:Т обеспечить максимальное извлечение в раствор РЗЭ, фтора и фосфора;

недопустимо использование реагентов, которые будут препятствовать утилизации отработанных растворов;

при использовании отработанных растворов в основном производстве минеральных удобрений не должны нарушаться балансы по воде и серной кислоте;

состав концентрата ФПГ должен быть «удобным» для последующей переработки, поэтому карбонатные или сульфатные концентрат более перспективны, чем фосфатные или фторидные;

состав раствора должен позволять выделять концентраты ФПГ наиболее простым и дешевым способом.

Для извлечения РЗЭ из сернокислых растворов выщелачивания предлагались следующие методы:

1. Нейтрализация растворов аммиаком с осаждением концентратов, содержащих фосфаты РЗЭ, и получением раствора сульфата аммония.

2. Осаждение фторидных концентратов РЗЭ.

3. Извлечение РЗЭ методом ионной флотации.

4. Экстракционное извлечение РЗЭ.

5. Сорбционное извлечение РЗЭ.

6. Кристаллизация сульфатных концентратов РЗЭ путем повышения концентрации серной кислоты в растворе.

7. «Спонтанная» кристаллизация двойных сульфатов натрия и РЗЭ.

Возможность и целесообразность их применения в значительной степени зависит от $C_{H_2SO_4}$ в растворах выщелачивания. Методы извлечения РЗЭ из сернокислых растворов выщелачивания рассмотрены в разделе 3.5.

К началу проведения наших исследований информация о закономерностях выщелачивания РЗЭ из ФПГ (табл.63) была крайне ограниченной. В исследованиях [168, 169] использовался ФПГ производства заводов Польши, в работе [154] – ФПГ ОАО «ФосАгро-Череповец».

Таблица 63

Условия и результаты выщелачивания РЗЭ серной кислотой

$C_{H_2SO_4}$, мас.%	Температура, °С	Ж:Т	Время, ч	$C_{\Sigma Tr_2O_3}$ в растворе, г·л ⁻¹	ε_{Tr} , %	$C_{\Sigma Tr_2O_3}$ в ФПГ, мас. %	Источник
10-15	<50	(0.4-0.5):1	1-6	1-3	22.5	0.5	[168]
10	60	2.5:1	1.0	-	≤45	~0.5	[169]
0.5	20	3:1	0.5	0.3	15.8	0.57	[154]
0.5	20	5:1	0.5	0.25	21.9	0.57	[154]
1.0	20	3:1	0.5	0.4	21.0	0.57	[154]
1.0	20	5:1	0.5	0.37	32.4	0.57	[154]
1.0	20	10:1	0.5	0.25	43.0	0.57	[154]
1.0	70	5:1	0.5	0.38	33.3	0.57	[154]
5.0	20	1:1	0.15	0.31	3.8	0.57	[154]
5.0	20	1:1	0.25	0.36	4.2	0.57	[154]
5.0	20	1:1	0.5	0.42	4.8	0.57	[154]
5.0	20	1:1	1.0	0.50	5.3	0.57	[154]
5.0	20	2:1	5.0	0.84	29.5	0.57	[154]
5.0	20	5:1	0.5	0.42	36.8	0.57	[154]
5.0	20	10:1	0.5	0.30	52.6	0.57	[154]
5.0	20	10:1	5.0	0.28	49.1	0.57	[154]
25.0	20	5:1	0.5	0.34	30.0	0.57	[154]

Отсутствовали достоверные физико-химические представления о факторах, влияющих на эффективность процесса выщелачивания РЗЭ, не изучалось поведение примесей фосфора, фтора, радионуклидов. В каждой работе изучался фосфогипс одного производителя, как правило, вообще не акцентировалось внимание на природу фосфогипса (ФДГ, ФПГ), не обсуждался механизм выщелачивания РЗЭ и примесей и приводились лишь данные о влиянии технологических параметров (величины Ж:Т, времени, иногда температуры) на эффективность выщелачивания РЗЭ, которую оценивали по величинам ε_{Tr} и $C_{\Sigma Tr_2O_3}$. Не учитывалось, что на разных предприятиях, использующих один тип процесса (полугидратный или дигидратный), имеются небольшие отличия технологических параметров переработки АК, которые могут влиять на состав получающихся фосфогипсов (в частности, содержания РЗЭ, фосфора и фтора) и эффективность выщелачивания РЗЭ. Это затрудняет сопоставление результатов различных работ.

Как видно из таблицы 63, достаточно высокое извлечение РЗЭ достигалось при Ж:Т = 5÷10. Увеличение температуры до 70°С и продолжительности выщелачивания до 5 часов практически не влияло на результаты. Сообщалось, что извлечение РЗЭ возрастало при снижении температуры с 25 до 0°С [170]. Это, вероятно, объясняется увеличением растворимости в сернокислых растворах двойных сульфатов натрия и РЗЭ цериевой группы при понижении температуры (таблица 29). При удовлетворительном извлечении концентрация РЗЭ не превышала 0.4 г·л⁻¹.

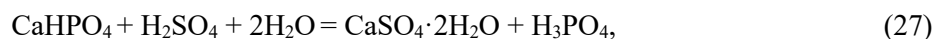
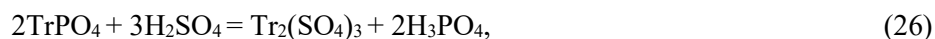
Трехкратное использование одного сернокислого раствора для обработки последовательно нескольких порций ФПГ [154] позволило увеличить концентрацию РЗЭ до 1 г·л⁻¹. При этом было показано, что выщелоченная из ФПГ $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ заметно обогащена иттрием и лантаноидами средней группы по сравнению с РЗЭ лопарита – в настоящее время основного российского источника РЗЭ.

Исследование выщелачивания РЗЭ проводилось в отрыве от предполагавшегося метода переработки растворов выщелачивания, который должен предусматривать не только извлечение РЗЭ, но и использование или утилизацию маточного сернокислого раствора. Низкое извлечение РЗЭ, особенно при $\text{Ж:Т} \leq 5$, их низкая концентрация в растворах выщелачивания и, как следствие, большой объем растворов выщелачивания определяли низкую эффективность исследованных подходов.

Практически отсутствовали достоверные данные о химических формах присутствия РЗЭ в различных фосфогипсах, а также данные по растворимости соединений РЗЭ в сернокислых растворах, что затрудняло интерпретацию получавшихся результатов. Лишь по мере получения этих данных удалось понять основные закономерности процесса выщелачивания.

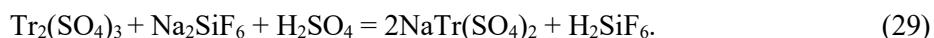
В России ФПГ получают в качестве техногенного отхода на ОАО «ФосАгро-Череповец» (г. Череповец Вологодской обл.), ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (г. Воскресенск Московской обл.) и ОАО «Балаковские минеральные удобрения» (г. Балаково Саратовской обл.). За годы работы корректировалась технология переработки АК. Было найдено, что изменения на предприятиях технологических режимов, прежде всего проявляющиеся в небольшом отличии температурных режимов фосфорнокислотного разложения апатита, вызывало существенное изменение содержания РЗЭ в продукте. Так, в начале нашей работы на АО «Воскресенские минеральные удобрения» $C_{\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3} \leq 0.47$ мас.%, а сейчас, как и на остальных предприятиях России, перерабатывающих АК полугидратным способом, $C_{\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3} \geq 0.55$ мас.%. Оказалось также, что это приводило к значительному изменению эффективности сернокислотного выщелачивания РЗЭ вследствие изменения степени гидратации присутствующих в ФПГ фосфатов РЗЭ. При этом из ФПГ ОАО текущего производства «Воскресенские минеральные удобрения» с пониженной $C_{\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3}$ выщелачивание РЗЭ проходило легко, а из получаемых в последние годы ФПГ текущего производства всех предприятий РЗЭ выщелачивались очень трудно.

Полагали, что при сернокислотной обработке ФПГ в раствор выщелачивания попадают неотмытые на карусельных фильтрах ортофосфорная кислота, гексафторосиликаты натрия и калия, а также протекают следующие основные реакции:



При этом содержание кальция в растворе лимитируется относительно низкой растворимостью сульфата кальция в сернокислых растворах (рисунок 20).

Кроме того, возможно образование малорастворимых двойных сульфатов:



Основная часть исследований выполнена с использованием длительно хранившегося во влажной среде («лежалого») ФПГ ОАО «ФосАгро-Череповец», выщелачивание РЗЭ из которого и взятых с отвального хранилища образцов проходило аналогично.

Кроме того, исследовано выщелачивание РЗЭ из ФПГ текущего производства ОАО «ФосАгро-Череповец» и сходных продуктов АО «Воскресенские минеральные удобрения».

Ряд установленных закономерностей сохраняет свое значение и при перколяционном выщелачивании фосфогипсов.

3.3.3.1. Выщелачивание «лежалого» фосфополугидрата

Лабораторные опыты проводили сначала с ФПГ производства ОАО «ФосАгро-Череповец» и ОАО «Воскресенские минеральные удобрения». Снятые с карусельных фильтров влажные продукты (влажность ≈ 20 мас.%) предварительно выдерживались при комнатной температуре не менее 2 месяцев, поскольку из ФПГ текущего производства РЗЭ почти не выщелачивались. Они содержали в пересчете на сухой продукт (мас.%): 0.56-0.57 $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, 1.23-1.6 P_2O_5 , 0.3-0.6 фтора.

По мере освоения прогрессивных методов анализа, кроме закономерностей выщелачивания суммы РЗЭ, фосфора и фтора, изучали поведение индивидуальных РЗЭ и радионуклидов.

Поскольку для извлечения РЗЭ из растворов вначале предполагали применять метод ионной флотации [171, 172], для выщелачивания использовали сернокислые растворы низких концентраций.

ФПГ предварительно измельчали на дисковом истирателе до крупности зерен $0.05 \div 0.1$ мм. При большей крупности (-0.25 мм) извлечение РЗЭ в раствор было недопустимо мало. Причиной этого являлось то, что при перекристаллизации бассанита в дигидрат сульфата кальция объем продукта увеличивается на 27.6% (вследствие присоединения воды масса продукта возрастает на 9.6%, а плотность уменьшается с 2.7 до $2.32 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). При этом зерна обогащенных РЗЭ фаз оказывались «замурованными» внутри образовавшихся сростков дигидрата кальция.

В таблице 64 представлены результаты двухстадийного выщелачивания растворами H_2SO_4 низкой концентрации. На первой стадии ФПГ контактировал длительное время с сернокислым раствором заданной концентрации без перемешивания. После отделения раствора проводилось выщелачивание свежим раствором такой же концентрации при перемешивании во всех случаях, кроме опыта 4, в котором ФПГ повторно был выдержан в контакте со свежим сернокислым раствором длительное время без перемешивания. При расчете извлечения РЗЭ на второй стадии учитывали их количество, поступавшее с оставшимся в ФПГ маточным раствором.

Таблица 64

Условия и результаты опытов по двухстадийному выщелачиванию растворами с $C_{H_2SO_4} = 1-4$ мас.%

Опыт	Фильтрат	$C_{H_2SO_4}$, мас.%	Ж:Т	τ , ч	Концентрация в растворе, г·л ⁻¹			ε_{Tr} , %
					ΣTr_2O_3	Na ₂ O	P ₂ O ₅	
1	1-1	1	2	168	0.18	1.42	3.44	6.3
	1-2	1	1.7	1	0.24	0.28	0.55	6.5
	Итого							12.8
2	2-1	2	2	168	0.23	1.42	2.91	8.1
	2-2	2	1.7	1	0.47	0.29	0.43	13.7
	Итого							21.8
3	3-1	2.5	2	168	0.84	1.40	2.26	29.5
	3-2	2.5	1.6	1	0.32	0.16	0.19	9.0
	Итого							38.5
4	4-1	2.5	2	168	1.00	1.30	3.87	35.1
	4-2	2.5	2	168	0.93	0.18	0.62	26.9
	Итого							62.0
5	5-1	3	2	168	1.14	1.39	3.00	40.0
	5-2	3	1.7	1	0.67	0.27	0.35	19.7
	Итого							59.7
6	6-1	4	2	168	1.55	1.39	3.15	54.4
	6-2	4	1.6	1	0.80	0.28	0.56	22.4
	Итого							76.8

Из таблицы 64 видно, что извлечение РЗЭ в раствор возрастало с увеличением концентрации серной кислоты. При $C_{H_2SO_4} \geq 2.5-3$ мас.% и длительном взаимодействии значительная часть РЗЭ переходила в раствор без перемешивания, при этом $C_{\Sigma Tr_2O_3}$ достигала 1.55 г·л⁻¹. При $C_{H_2SO_4} \leq 2$ мас.% извлечение РЗЭ в раствор было низким, поскольку в таких растворах растворимость РЗЭ в присутствии фосфат-иона затруднена (см. рис.7). Извлечение фосфора и косвенно оцененное по концентрации натрия извлечение фтора (полагали, что в раствор переходил Na₂SiF₆) мало зависели от изменения $C_{H_2SO_4}$ в исследованном интервале. Судя по количеству переходившего в растворы выщелачивания фосфора, необходимая степень очистки гипсового продукта от фосфора не достигалась.

С целью получения растворов выщелачивания с более высокой $C_{\Sigma Tr_2O_3}$ исследовали возможность накопления РЗЭ при многократном выщелачивании нескольких порций ФПГ одним сернокислотным раствором, однако при выщелачивании раствором с $C_{H_2SO_4} = 6$ мас.% за 5-й стадий выщелачивания $C_{\Sigma Tr_2O_3}$ возросла до 2.09 г·л⁻¹, но извлечение РЗЭ уменьшалось от стадии к стадии и на 5-й стадии было почти в 4 раза меньше по сравнению с первой. При укреплении на каждой стадии раствора выщелачивания 2 или 6 мас.% H₂SO₄ за 4-5 стадий $C_{\Sigma Tr_2O_3}$ достигала 3.05-3.25 г·л⁻¹ при практически неизменной величине C_{CaO} , однако среднее извлечение РЗЭ в раствор не превышало 38.7% [94].

Предельная $C_{\Sigma Tr_2O_3}$ в растворах выщелачивания не определялась высаливающим действием H_2SO_4 , снижающим растворимость сульфатов РЗЭ, как это объяснялось в [173], поскольку при всех исследованных концентрациях H_2SO_4 равновесная растворимость сульфатов РЗЭ на порядок больше, чем достигавшаяся в растворах выщелачивания. Наиболее вероятной причиной недостаточно высокого извлечения РЗЭ в раствор являлось образование малорастворимых двойных сульфатов РЗЭ цериевой группы с натрием.

В целом, выщелачивание «лежалого» ФПГ низкоконцентрированными сернокислыми растворами не обеспечивало высокое извлечение РЗЭ и их концентрацию, перспективную для их извлечения из раствора методом ионной флотации.

В связи с разработкой в последнее время сорбционных методов извлечения РЗЭ из сернокислых растворов снова уделяется внимание разработке агитационного выщелачивания РЗЭ растворами, содержащими ≤ 10 мас.% H_2SO_4 [174-177].

Для оценки перспективности таких подходов с использованием ФПГ ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» исследовали влияние $C_{H_2SO_4}$, времени выщелачивания и величины Ж:Т на извлечение в растворы РЗЭ, щелочных металлов, радионуклидов, фосфора и фтора. Исходный ФПГ содержал (мас.%): 0.569 ΣTr_2O_3 , 0.38 Na_2O , 0.115 K_2O , $1 \cdot 10^{-3}$ ThO_2 , $2.1 \cdot 10^{-4}$ UO_2 , 1.16 P_2O_5 и 0.30 фтора.

Выщелачивание проводили при комнатной температуре в стеклянных стаканах с использованием лопастной мешалки (200 оборотов/мин). Условия проведения опытов и данные по извлечению в раствор РЗЭ и анализировавшихся примесей даны в таблице 65. Состав стабильных растворов выщелачивания приведен в таблице 66.

Таблица 65

Зависимость извлечения в раствор выщелачивания РЗЭ и основных катионных примесей от условий агитационного выщелачивания ФПГ

$C_{H_2SO_4}$, мас.%	Ж:Т	τ , мин	ϵ , отн.%							$A_{эфф}$, КБк·кг ⁻¹
			ΣTr_2O_3	Na_2O	K_2O	P_2O_5	F	ThO_2	UO_2	
2	2.0	20	10.1	29.8	25.7	27.6	33.0	2.9	22	9.6
2	2.0	60	13.6	29.7	26.8	29.3	39.3	3.7	23.4	7.8
4	2.0	20	22.4	31.5	31.5	33.1	42.7	9.7	28.1	7.0
4	2.0	60	31.8	31.7	33.3	40.3	47.3	15.4	29.5	6.0
4	2.5	60	31.0	30.9	27.2	37.7	49.2	18.2	36.9	7.5
4	2.5	120	37.6	37.2	29.1	42.7	50.8	27.7	42.0	8.1
4	2.5	180	43.6	35.2	28.9	45.5	53.3	36.3	44.5	8.3
4	3	60	51.3	32.8	35.7	40.1	51.0	30.7	42.9	6.3
4	3	120	53.2	34.7	39.1	46.6	56.0	42.3	44.1	7.4
4	3	180	55.0	34.3	41.5	46.6	58.0	48.0	42.0	7.6
4	4	60	55.0	27.5	30.9	37.9	38.7	36.4	35.4	6.0
4	4	120	55.1	29.7	28.0	41.0	48.0	43.7	35.2	6.7
4	4	180	56.3	32.3	26.1	43.8	49.3	44.8	37.9	6.8
6	2.0	20	35.7	26.9	37.0	34.1	43.3	21.3	30.1	6.4
6	2.0	60	48.4	28.9	38.7	44.0	49.0	33.3	34.0	6.4
8	2.0	60	51.8	28.9	37.9	44.7	50.0	41.5	34.6	6.8
8	2.5	60	52.8	27.9	38.0	53.4	54.2	48.8	36.2	7.5
10	2.0	60	50.2	24.9	34.8	33.8	48.7	42.4	33.0	7.1
10	2.5	60	52.5	27.3	39.5	53.4	54.2	47.2	36.1	7.2

На основе данных о содержании в растворах $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, урана и тория рассчитывали возможную величину удельной эффективной радиоактивности оксидов РЗЭ $A_{\text{эфф}}$ при допущении, что радионуклиды и РЗЭ полностью перейдут из раствора в редкоземельный продукт. Значения $A_{\text{эфф}}$ также приведены в таблице 65.

Таблица 66

Концентрация РЗЭ, щелочных металлов, кальция и экологически вредных примесей в растворах выщелачивания

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас.%	Ж:Т	τ , мин	Содержание, мг·л ⁻¹							
			$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	Na_2O	K_2O	CaO	P_2O_5	F	ThO_2	UO_2
2	2.0	20	286	566	148	958	1600	495	0.146	0.231
2	2.0	60	386	565	154	920	1700	590	0.183	0.246
4	2.0	20	638	599	181	841	1920	640	0.487	0.295
4	2.0	60	905	603	192	802	2340	710	0.769	0.310
4	2.5	60	706	470	125	1098	1750	590	0.729	0.310
4	2.5	120	850	566	134	1168	1980	610	1.109	0.353
4	2.5	180	994	535	133	1136	2110	640	1.452	0.374
4	3	60	974	415	137	1125	1550	510	1.023	0.3
4	3	120	1009	440	150	1164	1800	560	1.41	0.309
4	3	180	1043	435	159	1028	1800	580	1.599	0.294
4	4	60	896	317	133	1157	1470	510	1.294	0.23
4	4	120	782	261	89	1303	1100	420	0.909	0.186
4	4	180	784	282	80	1274	1190	391	1.093	0.185
6	2.0	20	802	307	75	1249	1390	435	1.121	0.199
6	2.0	60	1376	548	223	1195	2550	735	1.665	0.357
8	2.0	60	1475	549	218	1173	2590	750	2.074	0.363
8	2.5	60	1202	425	175	1154	2480	650	1.950	0.304
10	2.0	60	1428	474	200	1069	1960	730	2.122	0.346
10	2.5	60	1196	415	182	1121	1960	650	1.887	0.303

Как видно из таблиц 65 и 66, максимальное извлечение РЗЭ в раствор выщелачивания получено при использовании $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4$ мас.%, Ж:Т = 4 и продолжительности 3 ч. Оно составило 56.3% и было значительно меньше достигавшегося при использовании для выщелачивания растворов с $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 22-28$ мас.%. Увеличение времени выщелачивания более 1 ч и Ж:Т приводило к возрастанию извлечения РЗЭ. При этом с увеличением Ж:Т снижалась концентрация РЗЭ при практически неизменной концентрации кальция. Извлечение РЗЭ в раствор более 50% наблюдалось при длительности процесса ≥ 1 час и $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \geq 4$ мас.%. При $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 8-10$ мас.% достаточна величина отношения Ж:Т = 2. Ее повышение до 2.5 незначительно увеличивало эффективность выщелачивания РЗЭ.

Концентрации щелочных металлов в растворах выщелачивания были достаточно малы, поэтому не могли заметно затруднять выщелачивание РЗЭ. В полученных в наиболее перспективных условиях растворах выщелачивания $C_{\Sigma\text{P}_2\text{O}_3}$ не превышает 1.475 г·л⁻¹, следовательно, не низкая растворимость двойных сульфатов РЗЭ цериевой группы и натрия препятствовала выщелачиванию РЗЭ. Ограничение извлечения определяется

тем, что РЗЭ в «лежалом» ФПГ преимущественно присутствуют в виде фторидов (см. раздел 3.3.3.2), а растворимость фторидов РЗЭ цериевой группы, составляющих основу суммы РЗЭ апатитового концентрата, в 3-10 мас.% растворах H_2SO_4 невелика (раздел 2.3).

Фторосодержащие соединения растворялись не полностью. Из анализа материального баланса можно заключить, что в полученном после выщелачивания гипсовом продукте фтор связан не только с нерастворившимися РЗЭ, но и, вероятно, присутствует в виде фторфосфатов алюминия и других примесей.

При выщелачивании 2-10 мас.% растворами H_2SO_4 торий и уран выщелачивались в сопоставимой с РЗЭ степени. Содержание тория и урана в растворах выщелачивания мало (таблица 66), и работа с ними может проводиться без ограничений. Приведенные в таблице 65 значения $A_{эфф}$ показывают, что для получения нерадиоактивных концентратов РЗЭ потребуется отделение радионуклидов, особенно, тория.

В выщелоченных в течение ≥ 1 часа гипсовых продуктах (в пересчете на $CaSO_4$) остаточное содержание составляло (мас.%): 0.68-1.04 P_2O_5 и 0.16-0.23 F. Следовательно, такие продукты непригодны для производства гипсовых строительных материалов и цемента.

Несмотря на распространенное мнение о том, что в фосфогипсах основная часть фосфора находится в кислоторастворимой форме [70, 71, 144], данные таблицы 65 позволяют предположить: реально доля фосфора в кислоторастворимой форме значительно меньше, чем это полагают. Действительно, если бы значительная часть фосфора присутствовала в виде кислоторастворимых соединений, повышение $C_{H_2SO_4}$ и продолжительности выщелачивания способствовали бы резкому увеличению эффективности агитационного выщелачивания фосфора, что экспериментально не наблюдается. Не исключено, что внутрикристаллитные нанополости кристаллов гипса (см. раздел 3.3.4) заполнены ортофосфорной кислотой, для диффузии которой в промывной раствор требуется много времени. Рекомендуемое время агитационного выщелачивания ≤ 4 ч является недостаточным для достижения требуемой степени очистки от фосфора [174-177].

Исследованы закономерности выщелачивания РЗЭ сернокислыми растворами средних концентраций ($C_{H_2SO_4} = 20-31$ мас.%). При этом учитывали, что растворимость фторидов РЗЭ, образующихся из фосфатов при длительном хранении влажного ФПГ, значительно увеличивается при повышении концентрации серной кислоты (раздел 2.3) и предполагали выделять концентраты РЗЭ кристаллизацией, создавая пересыщение дальнейшим повышением $C_{H_2SO_4}$ [98].

В таблице 67 приведены данные по зависимости эффективности выщелачивания РЗЭ от концентрации серной кислоты при 20°C, из которых видно, что при $C_{H_2SO_4} = 20-26$ мас.% она достаточно велика и возрастает при увеличении Ж:Т от 2 до 2.5. При дальнейшем повышении $C_{H_2SO_4}$ до 30 мас.% при отношении Ж:Т = 2.5 извлечение РЗЭ в раствор снижалось.

Таблица 67

Зависимость эффективности выщелачивания РЗЭ от $C_{H_2SO_4}$ при 20°C

№ п/п	Ж:Т	$C_{H_2SO_4}$, мас.%	Концентрация в растворе, г·л ⁻¹		ε_{Tr} в раствор, %
			Tr ₂ O ₃	CaO	
1	2	20	1.87	0.90	66.8
2	2	22	1.74	0.78	62.0
3	2	24	1.74	0.64	62.0
4	2.5	24	1.95	0.55	87.0
5	2	25	1.81	0.43	64.7
6	2.5	25	1.84	0.42	82.0
7	2.5	26	1.71	0.36	76.0
8	2.5	27	0.45	0.31	20.1
9	2.5	28	0.67	0.27	30.0
10	2.5	30	1.29	0.20	57.7
11	2.5	30	0.35	0.26	15.7

Противоречивые результаты, полученные в опытах 8-11, объяснили тем, что при выщелачивании растворами с $C_{H_2SO_4} \geq 25$ мас.% параллельно протекают как растворение соединений РЗЭ, так и вторичное осаждение РЗЭ из раствора вследствие образования их малорастворимых соединений. Действительно, растворы, полученные при использовании для выщелачивания серной кислоты средних концентраций, метастабильны, и при их хранении выпадают осадки. Пересыщенный раствор, полученный в опыте 10, вероятно, оказался несколько более устойчивым и не успел распасться во время опыта. Концентрация кальция в растворах с увеличением концентрации серной кислоты снижалась.

Осадки с трудом растворялись в большом избытке воды. Состав одного из осадков (мас.%): 3.98 Na₂O, 0.22 K₂O, 31.4 Σ Tr₂O₃, 13.4 CaO. Рентгенофазовый анализ (рисунок 21) показал, что основными фазами осадка являются двойные сульфаты РЗЭ и натрия и CaSO₄·0.67H₂O. Расчет показывает, что, судя по содержанию в осадке натрия и калия, около 70% Σ Tr₂O₃ связаны в двойные сульфаты MTr(SO₄)₂·H₂O (M = Na, K), а остальные 30% РЗЭ кристаллизуются с соединениями кальция при мольном отношении Σ Tr₂O₃:CaO = 0.12.

При $C_{H_2SO_4} = 20-25$ мас.% извлечение на второй стадии выщелачивания во всех опытах (табл.68) было хотя и меньше, чем на первой, но приемлемым, за исключением раствора, содержавшего 25 мас.% H₂SO₄. Здесь накопление РЗЭ практически не наблюдалось. Таким образом, накопление РЗЭ при сохранении содержания кальция возможно, если $C_{H_2SO_4} \leq 24$ мас.%.

Из растворов выщелачивания с $C_{H_2SO_4} \approx 22-26$ мас.% при длительном хранении выпадали осадки. Кроме того, в опытах по выщелачиванию РЗЭ растворами $C_{H_2SO_4} \geq 27$ мас.% (таблица 67) были получены противоречивые результаты. Выше они объяснены параллельным протеканием двух процессов: перехода РЗЭ в раствор из-за растворения гидратированных ортофосфатов и осаждения РЗЭ из раствора вследствие вторичного образования малорастворимых двойных сульфатов РЗЭ со щелочными элементами. Предположили, что если первый процесс будет протекать быстрее второго, при большой разнице в скоростях станет возможным их раздельное осуществление: проведение сначала выщелачивания РЗЭ, а затем спонтанной кристаллизации их концентратов.

Исследовали кинетику выщелачивания РЗЭ из «лежалого» ФПГ ОАО «ФосАгро-Череповец» растворами с $C_{H_2SO_4} = 24-32$ мас.%. Интервал температур был выбран с учетом возможного повышения температуры процесса выщелачивания в летнее время. Полученные результаты приведены в таблице 69.

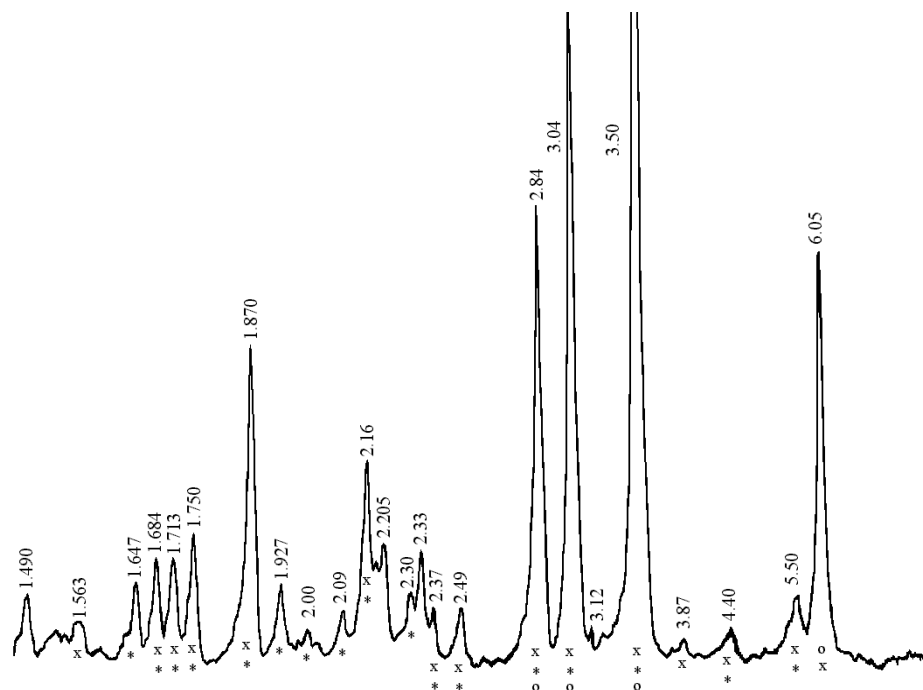


Рис.21. Дифрактограмма осадка, выпавшего из раствора выщелачивания:
 o – $CaSO_4 \cdot 0.67H_2O$; x – $NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$; * – $NaLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$

Таблица 68

Эффективность двухстадийного выщелачивания РЗЭ из ФПГ растворами с $C_{H_2SO_4} = 20-25$ мас.%. (Ж:Т = 2, температура 20°C)

№ п/п	Стадия	$C_{H_2SO_4}$, мас.%	В растворе, г·л ⁻¹		ε_{Tr} , %	
			$C_{\Sigma Tr_2O_3}$	C_{CaO}	на стадии	среднее
1	1.1	20	1.87	0.90	66.8	56.15
	1.2	20	3.14	0.86	45.5	
2	2.1	22	1.74	0.78	62.0	52.4
	2.2	22	2.94	0.58	42.8	
3	3.1	24	1.74	0.64	62.0	53.8
	3.2	24	3.01	0.61	45.6	
4	4.1	25	1.81	0.43	64.7	35.4
	4.2	25	1.98	0.48	6.1	

Таблица 69

Изменение $C_{\Sigma Tr_2O_3}$ во времени в растворах выщелачивания
ФПГ ОАО «ФосАгро-Череповец»

$C_{H_2SO_4}$, мас.%	Ж:Т	Температура, °С	$C_{\Sigma Tr_2O_3}$ (числитель – г·л ⁻¹) и ε_{Tr} (знаменатель – %) при времени выщелачивания (мин)									
			5	10	15	20	25	30	35	45	60	
24	2:1	20	<u>1.87</u>	<u>2.12</u>	<u>2.14</u>	<u>2.19</u>	<u>2.70</u>	-	<u>2.50</u>	<u>2.02</u>	<u>1.72</u>	
			66.9	75.6	76.4	78.1	96.4	-	89.3	72.1	61.4	
24	2:1	40	-	<u>2.15</u>	<u>2.32</u>	<u>2.45</u>	<u>2.58</u>	<u>1.85</u>	<u>1.77</u>	<u>1.66</u>	<u>1.59</u>	
			-	76.8	82.9	87.5	92.1	66.1	63.2	59.3	56.8	
28	2:1	20	<u>1.07</u>	<u>1.52</u>	<u>1.70</u>	<u>2.09</u>	<u>2.50</u>	<u>1.58</u>	<u>1.45</u>	-	-	
			38.2	54.3	60.6	74.6	89.3	56.4	51.7	-	-	
30	2.5:1	20	-	<u>1.60</u>	<u>1.82</u>	<u>1.91</u>	<u>1.76</u>	<u>1.71</u>	<u>1.63</u>	<u>1.57</u>	<u>1.46</u>	
			-	71.4	81.2	85.3	78.6	76.3	72.8	70.1	65.2	
30	2.5:1	40	-	<u>1.71</u>	<u>1.92</u>	<u>2.01</u>	<u>1.81</u>	<u>1.75</u>	<u>1.60</u>	<u>1.54</u>	<u>1.32</u>	
			-	76.3	85.7	89.7	80.8	78.1	71.4	68.7	58.9	
32	2.5:1	40	<u>1.32</u>	<u>0.92</u>	<u>0.65</u>	<u>0.57</u>	<u>0.47</u>	<u>0.43</u>	-	<u>0.44</u>	-	
			58.9	41.1	29.0	25.4	21.0	19.2	-	19.6	-	

Как видно из таблицы 69, при выщелачивании растворами с $C_{H_2SO_4} = 24-30$ мас.% максимальное извлечение РЗЭ в раствор достигало 85.3-96.4%, после чего концентрация РЗЭ в растворах уменьшалась. Время достижения максимума зависело от концентрации серной кислоты, несколько уменьшаясь при ее увеличении с 24 до 30 мас.%. При $C_{H_2SO_4} = 32$ мас.% растворы получались особенно малоустойчивыми, а наиболее высокое извлечение было в первые 5 мин, составив лишь 58.9%. Максимальное извлечение РЗЭ в раствор (96.4 %) получено при использовании раствора с $C_{H_2SO_4} = 24$ мас.%. Увеличение времени выщелачивания до 1 часа приводило к снижению ε_{Tr} . Повышение температуры до 40°C мало влияло на эффективность выщелачивания РЗЭ.

Поведение кальция в растворе выщелачивания (табл.70) несколько отличалось от поведения РЗЭ, однако C_{CaO} также снижалась к концу процесса, что связано с соосаждением сульфата кальция с РЗЭ.

Таблица 70

Изменение концентрации кальция при выщелачивании РЗЭ из отвального ФПГ
ОАО «ФосАгро-Череповец» раствором с $C_{H_2SO_4} = 24$ мас.% при Ж:Т = 2:1

Температура, °С	C_{CaO} (г·л ⁻¹) за время выщелачивания (мин)									
	5	10	15	20	25	30	35	45	60	
20	-	0.45	0.44	0.46	0.51	0.51	0.52	0.59	0.40	
40	-	0.65	0.60	0.52	0.54	0.58	0.56	0.49	0.44	

Таким образом, при выщелачивании ФПГ растворами с $C_{H_2SO_4} = 24-32$ мас.% и отношении Ж:Т = (2-2.5):1 часть растворяющихся РЗЭ самопроизвольно выпадает в осадок, который содержит РЗЭ преимущественно в виде $NaTr(SO_4)_2 \cdot H_2O$. В раствор кроме РЗЭ переходят примеси фосфора, натрия, калия. При этом примесь фосфора, как следует из данных раздела 2.2, мало влияет на растворимость РЗЭ.

В сернокислых и серно-фосфорнокислых растворах средней концентрации растворимость двойных сульфатов натрия с РЗЭ цериевой группы мала. Поэтому избыток натрия в растворах должен препятствовать выщелачиванию РЗЭ, способствуя высаливанию их двойных сульфатов с натрием. Как видно из таблицы 71, в которой приведены данные по влиянию содержания натрия в растворе на эффективность выщелачивания РЗЭ, возрастание C_{Na_2O} (добавляли Na_2SO_4) приводит к заметному снижению извлечения РЗЭ в раствор.

Таблица 71

Влияние C_{Na_2O} в сернокислом растворе на выщелачивание РЗЭ

($C_{H_2SO_4} = 26$ мас.%, $\tau = 25$ мин, Ж:Т = 2:1)

C_{Na_2O} в исходном сернокислом растворе, г·л ⁻¹	Конечный состав раствора выщелачивания, г·л ⁻¹		ε_{Tr} , %
	C_{Na_2O}	$C_{\Sigma Tr_2O_3}$	
0.0	0.85	1.97	77.2
1.0	1.85	1.61	63.1
2.0	2.45	1.16	45.5
3.0	3.2	1.07	42.0

Таким образом, при выщелачивании отвального ФПГ сернокислыми растворами средней концентрации переход РЗЭ в раствор определяется одновременным протеканием двух процессов: растворением содержащихся в ФПГ соединений РЗЭ и образованием и осаждением двойных сульфатов натрия с РЗЭ цериевой группы. Поскольку растворимость двойных сульфатов натрия с РЗЭ цериевой группы, составляющих основную часть присутствующих в АК РЗЭ, максимальна при $C_{H_2SO_4} = 10-12$ мас.% [102, 103], повышение $C_{H_2SO_4}$, ускоряя переход РЗЭ в раствор, одновременно способствует ускорению вторичного осаждения двойных сульфатов. Вторичное осаждение двойных сульфатов усиливается при повышении концентрации катионов натрия. Поэтому необходимо контролировать и при необходимости регулировать содержание растворимого натрия в растворах выщелачивания, особенно, при их использовании в обороте.

3.3.3.2. Выщелачивание фосфополугидрата текущего производства

Было установлено, что в сходных условиях ведения процесса раствором с $C_{H_2SO_4} = 23$ мас.% из ФПГ текущего производства ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» РЗЭ выщелачивались эффективно, а из ФПГ текущего производства ОАО «ФосАгро-Череповец» – плохо (табл.72). Это не могло быть объяснено образованием труднорастворимых двойных сульфатов щелочных металлов и РЗЭ, т.к. содержание щелочных металлов в растворах, полученных при выщелачивании ФПГ ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», значительно превосходило их содержание в растворах, полученных при выщелачивании ФПГ ОАО «ФосАгро-Череповец».

Таблица 72

Выщелачивание РЗЭ из «свежих» ФПГ
ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» и ОАО «ФосАгро-Череповец»
раствором 23 мас.% H₂SO₄ (Ж:Т = 2:1, температура 20°C)

Время, мин.	Содержание в растворе выщелачивания, г·л ⁻¹			ε_{Tr} , %
	Na ₂ O	K ₂ O	$\sum Tr_2O_3$	
ФПГ ОАО «Воскресенские минеральные удобрения»				
5	2.25	0.93	1.455	69.9
10	2.39	1.00	1.59	76.5
15	2.47	1.00	1.65	79.2
20	2.62	1.07	1.74	83.9
30	2.61	1.00	1.65	79.2
40	2.67	1.00	1.53	73.5
ФПГ ОАО «ФосАгро-Череповец»				
5	0.15	0.038	0.31	11.3
15	0.21	0.065	0.46	16.7
25	0.25	0.072	0.61	22.2
35	0.38	0.082	0.29	10.6
45	0.38	0.080	0.25	9.1

После длительной выдержки ФПГ текущего производства ОАО «ФосАгро-Череповец» во влажной среде РЗЭ начинали эффективно выщелачиваться и из него (таблица 73).

Таблица 73

Зависимость извлечения РЗЭ от времени хранения ФПГ
ОАО «ФосАгро-Череповец» раствором с $C_{H_2SO_4} = 25$ мас.%
(Ж:Т = 2:1, температура 20°C время выщелачивания 25 мин)

Время хранения, сутки	4	11	18	21	24	27	40	45
Извлечение, %	33.0	46.0	51.0	58.2	59.0	67.5	74.5	78.4

По информации ОАО «НИУИФ» технология переработки апатитового концентрата на обоих заводах считалась одинаковой, поэтому оказалось необходимым исследовать причины столь различного поведения «одинаковых» продуктов.

Предположили, что причинами разного выщелачивания РЗЭ из ФПГ этих предприятий могут быть отличия:

в физико-химических свойствах ФПГ, обусловленные разницей температуры процесса разложения апатитового концентрата и/или разными режимами введения серной кислоты;

в химической активности гидратированных фосфатов РЗЭ, обусловленные отличием температуры процесса разложения апатитового концентрата.

По первой гипотезе образующиеся в фосфорно-сернокислой пульпе зерна, содержащие целестин и фосфаты РЗЭ, в виде которых основная часть РЗЭ присутствует в ФПГ текущего производства, могли на ОАО «ФосАгро-Череповец» из-за незначительных отличий ведения

процесса кислотного разложения апатита попадать внутрь кристаллов $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, оказываясь недоступными для контакта с сернокислым раствором. При хранении ФПГ во влажной среде $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ переходит в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с заметным увеличением объема, что могло приводить к нарушению целостности защитной корки сульфата кальция, препятствующей контакту с сернокислым раствором.

Однако для завершения перехода промытого ФПГ в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ требуется не более 60 минут [178, 179]. Как видно из данных таблицы 72, это несопоставимо меньше времени, требовавшегося для восстановления «химической активности» соединений РЗЭ, содержащихся в ФПГ ОАО «ФосАгро-Череповец».

Вторая гипотеза основана на том, что, как известно, химическая активность фосфатов РЗЭ уменьшается при снижении степени их гидратации. Так, безводные фосфаты РЗЭ химически очень устойчивы и сульфатизируются лишь при $180\text{--}200^\circ\text{C}$ концентрированной H_2SO_4 [56]. Кроме того, растворимость гидратированных фосфатов $\text{TrPO}_4 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Tr}=\text{La, Ce, Nd}$) в $1.5\text{--}5 \text{ M}$ растворах азотной кислоты снижалась при частичной дегидратации полутораводных ортофосфатов при 200°C и становилась очень низкой при полном обезвоживании [96].

Найдено, что по термическому поведению гидратированные кристаллические ортофосфаты $\text{TrPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ делятся на две группы [56]. Первая группа, к которой относятся гексагональные ортофосфаты от La до Tb и орторомбический ортофосфат диспрозия, характеризуется двумя связанными с дегидратацией эндотермическими эффектами при температурах ниже 300°C . Вторая группа включает тетрагональные ортофосфаты иттрия и РЗЭ от Ho до Tm, у которых дегидратация протекает в широком интервале температур от 100 до 600°C . Температуры начала их дегидратации приведены в таблице 74.

Таблица 74

Температура начала дегидратации $\text{TrPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [180]

РЗЭ	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
Температура, $^\circ\text{C}$	94	94	81	79	79	98	93	88	83	95	90	85	90

По разработанной НИУИФ технологии разложение хибинского апатита полугидратным методом обычно проводят при температуре $90\text{--}97^\circ\text{C}$ [93]. Данные таблицы 74 показывают, что при таких температурах принципиально возможна частичная дегидратация гидратированных фосфатов $\text{TrPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Тогда возможной причиной различного поведения РЗЭ является отличие условий кислотного разложения АК (температурного и/или концентрационного режима ведения процесса) на этих заводах, вызывающее снижение степени гидратации и, как следствие, химической активности гидратированных фосфатов РЗЭ, попадающих в ФПГ ОАО «ФосАгро-Череповец».

С целью проверки влияния дегидратации фосфатов на эффективность сернокислотного выщелачивания образец «лежалого» ФПГ ОАО «ФосАгро-Череповец» разделили на 2 равные части и одну из них высушили под разрежением (остаточное давление $0.04\text{--}0.05 \text{ MPa}$) при 60°C . При выщелачивании ($V_{\text{ж}}:T=2$, время выщелачивания 20 минут, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 26 \text{ мас.}\%$) из высушенной пробы в раствор перешло 33%, в то время как из исходного ФПГ 68.9%. После двухмесячной выдержки высушенной пробы во влажной среде извлечение РЗЭ в раствор при идентичных условиях выщелачивания возросло до 71.1%.

Исследовали причины возрастания извлечения РЗЭ после выдержки во влажной среде. Для опытов использовали гидратированные фосфаты лантана, церия и неодима, поскольку эти элементы в значительной степени определяют состав суммы РЗЭ хибинского АК и, по данным таблицы 74, температуры начала их дегидратации заметно отличаются.

Гидратированные ортофосфаты лантана, церия и неодима осаждали при 90°C из водных растворов их нитратов 20%-й ортофосфорной кислотой, взятой с 20%-м избытком от стехиометрически необходимого по реакции:



После 12-часовой выдержки гелеобразные осадки отделяли центрифугированием, тщательно отмывали водой от нитрат-иона и избытка фосфорной кислоты, высушивали под вакуумом при 20°C, растирали в ступке. Исходные продукты были рентгеноаморфны. Прокаленные при 900°C продукты представляли собой по данным РФА и химического анализа ортофосфаты TrPO_4 . По данным ТГА, синтезированные фосфаты представляли собой $\text{LaPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CePO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Их дополнительно смачивали 70 мас.-%-й H_3PO_4 и в течение 12 часов подвергали термообработке при 25, 75, 85 и 95°C, не допуская испарения влаги (режим 1). Полагали, что таким образом получают гидратированные ортофосфаты, степень гидратации которых будет соответствовать степени гидратации ортофосфатов, попадающих в «свежий» ФПП при различных температурных условиях его получения (75, 85 и 95°C).

Затем синтезированные продукты подвергали различной дополнительной обработке. Сначала тщательно отмытые водой от фосфорной кислоты влажные продукты в течение месяца выдерживали при комнатной температуре в герметичных емкостях, не допуская испарения содержавшейся в них влаги (режим 2).

Кроме того, отмытые водой от фосфорной кислоты влажные продукты, пролежавшие в течение 1 месяца в герметичной емкости, смешивали либо с фосфогипсом и K_2SiF_6 при массовом соотношении 1:4:0.9, либо только с K_2SiF_6 при массовом отношении 1:0.9, либо только с фосфогипсом, смоченным 2 мас.-%-й H_3PO_4 , при массовом отношении 1:4. Эти смеси также выдерживали при комнатной температуре в герметичных емкостях, получая продукты, обработанные соответственно по режимам 3, 4 и 5. Использование K_2SiF_6 в качестве источника аниона SiF_6^{2-} не приводило к получению в растворах повышенной концентрации катиона натрия, что могло затруднять переход РЗЭ в растворы выщелачивания.

Навески выщелачивали 25 минут раствором, содержащим 26 мас.% H_2SO_4 и $1.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{O}$. Состав раствора и время выщелачивания соответствовали оптимальным для сернокислотного выщелачивания ФПП. Используемое отношение Т:Ж было достаточным для обеспечения полной растворимости двойных сульфатов РЗЭ, которые могли образовываться при выщелачивании. Результаты опытов приведены в таблице 75.

Известно, что растворимость гидратированных ортофосфатов Ce, La, Nd в растворах HNO_3 концентрацией $1.5\text{-}5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ заметно снижалась по мере снижения содержания кристаллогидратной воды, достигавшегося повышением температуры термообработки [96].

Таблица 75

Зависимость доли перешедших в растворы РЗЭ от условий предварительной обработки гидратированных фосфатов лантана, церия и неодима

Номер опыта	Температура термообработки, °С	Режим	Растворилось по отношению к продукту, термообработанному при 25°С, %		
			La	Ce	Nd
1	25	1	100	100	100
2	75	1	26.8	25.8	51.5
3	85	1	12.6	12.5	36.4
4	95	1	6.3	6.4	18.2
5	25	2	100	100	100
6	75	2	24.9	10.7	40.8
7	75*	2	12.7	10.7	30.2
8	85	2	10.6	4.7	14.5
9	95	2	9.3	3.2	12.8
10	95	3	59.4	36.4	91.2
11	85	4	63.1	36.8	79.2
12	95	5	8.2	1.4	8.5

* Влажные продукты выдержаны в течение 4 месяца.

Как показывают данные таблицы 75, растворимость в сернокислом растворе термообработанных при температуре 75-95°С гидратированных фосфатов значительно меньше растворимости гидратированных фосфатов, полученных при 25°С. Полагали, что для образцов, полученных по режимам 1 и 2, снижение растворимости термообработанных при 75-95°С гидратированных фосфатов по сравнению с растворимостью продукта, полученного при 25°С, косвенно характеризует изменение числа связанных с TгPO_4 молекул воды.

При повышении температуры термообработки образцов с 75 до 95°С их растворимость в сернокислых растворах снижалась (опыты 2-4). Наибольшая степень снижения растворимости – в 4 раза – наблюдалась для фосфатов лантана и церия. В несколько меньшей степени снижалась растворимость фосфата неодима, хотя у него температура начала дегидратации минимальна (табл. 73 [180]).

Растворимость отмытых от фосфорной кислоты и выдержанных в течение месяца влажных продуктов не только не возросла, но оказалась еще более низкой (опыты 6-9), причем увеличение времени выдержки до 4 месяцев приводило к дальнейшему ухудшению растворимости гидратированных фосфатов лантана и неодима (опыт 7). Приведенные на рисунке 22 в качестве примера рентгенограммы фосфата церия позволяют предположить, что снижение растворимости связано со старением, при котором начинается кристаллизация аморфных продуктов (кривая а). Кратковременное растирание состарившихся продуктов в фарфоровой ступке приводило к резкому ускорению кристаллизации исследованных гидратированных фосфатов (кривая б).

Таким образом, «самопроизвольное» восстановление химической активности фосфатов РЗЭ, которое, как полагали, могло произойти из-за восстановления степени гидратации фосфатов РЗЭ при их длительном хранении во влажной среде, не происходит.

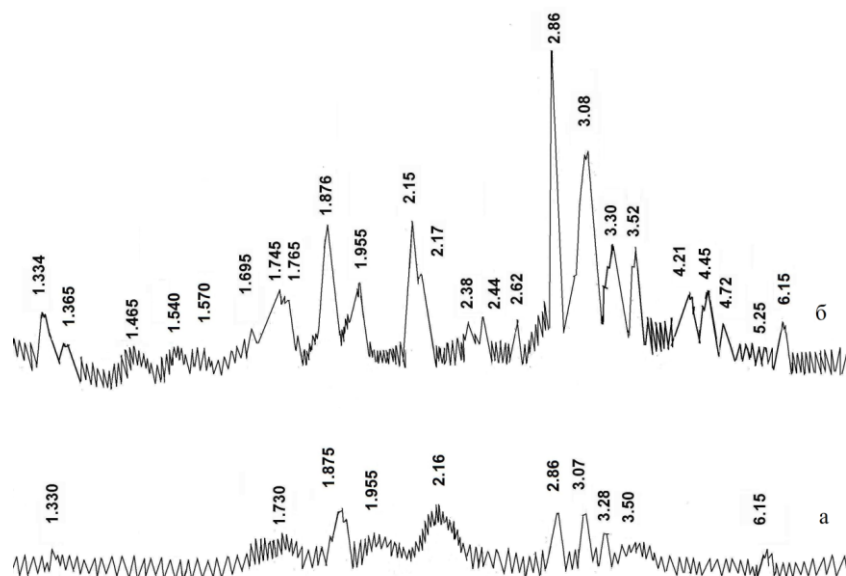
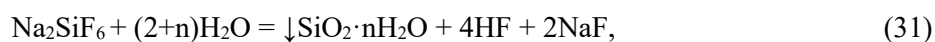


Рис.22. Дифрактограммы гидратированного фосфата церия, приготовленного при 75°С по режиму 2:
а – продукт хранился в течение месяца во влажной атмосфере; *б* – тот же продукт после кратковременного растирания в фарфоровой ступке

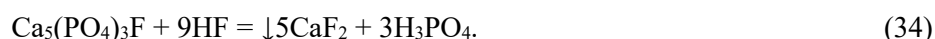
Следовательно, восстановление химической активности связано с процессами химического взаимодействия фосфатов РЗЭ с компонентами ФПГ. Из этих компонентов наиболее вероятным представлялось влияние либо фосфорной кислоты, либо ионов SiF_6^{2-} , присутствующих в заметных концентрациях в отвальном ФПГ.

С использованием наиболее «пассивных» образцов, полученных термообработкой при температуре 85 и 95°С, было исследовано влияние примесных компонентов ФПГ на восстановление химической активности фосфатов РЗЭ.

Допускали, что в отвальный ФПГ водорастворимая ортофосфорная кислота попадает двумя путями. Во-первых, в ФПГ присутствует не полностью, удаленная при отмывке водой H_3PO_4 . Во-вторых, содержащиеся в отвальном ФПГ кремнефториды при снижении кислотности водной фазы гидролизуются с выделением фтористоводородной кислоты по реакциям:



При хранении ФПГ фтористоводородная кислота будет взаимодействовать с CaHPO_4 или остатками не вскрытого апатита H_3PO_4 по реакциям:

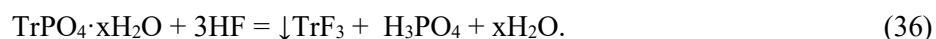


При повышении концентрации H_3PO_4 она взаимодействует с гидратированными фосфатами РЗЭ с образованием более растворимых в кислотах кислых фосфатов по реакции:



Однако растворимость образцов, полученных по режиму 5 (опыт 12), даже снизилась по сравнению с результатами опыта 9. Таким образом, свободная фосфорная кислота не способствует восстановлению химической активности гидратированных фосфатов РЗЭ.

Обработка по режимам 3 и 4 привела к значительному повышению растворимости гидратированных фосфатов, которая стала превосходить растворимость не подвергнутых такой обработке образцов, полученных при 75°C . Растворимость фосфата церия возростала в меньшей степени, чем фосфатов лантана и неодима. Результаты опытов 10 и 11 позволяют утверждать, что именно гидролиз ионов SiF_6^{2-} вызывает восстановление химической активности гидратированных фосфатов РЗЭ, поскольку при идентичном времени хранения предварительно высушенных смесей такого же состава химическая активность фосфатов РЗЭ не восстанавливалась. Поэтому вероятным механизмом, определяющим увеличение растворимости гидратированных фосфатов, обработанных по режимам 3 и 4, является протекающая во влажной среде реакция:



Фториды РЗЭ достаточно растворимы в сернокислых растворах (см. раздел 2.2.3). Так, при комнатной температуре в растворах с $2.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ растворимость LaF_3 , CeF_3 и NdF_3 в пересчете на оксиды соответственно равна 1.0 , ~ 0.7 и $3 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

Хотя методом РФА образование MeF_3 подтвердить не удалось, вероятно, из-за ультрадисперсности образующихся частиц, доли РЗЭ, перешедших в растворы в опытах 10 и 11, симбатны приведенным значениям величины растворимости фторидов РЗЭ, что подтверждает нашу гипотезу.

Таким образом, повышение температуры термообработки ортофосфатов РЗЭ $\text{TrPO}_4 \cdot (1 \div 1.5)\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Tr} = \text{La}, \text{Ce}$ или Nd) в $70 \text{ мас.}\% \text{H}_3\text{PO}_4$ (условия их образования при полугидратном разложении АК) с 75 до 95°C снижает их растворимость в сернокислом растворе в 3-4 раза, вероятно, за счет снижения их степени гидратации. Следовательно, небольшое повышение температуры полугидратного процесса фосфорнокислого разложения хибинского апатита может приводить к заметному уменьшению химической активности попадающих в ФПГ гидратированных ортофосфатов РЗЭ.

Присутствие иона SiF_6^{2-} в длительно хранящейся во влажной среде смеси малоактивных гидратированных фосфатов РЗЭ определяет повышение эффективности сернокислотного выщелачивания РЗЭ. Вероятный механизм: ион SiF_6^{2-} гидролизует с образованием фтористоводородной кислоты, которая переводит труднорастворимые из-за пониженной степени гидратации ортофосфаты РЗЭ в более растворимые в сернокислом растворе фториды.

3.3.3.3. Активация выщелачивания редкоземельных элементов из фосфополугидрата текущего производства

Выше отмечалось, что из ФПГ текущего производства ОАО «ФосАгро-Череповец» РЗЭ трудно выщелачивались сернокислыми растворами, в то время как из ФПГ производства ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» достаточно легко. Однако после модернизации технология на ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» ФПГ текущего производства не отличается от ФПГ ОАО «ФосАгро-Череповец». Плохо выщелачиваются РЗЭ и из ФПГ текущего производства ОАО «Балаковские минеральные удобрения». Для достижения высокого извлечения РЗЭ в сернокислые растворы выщелачивания ФПГ требуется выдержать примерно 2 месяца, что создает трудности: необходимы лишние операции погрузки-разгрузки, транспортирования, измельчения, т.к. при хранении полугидрат сульфата кальция, переходя в дигидрат, частично схватывается, образуя достаточно прочные куски.

Из реакции (36) следует, что конверсия фосфатов РЗЭ во фториды может быть ускорена, если «свежий» ФПГ обработать растворами, содержащими фторид-ионы. В ФПГ содержание $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$ не превышает 0.6 мас.%, следовательно, для полного связывания РЗЭ во фториды требуется 2.06 г фтора или 4.55 г NaF на 1 кг ФПГ.

Концентрация фторид-ионов в ФПГ определяется главным образом гидролизом иона SiF_6^{2-} . При влажности ФПГ 30 мас.% и содержании в нем фтора 0.25 мас.% весь Na_2SiF_6 , растворимость которого в кислых растворах не меньше его растворимости в воде (0.7 мас.% [181]), должен быть в маточном растворе.

С использованием константы равновесия для реакции (21) рассчитали равновесные концентрации F^- при различной кислотности и допущении, что активность ионов в растворах при комнатной температуре равна их концентрации. Для расчетов принимали максимальное значение константы $2.3 \cdot 10^{-27}$, поскольку при этом равновесное содержание фторид-ионов в растворе будет наибольшим. Результаты расчетов приведены в таблице 76.

Таблица 76

Зависимость от величины рН5 максимально возможной концентрации фтор-иона в маточном растворе фосфогипса

рН	1	2	3	4	5
Концентрация F^- , мг·л ⁻¹	1.8	8.6	40	185	855

Маточный раствор в отвальном фосфогипсе содержит не отмытую фосфорную кислоту, что определяет его слабокислую реакцию (рН хорошо отмытого водой от экстракционной фосфорной кислоты фосфогипса равен ≈ 3). Это затрудняет гидролиз SiF_6^{2-} (см. таблицу 76) и, как следствие, трансформацию фосфатов РЗЭ во фториды. Таким образом, в естественных условиях хранения ФПГ содержание фторид-иона в растворе не превосходит 40 мг·л⁻¹, что ограничивает скорость протекания реакции (36). Предположили, что повышение концентрации фторид-иона будет способствовать ускорению ее протекания.

В опытах использовали «свежий» ФПГ ОАО «Балаковские минеральные удобрения», который сразу после получения был высушен, чтобы предотвратить наблюдавшийся при длительном хранении неконтролируемый переход фосфатов РЗЭ во фториды. Образцы ФПГ подвергали гидрохимической

обработке в различных средах, после которой оценивали изменение эффективности сернокислотного выщелачивания РЗЭ. Используемые величины Ж:Т исключали возможность образования осадков труднорастворимых двойных сульфатов натрия и РЗЭ.

Экспериментальные результаты, приведенные в таблице 77, подтвердили, что длительная выдержка ФПГ в воде способствует повышению эффективности выщелачивания РЗЭ, а повышение кислотности раствора гидрохимической обработки и концентрации SiF_6^{2-} в нем, а также увеличение Ж:Т практически влияния не оказывают.

Таблица 77

Влияние условий предварительной гидрохимической обработки ФПГ текущего производства на ε_{Tr} при сернокислотном выщелачивании ($\tau = 1$ ч)

№	Состав раствора		Ж:Т	Время обработки, сутки	ε_{Tr} , %
	гидрохимической обработки	выщелачивания			
1	4 мас.% H_2SO_4	4 мас.% H_2SO_4	2	7	39.7
2	4 мас.% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SiF}_6$	4 мас.% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SiF}_6$	2	7	34.1
3	H_2O	4 мас.% H_2SO_4	2	7	42.7
4	8 мас.% H_2SO_4	8 мас.% H_2SO_4	4	10	39.0
5	8 мас.% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SiF}_6$	8 мас.% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 6 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{H}_2\text{SiF}_6$	4	10	36.2
6	H_2O	8 мас.% H_2SO_4	4	10	67.0

Отсутствие влияния добавки H_2SiF_6 на эффективность трансформации гидратированных фосфатов РЗЭ во фториды следует из результатов выполненных для реакции (21) расчетов, приведенных в таблице 78 и показывающих очень незначительное изменение концентрации фторид-иона в сернокислых растворах при многократном увеличении концентрации SiF_6^{2-} .

Таблица 78

Зависимость концентрации иона F^- от содержания в растворах выщелачивания SiF_6^{2-} и H_2SO_4

Фтор в виде SiF_6^{2-} , $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$	Концентрация F^- ($\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$) при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас.%	
	4	8
250	0.36	0.22
500	0.40	0.25
1000	0.46	0.28
2000	0.51	0.32
4000	0.57	0.35
6000	0.61	0.38

Предположили, что активация выщелачивания РЗЭ возможна, если ускорить гидролиз содержащегося в нем Na_2SiF_6 , обработав ФПГ щелочным реагентом, например, содой:



Максимальное количество не связанного с SiF_6^{2-} фтора («свободного» фтора) после завершения гидролиза Na_2SiF_6 составит не менее 2.5 г на 1 кг ФПГ. Допуская влажность ФПГ равной 30 мас.%, получим, что концентрация «свободного» фтора в пропитывающем ФПГ растворе достигнет $5.8 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, при этом расход соды по реакции (37) составит 4.65 г на 1 кг ФПГ.

Регулируя удельный расход соды, можно в растворе гидрохимической обработки регулировать концентрацию фторид-иона. Однако перспективные результаты не были получены (табл.79). Это связано с тем, что сода взаимодействует прежде всего с имеющейся в ФПГ H_3PO_4 . Общее содержание P_2O_5 в исходном ФПГ равнялось 1.3 мас.%, а содержание водорастворимого P_2O_5 – 0.54 мас.%. Судя по кривой титрования [182], при нейтрализации H_3PO_4 на образование NaH_2PO_4 , заканчивающееся при $\text{pH} \approx 4$, потребуется 4.03 г Na_2CO_3 на 1 кг ФПГ, поэтому расход Na_2CO_3 5.0 г на 1 кг ФПГ мог быть недостаточным для обеспечения гидролиза Na_2SiF_6 . Поскольку сода – достаточно дорогой реагент, опыты с более высоким расходом посчитали нецелесообразными.

Таблица 79

Влияние расхода соды
на эффективность гидрохимической обработки ФПГ текущего производства
(время контакта ФПГ с раствором Na_2CO_3 1 сут при Ж:Т=1:1,
выщелачивание РЗЭ в течение 1 ч при Ж:Т = 4:1 раствором с $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 8$ мас.%)

Расход Na_2CO_3 , г/1 кг ФПГ	рН при гидрохимической обработке		ε_{Tr} , %
	исходный	конечный	
0.6	≈ 4	≈ 3	37.6
1.0	≈ 4.5	≈ 3.5	40.1
1.6	≈ 5	≈ 4	40.1
2.0	≈ 6	≈ 5	36.2
2.5	≈ 6.0	≈ 5.5	43.9
3.0	≈ 6.0	≈ 5.5	37.6
5.0	≈ 7.0	≈ 6.5	39.7

Исследовали возможность уменьшения времени перехода гидратированных фосфатов РЗЭ во фториды гидрохимической обработкой растворами, содержащими водорастворимые фториды щелочных металлов. Навеску ФПГ помещали в использовавшийся для гидрохимической обработки раствор (Ж:Т = 4:1), содержащий $1.125 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ NaF , что соответствовало расходу NaF 4.5 г на 1 кг ФПГ, выдерживали заданное время, выщелачивали 8 мас.% раствором H_2SO_4 при перемешивании в течение 1 ч, добавляя при необходимости концентрированную H_2SO_4 . Как видно из данных таблицы 80, при гидрохимической обработке водным раствором, содержащим $1.125 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ NaF , эффективность выщелачивания РЗЭ резко возросла после обработки в течение 8 часов, еще более увеличилась после обработки в течение 1 сут, но уменьшалась при дальнейшем увеличении ее продолжительности. При гидрохимической обработке раствором 8 мас.% H_2SO_4 , содержащим $1.125 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ NaF , наоборот, эффективность выщелачивания РЗЭ с увеличением продолжительности обработки постепенно возрастала.

Присутствие серной кислоты в растворе для гидрохимической обработки замедляло активацию выщелачивания РЗЭ, либо подавляя диссоциацию HF , либо связывая фтор-ион в менее активные фторосульфатные анионы SO_4F^{3-} или $(\text{SO}_4)\text{F}_4^{6-}$ [111, 112].

Таблица 80

Влияние условий предварительной гидрохимической обработки на эффективность выщелачивания РЗЭ из ФПГ текущего производства

Состав раствора гидрохимической обработки	Время обработки, сутки	$\varepsilon_{\Sigma Tr}, \%$
Без обработки	0	36.2
H ₂ O + 1.125 г·л ⁻¹ NaF	0.167	48.8
H ₂ O + 1.125 г·л ⁻¹ NaF	0.333	69.0
H ₂ O + 1.125 г·л ⁻¹ NaF	1	67.7
H ₂ O + 1.125 г·л ⁻¹ NaF	3	69.7
H ₂ O + 1.125 г·л ⁻¹ NaF	6	61.2
8 мас.% H ₂ SO ₄ + 1.125 г·л ⁻¹ NaF	1	38.0
8 мас.% H ₂ SO ₄ + 1.125 г·л ⁻¹ NaF	3	46.0
8 мас.% H ₂ SO ₄ + 1.125 г·л ⁻¹ NaF	6	60.6

Причина снижения эффективности выщелачивания РЗЭ при увеличении времени гидрохимической обработки водным раствором, содержащим NaF до 6 суток, объясняется тем, что из-за щелочной реакции содержащего 1.125 г·л⁻¹ NaF раствора при длительной выдержке фториды РЗЭ могут переходить в гидроксиды и образующийся Ce(OH)₃ постепенно окисляется растворенным кислородом до труднорастворимого в минеральных кислотах Ce(OH)₄. Действительно, анализ содержания РЗЭ в растворах, полученных при сернокислотном выщелачивании ФПГ, гидрохимически обработанного в течение 1 и 6 суток (табл.81), показал, что снижение извлечения РЗЭ определяется снижением содержания церия, в то время как эффективность выщелачивания большинства других РЗЭ, напротив, несколько увеличивалась.

Таблица 81

Содержание оксидов РЗЭ в растворах сернокислотного выщелачивания гидрохимически обработанного ФПГ (1 - в течение суток, 2 - в течение 6 суток)

Раствор	Содержание оксида, мг·л ⁻¹							
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
1	12.73	178.2	544.2	44.04	153.2	11.11	2.87	17.65
2	16.28	214.5	416.2	43.66	147.4	11.19	2.98	18.23
	Содержание оксида, мг·л ⁻¹							
	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃
1	0.98	4.10	0.53	1.14	0.096	0.426	0.038	971.2
2	1.05	4.54	0.60	1.29	0.109	0.461	0.043	878.5

Таким образом, обработка ФПГ текущего производства растворами, содержащими фториды щелочных металлов, ускоряет переход труднорастворимых в минеральных кислотах низко гидратированных фосфатов редкоземельных элементов в кислоторастворимую форму с 2-х месяцев до 4-8 часов. Это подтверждает механизм активации выщелачивания РЗЭ из ФПГ текущего производства, состоящий в переходе низкогидратированных фосфатов РЗЭ во фториды [183].

3.3.4. Сернокислотное выщелачивание фосфодигидрата

Дигидратная технология используется для переработки апатитового концентрата предприятиями России, Беларуси, Украины, Польши. Дигидратным методом в ЮАР перерабатывается апатитовый концентрат месторождения Palabogwa, содержащий до 0.9 мас.% суммы оксидов РЗЭ [184].

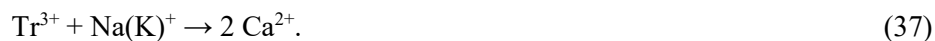
Концентрация РЗЭ в ФДГ меньше, чем в ФПГ, но достаточно велика, чтобы рассматривать ФДГ как один из перспективных источников получения редкоземельной продукции.

При исследовании выщелачивания РЗЭ из ФДГ одного из предприятий Польши растворами с $C_{H_2SO_4}$ от 2.4 до 45 мас.% при Ж:Т от 1:1 до 10:1 максимальная концентрация ΣTr_2O_3 в растворе была достигнута при Ж:Т = (1-2):1 и составила 0.6 г·л⁻¹, однако извлечение в раствор при этом равнялось 19.5% при $C_{H_2SO_4} = 9.2$ мас.% и 39.5 при $C_{H_2SO_4} = 21.4$ мас.%. Высокое извлечение в раствор (до 72.5%) было получено при Ж:Т = 10 и $C_{H_2SO_4} = 4.8-30$ мас.%, но при этом концентрация ΣTr_2O_3 не превышала 0.18 г·л⁻¹ [165, 185].

Выщелачивание РЗЭ из ФДГ производства Гомельского химического завода (Республика Беларусь) рекомендовано проводить в течение ≥ 0.75 часа раствором с $C_{H_2SO_4} = 5-20$ мас.% при Ж:Т = 3:1 и температуре 20-50°C [173]. Извлечение РЗЭ не превышало 30%, а максимальная концентрация ΣTr_2O_3 0.5 г·л⁻¹. При 20°C изменение концентрации серной кислоты практически не влияло на извлечение РЗЭ. При 90°C извлечение мало менялось при изменении $C_{H_2SO_4}$ от 5 до 25 мас.%, но затем снижалось практически до нуля при возрастании $C_{H_2SO_4}$ до 40 мас.%.

Таким образом, приемлемое извлечение РЗЭ в растворы достигалось лишь при высоких величинах Ж:Т и $C_{H_2SO_4}$. Концентрация РЗЭ в растворах выщелачивания была мала. Причины, ограничивающие выщелачивание РЗЭ, не обсуждались. Экономически целесообразное получение концентратов РЗЭ и утилизация таких растворов очень проблематичны. Не исследовалось поведение радионуклидов и качество очищенного гипсового продукта. Таким образом, имевшиеся данные не могли быть положены в основу разработки эффективной технологии переработки ФДГ.

Существовало мнение, что РЗЭ в ФДГ находятся в изоморфно сокристаллизованном состоянии с гипсом $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, являющимся основным компонентом продукта. Показано [76-78, 185, 186], что в $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ РЗЭ могут изоморфно замещать кальций по схеме:



Если допустить, что достигнутое в широком интервале условий сернокислотного выщелачивания 30%-е извлечение РЗЭ из ФДГ Гомельского химического завода в основном определяется долей РЗЭ, не сокристаллизованных изоморфно с гипсом, а остальные 70% РЗЭ с ним изоморфно сокристаллизованы, технологии, основанные на кислотном выщелачивании РЗЭ из ФДГ, представляются

выдержали в герметичной емкости в течение 168 часов и повторно обработали при постоянном перемешивании в течение 1 часа свежим раствором с $C_{H_2SO_4} = 4$ мас.%. С учетом РЗЭ, попавших в раствор 2 ступени выщелачивания с маточным раствором 1 ступени, извлечение на 2 ступени составило 2.3 %. Таким образом, после двухстадийного агитационного выщелачивания ФДГ производства ЗАО «Метахим» не растворилось $\approx 80\%$ РЗЭ.

При выщелачивании в тех же условиях ФДГ ОАО «ФосАгро-Череповец», осажденного из ЭФК с 38.5 мас.% H_3PO_4 и содержавшего 0.439 мас.% ΣTr_2O_3 , доля «легко» извлекаемых РЗЭ оказалась более высокой: до 33.5%.

Таким образом, меньшая часть РЗЭ выщелачивается из ФДГ относительно легко. Их доля может заметно отличаться для ФДГ, полученного на разных предприятиях, из-за колебаний параметров технологии переработки АК. Полагали, что остальные РЗЭ присутствуют в изоморфно сокристаллизованном виде.

Гипс тщательно отмыли водой от водорастворимых фосфора и фторосиликатов, высушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы и привели в контакт с растворами, содержащими 0.5-4 мас.% H_2SO_4 . При этом $C_{H_2SO_4}$ в растворах не менялась, что указывало на то, что в гипс диффундирует исходный сернокислый раствор, а не растворы, обогащенные водой или H_2SO_4 .

Исследовали возможность и закономерности выщелачивания из ФДГ изоморфно сокристаллизованных РЗЭ. Навеску ФДГ выщелачивали при комнатной температуре и Ж:Т = 2:1, перемешивая пульпу в течение 1 часа. Раствор отделяли и анализировали, а ФДГ, не промывая, заливали свежим раствором серной кислоты заданной концентрации. Пульпу, помещенную в герметическую емкость, чтобы исключить упаривание, выдерживали без перемешивания заданное время, обычно в течение 168 ч. Растворы отделяли вакуумным фильтрованием. Небольшая навеска пробы ФДГ (40 г) и вакуумное фильтрование обеспечивали остаточную влажность ФДГ ≈ 10 мас.%. Выщелачивание в статических условиях повторили многократно. После завершения выщелачивания пробы ФДГ промывали водой. В растворах и полученных после выщелачивания пробах ФДГ определяли содержание индивидуальных РЗЭ, фосфора и щелочных металлов.

В сернокислые растворы выщелачивания предварительно сульфат кальция не вводили. Это приводило к частичному растворению гипса, вместе с которым растворялись и изоморфно закристаллизованные РЗЭ. Судя по концентрации кальция в сернокислых растворах, составляющей около $0.8 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, всего могло раствориться не более 9.3% исходных гипса и изоморфно сокристаллизованных с ним РЗЭ.

В таблице 82 приведены данные о содержании РЗЭ, фосфора, натрия и калия в растворах выщелачивания на различных ступенях выщелачивания, из которых следует, что вначале выщелачиваются неизоморфно сокристаллизованные РЗЭ, водорастворимые соединения фосфора (неотмытая фосфорная кислота) и щелочных металлов (фторосиликаты натрия и калия).

При выщелачивании в течение 1 ч в динамических условиях (первая ступень каждого опыта) извлечение РЗЭ в раствор при увеличении $C_{H_2SO_4}$ возрастало. При $C_{H_2SO_4} = 0.5-1$ мас.% более низкая степень

выщелачивания РЗЭ и фосфора на первой ступени определяется выпадением в осадок малорастворимых в слабокислых растворах гидратированных фосфатов РЗЭ [94]. После 4-5 ступеней завершается растворение гидратированных фосфатов, и это различие в значительной степени нивелируется.

Таблица 82

Изменение содержания РЗЭ, P_2O_5 , Na_2O и K_2O в растворах выщелачивания

$C_{H_2SO_4}$, мас.%	Содержание в растворе на ступени выщелачивания, мг·л ⁻¹						
	1	2	3	4	5	6-17	18-22
	$C_{\Sigma Tr_2O_3}$						
0.5	54.7	191	199	70.8	65.9	43.9-37.6	30.3-19.7
1.0	169	220	84.0	58.4	60.8	46.2-32.2	24.9-16.4
2.0	329	125	84.3	62.5	66.8	52.6-32.3	22.6-15.4
3.0	360	118	84.2	64.3	75.1	51.4-33.1	20.6-15.1
4.0	436	101	184	118	41.4	55.3-36.8	20.0-13.2
	$C_{P_2O_5}$						
0.5	1690	1551	158	н.о.	43	27.4-9.8	27.4-9.8
1.0	2840	836	н.о.	29	27	20.9-9.0	20.9-9.0
2.0	2930	857	85	50	30	23.3-9.0	23.3-9.0
3.0	2980	962	74	50	38	30.5-12.7	30.5-12.7
4.0	3706	802	231	328	56	18.8-5.0	18.8-5.0
	C_{Na_2O}						
0.5	2250	н.о.	14.7	20.4	33.6	16.5-3.5	9.9-4.1
1.0	1800	27	15.3	9.4	5.9	7.0-3.4	5.4-2.6
2.0	1820	93	32.5	9.0	5.2	8.6-3.9	5.5-1.7
3.0	1720	215	38.3	13.3	6.1	8.5-3.2	7.3-2.1
4.0	1580	84	30.8	38.5	23.6	9.9-4.6	6.4-1.6
	C_{K_2O}						
0.5	121	12.9	13.5	18.4	19.0	17.2-7.4	7.6-5.2
1.0	109	15.1	21.4	18.6	12.9	12.5-7.3	6.1-4.4
2.0	105	24.5	23.5	22.3	13.5	17.8-6.7	5.4-3.5
3.0	103	34.7	25.5	22.0	15.5	15.2-5.9	4.3-2.6
4.0	117	10.3	32.9	17.5	18.9	16.9-7.3	4.4-2.6

По мере снижения в ФДГ концентрации выщелачиваемых компонентов их концентрация в растворах также снижалась (таблица 86). Повышение концентрации серной кислоты способствовало выщелачиванию, но более интенсивное исчерпание при использовании растворов с повышенной $C_{H_2SO_4}$ замедляет выщелачивание на более поздних стадиях.

По данным о содержании РЗЭ и фосфора в растворах выщелачивания рассчитали их извлечение в раствор и остаточное содержание в ФДГ. Последнее сопоставили с найденным по результатам анализа выщелоченного ФДГ. Кроме того, дополнительно рассчитали степень выщелачивания изоморфно сокристаллизованных РЗЭ и P_2O_5 (водонерастворимый P_2O_5). Результаты обобщены в таблице 83. С учетом низких содержаний анализируемых компонентов получена удовлетворительная сходимость результатов.

Таблица 83

Зависимость эффективности выщелачивания РЗЭ
и фосфора из ФДГ от концентрации серной кислоты

$C_{H_2SO_4}$, мас.%	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Полное извлечение в раствор РЗЭ, %:					
из данных по содержанию в растворах	60.2	59.2	62.8	63.1	70.3
по остаточному содержанию в ФДГ	49.3	54.1	54.1	54.1	64.8
Извлечение в раствор изоморфно сокристаллизованных РЗЭ, %:					
из данных по содержанию в растворах	30.2	29.2	32.8	33.1	40.3
по остаточному содержанию в ФДГ	19.3	24.1	24.1	24.1	34.8
Остаточное содержание ΣTr_2O_3 в ФДГ, мас. %:					
из данных по содержанию в растворах	0.165	0.169	0.154	0.153	0.123
определенное аналитически	0.21	0.19	0.19	0.19	0.15
Полное извлечение в раствор P_2O_5 , %:					
из данных по содержанию в растворах	58.6	65.5	66.7	69.9	83.7
по остаточному содержанию в ФДГ	70.6	73.0	73.0	77.8	85.7
Извлечение в раствор водонерастворимого P_2O_5 , %:					
из данных по содержанию в растворах	31.4	42.8	44.8	50.1	73.0
по остаточному содержанию в ФДГ	51.2	55.2	55.2	63.2	76.3
Остаточное содержание P_2O_5 в ФДГ в расчете на $CaSO_4$, мас. %:					
из данных по содержанию в растворах	0.66	0.55	0.53	0.48	0.26
определенное аналитически	0.47	0.43	0.43	0.35	0.239

В дальнейшем при анализе результатов исходили из результатов определения содержания компонентов в выщелоченном ФДГ.

С учетом доли растворившегося гипса и результатов предварительных опытов, по которым доля РЗЭ, выщелачивавшихся из самостоятельной фазы, не превышала 20%, данные таблицы 83 показывают, что полное извлечение РЗЭ в раствор составило не менее 39.3-54.8%, в том числе изоморфно сокристаллизованных РЗЭ не менее 19.3-34.8% общего содержания РЗЭ в ФДГ. При использовании раствора с $C_{H_2SO_4} = 4$ мас.% достигнута высокая степень выщелачивания РЗЭ из ФДГ.

Количество перешедшего в раствор водонерастворимого фосфора возрастало с увеличением $C_{H_2SO_4}$. По крайней мере, при использовании растворов с $C_{H_2SO_4} = 1-4$ мас.% может быть получен гипс, соответствующий по содержанию фосфора требованиям строительной и цементной промышленности.

Содержания натрия и калия на первой ступени выщелачивания велики, что определяется проходящей здесь отмывкой ФДГ от их растворимых фторосиликатов ($1.58-2.25$ г·л⁻¹ Na_2O и $0.11-0.12$ г·л⁻¹ K_2O). Затем они резко падают (до ≤ 0.038 г·л⁻¹ Na_2O и ≤ 0.03 г·л⁻¹ K_2O), поскольку дальнейший переход в раствор определяется выщелачиванием сокристаллизованных с гипсом катионов натрия и калия. После перехода в раствор основной части фторосиликатов щелочных металлов, главным образом фторосиликата натрия, мольное отношение оксидов калия и натрия в растворах, как правило,

возрастало с 0.035-0.042 до 1.1-2.0. Это позволяет предположить, что немного более распространена схема катионного замещения $\text{Tr}^{3+} + \text{K}^+ \rightarrow 2\text{Ca}^{2+}$, а не $\text{Tr}^{3+} + \text{Na}^+ \rightarrow 2\text{Ca}^{2+}$. Однако нельзя исключать влияния на изоморфную сокристаллизацию присутствия в гипсе значительных концентраций стронция, который может способствовать сокристаллизации калия. Так, показано, что наибольшее влияние катион щелочного элемента оказывает на осаждение РЗЭ с сульфатами щелочноземельных элементов в случае, если размеры ионных радиусов щелочного и щелочноземельного элемента наиболее близки (Na^+ и Ca^{2+} , K^+ и Sr^{2+}) [186]. При снижении концентрации $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ в ФДГ до 0.15-0.18 мас.% мольное отношение оксидов калия и натрия в растворах снова снижалось, составляя 0.5-0.7.

На рисунках 24 и 25 приведены гистограммы распределения по крупности кристаллов (измерялась длина граней призмы) ФДГ, выщелоченного сернокислыми растворами различной концентрации. Их сравнение с рисунком 14 показывает, что длительная кислотная обработка приводит к заметному разрушению кристаллов гипса, усиливающемуся с повышением $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ в растворе.

Вероятно, это связано с выщелачиванием фосфора, РЗЭ и щелочных металлов. Можно предположить, что примесные ионы (или некоторые из них) не равномерно распределены по объему кристалла, а значительно обогащают определенные слои кристаллической решетки, и после их растворения кристалл гипса расщепляется. Также возможно, что крупные кристаллы гипса являются на самом деле текстурными образованиями [187], распадающимися при кислотной обработке. Это косвенно подтверждается сохранением соотношения характеристических размеров исходных и полученных после выщелачивания кристаллов гипса.

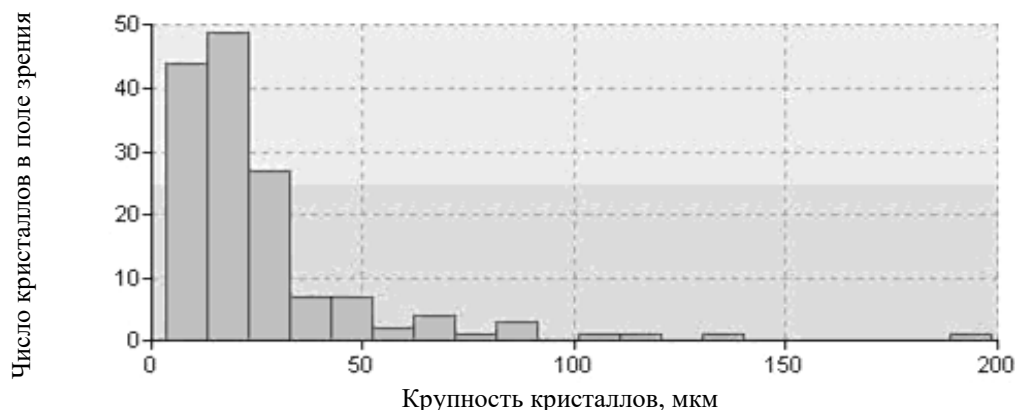


Рис.24. Распределение по крупности кристаллов ФДГ после выдержки в растворе серной кислоты концентрацией 0.5 мас.% в течение 3553 ч

Сумма неизоморфно сокристаллизованных РЗЭ обеднена лантаном. На начальных ступенях выщелачивания растворы обогащены всеми РЗЭ, кроме лантана и церия, что на примере иттрия, неодима и диспрозия иллюстрируют данные таблиц 84 и 85. Можно полагать, что это является следствием пониженного содержания лантана и церия в $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ – легкорастворимой, изоморфно не сокристаллизованной части РЗЭ. При дальнейшем увеличении времени выщелачивания их концентрация в растворах выщелачивания сначала резко снижается, а затем начинает незначительно возрастать.

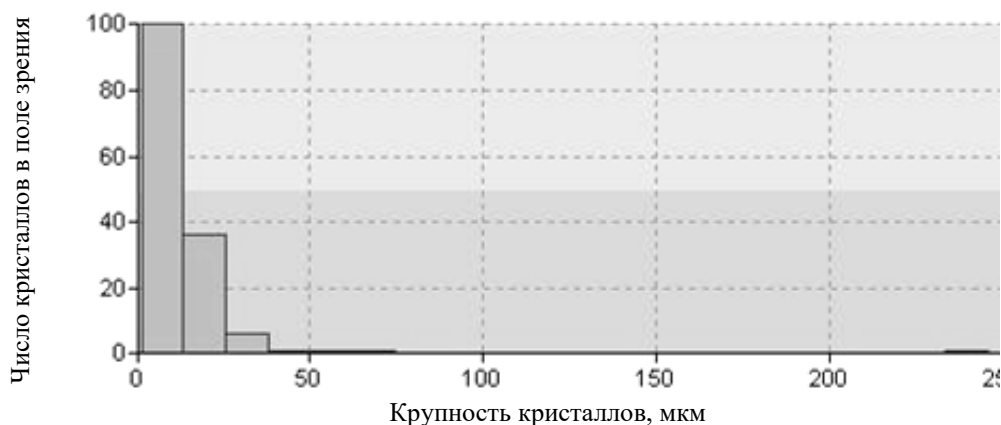


Рис.25. Распределение по крупности кристаллов ФДГ после выдержки в растворе серной кислоты концентрацией 4 мас.% в течение 3553 ч

При выщелачивании растворами с $C_{H_2SO_4} = 4$ мас.% РЗЭ, начиная с неодима, сначала выщелачиваются легче, чем растворами с $C_{H_2SO_4} = 0.5-3$ мас.%. В дальнейшем в связи с более быстрым снижением концентрации этих РЗЭ в ФДГ их относительная доля в растворах с $C_{H_2SO_4} = 4$ мас.% становится меньше, чем в растворах с $C_{H_2SO_4} = 0.5-3$ мас.%.

Таблица 84

Зависимость относительного содержания Y_2O_3 , Nd_2O_3 и Dy_2O_3 в ΣTr_2O_3 раствора от продолжительности выщелачивания

$C_{H_2SO_4}$, мас.%	Относительное содержание оксида в ΣTr_2O_3 , мас.%, при t , ч							
	1	169	505	1009	1513	2017	2545	3721
Y_2O_3								
0.5	9.14	4.00	1.65	0.74	1.15	Н.а.	0.60	0.88
1	4.15	3.34	1.09	0.51	0.62	0.54	0.72	1.00
2	3.35	3.68	0.66	0.43	0.54	0.55	0.81	1.26
3	3.25	4.03	0.66	0.43	0.59	0.61	0.95	1.53
4	3.57	2.29	0.45	0.27	0.24	0.24	0.51	0.70
Nd_2O_3								
0.5	18.28	21.93	12.67	9.91	11.15	Н.а.	10.76	12.78
1	22.52	22.49	9.01	10.24	8.51	9.70	7.49	8.49
2	23.43	19.53	11.59	21.63	14.04	9.83	7.65	9.50
3	22.22	19.23	14.67	19.35	9.98	8.50	7.78	9.50
4	25.25	14.65	17.41	7.41	8.12	7.08	7.34	8.35
Dy_2O_3								
0.5	Н.а.	0.97	0.46	0.20	0.27	Н.а.	0.36	0.36
1	Н.а.	0.75	0.26	0.22	0.24	0.23	0.31	0.33
2	Н.а.	0.71	0.25	0.22	0.24	0.26	0.38	0.40
3	0.76	0.72	0.26	0.22	0.23	0.24	0.37	0.45
4	0.95	0.46	-	0.18	0.13	0.11	0.16	0.23

Как видно из таблицы 85, доля лантана в растворенных РЗЭ вначале относительно невелика, но постоянно нарастает, а доля церия проходит через максимум (снижение относительной доли церия определяется возрастанием доли лантана). Сумма оксидов лантана и церия в растворе сначала возрастает, превышая их долю в ΣTr_2O_3 исходного ФДГ, равную 74.6%, но затем начинает снижаться.

Таким образом, РЗЭ в ФДГ присутствуют в двух формах: относительно легкорастворимой в сернокислых растворах форме и трудновыщелачиваемой, вероятно, изоморфно сокристаллизованной форме. Распределение РЗЭ между ними различно для ФДГ различных предприятий и зависит от вариации режимов технологии переработки АК. Сумма РЗЭ легкорастворимой формы обеднена лантаном и обогащена иттрием, средними и тяжелыми лантаноидами.

Из-за особенностей кристаллической структуры гипса, связанных с наличием гидратных слоев, РЗЭ и фосфор, присутствующие в ФДГ в изоморфно сокристаллизованной форме, выщелачиваются низкоконцентрированными (0.5-4 мас.%) сернокислыми растворами, при этом извлечение РЗЭ в растворы выщелачивания увеличивается с повышением концентрации серной кислоты, составляя 49.3-64.8%.

На начальной стадии выщелачиваются преимущественно водорастворимые соединения фосфора. Количество перешедшего в раствор «кислоторастворимого» фосфора возрастает с увеличением концентрации серной кислоты. Выщелачиванием растворами с $C_{H_2SO_4}=1-4$ мас.% получен гипс с содержанием P_2O_5 0.54-0.27 мас.% (в пересчете на $CaSO_4$), пригодный по содержанию P_2O_5 для использования в производстве строительных материалов и цемента.

Таблица 85

Зависимость относительного содержания La_2O_3 и Ce_2O_3 в ΣTr_2O_3 раствора от продолжительности выщелачивания

$C_{H_2SO_4}$, мас.%	Относительное содержание оксида в ΣTr_2O_3 , мас.%, при т ч							
	1	169	505	1009	1513	2017	2545	3721
	La_2O_3							
0.5	20.1	15.2	27.8	33.03	33.41	-	35.8	37.34
1	15.41	15.05	30.80	33.60	35.09	37.40	38.79	40.82
2	14.91	18.64	29.52	29.39	33.28	36.67	40.15	41.58
3	14.97	18.71	29.48	30.32	34.88	37.60	39.90	41.36
4	12.41	25.64	18.66	34.54	36.28	38.65	40.88	43.38
	Ce_2O_3							
0.5	48.8	45.38	49.03	51.23	48.76	-	45.58	43.10
1	52.58	45.96	51.68	50.48	49.90	49.43	46.99	43.17
2	52.22	46.40	48.82	43.88	46.69	47.76	46.72	41.21
3	46.35	46.13	49.12	45.14	49.02	48.04	45.39	39.72
4	42.94	51.46	46.50	52.44	50.28	49.30	47.04	42.52
	$La_2O_3 + Ce_2O_3$							
0.5	68.9	60.6	76.8	84.3	82.2	-	81.4	80.4
1	68.0	61.0	82.5	84.1	85.0	86.8	85.8	84.0
2	67.1	65.0	78.3	73.3	78.0	84.4	86.9	82.8
3	61.3	64.8	78.6	75.5	83.9	85.6	85.3	81.0
4	55.4	77.1	65.2	87.0	86.6	88.0	-	85.9

Дополнительно исследовали влияние повышения концентрации серной кислоты на эффективность выщелачивания РЗЭ, радионуклидов, фосфора и фтора из ФДГ, в том числе осажденного из ЭФК, содержавшей 45 мас.% H_3PO_4 , получаемого в последнее время на ОАО «ФосАгро-Череповец». Содержание РЗЭ и основных катионных примесей в них приведено в таблице 86.

Таблица 86

Содержание РЗЭ и основных примесей в исследованных фосфогипсах

ФДГ	Извлечение, отн. %									
	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	ThO_2	UO_2	P_2O_5	F
1	0.464	0.22	Н.о.	0.052	0.037	0.020	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	0.80	0.264
2	0.406	0.42	0.075	0.17	0.19	0.37	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	1.33	0.40

ПРИМЕЧАНИЕ. Здесь и далее в таблицах: 1 – ФДГ ОАО «ФосАгро-Череповец», 2 – ФДГ ОАО «Метакхим».

Агитационное выщелачивание проводили при комнатной температуре растворами серной кислоты заданной концентрации в течение 1 часа в стеклянных стаканах с использованием лопастной мешалки (200 оборотов/мин). На основе данных о содержании в растворах $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, урана и тория (таблица 87) рассчитывали величину удельной эффективной радиоактивности оксидов РЗЭ $A_{\text{эфф}}$ при допущении, что радионуклиды и РЗЭ полностью перейдут из раствора в редкоземельный продукт.

Таблица 87

Содержание РЗЭ и основных катионных примесей в растворах выщелачивания

ФДГ	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас. %	Ж:Т	Содержание в растворе выщелачивания, мг·л ⁻¹									
			$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	ThO_2	UO_2
1	4	4	305	356	Н.а.	36.5	1078	48	10	31	0.595	0.008
1	8	4	295	350	Н.а.	33.9	1030	49.3	8.84	29.7	0.695	0.0095
1	10	2.5	600	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.
2	10	2.5	994	1771	261	98	1012	78	31	116	0.74	0.026

Условия проведения опытов, данные по извлечению в раствор выщелачивания РЗЭ и анализировавшихся примесей, значения $A_{\text{эфф}}$ приведены в таблице 88. Растворы выщелачивания были стабильными.

Таблица 88

Зависимость извлечения в раствор выщелачивания РЗЭ и основных катионных примесей от условий агитационного выщелачивания ФДГ

ФДГ	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас. %	Ж:Т	ε , отн. %							$A_{\text{эфф}}$, КБк·кг ⁻¹
			$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	Na_2O	K_2O	P_2O_5	F	ThO_2	UO_2	
1	4	4	26.2	70.2	Н.а.	Н.а.	Н.а.	91.9	97.5	6.2
1	8	4	25.4	63.5	Н.а.	Н.а.	Н.а.	92.7	95.0	6.5
1	10	2.5	32.0	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.
2	10	2.5	61.2	86.7	100	71.8	86.9	62.0	64.5	2.6

Эффективность выщелачивания РЗЭ из ФДГ различных предприятий сильно отличается, завися от условий его получения (таблица 88). При выщелачивании РЗЭ из ФДГ ОАО «Метакхим» повышение $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ с 4 до 10 мас. % увеличило ε_{Tr} с 20 до 61.2 мас. %, но оказало малое влияние на выщелачивание РЗЭ из ФДГ ОАО «ФосАгро-Череповец», выделенного из ЭФК, содержавшей 45 мас. % H_3PO_4 .

Низкая эффективность выщелачивания РЗЭ из этого ФДГ связана в значительной степени с трудностью выщелачивания лантана и церия, при этом извлечение лантана в 2 раза меньше среднего извлечения РЗЭ (таблица 89).

Это может быть объяснено следующим образом. Известно, что при 80°C из соответствующих по концентрации ЭФК фосфорнокислых растворов большинство РЗЭ осаждается в виде относительно легко растворяющихся в кислотах кислых фосфатов, а лантан – в виде гидратированного среднего фосфата [41, 42]. Поэтому, вероятно, что уже при концентрации H_3PO_4 45 мас.% часть лантана попадает в ФГ в виде среднего фосфата лантана с пониженной степенью гидратации. Следует отметить, что $LaPO_4 \cdot H_2O$ в 2 М (18 мас.%) H_3PO_4 на 1-2 порядка меньше растворимости аналогичных соединений Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb и Lu [47].

Таким образом, РЗЭ из ФДГ выщелачиваются значительно труднее, чем из ФПГ. Эффективность выщелачивания РЗЭ при прочих равных условиях в большой степени зависит от условий получения ФДГ: из ФДГ, осажденного из ЭФК, содержащей 45 мас.% H_3PO_4 , РЗЭ выщелачиваются значительно хуже, чем из ФДГ, осажденного из ЭФК, содержащей 38 мас.% H_3PO_4 .

Таблица 89

Извлечение индивидуальных РЗЭ в раствор из ФДГ различных заводов

ФДГ	$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Извлечение в раствор выщелачивания, отн. %							
		Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
1	4	32.4	13.1	28.0	36.7	37.3	45.5	47.4	37.0
1	8	33.6	12.9	26.5	36.1	36.4	44.6	46.2	35.9
1	10	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.
2	10	45.0	61.2	71.1	56.7	44.4	39.5	37.9	48.1
ФДГ	$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Извлечение в раствор выщелачивания, отн. %							
		Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	ΣTr_2O_3
1	4	32.4	43.2	32.0	38.6	35.7	51.3	44.9	26.2
1	8	32.4	43.5	33.0	39.2	48.0	54.1	48.5	25.4
1	10	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.
2	10	42.0	33.0	33.0	31.7	41.4	53.2	71.2	61.2

Из ФДГ, осажденного из ЭФК, содержащей 38 мас.% H_3PO_4 , раствором с $C_{H_2SO_4} = 10$ мас.% при Ж:Т = 2.5:1 и продолжительности обработки 1 час агитационным выщелачиванием извлекалось 61.2 мас.% ΣTr_2O_3 , но раствором с $C_{H_2SO_4} = 4$ мас.% при Ж:Т = 4:1 из ФДГ различных заводов, как сообщалось выше, выщелачивалось 17.2-33.5% РЗЭ. Скачкообразное увеличение извлечения РЗЭ из ФДГ ОАО «Метаким» при повышении концентрации серной кислоты с 8 до 10 мас.% может также косвенно указывать на неравномерность распределения изоморфно сокристаллизованных катионов в объеме кристаллов фосфогипса, либо на текстурное строение этих кристаллов.

Наиболее трудно выщелачиваются лантан и в меньшей степени церий. Радионуклиды (торий, уран) выщелачиваются несколько лучше, чем РЗЭ, что может приводить к получению радиоактивных концентратов РЗЭ.

В целом, агитационное выщелачивание РЗЭ из ФДГ представляется малоперспективным, поскольку приемлемое извлечение РЗЭ достигалось лишь при использовании раствора, содержащего 10 мас.% H_2SO_4 , а эффективный метод переработки таких растворов пока отсутствует. Предлагаемое осаждение оксалатов РЗЭ (расход щавелевой кислоты 2.5-3 кг на 1 кг РЗЭ) с нейтрализацией раствора аммиаком до pH 1-2.5 [176] неэффективно, т.к. щавелевая кислота достаточно дорога, а упаривание низкоконцентрированного раствора сульфата аммония, как показал расчет, требует слишком много энергии: на 1 кг РЗЭ 815000 ккал или 940 кВт·ч.

3.4. Перколяционное выщелачивание фосфогипсов

Для реализации агитационного выщелачивания возможно использование стандартной химической аппаратуры, что значительно упростит организацию переработки фосфогипса этим методом. Однако, ему свойственен ряд принципиальных недостатков.

При агитационном выщелачивании концентрация выщелачиваемых компонентов в растворе в процессе постепенно нарастает, что затрудняет их растворение. Увеличение Ж:Т позволяет снизить концентрации РЗЭ и примесей в растворе, способствуя повышению эффективности их выщелачивания. Однако при этом увеличивается объем пульпы и, следовательно, энергетические затраты на ее перемешивание, снижается концентрация РЗЭ, что затрудняет их последующее выделение из раствора. При уменьшении Ж:Т возрастает доля остающегося в фосфогипсе сернокислого раствора и содержащихся в нем РЗЭ и примесей, что снижает реальное извлечение РЗЭ в процессе и увеличивает содержание примесей, особенно фтора в очищенном гипсовом продукте. Агитационное выщелачивание не позволяет получать пригодный для использования в производстве цементного клинкера гипсовый продукт, т.к. принципиально не может обеспечить требуемую глубину очистки от фтора.

Выщелачивание ФПГ растворами с $C_{H_2SO_4} = 2-10$ мас.% не позволило также получить удовлетворительно очищенный от фосфора гипсовый продукт. На нейтрализацию свободной серной кислоты, содержащейся в остающемся очищенном гипсовом продукте растворе, требуется значительный расход кальцийсодержащего нейтрализующего реагента. При этом повышение концентрации серной кислоты, способствуя извлечению РЗЭ в раствор, определяет пропорциональное увеличение расхода нейтрализующего реагента.

При агитационном выщелачивании торий и уран переходят в растворы, и метод получения нерадиоактивных концентратов РЗЭ без образования продуктов, требующих специального обращения с повышенной радиоактивностью, пока не разработан. Наконец, метод неприменим для извлечения РЗЭ из ФПГ текущего производства.

Более перспективен метод перколяционного выщелачивания. Первый опыт перколяционного выщелачивания фосфогипса, по-видимому, описан в работе [188]. Фосфогипс предварительно промыли водой при Ж:Т = 1.5:1 со скоростью протекания раствора $0.04 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^2 \cdot \text{ч}^{-1}$, при этом получили растворы с pH 1.41-2.81, в которые перешло 85.9% P_2O_5 и 3.16% РЗЭ. По мере протекания в промывных растворах снижались $C_{Tr_2O_3}$ со 164 до $15 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, плотность с 1.022 до $1.000 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, а pH увеличился с 1.41 до 2.81.

Выщелачивание проводили сернокислым раствором с pH 1 при Ж:Т = 9.7:1 со скоростью протекания раствора $0.013 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. В раствор перешло 47.38% РЗЭ, а максимальная концентрация в растворе составила $563 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Несмотря на большой объем использованного для перколяционного выщелачивания раствора, извлечение и концентрация РЗЭ были невелики. Было отмечено, что 63% выщелоченных РЗЭ концентрировались в растворах, полученных при Ж:Т = 2.6:1, но при этом средняя величина $C_{\text{P}_2\text{O}_5}$ была лишь $318 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

Хотя эти результаты не могут быть признаны успешными, при перколяционном процессе выщелоченные РЗЭ и примеси непрерывно удаляются из фосфогипса, что должно способствовать их растворению и, как следствие, увеличению извлечения РЗЭ. Кроме того, не требуется длительного перемешивания реакционной пульпы, что обеспечивает заметное снижение расхода электроэнергии.

Несмотря на определенные недостатки и проблемы (длительность производственного цикла, необходимость разработки и использования нестандартного оборудования), как показали исследования, перколяционный метод имеет ряд важных преимуществ. Среди них: пригодность для переработки всех видов фосфогипсов; возможность получения нерадиоактивного карбонатного концентрата РЗМ при исключении образования радиоактивных продуктов; эффективная очистка гипсового продукта от фосфора и фтора; замедленное накопление Р и F в растворе выщелачивания при его использовании в обороте, возможность извлечения их значительной части в богатый по этим примесям продукт; пониженный расход H_2SO_4 и кальцийсодержащего реагента; возможность использования крупномасштабного оборудования.

3.4.1. Перколяционное выщелачивание фосфодигидрата

Для эффективного выщелачивания из ФДГ фосфора и, особенно, РЗЭ, требуется достаточно большое время (см. раздел 3.3.4). Это определяет нецелесообразность использования агитационного выщелачивания. Исследовали эффективность выщелачивания РЗЭ, фосфора, фтора и натрия из ФДГ перколяционным выщелачиванием.

Общий вид и принципиальная схема использованной нами установки для перколяционного выщелачивания ФДГ приведены на рисунке 26. Основные детали установки: колонна 1 с фланцами 2, емкость для исходного раствора выщелачивания 3 с заливочным патрубком 4, приемная емкость для сбора раствора выщелачивания 5 выполнены из полиэтилена. Для уплотнения фланцев колонны 1 использованы прокладки из вакуумной резины. Емкость 3 и колонна 1 соединены шлангом из силиконовой резины, в котором установлен стеклянный дроссель 6 с отверстием диаметром около 1 мм.

Скорость подачи исходного раствора выщелачивания в колонну 1 и вытекания рабочего раствора регулируется дросселем и кранами 7, смонтированными на верхнем и нижнем фланцах колонны. Основные узлы смонтированы на стальной станине над полиэтиленовым поддоном 8, предназначенным для сбора сернокислого раствора в случае его протекания при случайной разгерметизации установки.

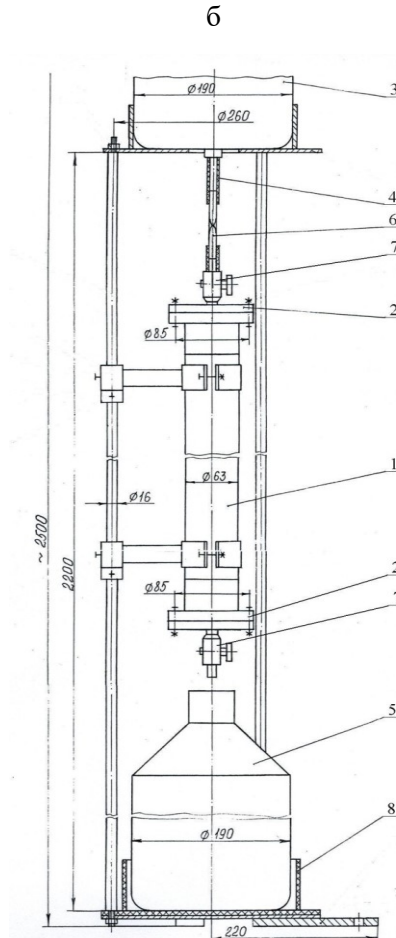


Рис.26. Общий вид (а) и принципиальная схема (б) укрупненной установки для выщелачивания ФДГ

Работу на установке осуществляли следующим образом. К колонне присоединяли нижний фланец. Без предварительного измельчения ФДГ загружали в колонну. Устанавливали верхний фланец, заканчивали монтаж установки. В емкость 7 заливали сернокислый раствор выщелачивания. В опытах по выщелачиванию ФДГ использовали сернокислый раствор с $C_{H_2SO_4} = 4$ мас.%. Такая концентрация раствора, как показано ниже, обеспечивает эффективное выщелачивание РЗЭ и примеси фосфора и позволяет эффективно извлекать РЗЭ из полученного раствора сорбцией сульфокатитнитамми.

Условия проведения опытов приведены в таблице 90, а основные результаты в таблицах 91 и 92. При одинаковой высоте слоя линейная скорость фильтрации изменялась почти в 2 раза в зависимости от того, загружался ФДГ без или с дополнительным вибрационным уплотнением. После вибрационного уплотнения масса загруженного ФДГ возрастала не более, чем на 3%. В пределах точности анализа извлечение РЗЭ из верха и низа слоя было одинаково.

Таблица 90

Условия проведения опытов по перколяционному выщелачиванию ФДГ:

V – линейная скорость фильтрации раствора, τ – время выщелачивания, крупность – исходная

№ опыта	ФДГ*	Влажность, %	Ж:Т	V, м ³ ·м ⁻² ·ч ⁻¹	τ , ч
1	1	12	2.7	0.032	136
2	2	20	4.4	0.027	160
3	3	25	3.3	0.05	87
4	4	28	2+0.5*	0.0034	1240
5	4	0	1.82	0.042	102
6	5	40	2+0.625*	0.019	220
7	5	35	2+0.55*	0.024	168

* Состав ФДГ приведен в таблице 47, крупность ФДГ – исходная во всех опытах.

Как видно из данных таблиц 91 и 92, из ФДГ, осажденного из ЭФК, содержащей около 38 мас.% H_3PO_4 (опыты 1-5), извлечение РЗЭ близко к полученному в лабораторных опытах при длительной статической сернокислотной обработке, но достигалось за значительно меньшее время (см. раздел 3.3.4). Оно мало менялось при изменении Ж:Т от 4.4:1 до 1.82:1. Извлечение в раствор РЗЭ из «лежалого» ФДГ (опыт 1), несмотря на достаточно большое отношение Ж:Т, было меньше, чем из ФДГ текущего производства (опыты 2-5). Как и в агитационном процессе, извлечение РЗЭ из ФДГ, осажденного из ЭФК, содержащей 45 мас.% H_3PO_4 , значительно меньше (опыты 6, 7).

При использовании повышенных отношений Ж:Т, как видно из данных таблицы 91, основная часть РЗЭ попадала во фракции растворов выщелачивания, полученные при Ж:Т ≤ 1 (опыты 1, 4, 5). Дальнейшее увеличение объема раствора выщелачивания лишь незначительно увеличивало извлечение РЗЭ. Снижение отношения Ж:Т до оптимальной величины сокращает объем подлежащего последующей переработке производственного раствора при сохранении высокого извлечения РЗЭ.

Регулирование скорости фильтрации раствора выщелачивания более целесообразно проводить не вибрационным уплотнением загружаемого фосфогипса, а увеличением высоты слоя.

При использовании для выщелачивания влажного фосфогипса в отдельных опытах наблюдали образование воздушных «мешков», если содержащаяся в фосфогипсе влага стекала и собиралась в нижней части слоя фосфогипса. Тогда при подаче сернокислого раствора в средней части слоя удерживался воздух, нарушая сплошность жидкой фазы, что резко снижало скорость фильтрации. В одном из опытов по этой причине скорость фильтрации снизилась до 0.003 м³·м⁻²·ч⁻¹. Хотя при этом ε_{T_1} возросло до 63%, увеличение продолжительности выщелачивания до 1240 ч определило необходимость разработки методов устранения таких воздушных «мешков». Это было достигнуто кратковременным вакуумированием нижней части перколяционного устройства.

При перколяционном выщелачивании ФДГ (таблица 91) отдельные фракции растворов в опытах 1 и 4 содержали 2.37-3.34 г·л⁻¹ $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, что превосходило равновесную растворимость двойных сульфатов натрия и РЗЭ цериевой группы. Анализ результатов показал, что повышенное содержание РЗЭ в растворах выщелачивания имело место в двух случаях:

при низком содержании натрия (раствор 1-1), недостаточном для связывания в двойной сульфат РЗЭ (требуется 0.19 г Na_2O на 1 г $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$); здесь часть РЗЭ присутствует в растворах выщелачивания в виде сульфатов, более растворимых по сравнению с двойными сульфатами натрия и РЗЭ; это имело место при переработке долго лежавшего на отвале фосфогипса, из которого атмосферными осадками выщелочен натрий (фосфогипс 1);

при одновременно высоких концентрациях натрия и РЗЭ в растворе 4-2, где такое объяснение непригодно.

Повышенная концентрация оксидов РЗЭ может также объясняться тем, что сумма РЗЭ в этом растворе обогащена РЗЭ средней и иттриевой групп, которые образуют хорошо растворимые двойные сульфаты с натрием или вообще их не образуют. Однако, полученные при выщелачивании ФДГ фракции с повышенным содержанием РЗЭ (4-1, 4-2) содержат незначительную долю РЗЭ средней и иттриевой групп – 5.81-6.62 отн.% (таблица 93) и высокие концентрации натрия (таблица 91), превышающие необходимые для полного связывания РЗЭ цериевой группы в малорастворимые двойные сульфаты. Поэтому можно предположить, что основная часть натрия не образует двойные сульфаты с РЗЭ, но связана в более устойчивые и растворимые комплексы.

Следует отметить, что эти растворы содержат достаточно высокие концентрации фосфора и фтора, однако введение в сернокислый раствор до 27.6 г·л⁻¹ H_3PO_4 не влияет или незначительно повышает (≤ 10 отн.%) растворимость двойных сульфатов натрия и РЗЭ цериевой группы [102, 103]. Фторид-ион не увеличивает растворимость РЗЭ в сернокислых растворах [111, 112]. Повышение в растворах, содержавших 3-6 мас.% H_2SO_4 , концентрации P_2O_5 с 2 до 12-20 г·л⁻¹ увеличивало растворимость при 20°C LaF_3 и немного YF_3 , но снижало растворимость CeF_3 , PrF_3 , NdF_3 и DyF_3 .

Таким образом, причины получения растворов выщелачивания с повышенной концентрацией РЗЭ еще предстоит найти.

Хотя в ФДГ содержание тория значительно меньше, чем в ФПГ, при перколяционном выщелачивании торий заметно переходит в растворы (табл.92) и его среднее содержание относительно выщелоченных оксидов РЗЭ составляло 0.085-0.13 мас.% (табл.91). Степень извлечения фосфора зависит от соотношения водно- и кислоторастворимых форм в ФДГ, фтор выщелачивается практически полностью. Степень выщелачивания алюминия, титана, железа может заметно меняться, что связано с колебаниями концентраций в исходном АК содержащих эти элементы аксессуарных минералов, лишь часть которых разлагается при переработке этого концентрата.

Анализ соотношения натрия и фтора показывает, что в большинстве фосфогипсов и первых фракциях растворов выщелачивания натрия достаточно для полного связывания фтора в Na_2SiF_6 . Постепенно содержание фтора в растворах выщелачивания превышает стехиометрическое для образования Na_2SiF_6 , что указывает на переход в раствор других фторсодержащих соединений, возможно, K_2SiF_6 , фтор-фосфатов алюминия и железа и др.

Таблица 91

Содержание РЗЭ и основных примесей и распределение по фракциям в растворах выщелачивания

Раствор	$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Ж:Т	Содержание в растворе, мг·л ⁻¹						Распределение по фракциям, %						Аэфф, КБк·кг ⁻¹
			ΣTr_2O_3	ThO ₂	UO ₂	P ₂ O ₅	F	Na ₂ O	ΣTr_2O_3	Th	U	P	F	Na	
1-1	3.1	0-0.9	2374	1.70	Н.о.	1310	330	65.7	88.9	59.6	Н.о.	85.8	61.1	81.2	3.31
1-2	3.4	0.9-1.8	191.4	0.88	Н.о.	150	170	9.10	7.2	30.9	Н.о.	9.8	31.5	11.2	
1-3	3.7	1.8-2.7	103.1	0.27	Н.о.	66	40	6.12	3.9	9.5	Н.о.	3.4	7.4	7.6	
2-1	Н.о.	0-1.5	1530	1.34	Н.о.	3617	2100	2500	92.9	96.3	Н.о.	97.25	95.4	98.9	2.36
2-2	Н.о.	1.5-2.9	70.0	0.040	Н.о.	47.8	90	22.5	3.97	2.7	Н.о.	1.21	3.8	0.8	
2-3	Н.о.	2.9-4.4	52.2	0.014	Н.о.	58	18	7.0	3.12	1.0	Н.о.	1.54	0.8	0.3	
3-1	2.5	0-1.65	1454	1.71	Н.о.	2915	2300	2290	96.8	97.2	Н.о.	94.8	96.4	99.7	3.15
3-2	3.5	1.65-3.3	48.2	0.05	Н.о.	160	85	7.8	3.2	2.8	Н.о.	5.2	3.6	0.3	
4-1	0	0-0.28	0.91	0.003	Н.о.	20050	890	7583	0.01	0.03	Н.о.	70.16	6.49	53.4	3.15
4-2	0.5	0.28-0.55	2767	0.026	Н.о.	8300	5000	4803	29.75	0.27	Н.о.	29.04	36.5	33.8	
4-3	3.2	0.55-0.83	3423	0.35	Н.о.	160	6900	1628	36.80	3.61	Н.о.	0.56	50.3	11.4	
4-4	3.5	0.83-1.11	1732	4.57	Н.о.	50	750	158	18.62	47.17	Н.о.	0.17	5.47	1.11	
4-5	3.8	1.11-1.39	1101	3.3	Н.о.	11	140	11	11.84	34.06	Н.о.	0.04	1.02	0.08	
4-6	4.0	1.39-1.82	173	0.9	Н.о.	3	17	19	2.98	14.86	Н.о.	0.02	0.20	0.21	
5-1	1.5	0-0.25	1716	1.3	Н.о.	30290	1900	11650	18.82	11.20	Н.о.	86.13	19.0	73.8	3.46
5-2	3.3	0.25-0.61	3344	2.5	Н.о.	2410	4400	2710	52.40	30.77	Н.о.	9.79	62.8	24.5	
5-3	3.5	0.61-1.04	1381	3.5	Н.о.	680	850	100	26.19	52.12	Н.о.	3.34	14.7	1.10	
5-4	3.8	1.04-1.40	87	0.31	Н.о.	80	200	30	1.37	3.82	Н.о.	0.32	2.86	0.27	
5-5	3.4	1.40-2.00	46	0.10	Н.о.	60	26	19	1.22	2.09	Н.о.	0.41	0.63	0.29	
6-1	0	0-0.51	80.5	0.004	0.051	5060	3750	2970	2.75	0.08	63.09	72.44	76.37	82.92	5.04
6-2	0.5	0.51-0.61	1382	0.024	0.057	4240	1000	1900	9.45	0.10	14.08	12.14	4.07	10.61	
6-3	3.5	0.61-1.36	1638	3.159	0.012	690	630	145	82.34	98.12	21.84	14.53	18.87	5.95	
6-4	3.9	1.36-2.01	69.4	0.044	0	37	16	8	3.06	1.20	0	0.68	0.42	0.29	
6-5	3.9	2.01-2.22	175.6	0.058	0.002	35	32	20	2.40	0.49	0.99	0.20	0.26	0.22	
7-1	0	0-0.48	36.6	0.001	0.031	3925	2100	1431	1.29	0.02	50.38	49.64	38.29	47.15	5.04
7-2	2.8	0.48-1.52	1171	2.313	0.013	1768	1520	725	91.00	98.27	46.50	49.19	60.97	52.55	
7-3	4.0	1.52-2.44	113.5	0.046	0.001	48.1	21	4.7	7.71	1.71	3.12	1.17	0.74	0.30	

Таблица 92

Извлечение примесей в растворы выщелачивания

Номер опыта	ФДГ	Извлечение в раствор, %									
		РЗЭ	Th	U	P ₂ O ₅	F	Na	Mg	Al	Ti	Fe
1	1	50.5	85	Н.а.	32	-	21.4	3.8	66.4	67.2	23.0
2	2	57.7	90	Н.а.	74.6	100	85.4	97.1	80.7	59.1	57.3
3	3	56.3	100	Н.а.	69.0	100	65.8	96.0	95.8	90.6	18.9
4	4	63.0	83	Н.а.	96.2	95	98.0	Н.а.	15.0	5.6	6.6
5	4	58.0	96	Н.а.	82.9	62.5	96.0	Н.а.	Н.а.	Н.а.	Н.а.
6	5	32.0	76.5	60.7	48.5	100	72.7	75.4	65.6	27.4	14.3
7	5	29.0	74.5	62.5	47.6	100	80.8	76.6	35.4	14.7	35.0

Таблица 93

Соотношение индивидуальных РЗЭ во фракциях раствора опыта 4

Раствор	Содержание в сумме оксидов РЗЭ, мас.%								
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	
4-1	2.96	34.17	43.68	2.86	11.56	1.44	0.47	1.54	
4-2	1.52	25.25	50.79	3.85	14.30	2.01	0.38	1.08	
Раствор	Содержание в сумме оксидов РЗЭ, мас.%								
	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃	
4-1	0.14	0.67	0.11	0.29	-	0.09	-	100	
4-2	0.09	0.41	0.07	0.19	-	0.06	-	100	

ПРИМЕЧАНИЕ. Содержание РЗЭ цериевой группы выделено курсивом.

Основная часть фосфора и фтора выщелачивается уже первой фракцией раствора, соответствующей величине Ж:Т = 0.25:1 (раствор 4-1).

В пределах точности методов анализа содержание примесей в очищенных гипсовых продуктах, как и содержание РЗЭ, по высоте слоя не менялось и приведено в таблице 94. Видно, что при перколяционном выщелачивании ФДГ как текущего производства, так и хранившегося длительное время на отвале одновременно с извлечением РЗЭ получается очищенный гипсовый продукт с низким содержанием фосфора, фтора и радионуклидов. Концентрации натрия в последних фракциях растворов выщелачивания (таблица 91) указывают на то, что содержание водорастворимого натрия в очищенном фосфогипсе, 1 кг которого удерживает 0.4-0.45 кг раствора, пренебрежимо мало. Это открывает широкие возможности использования такого продукта в производстве гипсовых строительных материалов и цемента.

Таблица 94

Содержание примесей (мас.%) в полученном из ФДГ гипсовом продукте*

Опыт	Фосфогипс	ThO ₂	P ₂ O ₅ , мас.%	
			фактически	в пересчете на CaSO ₄
1	1	3·10 ⁻⁵	0.33	0.42
2	2	3·10 ⁻⁵	0.33	0.42
3	3	Не найден	0.27	0.34
4	4	Н.а.	0.40	0.50
5	4	Н.а.	0.25	0.32
6	5	7.3·10 ⁻⁵	0.41	0.52
7	5	8·10 ⁻⁵	0.42	0.53

* Ни в одном полученном продукте F не найден.

3.4.2. Перколяционное выщелачивание фосфополугидрата и его смесей с фосфодигидратом

На ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» получают только ФПГ. На предприятиях, одновременно использующих для переработки АК полугидратную и дигидратную технологии (ОАО «ФосАгро-Череповец», ОАО «Балаковские минеральные удобрения»), направляемые в отвал ФПГ и ФДГ смешиваются. Поэтому представляло интерес исследование перколяционного выщелачивания как ФПГ, так и его смеси с ФДГ.

Перколяционное выщелачивание РЗЭ из ФПГ и из ФДГ должно отличаться, поскольку:

ФПГ по сравнению с ФДГ, как правило, содержит почти в 1.5 раза больше РЗЭ и, по крайней мере, их основная часть, присутствует в виде зерен самостоятельной фазы – гидратированных фосфатов или образующихся из них фторидов;

поскольку растворимость РЗЭ в сернокислых растворах ограничена, для выщелачивания ФПГ должна требоваться более высокая величина Ж:Т;

ФПГ содержит почти в 5-8 раз больше тория по сравнению с ФДГ; таким образом, массовое отношение торий: РЗЭ для ФПГ в 3-5 раз больше, чем для ФДГ;

при быстром переходе основного компонента ФПГ $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ могут образовываться крупные куски продукта (продукт «схватывается»), в которых зерна редкоземельной фазы «замурованы» среди множества окружающих их кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; хотя крупность кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ значительно меньше, чем в ФДГ, необходимо предварительное дробление продукта.

При дроблении кусков нельзя допускать переизмельчение такого мягкого материала, как гипс, т.к. при образовании шламовых фракций будет резко возрастать гидравлическое сопротивление слоя фосфогипса. Как показала практика, оптимально дробить продукт до крупности 0.5-1 мм. Хотя этот размер превосходит размеры кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, поликристаллические частицы являются пористыми, что обеспечивает поступление раствора выщелачивания к кристаллам редкоземельной фазы и его последующее удаление. Как правило, скорость фильтрации растворов выщелачивания через слой ФПГ по сравнению со слоем ФДГ одинаковой высоты более высока. Важно обеспечить оптимальную крупность измельчения ФПГ, чтобы сбалансировать скорости растворения РЗЭ и их диффузии из объема частиц в фильтрующийся через слой раствор выщелачивания, т.к. если скорость фильтрации будет слишком велика, то это потребует для достижения высокого извлечения РЗЭ увеличения Ж:Т, и в получаемых растворах концентрация РЗЭ будет пониженной, а переизмельчение может приводить к значительному увеличению времени выщелачивания.

Отличительными особенностями исследования перколяционного выщелачивания ФПГ также являлись:

в ряде опытов с целью снижения попадания в сернокислый раствор фосфора и фтора фосфогипс предварительно промывался водой;

в ряде опытов в конце процесса сернокислый раствор из очищенного гипсового продукта вытеснялся водой;

исследовалась возможность снижения степени выщелачивания тория.

Условия проведения опытов приведены в таблице 95, а основные результаты в таблицах 96 и 97.

Таблица 95

Условия проведения опытов по перколяционному выщелачиванию ФПГ и его смеси с ФДГ (состав фосфогипсов приведен в таблице 47, V – линейная скорость фильтрации раствора, τ – время выщелачивания)

№ опыта	ФДГ	Влажность, %	Крупность	Ж:Т	V , м·ч ⁻¹	τ , ч
<i>ФПГ</i>						
8	6	0	Исходная	6.3	0.74	16
9	6	0	То же	0.44*+2+0.44*	0.105	37
10	7	0	-1.0	0.4*+3.5+0.4*	0.153	46.7
11	7	0	-0.5	0.4*+3.5+0.4*	0.090	79.4
12	7	0	-0.4	0.4*+4.75+0.4*	0.069	134
13	7	0	-0.5	0.4*+3.5+0.4*	0.10	72
14	8	5	-0.5	0.57*+4.67+0.46*	0.10	95
15	9	4.8	-3.2	3.4	0.14	30.8
16	9	4.8	-1.6	1.56+0.4*	0.037	113
17	10	22*	Н.а.	2+0.42*	0.088	48.8
18	10	0	-1.0	0.39*+2+0.39*	0.051	70
<i>Смесь ФДГ и ФПГ</i>						
19	11	15	Исходная	1.6+0.39*	0.020	215

* Расход воды.

Для выщелачивания использовали растворы, содержавшие 4 мас.% серной кислоты. Опыты с растворами меньшей концентрации нецелесообразны, т.к. растворимость гидратированных фосфатов или фторидов РЗЭ снижается при понижении концентрации серной кислоты (табл. 64). Использование более концентрированных растворов затруднило бы сорбционное извлечение РЗЭ при их последующей переработке.

С целью исследования возможности воспрепятствовать выщелачиванию тория в ряд растворов выщелачивания добавляли фторосодержащие соединения: 44.2 мг·л⁻¹ NaF (20 мг·л⁻¹ F⁻) в опыте 9, 66.3 мг·л⁻¹ NaF (30 мг·л⁻¹ F⁻) в опыте 10, 390 мг·л⁻¹ NH₄F (200 мг·л⁻¹ F⁻) в опыте 11, 440 мг·л⁻¹ NaF (200 мг·л⁻¹ F⁻) в опыте 12, 1360 мг·л⁻¹ NH₄F (700 мг·л⁻¹ F⁻) в опытах 13 и 14, 6 г·л⁻¹ H₂SiF₆ в опыте 17. В опыте 19 смесь ФПГ и ФДГ, в которой связанные с ФПГ РЗЭ присутствовали в виде гидратированных фосфатов, обработали при Ж:Т = 0.39:1 водой, содержащей 9.93 г·л⁻¹ NH₄F (5.1 г·л⁻¹ F⁻), затем выщелочили сернокислым раствором, содержащим дополнительно 58.4 мг·л⁻¹ NH₄F (30 мг·л⁻¹ F⁻).

Особенности поведения тория при сернокислотном выщелачивании фосфогипса рассмотрены в разделе 3.4.3.

Уран выщелачивается более полно, чем торий (таблица 97). Хотя его содержание в ФПГ значительно меньше, чем тория (см. таблицу 47), его вклад в радиоактивность концентратов РЗЭ должен учитываться.

При перколяционном выщелачивании лежалого ФПГ было достигнуто $\varepsilon_{tr} = 80.4\%$ при Ж:Т = 3.5:1 и крупности измельчения -0.5 мм. Снижение величины Ж:Т (опыты 9, 16-18), укрупнение ФПГ (сравни, например, опыты 10 и 11, опыт 15) приводили к снижению извлечения РЗЭ. Увеличение величины Ж:Т, как видно из данных

таблицы 96, закономерно приводило к снижению концентрации РЗЭ в растворах выщелачивания. Скорость фильтрации раствора сильно зависит от степени измельчения (таблица 95). При прочих равных условиях введение в раствор выщелачивания $700 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1} \text{ F}^-$ привело не только к снижению в 4 раза выщелачивания тория, но и заметному снижению извлечения РЗЭ (опыты 9 и 10). При правильно выбранных режимах перколяционного выщелачивания, как и ожидалось, извлечение РЗЭ из ФПГ заметно больше, чем из ФДГ, и достигалось за значительно меньшее время. Более высокая скорость выщелачивания РЗЭ из ФПГ по сравнению с ФДГ определяется различным характером присутствия в них РЗЭ (см. раздел 1).

Оптимальная величина Ж:Т при выщелачивании ФПГ в исследованных режимах была больше, чем при выщелачивании ФДГ, и должна снижаться при увеличении времени контакта ФПГ и раствора выщелачивания, т.е. уменьшении скорости фильтрации, что можно достигать как снижением крупности частиц, так и повышением высоты выщелачиваемого слоя. Скорость выщелачивания может быть увеличена также повышением $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ в растворе выщелачивания, но это затруднит извлечение РЗЭ из раствора.

Как видно из таблицы 47, в фосфогипсе 11, являющемся смесью ФПГ и ФДГ, содержание $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ равнялось 0.493 мас.%. Предварительная «активация» фосфатов РЗЭ обработкой водным раствором NH_4F обеспечила ε_{Tr} = 61.8%, что для такого продукта является удовлетворительным результатом.

Как и при перколяционном выщелачивании ФДГ, в отдельных опытах получены фракции растворов с повышенной концентрацией РЗЭ (4.17-4.64 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1} \Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ во фракциях 16-2, 16-3). Они характеризуются низким содержанием натрия, недостаточным для связывания РЗЭ в двойные сульфаты.

При предварительной перколяционной промывке ФПГ водой, взятой в количестве, соответствующем объему пустот слоя фосфогипса, в практически не содержащие серную кислоту фракции переходило 37.8-61.6% фосфора и 33-43% фтора, которые содержали $\leq 386.7 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ оксидов РЗЭ. Суммарное извлечение фосфора составляло 59-88%, а фтор, как и в случае ФДГ, практически полностью, переходил в раствор (табл. 97). Как и в ФДГ, фтор в ФПГ, по-видимому, присутствует не только в виде Na_2SiF_6 .

Содержание вредных примесей в очищенных гипсовых продуктах приведено в таблице 98. Видно, что при перколяционном выщелачивании ФПГ получается очищенный гипсовый продукт с низким содержанием фосфора, фтора и радионуклидов.

Вытеснение на заключительной стадии перколяционного выщелачивания сернокислого раствора водой позволило снизить расход серной кислоты и потери РЗЭ с удерживаемым раствором, а также расход нейтрализующего кальцийсодержащего реагента при доводке величины рН очищенного гипсового продукта до нормируемой величины.

Таблица 96

Изменение состава растворов при выщелачивании перколяционным методом с использованием раствора с $C_{H_2SO_4} = 4$ мас.%

Раст- вор	$C_{H_2SO_4}$, мас.%	Ж:Т	Содержание в растворе, мг·л ⁻¹						Распределение по фракциям, %						Аэфф, КБк·кг ⁻¹		
			ΣTr_2O_3	ThO ₂	UO ₂	P ₂ O ₅	F	Na ₂ O	ΣTr_2O_3	Th	U	P	F	Na			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
8-1	Н.а.	0-0.54	998	0.10	Н.а.	11350	3600	3864	14.65	0.54	Н.а.	75.08	62.9	89.1	8.19		
8-2	Н.а.	0.54-1.9	1285	1.24	Н.а.	605	340	497	47.16	15.95	Н.а.	10.00	14.9	10.9			
8-3	Н.а.	1.9-3.4	871	5.15	Н.а.	426	300	Н.а.	35.17	72.87	Н.а.	7.75	12.2	-			
8-4	Н.а.	3.4-4.7	67.0	0.67	Н.а.	209	220	Н.а.	2.46	8.62	Н.а.	3.46	7.6	-			
8-5	Н.а.	4.7-6.3	12.8	0.13	Н.а.	187	46	Н.а.	0.56	2.01	Н.а.	3.71	2.4	-			
9-1	0.4	0-0.44	249.4	0.023	0.695	10400	2140	3090	3.92	0.40	31.24	61.6	33.3	66.4	2.52		
9-2	3.0	0.44-1.22	920.0	0.434	0.496	2330	1210	679	25.3	13.12	39.01	24.1	32.9	25.5			
9-3	3.7	1.22-2.11	1460	1.594	0.232	830	680	132	45.9	55.08	20.85	9.8	21.1	5.7			
9-4	2.0	2.11-2.55	1582.6	1.817	0.198	750	810	114	24.88	31.4	8.90	4.4	12.6	2.4			
10-1	0	0-0.39	231.5	0.0095	1.08	10100	3680	3966	2.18	0.04	22.52	37.75	43.1	53.8	4.40		
10-2	3.3	0.39-2.19	1456.4	1.515	0.37	3130	900	627	63.54	41.44	53.31	54.32	49.0	39.4			
10-3	3.0	2.19-4.07	756.5	2.06	0.088	440	140	104	34.28	58.51	13.17	7.93	7.9	6.8			
11-1	0	0-0.39	270.2	0.018	1.19	12190	3200	4153	2.22	0.13	45.6	50.03	36.7	76.6	4.09		
11-2	3.0	0.39-3.89	1295	1.482	0.154	1320	800	138	97.78	99.87	54.4	49.97	63.3	23.4			
12-1	0	0-0.48	228.2	0.015	0.60	6350	2750	4393	2.45	0.09	40.2	58.24	36.1	84.5	5.10		
12-2	2.8	0.48-3.48	1376	2.344	0.14	700	640	205	93.30	86.43	59.2	40.55	47.1	11.8			
12-3	3.5	3.48-4.69	133.3	0.733	0.003	40	460	176.3	3.39	10.92	0.5	0.94	13.8	3.3			
12-4	1.8	4.69-5.15	82.75	0.452	0.002	30	285	128.2	0.86	2.57	0.1	0.27	3.0	0.3			
13-1	0	0-0.39	386.7	0.045	0.725	11600	1820	2472	4.42	1.3	42.3	54.0	Н.о.	90.7	1.10		
13-2	3.1	0.39-3.89	930	0.38	0.11	1096	1110	65.7	95.58	98.7	57.7	46.0	Н.о.	19.3			
14-1	0	0-0.57	49.8	0.008	0.422	5310	1050	2681	0.62	0.05	26.79	42.84	15.88	71.7	5.98		
14-2	2.5	0.57-3.58	1479	2.58	0.216	1280	1550	187	98.02	91.84	72.33	54.46	67.79	26.4			
14-3	3.2	3.58-5.26	29.5	0.326	0.004	97	1020	20.3	1.08	6.43	0.73	2.29	14.15	1.59			
14-4	3.2	5.26-5.7	26.6	0.31	0.003	61	880	14.6	0.27	1.67	0.15	0.40	2.18	0.31			

1	2	3	4	56	7	8	9	10	11	12	13	15	16	17	18
15-3	3.7	1.7-2.5	147.4	1.16	Н.а.	90	100	9.38	4.1	15.6	Н.а.	0.82	3.0	0.6	5.67
15-4	4.0	2.5-3.4	90.9	0.52	Н.а.	50	9.5	6.89	2.7	7.4	Н.а.	0.49	0.3	0.5	
15-1	2.7	0-0.83	2660	3.06	Н.а.	9310	2350	1324	73.7	41.1	Н.а.	84.84	69.5	82.6	
15-2	3.4	0.8-1.7	703	2.67	Н.а.	1520	920	261	19.5	35.9	Н.а.	13.85	27.2	16.3	
16-1	2.0	0-0.28	1802	0.50	0.125	24230	4600	2424	13.77	4.03	24.9	74.07	69.0	69.8	3.15
16-2	3.0	0.28-0.56	4635	0.42	0.02	4380	1500	596	35.41	3.44	4.0	13.39	13.8	17.2	
16-3	3.0	0.56-0.84	4174	1.16	0.273	2700	800	273	31.89	9.42	54.4	8.25	7.36	7.86	
16-4	3.8	0.84-1.16	1707	3.22	0.07	1040	600	132	15.65	31.46	16.7	3.82	6.62	4.56	
16-5	3.9	1.16-1.56	306	4.53	Н.а.	110	250	16.4	3.28	51.64	Н.а.	0.47	3.22	0.66	
17-1	0	0-0.28	153.5	0.029	Н.о.	15150	4250	3909	2.17	0.23	Н.а.	41.57	-	45.7	5.04
17-2	3.8	0.28-1.86	1169	2.03	Н.о.	3590	2600	644	94.40	92.39	Н.а.	56.15	-	42.9	
17-3	3.0	1.86-2.19	201.6	0.77	Н.о.	690	2180	118	3.43	7.38	Н.а.	2.27	-	1.65	
18-1	0	0-0.125	214.7	0.198	1.866	30290	7120	6334	1.19	0.68	45.4	34.92	-	-	4.47
18-2	0.3	0.125-0.30	444.9	0.069	0.337	7100	6870	3117	3.83	0.37	12.8	12.73	-	-	
18-3	1.7	0.30-0.39	892.9	0.245	0.126	3690	5000	1715	2.75	0.46	1.7	2.36	-	-	
18-4	3.7	0.39-2.0	1101.6	1.908	0.109	2710	1090	463	92.23	98.49	40.1	49.99	-	-	
19-1	0	0-0.17	248	0.002	0.1	5520	1140	1135	1.36	<0.01	13.6	22.02	8.8	48.0	3.46
19-2	3.5	0.17-1.19	2791	2.8	0.1	3040	1800	196	94.27	73.26	84.1	74.79	85.3	50.8	
19-3	3.2	1.19-1.75	239.5	1.89	0.005	240	230	10.1	4.37	26.73	2.3	3.19	5.9	1.42	

Таблица 97

Извлечение примесей в растворы выщелачивания

Номер опыта	Фосфогипс	Извлечение в раствор, %									
		РЗЭ	Th	U	P ₂ O ₅	F	Na	Mg	Al	Ti	Fe
ФПГ											
8	6	72.2	87	Н.а.	59.3	100	63.6	95.3	76.3	50.0	54.5
9	6	48.8	17	Н.а.	88.3	100	100	49.2	100	26.6	27.9
10	7	70.1	52	92.4	86.7	100	97.3	48.3	94.1	31.8	17.5
11	7	80.4	40.9	77.9	73.3	100	76.6	48.9	90.5	52.5	26.7
12	7	75.1	65.0	49.7	57.5	100	89	27.0	85.6	45.2	15.6
13	7	57.7	10.5	47.9	70.0	Н.о.	40.4	30.3	43.6	59.4	0.8
14	8	79.5	76.7	94.5	61.8	100	91.8	83.3	88.1	27.2	48.0
15	9	51.8	39	Н.а.	72	94	53.4	21.5	69.8	54	7.1
16	9	62.0	23	Н.а.	70.2	100	38.6	42.3	91.0	59.0	9.1
17	10	33.0	25	93.1	77.3	100	82.5	42.2	72.0	90.3	9.1
18	10	39.8	26	85.6	80.4	100	91.9	75.9	85.5	100	3.8
Смесь ФДГ и ФПГ											
19	11	61.8	79	12.0	60.3	100	57.1	75	71.2	54.5	25.0

Таблица 98

Содержание примесей в полученном из ФПГ гипсовом продукте, мас.%

Номер опыта	Фосфогипс	ThO ₂	P ₂ O ₅ , мас.%		F
			Фактически	В пересчете на CaSO ₄	
8	6	2·10 ⁻⁴	0.344	0.44	Не найден
9	6	10·10 ⁻⁴	0.39	0.49	0.0012
10	7	12·10 ⁻⁴	0.30	0.38	≤ 0.001%
11	7	Н. а.	0.28	0.35	Не найден
13	7	11.3·10 ⁻⁴	0.25	0.32	То же
14	8	2.8·10 ⁻⁴	0.42	0.53	»
15	9	1·10 ⁻⁴	0.25	0.32	»
18	10	8·10 ⁻⁴	0.24	0.30	»
19	11	7.5·10 ⁻⁴	0.32	0.40	»

3.4.3. Исследование закономерностей выщелачивания тория при перколяционном выщелачивании фосфогипса

Как при перколяционном, так и при агитационном выщелачивании низкоконцентрированными растворами серной кислоты (≤ 10 мас.%) фосфогипсов торий переходит в растворы выщелачивания в большей степени, чем РЗЭ.

Ниже показано (раздел 3.5.4), что одним из наиболее перспективных направлений извлечения РЗЭ из растворов выщелачивания с низкой концентрацией серной кислоты является сорбция сульфокатионитом с последующей десорбцией концентрированными растворами солей аммония. Торий сорбируется и десорбируется вместе с РЗЭ, но ступенчатой нейтрализацией десорбатов возможно отделение тория в виде кека (см. раздел 3.5.4.5), $A_{эфф}$ которого при переработке ФПГ может достигать 7.9-9.4 КБк·кг⁻¹, т.е. кек относится к IV классу материалов с природными радионуклидами. Это значительно затруднит организацию извлечения РЗЭ из фосфогипса [189].

Поэтому актуальной задачей являлась разработка технологии переработки фосфогипсов, исключая образование промежуточных и конечных продуктов с повышенной радиоактивностью.

Растворимость фторида ThF_4 в воде равна $2 \cdot 10^{-5}$ мас.% [181], что эквивалентно лишь $0.17 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \text{ ThO}_2$ и $0.05 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \text{ F}^-$. Предположили, что он малорастворим и в слабокислых растворах. Тогда попадание тория в растворы выщелачивания можно предотвратить, вводя в исходный сернокислый раствор фторид-ион. Поскольку в сернокислых растворах фториды трехвалентных РЗЭ достаточно растворимы [111, 112], при «разумных» концентрациях фторид-ион не должен заметно препятствовать выщелачиванию РЗЭ, но будет связывать торий в ThF_4 , который в перколяционном процессе будет оставаться в фосфогипсе.

В получающихся при сернокислотном выщелачивании фосфогипсов производственных растворах содержание фтора может превышать $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ (таблица 96). Однако фтор в фосфогипсах присутствует преимущественно в виде SiF_6^{2-} (исключение – лежалый ФПГ, где, кроме фторсиликатов щелочных металлов, часть фтора входит в состав фторидов РЗЭ), т.к. именно в таком виде присутствует в ЭФК. Это доказывается тем, что при введении в ЭФК катиона натрия основная часть фтора осаждается в виде Na_2SiF_6 . Хотя алюминий также является сильным акцептором фтора, Na_3AlF_6 в осадке не обнаруживается. Методом ядерного магнитного резонанса подтверждено, что при температуре $\leq 25^\circ\text{C}$ в ЭФК, содержащей 38.6 мас.% H_3PO_4 , фтор присутствует, главным образом, в виде иона SiF_6^{2-} . Для алюминия в ЭФК в незначительных концентрациях найдены комплексы AlF_3 , $\text{AlF}_3(\text{H}_3\text{PO}_4)$, $\text{AlF}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и $\text{AlF}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [125].

Хотя в растворах выщелачивания концентрация SiF_6^{2-} может превышать $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ в пересчете на фтор, концентрация образующегося при его гидролизе фтор-иона очень мала (оценена равной около $0.7 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ [190]) и не влияет на эффективность выщелачивания тория из фосфогипсов, которая достигала 100% при выщелачивании ФДГ (таблица 92) и 87% при выщелачивании ФПГ (таблица 97).

Исследование влияния введения фтор-иона в раствор выщелачивания на эффективность перехода в раствор тория показало (таблица 99), что концентрация $30\text{-}200 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ фтор-иона способствовала снижению выщелачивания тория, но в недостаточной степени. Лучший результат был получен в опыте 11, но при этом содержание тория относительно суммы РЗЭ в растворе выщелачивания снизилось лишь до 0.11 мас.% с 0.22 мас.% в исходном ФПГ.

Снижение извлечения в раствор тория для разных партий ФПГ не коррелировалось с количеством введенного фтор-иона. При введении $700 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ фтор-иона в опытах 13 и 14, проводившихся в близких условиях, но с различными партиями ФПГ, были получены противоречивые результаты. В опыте 13 резко снизилось выщелачивание тория и заметно, хотя и в значительно меньшей степени, выщелачивание и концентрация РЗЭ в растворах выщелачивания, при этом было получено перспективное значение $A_{\text{эфф}} = 1.1 \text{ КБк} \cdot \text{кг}^{-1}$. Однако в опыте 14 при одинаковой концентрации введенный в раствор выщелачивания фтор-ион не затруднил переход в раствор ни тория, ни РЗЭ.

Отсюда следует, что фтор-ион может препятствовать выщелачиванию тория. Однако вводимый фтор-ион, по-видимому, расходуется не только на образование ThF_4 , но и других более устойчивых по сравнению с ThF_4 , соединений. В случае, если фтор-иона достаточно и для образования других соединений, выщелачивание тория из фосфогипса предотвращается, а если недостаточно, он в первую очередь расходуется на эти цели и не влияет на эффективность выщелачивания тория.

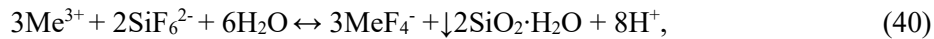
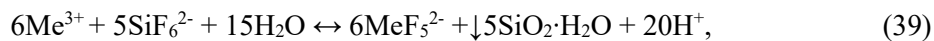
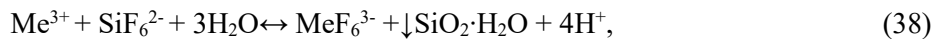
Таблица 99

Условия и результаты опытов по выщелачиванию ФПП серноокислыми растворами с фторсодержащими добавками

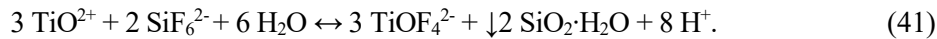
Номер опыта	Содержание в ФПП, мас. %		Введено фтора в раствор		Время процесса, ч	Извлечение в раствор, %		Содержание в растворе, мг·л ⁻¹		
	РЗЭ	ThO ₂	источник	мг·л ⁻¹		РЗЭ	Th	ΣTr ₂ O ₃	ThO ₂	F
8	0.585	15·10 ⁻⁴	-	-	72	72.2	87	1285	1.24	1266
10	0.59	13·10 ⁻⁴	NaF	30	79	70.1	52	1456	1.52	900
12	0.59	13·10 ⁻⁴	NaF	200	75	75.1	65	1376	2.34	640
11	0.59	13·10 ⁻⁴	NH ₄ F	200	80	80.4	42	1295	1.48	800
13	0.59	13·10 ⁻⁴	NH ₄ F	700	58	57.7	10.5	930	0.38	1096
14	0.576	12·10 ⁻⁴	NH ₄ F	700	80	79.5	70.6	1479	2.58	1280

В растворах выщелачивания содержатся фтор-акцепторы: алюминий, титан, железо. Концентрация алюминия значительно превышает концентрацию титана и железа. В водных средах фтор-комплексы алюминия более устойчивы, чем SiF₆²⁻ [157, 191]. Предположим, что в растворах выщелачивания прежде всего именно катион Al³⁺ может связывать вводимый фтор-ион. Состав фторидных комплексов, образуемых алюминием и железом (III) в водных растворах, зависит от содержания фтор-иона [192, 193].

Выщелачивающиеся катионы Al³⁺, Fe³⁺ и TiO²⁺ могут взаимодействовать с SiF₆²⁻ с образованием фторидных комплексов по возможным реакциям:



где Me = Al, Fe, и



Как видно из уравнений (38-41), повышение кислотности раствора должно способствовать существованию SiF₆²⁻, однако представляло интерес выяснить, могут ли в растворах выщелачивания из фторсиликата образовываться содержащие фтор комплексы алюминия, железа, титанила.

Исследование взаимодействия катионов алюминия, железа (III) и титанила с SiF₆²⁻ в растворах, содержащих 3 мас.% H₂SO₄ и 0-2.1 г·л⁻¹ H₃PO₄, позволило объяснить противоречивые результаты, полученные в опытах 13 и 14 (таблица 99). Оно показало, что катионы алюминия, железа (III) и титанила присоединяют фтор кремнефторида. Степень обмена зависит от вида катиона – акцептора фтора, кислотности среды, времени взаимодействия. В кислых средах катион алюминия является значительно более сильным акцептором фтора, чем катион железа (III). Обмен проходит достаточно быстро. Повышение кислотности раствора, как и следовало ожидать, уменьшает переход фтора от SiF₆²⁻ к катионам алюминия и железа (III). Содержащийся в серноокислых растворах фосфат-ион снижает фтор-акцепторные свойства алюминия, но практически не влияет на фтор-акцепторные свойства железа (III) [194].

Объем V_p и состав растворов выщелачивания, полученных в опытах 13 и 14, приведены в таблице 100.

Состав растворов выщелачивания

Номер опыта	V _p , л	Концентрация компонентов, мг·л ⁻¹									
		Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	∑Tr ₂ O ₃	F	P ₂ O ₅
13	12.6	65.7	1.65	789.1	142.7	46.3	0.9	0.38	930	1110	1096
14	10.5	187	3.28	1036	286	48.1	36.1	2.58	1479	1550	1280

Из таблицы 100 видно, что в растворе опыта 14 концентрация алюминия в 2 раза больше по сравнению с раствором опыта 13. Также несколько больше концентрация другого акцептора фтора – катиона Fe³⁺. При анализе результатов опытов 13 и 14 полагали, что выщелачивающиеся из фосфогипса алюминий и железо, попадая в сернокислый раствор в виде Al³⁺ и Fe³⁺, быстро присоединяют введенный фтор-ион. Взаимодействие этих катионов с выщелачивающимся одновременно SiF₆²⁻, независимо от того, какая реакция из (38-41) реально определяет это взаимодействие, как показал эксперимент, требует намного большего времени. Для связывания 286 мг·л⁻¹Al³⁺ в AlF₆³⁻ по расчету требуется 640 мг·л⁻¹ фтор-иона. Кроме того, 85 мг·л⁻¹ могут расходоваться на образование FeF₆³⁻ и TiOF₄²⁻. Таким образом, в опыте 14 количество введенного фтор-иона соответствовало его потребности на образование прочных фтор-комплексов. Этим можно объяснить нехватку фтора на образование ThF₄ и, как следствие, высокое извлечение тория в раствор выщелачивания. В опыте 13 количество введенного фтор-иона, напротив, превышало требующееся для образования фторкомплексов количество алюминия и железа. Избыток фтор-иона приводил как к образованию ThF₄, так и к ограничению растворимых в низкоконцентрированных (≤ 4 мас.%) сернокислых растворах фторидов РЗЭ, прежде всего, цериевой группы [111, 112]. Это определило их более низкое извлечение в раствор выщелачивания опыта 13.

В растворах выщелачивания текущая концентрация алюминия (вероятно, также титана и железа) изменяется в ходе процесса.

Оценили возможное изменение концентрации алюминия в ходе выщелачивания, допустив, что скорость выщелачивания и концентрация алюминия в растворе пропорциональны его средней остаточной концентрации в фосфогипсе.

Тогда

$$dC_{Al^{3+}} = -C_{Al^{3+}} \cdot dV_p, \quad (42)$$

где V_p – объем раствора выщелачивания; C_{Al³⁺} – текущая концентрация алюминия в растворе. Интегрирование уравнения (42) дает зависимость текущей концентрации алюминия от V_p:

$$C_{Al^{3+}} = K \cdot e^{-V_p}, \quad (43)$$

где K – постоянная интегрирования.

Количество перешедшего в раствор алюминия $G_{Al^{3+}}$ в интервале от V_{p1} до V_{p2} определяется уравнением:

$$G_{Al^{3+}} = \int_{V_{p1}}^{V_{p2}} C_{Al^{3+}} \cdot dV_p = K \left(\frac{1}{e^{V_{p1}}} - \frac{1}{e^{V_{p2}}} \right) \text{ или} \quad (44)$$

$$G_{Al_2O_3} = K_1 \left(\frac{1}{e^{V_{p1}}} - \frac{1}{e^{V_{p2}}} \right), \quad (45)$$

где e – основание натурального логарифма.

Поскольку $G_{Al_2O_3} = V_p \cdot C_{Al_2O_3}$, для опытов 13 и 14а с учетом, что $1/e^{V_{p2}} \approx 0$, $K_1 = G_{Al_2O_3} \cdot e^{V_{p1}}$ и составляет соответственно 1798.2 и 3017.3 ($C_{Al_2O_3}$ в таблице 100, мг·л⁻¹; V_p в л).

В таблице 101 приведены рассчитанные по уравнению (43) значения изменения текущей концентрации алюминия в растворах выщелачивания опытов 13 и 14 от объема раствора выщелачивания. Эти расчеты недостаточно точны, поскольку концентрация алюминия в дополнительном растворе объемом 7.45 л, полученном в опыте 14 после отделения продукционного раствора, составила 22.4 мг·л⁻¹ Al_2O_3 и превышала ожидавшуюся по расчету (в конце получения продукционного раствора расчетная концентрация найдена 0.46 мг·л⁻¹). Следовательно, концентрация алюминия в продукционном растворе изменяется не так резко. Однако в получающейся вначале процесса выщелачивания значительной части продукционного раствора опыта 14 концентрация алюминия наверняка достаточна для связывания во фтор-алюминатные комплексы всего введенного фтор-иона. Следует отметить, что в опыте 14 концентрации титана и железа в продукционном и дополнительном растворах отличались значительно в меньшей степени, чем алюминия.

В заключение отметим, что при сернокислотном выщелачивании ФПГ вначале торий, несмотря на то, что его содержание в ФПГ значительно больше, чем в ФДГ, выщелачивается достаточно трудно, в то время как из ФДГ он легко выщелачивается уже в начале процесса (рисунок 27).

Таблица 101

Расчетное изменение текущей концентрации алюминия
(в пересчете на оксид) в растворе выщелачивания

Номер опыта	Текущая концентрации алюминия в растворе выщелачивания, мг·л ⁻¹ , при V_p , л					
	1	2	3	4	10.5	12.6
13	662	243	90	33	-	0.01
14	1110	408	150	55	0.08	-

Казалось бы, в этом есть противоречие. Действительно, раствор выщелачивания вначале содержит повышенную концентрацию алюминия. Фтор-ион должен связываться алюминием в комплекс, не оказывая затрудняющего влияния на выщелачивание тория.

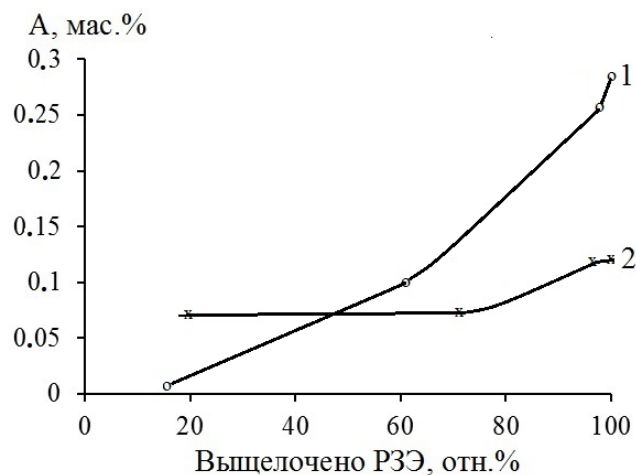


Рис.27. Изменение относительного содержания тория в ходе выщелачивания: 1 – ФПГ, 2 – ФДГ

Однако относительное затруднение выщелачивания тория из ФПГ в начале процесса связано с тем, что в отличие от ФДГ в лежалом ФПГ фтор содержится не только в виде SiF_6^{2-} , но и частично в виде гидратированных фторидов РЗЭ. Поэтому при выщелачивании ФДГ фтор практически полностью попадает в растворы в виде SiF_6^{2-} , в то время как при выщелачивании ФПГ часть фтора, особенно в первых фракциях раствора, присутствует в виде иона F^- , образующегося по реакции:



Максимально концентрация связанного с РЗЭ фтора в 2.9 раза меньше концентрации оксидов РЗЭ, составляя ≤ 0.2 мас.%, что при оптимальной величине Ж:Т \approx 3.4:1 соответствует его средней концентрации в растворах выщелачивания ФПГ не более $590 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Однако связанный с РЗЭ фтор-ион переходит в раствор выщелачивания неравномерно: вначале его концентрация, судя по концентрации РЗЭ в растворе выщелачивания, повышена. При этом она оказывается достаточной не только для образования фторкомплексов алюминия (титана, железа), но и связывания тория в ThF_4 , основная часть которого выпадает в осадок, задерживающийся слоем фосфогипса. При дальнейшем выщелачивании по мере растворения фторидов РЗЭ концентрация образующегося по реакции (46) фтор-иона снижается, он преимущественно реагирует с продолжающимися выщелачиваться катионами – комплексообразователями, а торий остается в растворе выщелачивания в виде сульфата. ФДГ не содержит фторидов РЗЭ, поэтому выщелачивание тория из него определяется кинетическими факторами, а извлечение в раствор, несмотря на значительно более низкое исходное содержание, выше, чем при выщелачивании ФПГ.

Следует также учитывать, что часть образовавшегося ультрадисперсного фторида тория может проходить через слой фосфогипса, поскольку образует высокоустойчивую суспензию: как показало специальное исследование, осаждение фторида тория в слое раствора 4 мас.% H_2SO_4 высотой 100 мм за 3 суток практически не проходило.

Таким образом, воспроизводимо предотвратить выщелачивание тория из фосфогипсов введением в раствор выщелачивания содержащих фтор-ион соединений не представляется возможным из-за непостоянства содержания в фосфогипсах фтор-акцепторных примесей. Обеспечить постоянное содержание фтор-акцепторных катионов в фосфогипсе нельзя, т.к. они, главным образом алюминий, попадают в ЭФК и затем в фосфогипс из акцессорных минералов, в том числе нефелин, содержание которых в концентрате не постоянно. Кроме того, фтор-акцепторные катионы при перколяционном выщелачивании переходят в раствор неравномерно. Поэтому стабильное снижение содержания тория в растворе выщелачивания введением фтор-иона технологически труднодостижимо.

3.4.4. Предотвращение накопления тория в растворах выщелачивания

В растворах выщелачивания содержание SiF_6^{2-} значительно превышает необходимое для полного «фторирования» основного фтор-акцептора – катиона алюминия по реакциям (38)-(40), и время взаимодействия (с момента получения раствора выщелачивания до поступления его на сорбцию) достаточно для протекания этих реакций [194]. Поэтому полагали, что если в раствор ввести фтор-ион, он будет взаимодействовать преимущественно с торием и РЗЭ с образованием их малорастворимых фторидов.

Заметим, что в сернокислых растворах наиболее труднорастворимые фториды РЗЭ цериевой группы все же заметно растворимы [111, 112], если растворимость ThF_4 в сернокислой среде мала, то удастся обеспечить эффективное осаждение тория при исключении или незначительном соосаждении РЗЭ.

При исследовании возможности осаждения тория введением фтор-иона в растворы выщелачивания опытов 10 и 11 (таблицы 95-97) добавляли различные количества NH_4F . После отделения фильтрацией образывавшихся взвесей растворы анализировали. В таблице 102 сопоставлены концентрации тория, РЗЭ и основных катионных примесей в растворах до (набраны курсивом) и после их обработки фторидом аммония.

Из данных таблицы 102 видно, что введение фтор-иона практически не влияло на остаточное содержание большинства компонентов раствора, кроме тория и РЗЭ. При этом возможно достаточно глубокое осаждение тория (растворы 10-3-3, 11-2-3, 10-2-3). У всех исследованных растворов эффективность осаждения тория возрастала с увеличением концентрации введенного фтор-иона. Однако у разных растворов влияние концентрации введенного фтор-иона на осаждение тория было различным. Так, в растворе 10-2-1 в осадок перешло 12.9% тория при расходе F^- 205 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$, в то время как в растворе 10-3-2 при расходе F^- 360 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ перешло в осадок лишь 5.1% тория. При этом в исходном растворе 10-2 концентрация алюминия была в 5, а РЗЭ примерно в 2 раза выше, чем в исходном растворе 10-3.

Значительное осаждение тория достигалось, как правило, лишь в случае, если одновременно в осадок попадала заметная часть РЗЭ. Повышение концентрации фтор-иона прежде всего приводило к осаждению иттрия и РЗЭ цериевой группы (табл. 103) и лишь в малой степени влияло на осаждение тяжелых РЗЭ.

Таблица 102

Влияние расхода NH_4F на концентрацию РЗЭ и основных примесей
в сернокислом растворе выщелачивания ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0-3.3$ мас.%)

Раст- вор	Фтор, мг·л ⁻¹		Концентрация в растворах, мг·л ⁻¹							
	было	введено	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	ΣTr ₂ O ₃
10-3	140	0	104	799	113	13.8	27.2	2.06	0.0875	756.5
10-3-1	140	257	104	793	103	12.6	27.1	2.00	0.078	714
10-3-2	140	360	104	794	110	12.3	27.2	1.955	0.077	711
10-3-3	140	719	104	794	110	12.6	27.2	0.008	0.080	289
11-2	800	0	138	780	310	40.8	53.4	1.48	0.154	1295
11-2-1	800	822	138	779	310	39.8	49.9	0.94	0.154	1295
11-2-2	800	924	138	778	300	40.5	49.9	0.17	0.150	1163
11-2-3	800	1027	138	770	310	40.1	49.9	0.038	0.154	1028
10-2	900	0	627	911	553	31.7	92.3	1.52	0.372	1456
10-2-1	900	205	627	911	539	31.0	91.0	1.32	0.372	1452
10-2-2	900	410	627	911	539	31.0	91.4	0.21	0.362	1423
10-2-3	900	719	627	911	498	31.0	90.0	0.013	0.360	1012

ПРИМЕЧАНИЕ. Курсивом выделены исходные растворы.

Таблица 103

Потери РЗЭ с выделенными из растворов фторидными осадками

Осадок из раствора	Потери с фторидным осадком, отн. %							
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
11-2-2	6.0	11.7	12.3	8.6	5.5	6.9	1.3	4.8
11-2-3	17.2	22.9	22.4	17.2	17.5	16.5	7.3	12.8
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTr
11-2-2	0	0.01	0	0	0	0	0	10.3
11-2-3	1.22	2.04	6.98	1.96	0	0.81	0	20.6

Полученные экспериментальные данные были противоречивы. Так, в растворе 10-2-1 и, особенно, 11-2-1 снижение концентрации тория наблюдалось при крайне незначительном снижении концентрации РЗЭ, хотя начальная концентрация РЗЭ в исходных растворах была значительно выше, чем в растворе 10-3. Кроме того, в растворах серии 10-2 осаждение тория было достигнуто при значительно меньшем «расходе» фтор-иона, в то время как в исходном растворе 10-2 содержание РЗЭ и катионов-акцепторов фтора было значительно выше, чем в растворах серии 10-3. Это не объяснялось возможным влиянием фтор-акцепторных примесей, прежде всего, алюминия, поскольку отсутствовала связь между концентрацией в растворах алюминия и РЗЭ и обеспечивающим осаждение тория расходом NH_4F . При этом часто при высокой степени осаждения тория наблюдалось и заметное осаждение РЗЭ.

Предположили, что образование осадка ThF_4 происходит при введении достаточно малых концентраций фтор-иона, но образующийся ультрадисперсный осадок ThF_4 проходит через бумажные фильтры «синяя лента» и задерживается на них только в случае, если на фильтре дополнительно осаждается слой тонкодисперсных фторидов РЗЭ.

Попытка выделить осадок ThF_4 отстаиванием в течение 120 ч оказалась безрезультатной. Однако, когда на фильтры предварительно нанесли слой синтезированных фторидов РЗЭ, торий стал задерживаться фильтрующим слоем (рисунок 28), при этом для уменьшения содержания тория в растворе в 3 раза оказалось достаточно 25 мг·л⁻¹ фтор-иона.

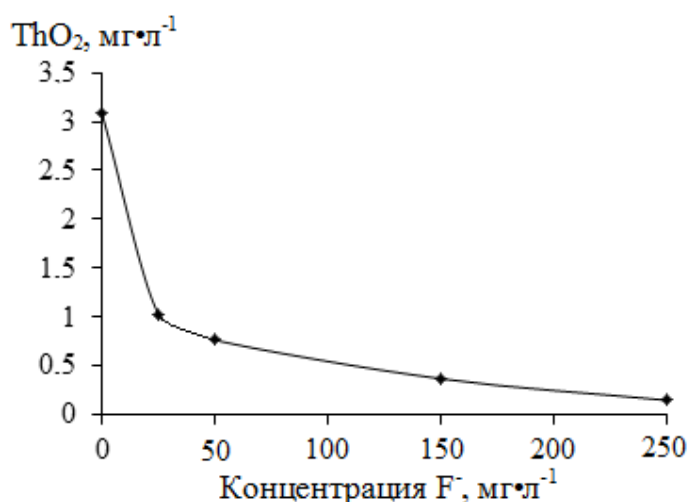


Рис.28. Зависимость остаточной концентрации тория в сернокислом растворе выщелачивания ($C_{H_2SO_4} = 3.3$ мас.%) от концентрации введенного фтор-иона

Предположили, что введение фтор-иона в оборотный раствор выщелачивания позволит предотвратить накопление радионуклидов в продукционных растворах при их использовании для выщелачивания фосфогипса. Для проверки гипотезы провели сравнительные опыты по выщелачиванию «лежалого» ФПГ оборотными растворами, как не содержащим добавку фтор-иона (раствор 1), так и содержащим $100 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ введенного в виде NH_4F фтор-иона (раствор 2). Оборотные растворы содержали кальций ($\approx 1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ CaO}$), т.к. в процессе сорбционной переработки растворов выщелачивания, как показано в разделе 3.5, могут быть получены сернокислые растворы, практически не содержащие РЗЭ, но содержащие практически весь выщелоченный из фосфогипса торий. Перед использованием их укрепляли концентрированной H_2SO_4 до $C_{H_2SO_4} = 4$ мас.%. Опыты проводили следующим образом. В перколяционную колонну заливали 2.0 л воды и загружали 3.2-3.35 кг сухого ФПГ, после чего последовательно подавали оборотный раствор и в конце 2.0 л воды. Состав исходных и полученных продуктов приведен соответственно в таблицах 104 и 105.

Таблица 104

Содержание основных примесей в ФПГ и очищенных гипсовых продуктах

Содержание, мас.%										
Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	ΣTr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F
В исходном ФПГ										
0.335	0.131	0.0133	0.245	0.023	0.185	$12 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.596	1.1	0.35
После выщелачивания раствором 1										
0.03	0.03	0.003	0.041	0.009	0.163	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$0.2 \cdot 10^{-4}$	0.106	0.35	<0.001
После выщелачивания раствором 2										
0.040	0.035	0.0012	0.145	0.0073	0.18	$15 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \cdot 10^{-4}$	0.158	0.16	<0.001

Таблица 105

Объем и состав использованных для выщелачивания и полученных растворов

V, л	$C_{H_2SO_4}$, мас.%	Содержание, мг·л ⁻¹									
		Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	ΣTr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F
Исходный раствор без добавки фтор-иона (скорость протекания 0.073 м·ч ⁻¹)											
11.5	4.0	256	964	210	32.6	86.1	2.73	0.10	222	810	795
Продукционные растворы											
1.9	0	2913	911	600	2.05	19	0.004	0.35	9.26	5400	640
10.7	3.6	566	1122	678	67.3	118	5.06	0.37	1701	2050	1650
3.1	3.7	226	985	245	47.6	85.8	2.96	0.12	178.4	750	950
2.45	2.8	64.5	908	130	32.9	65.2	1.22	0.087	70.9	470	680
Исходный раствор с добавкой 300 мг·л ⁻¹ фтор-иона (скорость протекания 0.153 м·ч ⁻¹)											
10.4	4.0	455	638	534	59.6	115	4.29	0.28	86.7	2050	1950
Продукционные растворы											
1.8	0	2928	776	567	1.9	10.9	7·10 ⁻⁴	0.29	1.92	6700	690
10.0	3.3	725	942	749	63.9	137	0.57	0.18	1339	3870	2500
1.7	2.8	483	827	1065	71.9	89.6	3.08	0.14	883	1970	3300

Из таблицы 104 следует, что при использовании для выщелачивания раствора 1 извлечение тория в раствор составило 81.7%, а урана 83.7%. В основном продукционном растворе содержание ThO₂ увеличилось с 2.73 до 5.06 мг·л⁻¹, т.е. почти в 2 раза, а урана в 3.7 раза. В очищенном гипсовом продукте содержание тория уменьшилось в 5.5 раз, урана в 6 раз. Таким образом, его удельная эффективная радиоактивность $A_{эфф}$ уменьшилась с 50 до 9 Бк·кг⁻¹.

При выщелачивании раствором 2, напротив, содержание тория в продукционных растворах снизилось, составив в среднем 0.93 мг·л⁻¹ (таблица 105), а в очищенном гипсовом продукте увеличилось. Судя по содержанию радионуклидов в полученных растворах выщелачивания, содержание ThO₂ в очищенном гипсовом продукте выросло до 22.5 10⁻⁴ мас.%, при этом его $A_{эфф}$ увеличился до 84 Бк·кг⁻¹. Таким образом, его средняя радиоактивность в 4 раза меньше допустимой для использования в гражданском строительстве без ограничений [189].

Меньший объем и вдвое более высокая скорость протекания раствора 2 вызвали снижение извлечения РЗЭ в раствор выщелачивания с 82.2 до 73.4%. Однако это не связано с введением в раствор выщелачивания фтор-иона. Действительно, при выщелачивании ФПГ «свежим» сернокислым раствором и одинаковых величинах Ж:Т и скорости протекания извлечение РЗЭ составило только 70.1%.

Отметим также, что содержащийся в оборотном растворе сульфат кальция не затруднял сернокислотное выщелачивание РЗЭ из фосфогипса, и при использовании раствора 2 наблюдалось значительное снижение содержания фосфора в очищенном гипсовом продукте. Оптимальный расход добавки фтор-иона предстоит установить. Судя по данным рисунка 28, она должна составить 20-30 мг·л⁻¹.

В заключение отметим, что хотя очищенный гипсовый продукт, полученный после выщелачивания содержащим добавку фтор-иона раствором, содержит в несколько раз больше радионуклидов, чем при выщелачивании без добавки, его удельная радиоактивность сопоставима с исходным фосфогипсом и настолько низка, что позволяет использовать без ограничений для производства строительных материалов, предназначенных для гражданского строительства.

3.5. Выделение редкоземельных элементов из сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса

При сернокислотном выщелачивании фосфогипса получают растворы различной кислотности с достаточно низким содержанием РЗЭ. Они содержат также заметные концентрации натрия, кальция, магния, алюминия, железа, титана, фосфора, кремния, фтора, тория, урана и др. Выделение РЗЭ из таких растворов является сложной технической задачей. Она еще более осложняется тем, что растворы после выделения РЗЭ необходимо использовать в обороте. Для повторного использования из них необходимо выделять не только РЗЭ, но и некоторые катионные (прежде всего радионуклиды и натрий) и анионные загрязнения.

Предлагалось осаждать концентраты РЗЭ нейтрализацией сернокислых растворов аммиаком. Такой подход использовали при выщелачивании фосфогипса растворами, содержащими сульфат аммония и низкие концентрации (0.5-2.5 мас.%) серной кислоты [138, 139], нейтрализуя их до pH 5, а также раствором 10 мас.% серной кислоты [168], нейтрализуя его до pH 8-9.

Содержание суммы оксидов РЗЭ в сухом остатке составляло 8-10.2, а P_2O_5 27-37 мас.%. Она была обогащена иттрием и европием [138].

Переработка таких фтор-фосфатных концентратов РЗЭ сложна [168], а утилизация низкоконцентрированных растворов сульфата аммония экономически проблематична.

Поэтому необходима разработка методов выделения редкоземельных элементов из сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса, позволяющих использовать сернокислые растворы в обороте. Однако обычно изучалась только возможность извлечения РЗЭ. Ниже рассмотрены основные предлагавшиеся методы переработки таких растворов.

3.5.1. Извлечение редкоземельных элементов экстракцией и ионной флотацией

Для выделения РЗЭ из сернокислых растворов выщелачивания исследовалась перспективность экстракции и ионной флотации.

Исследования по экстракционному извлечению трехвалентных РЗЭ из сернокислых растворов очень ограничены. Из раствора с pH 3 иттербий экстрагировался Суапех 923 в виде комплекса $YbSO_4(HSO_4) \cdot 2Суапех\ 923$ по механизму сольватации [195].

Из растворов выщелачивания ФПГ, содержавших 7.5-10 мас.% H_2SO_4 и $(г \cdot л^{-1})$ 1.0 РЗЭ, 3.6 P_2O_5 и 1.4 F, предложено проводить экстракцию РЗЭ 10%-м раствором полиалкилфосфонитрильной кислоты (ПАФНК) в углеводородном сырье [150] и их реэкстракцию водным раствором карбоната аммония. После прокалки при $900^\circ C$ полученных карбонатов суммы РЗЭ продукт содержал 95.8-96.1% ΣTr_2O_3 . Основными примесями были Fe, P_2O_5 , F, Ca, Si. Величина удельной радиоактивности продукта не сообщается.

Экстракционный каскад, основные характеристики которого приведены в таблице 106, обеспечивал извлечение на стадии экстракции 98.0-98.4%, на стадии реэкстракции – 99.0% РЗЭ.

Параметры работы экстракционного каскада

Стадия	Отношение О:В	Число ступеней	Время пребывания, мин	
			смешение	отстой
Экстракция	1:3	6	3	20
Промывка	3:1	5	3	20
Резэкстракция	2:1	2	3	40
Подкисление	1:1	5	3	20

Хотя метод обеспечивал высокую эффективность извлечения РЗЭ из раствора, ему свойственны недостатки. Предлагаемый экстрагент не производится промышленно, дорог. Величина потерь экстрагента вследствие растворения и гидролитического разрушения не приводится, но известно, что он склонен к гидролитическому разрушению, а для резэкстракции предлагается использовать водный раствор карбоната аммония. Низкие концентрации лантаноидов и, как следствие, большие объемы перерабатываемых растворов обуславливают повышенные потери экстрагента и растворителей, загрязнение углеводородными растворителями оборотных растворов и отвального фосфогипса. При твердофазной резэкстракции и отмывке тонкодисперсного осадка карбонатов РЗЭ образуется избыток низкоконцентрированного водного раствора карбоната аммония, утилизация которого энергозатратна.

Из сернокислого раствора выщелачивания фосфогипса предложено извлекать РЗЭ методом ионной флотацией [171, 172]. Раствор для экспериментов был получен выщелачиванием ФПГ раствором с $C_{H_2SO_4} = 2$ мас.% и содержал (г·л⁻¹): 0.315 ΣTr_2O_3 , 0.896 CaO, 0.033 SrO, 0.054 Ti. Оценка широкого круга ПАВ показала, что наиболее эффективным является полифос-124, представляющий собой смесь ди- и монопроизводных фосфорной кислоты ($C_nH_{2n+1}O$)₂POOH и $C_nH_{2n+1}OPO(OH)_2$, где $n = 12 \div 14$ (состав, %: ди- 81.5; моно- 15.7; $H_3PO_4 - 2$; $RON - 1$). В основной части исследований он использовался в виде концентрированных растворов (50, 100 и 200 г·л⁻¹) в органических растворителях, смешивающихся с водой в любом соотношении – этиловом, пропиловом, изопропиловом спиртах или ацетоне.

Наиболее важные результаты показаны на рисунках 29 и 30. Видно, что при использовании в качестве собирателя полифоса-124 из раствора в пенный продукт преимущественно извлекаются РЗЭ. Оптимальный расход собирателя составляет 5-6 моль/моль РЗЭ, в 1.67-2 раза превосходя стехиометрически необходимый для извлечения РЗЭ. Повышенный расход собирателя в основном связан с одновременным извлечением ряда других катионов, прежде всего, кальция.

Использование для ввода ПАВ растворителей позволило установить основные закономерности ионной флотации, однако в производстве это неприемлемо. Поэтому были проведены опыты по флотации с вводом собирателя без использования растворителей. Диспергирование ПАВ осуществлялось ультразвуковым диспергатором с погружным активатором при смешении раствора с собирателем непосредственно перед подачей раствора во флотационную камеру. Установлено, что при прочих равных условиях введение ПАВ при диспергировании в обрабатываемом растворе не только не снижало извлечение РЗЭ в пенный продукт, но повышало эффективность разделения РЗЭ и кальция.

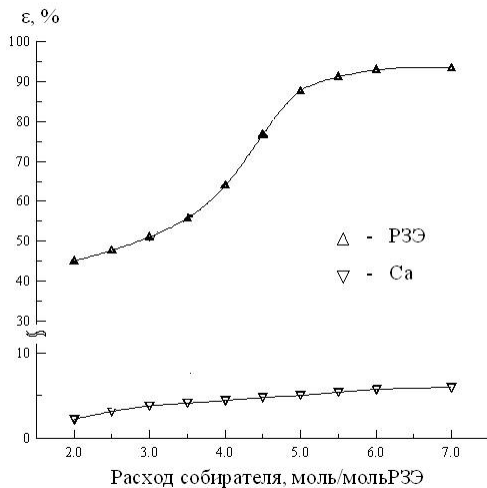


Рис.29. Зависимость степени извлечения P3Э и кальция от расхода ПАВ

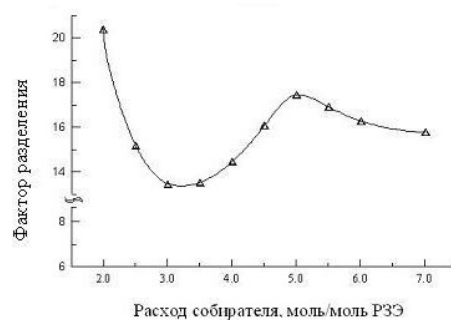


Рис.30. Зависимость фактора разделения P3Э/Ca от расхода ПАВ

Извлечение P3Э в раствор из сублатов проводили их обработкой концентрированными азотнокислыми растворами при температуре 70-80°C (рисунок 31). При этом получены растворы, содержащие до 50 г·л⁻¹ нитратов P3Э.

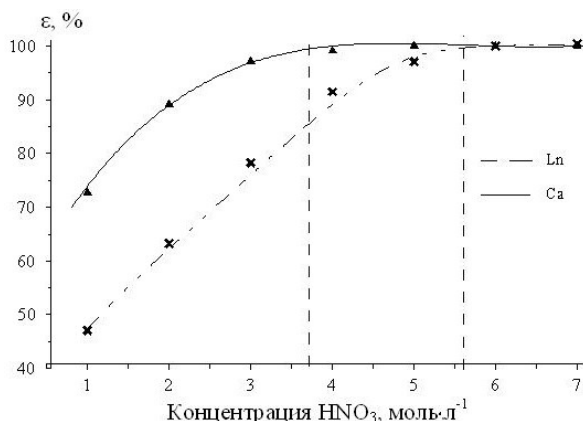
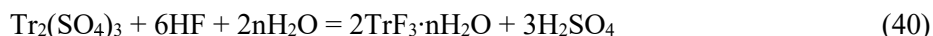


Рис.31. Зависимость степени извлечения из сублатов в раствор P3Э и кальция от концентрации азотной кислоты

Потери собирателя в цикле оценены равными 2%. Исследованный метод выделения P3Э методом ионной флотации с использованием в качестве собирателя полифоса-124 оказался применим только для извлечения P3Э из растворов с низкой концентрацией серной кислоты ($C_{H_2SO_4} = 2$ мас.%). Однако из-за сложности аппаратного оформления операций введения ПАВ непосредственно в сернокислый раствор и переработки сублатов, а также отсутствия в России промышленного производства полифоса-124, при производстве собирателя используются относительно недорогие жирные кислоты. Несмотря на то, что технология синтеза собирателя достаточно проста, что определяет его относительно невысокую стоимость, необходима разработка более эффективных методов извлечения P3Э из сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса.

3.5.2. Осаждение концентратов на основе фторидов редкоземельных элементов

Предложено из сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса, содержащих 1 М H₂SO₄ и 0.205-1.705 г·л⁻¹ оксидов РЗЭ, осаждать РЗЭ введением HF [91]. При этом по реакции



образуется осадок, содержащий 42-42.5% РЗЭ (59-59.7% TrF₃).

По мнению разработчиков метода [92], при концентрации РЗЭ в исходном растворе 0.2-2.0 г·л⁻¹ оптимальными параметрами являются: концентрация HF 2-5 г·л⁻¹, выдержка раствора перед отделением редкоземельного концентрата при температуре 30-85°C в течение 0.5-1.5 ч. Из данных таблицы 107 видно, что степень осаждения РЗЭ может быть достаточно высока, увеличиваясь с повышением расхода HF, температуры и длительности выдержки.

Таблица 107

Зависимость степени осаждения РЗЭ ε_{Tr} от условий проведения процесса

Исходная $C_{\sum Tr_2O_3}$, г·л ⁻¹	C_{HF} , г·л ⁻¹	Температура, °C	Выдержка, ч	ε_{Tr} в осадок, %
0.860	2	30	1	76
0.860	5	30	0.5	83.7
0.860	5	85	0.5	92.8
0.860	5	30	1.5	90.5
0.860	5	50	1.5	98.7
0.860	5	85	1.5	97.7
0.205	2	30	1	71.8
0.205	4	30	1	86.0
1.705	5	30	1	72.6

Полный химический состав осадка не приводится, но можно предположить, что основной примесью является CaF₂, содержание которого должно составлять около 40 мас.%. Такие продукты могут без переработки использоваться для модификации чугунов и сталей, что повышает интерес к этому способу.

Поскольку содержание кальция в исходном растворе в основном определяется концентрацией серной кислоты, не объясняется, почему при значительном изменении в растворах соотношения РЗЭ: Са (в 8.5 раз) практически не менялся состав фторидного концентрата. Кроме того, концентрат, состоящий из 60 мас.% TrF₃ и 40% CaF₂, содержит примерно 36.8 мас.% фтора, из которых 17.3% связано с РЗЭ, а 19.5% с кальцием. Допуская 100%-е осаждение РЗЭ, можно подсчитать, что в осадок перейдет не более 0.16-1.32 г·л⁻¹ HF, т.е. его большая часть останется в растворе в виде фторид-иона. В сернокислых растворах фториды лантаноидов заметно растворимы, особенно наиболее ценные фториды лантаноидов иттриевой группы [111, 112]. Поэтому для осаждения использовался большой избыток фтористоводородной кислоты, основная часть которой после отделения лантаноидов оставалась в растворе. Следовательно, утверждение о возможности использования маточного раствора для выщелачивания лантаноидов из следующих партий ФПГ маловероятно.

Кроме того, накопление щелочных элементов в оборотных растворах выщелачивания будет приводить к снижению эффективности осаждения лантаноидов из-за образования двойных фторидов, имеющих более высокую растворимость [196].

Фтористоводородная кислота дорога, и ее применение может оказаться экономически оправданным, только если получающийся фторидный концентрат будет применяться без дальнейшей переработки. Однако в этом случае не могут быть выделены в отдельные продукты «иттрий» и «лантаноиды» средней группы, в значительной степени определяющие необходимость извлечения лантаноидов из апатита.

Таким образом, хотя осаждение РЗЭ из сернокислых растворов в виде фторидов принципиально возможно, практическое использование этого метода переработки сернокислых растворов выщелачивания маловероятно.

3.5.3. Осаждение концентратов на основе и/или двойных сульфатов редкоземельных элементов и натрия

Предложено [197] из сернокислых растворов выщелачивания, содержащих 10-20 мас% серной кислоты, выделять концентрат лантаноидов упариванием раствора до концентрации серной кислоты свыше 30 мас.%. Получающиеся по этому способу концентраты лантаноидов содержат до 25 мас.% Ln_2O_3 [185]. Их переработка на целевые продукты дешевле и проще, чем фосфатных или фторидных. Однако упаривание сернокислых растворов дорого.

При агитационном выщелачивании фосфогипса текущего производства в растворах достаточно натрия для связывания РЗЭ в двойные сульфаты. Возможность «высаливания» РЗЭ основана на установленных закономерностях о том, что при повышении концентрации серной кислоты более 4-8 мас.% растворимость двойных сульфатов РЗЭ и натрия начинает снижаться (см. раздел 2.2). На первой стадии исследований стремились при выщелачивании получать стабильные растворы, что определяло концентрацию H_2SO_4 в них 20-22 мас.%, т.к. при дальнейшем повышении концентрации серной кислоты из растворов выщелачивания ФПГ, полученных при Ж:Т = (2-2.5):1, концентраты РЗЭ кристаллизовались спонтанно. Исследована возможность осаждения концентратов РЗЭ из таких растворов методом «высаливания».

В работе использовали растворы, полученные последовательным выщелачиванием двух партий ФПГ 20 мас.% серной кислотой при Ж:Т = 2.5:1, содержавшие $3.06-3.64 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \sum \text{Tr}_2\text{O}_3$ (опыты 1-4), и при Ж:Т = 2:1, содержавшие $3.36-4.09 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \sum \text{Tr}_2\text{O}_3$ (опыты 5-8). Вводя концентрированную H_2SO_4 (93.5 мас.%), увеличивали $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ до 30 мас.%. При периодическом перемешивании раствор выдерживали заданное время. Основные результаты приведены в таблице 108.

Наблюдался разброс степени осаждения РЗЭ, т.к. кроме пересыщения по РЗЭ, возникающего при повышении концентрации H_2SO_4 , существуют дополнительные факторы, влияющие на их кристаллизацию. Наиболее вероятными являются флуктуации концентраций натрия и калия в относительно некрупных пробах ФПГ, использовавшихся в разных опытах для получения растворов выщелачивания, и/или времени индукционного периода при кристаллизации. Следует отметить, что из некоторых исходных растворов при длительном хранении самопроизвольно выпадали обогащенные РЗЭ осадки.

Кристаллизация лантаноидов и кальция из укрепленных
(30 мас.% H₂SO₄) растворов выщелачивания
(в опытах 1, 3-8 время кристаллизации 12 ч, в опыте 2-84 ч)

Номер опыта	В исходном растворе, г·л ⁻¹		В маточном растворе, г·л ⁻¹		Перешло в осадок, %	
	$C_{\sum Tr_2O_3}$	C_{CaO}	$C_{\sum Tr_2O_3}$	C_{CaO}	РЗЭ	Са
1	3.64	0.82	1.87	0.36	48.6	56.1
2	3.06	0.68	0.89	0.13	70.9	80.9
3	3.31	0.78	1.81	0.16	45.3	72.1
4	3.40	0.66	1.38	0.55	59.4	16.7
5	4.09	0.63	1.85	Н.а.	54.8	-
6	4.85	0.395	1.035	0.195	78.6	50.6
7	3.355	0.615	0.855	0.405	74.5	34.1
8	3.465	0.795	0.975	0.435	71.9	45.3

Из растворов, полученных при Ж:Т = 2.5:1, кристаллизовалось 40.5-70.9% (в среднем 52.9%), а из полученных при Ж:Т = 2:1 54.8-78.6% (в среднем 70.0%) содержащихся в растворах РЗЭ. Основная примесь – кальций – также в значительной степени переходил в осадок в виде CaSO₄·2H₂O. Увеличение начальной концентрации лантаноидов в растворе при уменьшении Ж:Т от 2.5 до 2.0, увеличение времени кристаллизации, перемешивание растворов (опыты 6-8) способствовали повышению полноты осаждения и, как следствие, увеличению извлечения РЗЭ в концентрат. Маточные растворы после разбавления оказались годными для выщелачивания РЗЭ из, по крайней мере, 5 последующих партий ФПГ.

Хотя при повышении концентрации H₂SO₄ до 30 мас.% кристаллизовалась значительная часть РЗЭ, концентрация их в маточном растворе оставалась достаточно высокой. Поэтому исследовано влияние дальнейшего увеличения $C_{H_2SO_4}$ на полноту кристаллизации РЗЭ. В опытах использовали модельные растворы, в которых концентрации церия, гадолиния и иттрия были сопоставимы с их концентрациями в растворах выщелачивания, использовавшихся для исследований по «высаливанию» РЗЭ. Результаты экспериментов приведены в таблице 109. Видно, что повышение $C_{H_2SO_4}$ до 40-42.7 мас.% обеспечивало высокую эффективность осаждения церия на ≥ 96 %, приемлемое осаждение гадолиния достигалось лишь при $C_{H_2SO_4} \geq 50$ мас.%, осаждение иттрия оставалось невысоким даже при $C_{H_2SO_4} = 61$.

Таким образом, как и следовало ожидать, наиболее полно осаждаются РЗЭ цериевой, а наиболее трудно – РЗЭ иттриевой группы, и степень осаждения суммы РЗЭ будет зависеть от их соотношения в исходных растворах.

Показано (таблица 110), что из растворов выщелачивания ФПГ с $C_{H_2SO_4} = 22-24$ мас.% при увеличении $C_{H_2SO_4}$ до 45 мас.% кристаллизовалось до 98% суммы РЗЭ.

Типичные составы кристаллизующихся концентратов РЗЭ, основой которых являются двойные сульфаты РЗЭ и натрия, приведены в таблице 111. Основной примесью является сульфат кальция, других примесей в концентратах мало.

Зависимость степени осаждения иттрия, гадолиния, церия
от конечной концентрации серной кислоты $C_{H_2SO_4}^{кон.}$

$C_{H_2SO_4}^{кон.}$, мас.%	Увеличение объема раствора, %	Извлечение в осадок, %		
		Y ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
Исходный раствор: $C_{H_2SO_4} = 20$ мас.%, (г·л ⁻¹) Y ₂ O ₃ – 0.13, Ce ₂ O ₃ – 1.78, Gd ₂ O ₃ – 0.05				
40	16	17.0	96.1	61.6
42.7	18	22.8	97.4	66.6
50	37	31.2	98.2	80.8
61	54	40.8	93.3	88.9
Исходный раствор: $C_{H_2SO_4} = 22$ мас.%, (г·л ⁻¹) Y ₂ O ₃ – 0.126, Ce ₂ O ₃ – 1.39, Gd ₂ O ₃ – 0.047 г·л ⁻¹				
43.8	19	21.9	97.0	62.2
45	20	29.8	97.8	78.4

Таблица 110

Осаждение РЗЭ при повышении $C_{H_2SO_4}$ до 43.8-45.1 мас. %
(время кристаллизации 2 ч)

В исходном растворе			В конечном растворе			ε_{Tr} , %
$C_{H_2SO_4}$, мас.%	$C_{\sum Tr_2O_3}$, г·л ⁻¹	C_{CaO} , г·л ⁻¹	$C_{H_2SO_4}$, мас.%	$C_{\sum Tr_2O_3}$, г·л ⁻¹	C_{CaO} , г·л ⁻¹	
22	2.936	0.58	43.8	0.28	0.208	88.6
24	3.012	0.608	45.1	<0.05	<0.05	98.0

Таблица 111

Состав некоторых концентратов РЗЭ, осажденных из сернокислого раствора
(продукты не отмыты от маточного раствора)

Концентрат РЗЭ	Содержание, мас.%							
	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	P ₂ O ₅	$\sum Tr_2O_3$
1	6.7	8.00	0.14	Н.а.	0.03	56.2	0.19	35.5
2	5.5	Н.а.	0.08	0.47	0.37	54.4	0.3	29.1

Таким образом, из растворов выщелачивания с $C_{H_2SO_4} = 20-24$ мас. % и $C_{\sum Tr_2O_3} \approx 3$ г·л⁻¹ при повышении концентрации серной кислоты до ≥ 30 мас. % кристаллизуются концентраты РЗЭ. Степень осаждения РЗЭ возрастает с повышением концентрации серной кислоты. Концентраты содержат не менее 29 мас. % $\sum Tr_2O_3$ и в основном состоят из двойных сульфатов NaTr(SO₄)₂·nH₂O (это подтверждает соотношение концентраций Na₂O и $\sum Tr_2O_3$ в концентратах) и гидратированного сульфата кальция CaSO₄·0.67H₂O.

Одним из недостатков «высаливания» является образование избытка сернокислого раствора. Он может быть преодолен, если использовать для выщелачивания РЗЭ из ФПГ растворы с $C_{H_2SO_4} = 24-30$ мас. % (оптимально 24-26 мас. %) [198], осаждавая концентраты на основе двойных сульфатов редкоземельных элементов и натрия спонтанной кристаллизацией.

Кинетика спонтанной кристаллизации из раствора выщелачивания ФПГ с исходной $C_{H_2SO_4} = 24$ мас.% приведена в таблице 112. Видно, что основная часть РЗЭ осаждалась в течение первых 0.5 ч, а выдержка в течение 4 ч обеспечивала полноту осаждения. Дальнейшее увеличение времени выдержки немного снижало извлечение РЗЭ, вероятно, из-за выщелачивания из осадка сокристаллизованных РЗЭ с высокой растворимостью двойных сульфатов.

Таблица 112

Кинетика спонтанной кристаллизации концентрата РЗЭ
из раствора с $C_{H_2SO_4} = 24$ мас.%

τ , ч	0	0.5	1.0	2.0	4.0	24.0
$C_{\sum Tr_2O_3}$ в растворе, г·л ⁻¹	2.04	0.82	0.72	0.63	0.55	0.59
ε_{Tr} в осадок, %	0	59.8	64.4	69.0	73.1	71.0

Повышению степени кристаллизации способствовало перемешивание, а введение в качестве затравки двойного сульфата натрия и церия заметного влияния не оказывало.

Содержание индивидуальных РЗЭ в АК и выделенной из концентрата сумме РЗЭ сопоставлено в таблице 113. Полученный концентрат РЗЭ содержит не только образующие наименее растворимые двойные сульфаты лантана, церия и неодима с натрием, но и остальные РЗЭ в количествах, как правило, сопоставимых с их удельным содержанием в сумме АК. Попадание в концентрат РЗЭ, не образующих двойные сульфаты с натрием или образующих хорошо растворимые двойные сульфаты, определяется их изоморфной сокристаллизацией, но оно очень невелико. Содержание лантана в сумме концентрата РЗЭ заметно меньше его содержания в «апатитовой» сумме, т.к. он труднее выщелачивается из фосфогипса.

Таблица 113

Содержание Tr_2O_3 (мас.%) в $\sum Tr_2O_3$ апатитового концентрата и концентрата РЗЭ
(среднее по данным таблицы 5)

Продукт	Содержание оксида (мас.%) в $\sum Tr_2O_3$							
	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3
АК	4.09	28.49	42.56	4.25	13.94	1.96	0.558	2.32
Концентрат РЗЭ	2.32	15.50	56.17	8.26	13.20	2.39	0.49	1.10
	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	
АК	0.222	0.96	0.139	0.312	0.031	0.139	0.0157	
Концентрат РЗЭ	0.20	0.21	0.03	0.11	Н.а.	0.01	Н.а.	

На полноту осаждения РЗЭ, кроме исходных концентраций РЗЭ и серной кислоты может оказывать значительное влияние также концентрация натрия. Расчеты с использованием данных раздела 2.2 показали, что остаточная концентрация лантана, церия, неодима уменьшится в 4 раза при возрастании C_{Na_2O} с 0.5 до 2 г·л⁻¹.

Таким образом, осаждение концентратов на основе двойных сульфатов редкоземельных элементов и натрия является перспективным

методом выделения РЗЭ из растворов сернокислотного выщелачивания ФПГ. На эффективность осаждения концентратов на основе двойных сульфатов редкоземельных элементов и натрия влияют прежде всего концентрации в растворах выщелачивания серной кислоты, РЗЭ и натрия. Имеет значение также соотношение индивидуальных РЗЭ в их сумме. Особенно интересна спонтанная кристаллизация концентратов РЗЭ на основе двойных сульфатов с натрием, при которой не увеличиваются объемы сернокислых растворов и получают концентраты, содержащие не менее 35 мас.% $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$ при пониженной по сравнению с методом «высаливания» концентрацией кальция.

Однако при таком методе выделения велики потери тяжелых РЗЭ.

3.5.4. Извлечение редкоземельных элементов сорбцией

3.5.4.1. Выбор сорбента

Исследовали возможность извлечения РЗЭ сорбцией из растворов выщелачивания фосфогипсов, содержащих 0.5-4 мас.% серной кислоты.

Для сорбции РЗЭ из хлоридных или нитратных водных растворов используют катионообменные органические сорбенты [152]. Рекомендуется также ряд синтетических неорганических катионитов [199], в частности, композиционный ионит ТГ_c – Ц – 1 (основной сульфат титана $\text{TiO}_{0.85}(\text{OH})_{1.7}(\text{SO}_4)_3 \cdot (0.8-1.1)\text{H}_2\text{O}$ на носителе), сорбенты МД-Ц на основе моногидрата диоксида марганца и ФЦ-Ц-0.25 состава $[\text{Zr}(\text{Ce}(\text{PO}_4)_3)_{0.2}(\text{HPO}_4)_{1.4} \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$ [200]. Сообщается, что последний сорбент пригоден для сорбции из кислых технологических растворов [200].

Скандий из азотнокислых и солянокислых сред, содержавших 0.1-5 н свободной кислоты, извлекали катионообменными сорбентами [201-204]. Аниониты скандий практически не сорбировали [203].

Данные о строении сульфатных растворов РЗЭ и сорбции РЗЭ из них минимальны. Сообщалось о возможности выделения РЗЭ сорбентом КУ-2 из сульфатных растворов с $\text{pH} \geq 1$, что соответствует концентрации серной кислоты ≤ 0.5 мас.% [188]. Условия проведения процесса и достигнутые результаты практически не приводятся. Указано лишь, что линейная скорость протекания раствора через слой сорбента была $28.8 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, емкость сорбента по РЗЭ возрастала с повышением их концентрации в исходном растворе.

При исследовании сорбции лантана различными катионитами (карбоксильным, фосфорнокислотным, сульфокатионитами, иминодикарбоксильным, аминофосфорнокислотным) из слабокислых сульфатных растворов, содержащих $(\text{г} \cdot \text{л}^{-1}) \cdot 10^{-1}$ РЗЭ, 10 Fe и 1.5 Cu, найдено, что наиболее высокой избирательностью обладают сульфокатиониты, способность сорбции которых мало зависит от кислотности, достигая максимума при концентрации серной кислоты 0.5-1.4 мас.% [205].

В сульфатных растворах присутствуют как катионные, так и анионные комплексы РЗЭ [101, 206-212]. В соответствии с обзором [209], в водных растворах сульфатов РЗЭ преобладают положительно заряженные внутрисферные комплексы TrSO_4^+ , хотя обнаруживаются и анионные комплексы, а при избытке в растворе сульфат-иона образуются относительно устойчивые анионные сульфатные комплексы. В частности, это подтверждают

тем, что иттрий не осаждается из сернокислых растворов при введении обычно осаждающих его реагентов – феррицианида калия или оксалата аммония [209].

Как видно из рисунка 32 [212], в сернокислых растворах, содержащих $2 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹ Eu (0.035 мг·л⁻¹ Eu₂O₃), при повышении $C_{H_2SO_4}$ до 0.05 моль·л⁻¹ (≈ 0.5 мас.%) доля аниона Eu(SO₄)₃³⁻ в общем числе ионных форм составила около 20% и быстро возрастала по мере увеличения $C_{H_2SO_4}$.

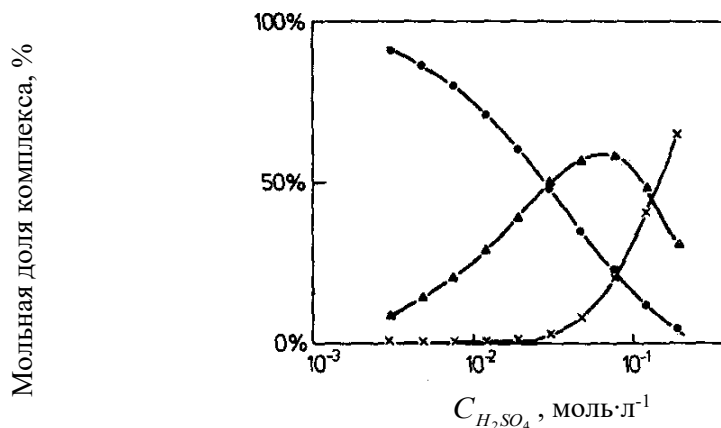


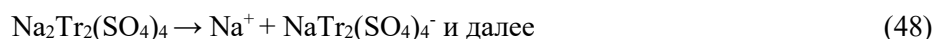
Рис.32. Зависимость состава комплексов европия ($C_{Eu} = 2 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹) от $C_{H_2SO_4}$:

● – Eu^{3+} ; ▲ – $EuSO_4^+$; x – $Eu(SO_4)_3^{3-}$ [212]

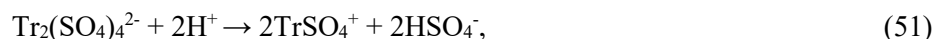
Полагают, что диссоциация молекулы сульфата трехвалентного РЗЭ в воде происходит в результате разрыва связи редкоземельного элемента с кислородом находящейся посередине сульфатной группы:



а двойные сульфаты натрия и РЗЭ диссоциируют по схеме



При подкислении раствора содержащие РЗЭ анионы начинают распадаться:



что приводит к снижению концентрации ионов $Tr(SO_4)_2^-$ или $Tr_2(SO_4)_4^{2-}$ и, как следствие, к увеличению растворимости сульфатов и двойных сульфатов. Таким образом, в обоих случаях возможно образование содержащих РЗЭ катиона и аниона.

Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты вызывает снижение растворимости из-за возрастания концентрации иона HSO_4^- . Наличие максимума

растворимости сульфатов и двойных сульфатов РЗЭ с натрием или калием при повышении концентрации серной кислоты в растворе установлено экспериментально [98, 102, 103]. С другой стороны, сообщалось, что повышение ее концентрации способствует образованию аниона $\text{Tr}(\text{SO}_4)_2^{3-}$ [209, 210].

Диссоциация иона TrSO_4^+ , как показывает расчет, приводимый ниже, мало значима. Действительно, для большинства РЗЭ константа равновесия реакции



при низкой ионной силе раствора равна $(2.3 \div 2.4) \cdot 10^{-4}$, лишь для YSO_4^+ составляя $3.39 \cdot 10^{-4}$, а для CeSO_4^+ – $4 \cdot 10^{-4}$ [209]. Ниже в качестве примера рассчитана зависимость доли диссоциированных ионов NdSO_4^+ от концентрации серной кислоты и неодима в растворе (таблица 114). При расчете допускали постоянство величины константы устойчивости при возрастании концентрации серной кислоты до 4 мас.%. Значение $2.76 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Nd}_2\text{O}_3$ соответствует максимальной растворимости $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2$ при комнатной температуре в таких растворах [103]. Из таблицы 114 видно, что в растворах с $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.5-4 \text{ мас.}\%$ ион Nd^{3+} практически отсутствует.

Таблица 114

Зависимость доли диссоциированных ионов NdSO_4^+ α от концентраций свободной серной кислоты и $\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2$

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас.%	0	0.01	0.1	0.5	1	2	3	4
$\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2$ 0.000307 М (0.05 г·л ⁻¹ Nd ₂ O ₃)								
α , %	56.9	13.0	1.51	0.31	0.15	0.077	0.053	0.038
$\text{NaNd}(\text{SO}_4)_2$ 0.01694 М (2.76 г·л ⁻¹ Nd ₂ O ₃)								
α , %	11.6	7.62	1.49	0.31	0.15	0.077	0.053	0.038

Следовательно, представлялось более вероятным, что из растворов с $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \leq 4 \text{ мас.}\%$ РЗЭ будут сорбироваться катионитом в виде катионов TrSO_4^+ , а не Tr^{3+} .

Таким образом, литературные данные об ионных формах, образуемых РЗЭ в сернокислых растворах, не позволяли выбрать тип сорбента, пригодный для их сорбции. Кроме того, в зависимости от валентности сорбируемого иона сорбционная емкость сорбента может отличаться в разы.

В статических условиях оценили сорбцию сорбентами АВ-17-8-чс (ОН-форма) и КУ-2-8чС (Н⁺-форма) РЗЭ и некоторых катионных и анионных примесей из растворов выщелачивания, содержавших 0.5-4 мас. % H_2SO_4 и около $1.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \sum \text{Tr}_2\text{O}_3$. При этом допускали, что все РЗЭ сорбируются в равной степени (концентрацию РЗЭ определяли гравиметрически оксалатным методом). В таблице 115 приведены коэффициенты распределения, рассчитанные по уравнению:

$$K_d = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) \cdot \mathcal{J}}{C_{\text{кон}} \cdot T}, \quad (53)$$

где $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{кон}}$ – исходная и конечная концентрации иона в растворе; \mathcal{J} – объем раствора; T – масса сорбента.

Таблица 115

Зависимость коэффициентов распределения
от $C_{H_2SO_4}$ в растворах выщелачивания [213]

$C_{H_2SO_4}$, мас.%	K_d				
	Tr	Na	Ca	PO_4^{-3}	SiF_6^{-2}
	КУ-2-8ЧС (H ⁺ -форма)				
0.5	7404	18.0	316	-	-
3.0	376	3.9	41.2	-	-
	Анионит АВ-17-8ЧС (ОН ⁻ -форма)				
0.5	21.4	-	-	3.6	26.6
4.0	1.8	-	-	7.2	5.0

Таблица 115 показывает, что хотя сульфокатиониты рекомендуются для сорбции катионов из растворов с величиной $pH \geq 1$, и из более кислых растворов они хорошо сорбируют РЗЭ, в меньшей степени двух- (кальций) и одновалентные (натрий) катионы. Сорбция РЗЭ сильноосновным анионитом из растворов сернокислотного выщелачивания фосфогипса малоэффективна.

При увеличении концентрации серной кислоты эффективность сорбции снижалась как анионитом, так и катионитом. При сорбции катионитом это вызывалось повышением концентрации в растворе протона. При сорбции анионитом это могло быть связано либо с усиливающейся конкуренцией анионов HSO_4^- и/или SO_4^{2-} , концентрация которых возрастала симбатно увеличению концентрации H_2SO_4 , либо со снижением концентрации содержащих РЗМ анионов из-за протекания реакции (50).

3.5.4.2. Состав ионных форм редкоземельных элементов, сорбируемых сульфокатионитом из сульфатных растворов

Для установления состава ионных форм РЗЭ, сорбируемых сульфокатионитом из сульфатных растворов, приготовили водные растворы $La_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ и $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (все хч, ТУ 6-09-4772-79), содержавшие заданные концентрации солей, а также растворы, содержавшие дополнительно 2 или 4 мас.% H_2SO_4 . Минимальная концентрация РЗЭ составляла 0.018-0.024 М. Из растворов редкоземельные элементы сорбировали в статических условиях в течение двух часов сульфокатионитом КУ-2-8ЧС, количество которого было либо равно стехиометрически необходимому для полной сорбции РЗЭ в виде катионов Tr^{3+} , либо примерно половине стехиометрически необходимого. После сорбции разделяли сорбент и сорбат, в сорбате определяли концентрации РЗЭ и сульфат-иона. Составы исходных растворов и полученных десорбатов приведены в таблице 116. Кроме того, было сопоставлено фактическое изменение концентрации SO_4^{2-} с рассчитанным допущением, что РЗЭ полностью сорбировались в виде катионов $TrSO_4^+$, и по этим данным оценены доли Tr^{3+} и $TrSO_4^+$ в сорбенте [214].

Из таблицы 116 следует, что из водных растворов сульфатов при стехиометрическом отношении РЗЭ: сорбент сорбировались катионы Tr^{3+} (опыты 1, 7, 13), т.к. величина сорбции РЗЭ составляла практически 100%, а концентрация SO_4^{2-} в сорбате оставалась неизменной. Образование в процессе сорбции 0.025-0.042 М (0.245-0.42 мас.%) свободной H_2SO_4 не влияло на состав сорбируемого катиона. Следовательно, в этих растворах либо доминирующей катионной формой являются катион Tr^{3+} , либо катионы $TrSO_4^+$ малоустойчивы, и в процессе сорбции от них легко отщеплялся сульфат-ион.

Таблица 116

Результаты опытов по сорбции лантана, самария и иттрия
из сернокислых растворов с различной кислотностью

№ раствора	Концентрация, г·л ⁻¹				Сорбировано Тг, отн. %	Изменение концентрации SO ₄ ⁻² , г·л ⁻¹		Доля в сорбенте, отн. %	
	в растворе		в сорбате			факт	расчет	La ³⁺	LaSO ₄ ⁺
	SO ₄ ⁻²	La ₂ O ₃	SO ₄ ⁻²	La ₂ O ₃					
1	2.37	2.88	2.37	≤1·10 ⁻⁴	100	0	1.70	100	0
2	4.43	5.15	4.43	2.33	50.0	0	1.66	100	0
3	23.22	2.87	23.20	0.489	82.9	0.02	1.38	98.6	1.4
4	26.61	5.40	26.02	2.512	53.5	0.17	1.70	90.0	10.0
5	43.84	2.84	43.71	0.625	78.0	0.13	1.30	90.0	10.0
6	43.84	5.10	43.73	2.874	43.7	0.11	1.31	91.6	8.4
	SO ₄ ⁻²	Sm ₂ O ₃	SO ₄ ⁻²	Sm ₂ O ₃				Sm ³⁺	SmSO ₄ ⁺
7	4.01	3.56	4.00	0.035	99.0	0.01	1.95	99.5	0.5
8	6.29	5.96	6.23	2.260	62.1	0.06	2.04	97.1	2.9
9	23.47	3.12	23.22	0.629	79.8	0.25	1.37	81.8	18.2
10	27.75	5.18	27.49	2.804	46.6	0.26	1.31	80.2	19.8
11	44.93	2.99	44.73	1.087	63.7	0.20	1.05	81.0	19.0
12	47.71	5.23	47.50	2.544	51.4	0.21	1.48	87.1	12.9
	SO ₄ ⁻²	Y ₂ O ₃	SO ₄ ⁻²	Y ₂ O ₃				Y ³⁺	YSO ₄ ⁺
13	4.08	2.66	4.01	0.0185	99.3	0	2.24	100	0
14	7.62	4.66	7.43	1.925	58.7	0.19	2.33	91.8	8.2
15	18.57	2.46	18.41	0.444	82.0	0.16	1.72	90.7	9.3
16	22.20	5.034	22.10	2.87	43.0	0.10	1.84	94.6	5.4
17	46.40	2.58	46.20	1.049	59.3	0.20	1.30	84.6	15.4
18	49.27	5.45	48.9	3.29	39.6	0.37	1.84	79.9	20.1

При повышении концентрации сульфата лантана (опыт 2) количество поглощенного катионитом лантана соответствовало сорбции катиона La³⁺ при 100%-м заполнении сорбционных позиций сорбента, при этом концентрация SO₄⁻² в сорбате также оставалась неизменной. Это указывает на отсутствие сорбции лантана в виде катиона LaSO₄⁺ (в этом случае теоретически сорбент должен поглощать в 3 раза больше РЗЭ). Однако для самария и иттрия сорбция превышала 50% (опыты 8 и 14), и в сорбатах снижалась концентрация SO₄⁻², что указывало на сорбцию основной части этих РЗЭ в виде катионов Тг³⁺, а малой части в виде катионов ТгSO₄⁺.

При повышении концентрации свободной серной кислоты до 2-4 мас.% сорбция РЗЭ закономерно снижалась, при этом, судя по изменению концентрации сульфат-иона в сорбате, во всех случаях наблюдалась сорбция как катионов Тг³⁺, так, хотя и в меньшей степени, ТгSO₄⁺ (опыты 3-6, 9-12, 15-18).

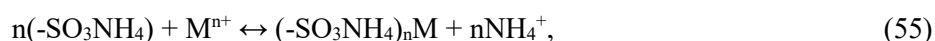
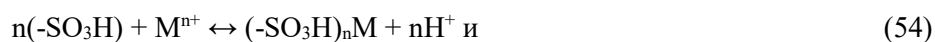
Таким образом, из сернокислых растворов, содержащих 0-4 мас.% свободной H₂SO₄ и 0.018-0.042 М РЗЭ (лантана, самария, иттрия) РЗЭ преимущественно сорбируются в виде катиона Тг³⁺, однако меньшая часть, особенно при введении в растворы сульфатов РЗЭ 2-4 мас.% свободной H₂SO₄, также в виде катиона ТгSO₄⁺.

3.5.4.3. Сорбция из растворов выщелачивания фосфогипса

Изучение сорбции РЗЭ из сульфатных растворов перколяционного выщелачивания фосфогипсов проводили с использованием сульфоксидного катионита КУ-2-8чС российского производства с основными характеристиками: тип матрицы – полистирольная гелевая, ионная форма H^+ , размер зерен 0.4-1.25 мм (в основном 0.45-0.65 мм), объемная доля рабочей фракции 96% минимально, минимальная статическая обменная емкость 1800 мг-экв·л⁻¹, насыпная масса 750-800 г·л⁻¹. Сорбент использовался в H^+ -форме или в NH_4^+ -форме. Последнее оказалось необходимым, потому что, как показано далее, десорбция РЗЭ растворами азотной кислоты оказалась малоэффективной, и ее следует проводить водными растворами солей аммония.

Подготовленный в соответствии с инструкцией по его использованию сорбент помещали в изготовленные из полиэтилена колонки с внутренним диаметром 36.5 мм и высотой 600-1070 мм (объем сорбента V_c равнялся 0.627 или 1.12 л соответственно). Содержащий РЗЭ сульфатный раствор объемом V_p протекал самотеком сверху вниз.

При оценке эффективности замещения активных групп сорбента поглощаемыми из раствора катионами полагали, что сорбция сульфокатионитом в H^+ - и NH_4^+ -формах описывается соответственно реакциями:



где n – заряд сорбированного катиона M , при этом в десорбат переходит NH_4^+ в количестве, эквивалентном количеству сорбированных катионов.

По результатам исследований раздела 3.5.4.2 для РЗЭ принимали $n = 3$, пренебрегая возможностью частичной сорбции $TrSO_4^+$. Однако нельзя исключать возможность сорбции катионов с зарядами 3 или 4 в виде положительно заряженных сульфатных комплексов. Так, из нитратных растворов ионитами на основе гидратированного диоксида циркония наблюдалась сорбция РЗЭ в виде химических форм, содержавших нитрат-ионы [215].

Содержание катионов в поступающих на сорбцию производственных растворах выщелачивания не постоянно и зависит от многих факторов. При выщелачивании не хранившихся длительное время на отвале ФДГ или ФПГ, когда в поступающем на переработку фосфогипсе содержание натрия достаточно велико, содержание оксидов РЗЭ в них, как правило, составляет около 1.5 г·л⁻¹. Растворы выщелачивания также содержат около 1 г·л⁻¹ СаО и ряд других катионных примесей (калий, магний, алюминий, титан, железо), концентрация которых зависит, в частности, от содержания в апатитовом концентрате разлагающихся кислотами аксессуарных минералов. Содержание тория, как отмечалось выше, зависит от вида используемого для выщелачивания фосфогипса и особенностей технологии выщелачивания, в частности, от величины Ж:Т.

Поисковые опыты показали, что РЗЭ практически полностью сорбировались из растворов с $C_{H_2SO_4} = 3-4$ мас.%, содержавших всего 20 мг·л⁻¹ ΣTr_2O_3 . Лучше всего сорбируются РЗЭ и кальций, при этом вначале все РЗЭ сорбируются практически в равной степени. По мере заполнения катионита сорбция иттрия и РЗЭ средней и иттриевой групп снижалась, а затем они начали десорбироваться, хотя продолжалась сорбция лантана, церия и в меньшей

степени празеодима и неодима. Накопление РЗЭ в сорбенте сопровождалось снижением сорбции всех контролируемых примесей, в том числе тория. При большой разнице в величинах K_d (таблица 115) сорбция катионов натрия должна быть очень низкой. Но, как видно из представленных ниже экспериментальных данных, она, напротив, достаточно велика. Это может объясняться тем, что сорбируются не катионы, а комплексы сложного состава, образуемые, вероятно, натрием и РЗЭ. Переход сульфокатионита в NH_4^+ -форму мало влиял на эффективность сорбции РЗЭ и основных примесей.

Для исследования возможной степени насыщения сорбента РЗЭ 24.4 л раствора, содержавшего 3.0 мас.% свободной H_2SO_4 , пропустили со скоростью $0.96 \text{ м}\cdot\text{ч}^{-1}$ через сорбент в NH_4^+ -форме и получили две фракции сорбата объемом 19.6 л (фракция 1) и 5 л (фракция 2). Основные результаты опыта приведены в таблице 117. Повышенное содержание РЗЭ в первой фракции ($27.2 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$) вызвано быстрым протеканием небольшой части раствора в начале заполнения колонны в ее нижнюю часть. Из-за недостаточного времени взаимодействия этой части раствора с сорбентом сорбция из нее прошла недостаточно полно. При предварительном заполнении колонки водой или обедненным по РЗЭ раствором повышенное содержание РЗЭ в первой фракции сорбата не наблюдалось.

Таблица 117

Поведение РЗЭ и основных примесей в опыте по насыщению сорбента КУ-2-8чС до $27.7 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$

Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	ThO_2	UO_2	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$
В исходном растворе, мг									
3288	1110	27	21725	5638	998	1648	33	3	28228
В сорбенте, мг									
447	568	8.3	18761	652	20	785	20.6	0.1	27693
В сорбенте, мг-экв									
14.4	12.1	0.4	670.0	38.4	1.0	29.4	0.3	0.0015	503.5
Во фракции 1 сорбата, мг									
1822	379	3.7	269	3256	790	156	2.6	2.0	534
Во фракции 2 сорбата, мг									
1019	189	15	2695	1730	188	707	9.8	0.9	1.0
Сорбция, отн.%									
13.6	51.2	31.3	86.4	11.6	2.0	47.6	62.5	4.7	98.1

Расчет показывает, что всего сорбировано 1268 мг-экв. катионов при теоретической сорбционной емкости загрузки сорбента 2016 мг-экв., т.е. в сорбенте замещено, главным образом катионами кальция и РЗЭ, 63% активных групп. Содержание $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ в сорбенте составило $24.73 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Заметного отличия в сорбции различных РЗЭ здесь и далее не было. Следует отметить низкую сорбцию урана, связанную, по-видимому, с тем, что в кислых фторсодержащих растворах преимущественно он находится в анионной форме [216]. Сорбент содержал 0.003 мас.% ThO_2 и $1.4\cdot 10^{-5}$ мас.% UO_2 , следовательно, именно торий определяет величину радиоактивности как сорбента, так и получаемого при его последующей переработке концентрата РЗЭ, и сорбент является нерадиоактивным продуктом. Продолжала наблюдаться достаточно высокая сорбция щелочных металлов.

Массовая доля тория относительно $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ равнялась 0.072%, уменьшившись по сравнению с исходным продукционным раствором в 1.64 раза. При попадании этого количества тория в оксидный концентрат РЗЭ он может иметь удельную эффективную радиоактивность $A_{\text{эфф}}$ около 2 КБк·кг⁻¹. Такой продукт относится к III классу материалов с повышенным содержанием природных радионуклидов [189].

Оценили уровень насыщения сорбента до начала заметного проскока РЗЭ. Для этого использовали 1 л оборотного сорбента, уже содержавшего определенное количество РЗЭ и примесей, и 20.725 л раствора выщелачивания, содержавшего 3.0 мас.% свободной H_2SO_4 . Скорость протекания равнялась 0.96 м·ч⁻¹. Результаты опыта приведены в таблице 118.

Таблица 118

Поведение РЗЭ и основных примесей в опыте по насыщению сорбента КУ-2-8чС до 39.6 г·л⁻¹ $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$

Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$
В исходном сорбенте, мг								
10	0	553	171	19.3	293	9.84	0.019	13095
В исходном растворе, мг								
10090	221	16991	8139	546	1447	36.5	4.8	28274
В насыщенном сорбенте, мг								
1478	54	14960	880	14.3	660	32.58	0.889	39602
В насыщенном сорбенте, мг-экв								
47.7	2.7	534.3	51.8	0.7	24.8	0.74	0.013	720.0
В сорбате, мг								
8622	167	2584	7430	551	1080	13.76	3.93	1767
Сорбция, отн.%								
14.6	24.4	84.8	8.7	Дес.	25.3	62.2	16.7	93.8

Из таблицы 118 следует, что 1 л сорбента поглотил 1382.8 мг-экв. при теоретической сорбционной емкости 1800 мг-экв., т.е. степень замещения активных групп сорбента составила 76.8%. При этом было сорбировано 534.3 мг-экв. Са и 720 мг-экв. РЗЭ. Содержание в сорбенте $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ увеличилось с 13.1 до 39.6 г·л⁻¹, но сорбция РЗЭ уменьшилась с 98.1 до 93.8 отн.%. В сорбенте содержание ThO₂ относительно $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ составило 0.082 мас.%, а UO₂ – 0.0022 мас.%. При попадании этих количеств радионуклидов в концентрат РЗЭ он будет иметь повышенную радиоактивность, главным образом из-за тория.

С целью выяснения возможности дальнейшего насыщения сорбента пропустили 3 л раствора, содержавшего 0.7 г·л⁻¹ $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, 1.1 г·л⁻¹ СаО и 2.67 мг·л⁻¹ ThO₂. Содержание РЗЭ в сорбенте достигло 41.17 г·л⁻¹, но сорбция РЗЭ уменьшилась до 74.2%, тория до 48.7%. Начали десорбироваться катионы магния, кальция, алюминия, титана и железа. Массовая доля тория относительно $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ при насыщении сорбента осталась равной 0.072%.

Таким образом, содержание РЗЭ в сорбенте может достигать примерно 40 г·л⁻¹. При этом сорбция РЗЭ составила не менее 93.8%, но содержание тория относительно РЗЭ велико, вследствие чего $A_{\text{эфф}}$ концентрата РЗЭ будет превышать допустимую норму для I класса продуктов с природными радионуклидами, обращение с которыми в производственных условиях может осуществляться без ограничений [189].

Сорбция РЗЭ может быть увеличена проведением сорбции последовательно в двух сорбционных колоннах: основной, в которой будет получаться сорбент с высокой концентрацией РЗЭ, и «контрольной», в которой будут улавливаться проскочившие первую колонну РЗЭ. В этом случае могут быть получены сорбенты, содержащие не менее 40 г·л⁻¹ $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ при суммарном извлечении РЗЭ выше 99%, но останется повышенным содержание тория, кальция и ряда других примесей, что усложнит проведение десорбции и последующую переработку десорбата.

В начале процесса сорбент энергично поглощает все катионы: как легко-, так и более трудносорбируемые. По мере насыщения количество активных центров уменьшается, и повышение концентрации РЗЭ в сорбенте становится возможным только путем замещения катионами РЗЭ катионов более трудносорбируемых примесей. Но сорбент, особенно, в верхней части колонны, контактирует с раствором, содержащим повышенные концентрации всех катионов, поэтому замещение катионами РЗЭ более трудносорбируемых катионов, прежде всего кальция, сильно затруднено.

Предположили, что некоторые примеси, прежде всего, кальций и торий, сорбция которых проходит достаточно эффективно, но труднее, чем РЗЭ, в значительной степени будут десорбироваться, если полученный серноокислый сорбат, содержание кальция и тория в котором значительно ниже, чем в растворе выщелачивания, пропустить в обороте через насыщавшийся сорбент. Поведение примесей с относительно небольшой сорбцией при этом трудно предсказать. Кроме того, фтор-акцепторные примеси, например, алюминий, попадая в раствор выщелачивания в катионной форме, могут в течение достаточно небольшого времени переходить в анионную форму, что затрудняет оценку их поведения при сорбции.

Так как в сорбате концентрация кальция и тория мала, также предположили, что РЗЭ, коэффициенты распределения которых велики (таблица 115), не будут десорбироваться обратным серноокислым сорбатом, а полученные после десорбции примесей, прежде всего, кальция, активные центры сорбента ($-\text{SO}_3\text{H}$) позволят провести дополнительное насыщение сорбента РЗЭ. Кроме того, если удастся десорбировать заметные количества тория, содержание тория относительно $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ в сорбенте достигнет желаемый уровень.

Для проверки сделанного предположения 1 л сорбента, насыщавшегося РЗЭ из растворов выщелачивания фосфополугидрата, обработали 15 л полученного при этом десорбата. Были получены элюаты объемом по 5 л каждый. Состав десорбата и полученных элюатов приведен в таблице 119, а в таблице 120 приведено рассчитанное по данным таблицы 119 изменение массы катионов в сорбенте в процессе обработки (номера сорбентов в таблице 120 соответствуют номерам элюатов в таблице 119).

Таблица 119

Изменение содержания РЗЭ и основных примесей в серноокислом растворе ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.0$ мас.%) в процессе избирательной десорбции кальция и тория

Раствор	Содержание, мг·л ⁻¹								
	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$
Исходный	363	1.3	9.6	203	30.8	34.6	1.27	0.15	22.55
Элюат 1	250	9.0	1047	245	31.8	31.6	4.70	0.17	3.52
Элюат 2	333	1.4	1157	197	30.0	25.2	0.98	0.13	0.74
Элюат 3	363	1.1	609	215	33.0	36.8	0.91	0.14	0.29

Таблица 120

Изменение содержания РЗЭ и основных примесей
в сорбенте в процессе избирательной десорбции тория

Сорбент	Масса компонента, мг							
	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	∑Tr ₂ O ₃
Исходный	772	46.8	16455	467	59	88.8	36.41	25003
1	1341	8.1	11270	256	54.2	102.9	16.96	25097
2	1490	7.8	5531	287	58.0	149.7	18.60	25200
3	1492	8.8	2534	227	47.0	138.3	20.65	25310

Из таблиц 119 и 120 следует, что вначале было десорбировано, %: 54 тория, а также 82.7 магния, 31.5 кальция, 45.1 алюминия и 8.1 титана, при этом оставшиеся в растворе РЗЭ и натрий сорбировались: содержание оксидов РЗЭ в элюате снизилось с 22.55 до 3.74 мг·л⁻¹. В дальнейшем продолжалась десорбция кальция, мало менялась концентрация катионов натрия и щелочноземельных металлов, алюминия, титана, железа и урана, но торий, наоборот, слегка сорбировался. Продолжалась и сорбция РЗЭ. Всего из сорбента в элюат перешло, %: 84.6 кальция, в том числе на 1-й стадии 31.5 и на 2-й – 34.9. Массовое отношение ∑Tr₂O₃:CaO в сорбенте выросло с 1.5 до 10.0.

Как следует из данных таблицы 120, исходная степень заполнения сорбированными катионами катионообменных центров в сорбенте равнялась 61.3%, но по мере десорбции снижалась, равняясь последовательно 51.3, 40.6 и 34.4%. Это указывало на возможность дополнительного насыщения сорбента РЗЭ.

С этой целью через сорбент 4 (таблица 120) со скоростью 0.485 м·ч⁻¹ пропустили 9.6 л раствора.

Из таблицы 121, в которой приведены результаты опыта, видно, что в разной степени сорбировались все катионы, но особенно эффективно РЗЭ, сорбция которых составила 99.9%. При этом доля занятых катионообменных центров в процессе сорбции возросла с 34.4 до 68.0%, а содержание ∑Tr₂O₃ в 1 л сорбента с 25.3 до ≈ 42 г. Основные катионы в сорбенте – РЗЭ (762.8 мг-экв.) и кальций (352.3 мг-экв.).

Таблица 121

Поведение РЗЭ и основных примесей в опыте по насыщению РЗЭ сорбента КУ-2-8чС, предварительно обработанного обратным десорбатом

Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	∑Tr ₂ O ₃
В исходном сорбенте, мг							
1492	8.8	2534	227	47	138.3	20.65	25310
В исходном растворе, мг							
2813	86.4	8678	2150	619	457	18.34	16656
В насыщенном сорбенте, мг							
1737	77.6	9865	683	113.7	95.3	31.98	41954
В насыщенном сорбенте, мг-экв							
56.0	3.9	352.3	40.2	5.7	3.6	0.5	762.8
В сорбате, мг							
2568	17.6	1347	1694	552.3	500	7.01	12
Сорбция, отн.%							
8.7	79.6	84.5	21.2	10.8	-8.6	61.8	99.9

С целью выяснения целесообразности дальнейшего повышения концентрации РЗЭ в сорбенте после десорбции кальция и тория дополнительно провели сорбцию из 9.7 л раствора выщелачивания, содержавшего 3.2 мас.% свободной H_2SO_4 и ($мг \cdot л^{-1}$) 707 ΣTr_2O_3 , 919 CaO, 2.25 ThO₂. Сорбировано 96.8% РЗЭ, 28.8% Ca и 55.8% Th, при этом в сорбенте содержание ΣTr_2O_3 достигло 47.37 $г \cdot л^{-1}$. Однако при десорбции полученным серноокислым элюатом, проведение которой обуславливается необходимостью удаления тория, проходила не только десорбция кальция и тория, но и РЗЭ (8.2 отн.%), при этом содержание ΣTr_2O_3 в сорбенте снизилось до 43.5 $г \cdot л^{-1}$.

Таким образом, оптимальное содержание РЗЭ в сульфокатионите составляет 40-42 г на 1 литр сорбента.

В заключение отметим, что при избирательной десорбции тория и кальция необходимо использовать серноокислые растворы, в которых концентрация свободной H_2SO_4 не более чем в растворах, использовавшихся для насыщения сорбента РЗЭ.

Это подтверждается следующим экспериментом. Сорбент предварительно был насыщен РЗЭ из раствора выщелачивания, содержавшего 2.9 мас.% свободной H_2SO_4 . Полученный десорбат укрепили до концентрации свободной H_2SO_4 4 мас.% и использовали для обработки сорбента, при этом были получены 3 элюата объемом 5 л каждый, в которые перешли из сорбента не только кальций и торий, но и 5.15 отн.% РЗЭ.

Расчет показал, что при сорбции из растворов, содержавших 2.92 и 3.4 мас.% свободной H_2SO_4 , степень насыщения сорбента составила соответственно около 74 и 72.6%.

Поступающие на сорбцию серноокислые растворы выщелачивания содержат не менее 1.45 $г \cdot л^{-1}$ ΣTr_2O_3 . Как показано выше, содержание ΣTr_2O_3 в сорбенте может быть доведено до ≥ 40 $г \cdot л^{-1}$. Следовательно, 1 л сорбента позволяет эффективно извлекать РЗЭ по крайней мере из 40:1.45 = 27.5 л раствора выщелачивания. Если весь сорбент находится в NH_4^+ -форме и NH_4^+ полностью из сорбента перейдет в раствор, его содержание в растворе выщелачивания составит 1.8·18:27.5 = 1.18 $г \cdot л^{-1}$. Присутствие NH_4^+ в растворе выщелачивания не препятствует выщелачиванию РЗЭ [138, 139], следовательно, такой раствор можно использовать в обороте.

При использовании сорбента в H^+ -форме содержание РЗЭ в сорбенте достигало 41 $г \cdot л^{-1}$, мало отличаясь от достигнутого при использовании сорбента в NH_4^+ -форме.

3.5.4.4. Десорбция редкоземельных элементов из сульфоксидного катионита

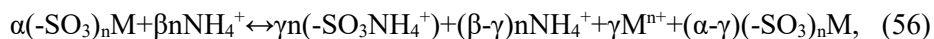
Использование для сорбции РЗЭ из растворов выщелачивания катионита КУ-2-8чС в H^+ -форме определяла целесообразность исследования возможности десорбции катионов минеральными кислотами. Однако десорбция растворами 2-5 М HNO_3 оказалась недостаточно эффективной, и последующее извлечение РЗЭ из таких десорбатов технологически сложно [217].

Более перспективна десорбция концентрированными водными растворами солей аммония [217, 218].

Десорбцию РЗЭ из сульфокатионита КУ-2, насыщавшегося РЗЭ из соляно- или серноокислых растворов, предложено проводить 4-5 М (28-35 мас.%) раствором NH_4NO_3 с последующим их осаждением щавелевой кислотой [218]. Повышение в десорбате концентрации катиона

NH_4^+ способствует десорбции. При комнатной температуре растворимость NH_4NO_3 в воде достигает 8.6 М, однако в растворах с высокими концентрациями NH_4NO_3 снижается растворимость нитратов РЗЭ и кальция [97], что может затруднять получение концентрированных по РЗЭ десорбатов.

При десорбции водными растворами солей аммония протекают реакции:



где M^{n+} – катион с валентностью n .

Из уравнения (56) видно, что повышение концентрации NH_4^+ в растворе должно способствовать десорбции.

При выборе концентрации растворов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ учитывали, что растворимость РЗЭ максимальна в растворах сульфата аммония, содержащих 0 и 200-300 г·л⁻¹, составляя 4.5-5.0 г·л⁻¹, но снижается до 2.8-3.4 г·л⁻¹ в растворах, содержащих 50-100 г·л⁻¹ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [219].

Дополнительно учитывали, что концентрация NH_4^+ в растворе по мере протекания десорбции будет снижаться, поскольку он замещает в сорбенте десорбируемые катионы. Расход NH_4^+ на 1 г десорбируемого кальция составляет 0.9 г, на 1 г десорбируемых РЗЭ ≈ 0.39 г.

Для исследования закономерностей десорбции вначале использовали 3 партии, содержавшие РЗЭ и примесные компоненты сорбента КУ-2-8чС, полученные пропусканием сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса разного состава. Сорбент, содержавший РЗЭ и примеси, помещали в колонки диаметром 36.5 и высотой 600 или 1000 мм (объем загрузки сорбента $V_c = 0.628$ дм³ или 1.046 дм³). Степень заполнения катионообменных центров сорбента была разной, %: в сорбенте 1 – 79.3, в сорбенте 2 – 28.7, а в сорбенте 3 – 85.6. Для десорбции использовали водные растворы: 30 мас.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2.66 моль·л⁻¹) и 25-28 мас.% NH_4NO_3 (3.45-3.91 моль·л⁻¹). Допускали, что $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ диссоциирует в воде сходно с H_2SO_4 (примерно на 100% по первой и 50% по второй ступени), тогда концентрации катионообменных групп NH_4^+ в растворах близки.

В таблице 122 приведено количество и относительное содержание сорбированных катионов в использованных для экспериментов сорбентах, где 100% – суммарное количество сорбированных катионов. Видно, что содержание РЗЭ в сорбентах 2 и 3 было значительно больше, чем в сорбенте 1.

Раствор десорбатов (2 л) пропускали с расходом 250 мл·ч⁻¹. Линейная скорость протекания десорбата составляла ≈ 0.24 м·ч⁻¹. В каждом случае элюаты собирали в виде двух фракций объемом раствора V_p по 1 л и анализировали. В таблице 123 приведены данные о величине десорбции отдельных катионов и суммарной десорбции, рассчитанные по данным о количестве катионов в исходных сорбентах и десорбатах, а в таблице 124 – концентрации РЗЭ и основных примесей в элюатах.

Анализ полученных данных показывает, что раствор сульфата аммония десорбирует РЗЭ более эффективно, чем растворы нитрата аммония (таблица 123). Однако при его использовании концентрация РЗЭ в элюате заметно ниже (таблица 124). Получать элюаты с более высокой концентрацией РЗЭ невозможно из-за ограниченной растворимости двойных сульфатов РЗЭ и аммония [219]. Другим недостатком использования раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ являлась низкая степень элюирования кальция и натрия,

что определяется низкой растворимостью сульфата кальция и, вероятно, двойных сульфатов натрия и РЗЭ. Магний, сульфат которого хорошо растворим, элюировался достаточно полно. Раствор сульфата аммония лучше десорбировал также катионы алюминия, титана, железа. Десорбция тория несколько превосходила десорбцию РЗЭ. В первой фракции элюата через некоторое время выпал осадок на основе сульфата кальция. Образование такого осадка в процессе десорбции может приводить к закупориванию колонны. Низкая эффективность десорбции натрия и кальция определяет необходимость разработки и проведения дополнительных операций с целью их извлечения из сорбента, т.к. они будут препятствовать использованию сульфокатионита в обороте.

Таблица 122

Количество и относительное содержание сорбированных катионов в сорбентах, использованных при десорбции: 1 – 30 мас.% водным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 2 – 25 мас.% водным раствором NH_4NO_3 ; 3 – 28 мас.% водным раствором NH_4NO_3

Сорбент	$V_c, \text{дм}^3$	Количество, мг-экв								
		Na	Mg	Ca	Al	Ti	Fe	Th	ΣTr	Всего
1	0.628	161.6	8.35	494.1	22.05	7.16	24.9	0.103	151.53	869.8
2	0.628	3.0	2.3	84.1	21.8	0.6	2.1	0.044	211	324.9
3	1.00	14.42	0.42	670	15.3	1.0	29.44	0.318	503.5	1234
Сорбент	$V_c, \text{дм}^3$	Относительное содержание, %								
		Na	Mg	Ca	Al	Ti	Fe	Th	ΣTr	Всего
1	0.628	18.58	0.96	56.81	2.54	0.82	2.86	0.012	17.42	100.0
2	0.628	0.92	0.71	25.89	6.71	0.18	0.65	0.014	64.93	100.0
3	1.00	1.17	0.03	54.28	1.24	0.08	2.38	0.026	40.79	100.0

Таблица 123

Зависимость десорбции от вида и объема десорбата

Сорбент	$V_p:V_c$	Десорбция, %							
		Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3
1	1.6	87.8	68.9	68.4	70.0	73.2	77.4	85.2	77.2
	3.2	98.0	86.8	84.8	91.0	92.5	94.8	98.1	89.4
2	1.6	96.4	66.3	71.5	78.0	87.5	84.3	94.9	90.0
	3	1.0	56.9	33.2	39.3	46.3	54.0	67.0	72.7
3	2.0	70.6	41.7	49.2	57.9	66.6	80.1	87.1	70.4
	Сорбент	$V_p:V_c$	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3
1	1.6	87.8	68.9	68.4	70.0	73.2	77.4	85.2	77.2
	3.2	98.0	86.8	84.8	91.0	92.5	94.8	98.1	89.4
2	1.6	96.4	66.3	71.5	78.0	87.5	84.3	94.9	90.0
	3	1.0	56.9	33.2	39.3	46.3	54.0	67.0	72.7
3	2.0	70.6	41.7	49.2	57.9	66.6	80.1	87.1	70.4
	Сорбент	$V_p:V_c$	Na	Mg	Ca	Al	Ti	Fe	Th
1	1.6	1.9	87.5	22.2	90.7	64.6	77.0	80.8	30.3
	3.2	2.7	96.3	37.4	99.7	76.1	89.2	99.0	43.6
2	1.6	77.6	56.2	93.6	36.7	40.1	73.9	87.1	76.6
	3	1.0	96.3	74.1	96.7	31.5	2.1	61.7	46.0
3	2.0	97.8	100	98.0	34.3	3.0	62.7	53.1	77.3

Концентрация РЗЭ и основных примесей в элюатах

Сорбент	$V_p:V_c$	Концентрация в отдельных фракциях элюата и средняя для элюата, мг·л ⁻¹							
		Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	Σ Tr ₂ O ₃
1	1.6	95.2	146.1	3071	340.1	92.5	511.4	5.49	5825
	1.6-3.2	40.1	14.7	2103	33.7	16.5	81.0	1.24	1433
	0-3.2	67.6	80.4	2587	186.9	54.5	296.2	3.37	3629
2	1.6	72.8	26.2	2204	134.8	4.65	42.0	2.52	8614
3	1.0	430.9	6.3	18142	82	0.42	485	9.67	11735
	1.0-2.0	6.2	2.2	66	7.4	0.24	6.9	1.49	2862
	0-2.0	218.6	4.2	9104	44.7	0.33	246	5.58	7298

Небольшим преимуществом использования раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ по сравнению с растворами NH_4NO_3 , как показано далее (раздел 3.5.4.5), являются более низкие потери РЗЭ с кеком, в который могут быть отделены более легко гидролизующиеся примеси (железо, титан, торий, значительная часть алюминия) в начале нейтрализации элюата.

Пересчет данных таблицы 124 на оксиды показывает, что в элюате относительное содержание оксидов катионов составляет (мас.%): $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ 69.28, Na₂O 0.29, MgO 0.71, CaO 26.92, Al₂O₃ 1.00, TiO₂ 0.15, Fe₂O₃ 1.15, ThO₂ 0.036. Содержание ThO₂ относительно $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ составляет 0.052 мас.%. $A_{\text{эфф}}$ оксидного концентрата будет более чем в 2 раза превосходить допустимое в материалах с природными радионуклидами I класса, обращение с которыми в производственных условиях возможно без ограничений [189].

Хотя 25-28 мас.% растворы NH_4NO_3 десорбируют РЗЭ несколько труднее, при их использовании концентрация РЗЭ в элюате значительно выше, чем в растворах, полученных с использованием сульфата аммония, при этом они эффективно десорбируют катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Также труднее, но в достаточной степени десорбируется алюминий. Десорбция тория, как правило, была близка десорбции РЗЭ. При использовании 25-28 мас.% растворов NH_4NO_3 на десорбцию различных катионов влияют степень заполнения катионами обменных центров сорбента, а также соотношение концентраций катионов в исходном сорбенте. Из сорбента 2, характеризующегося низкой степенью заполнения, ряд десорбции оказался $\text{Ca} > \text{Th} > \text{Na} \approx \text{Tr} \approx \text{Fe} > \text{Mg} > \text{Ti} \approx \text{Al}$, и достаточно высокая десорбция наблюдалась уже при $V_p:V_c = 1.6$. С повышением степени заполнения сорбента (сорбент 3) ряд десорбции несколько изменяется: $\text{Na} \approx \text{Mg} \approx \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Th} \approx \text{Tr} > \text{Al} >> \text{Ti}$ и близкая степень десорбции достигается при увеличенном отношении $V_p:V_c = 3.2$.

На рисунке 33 приведены данные по кинетике десорбции РЗЭ и основных примесей из сорбента 2 (таблица 122) 25 мас.% водным раствором NH_4NO_3 . Видно, что наиболее полно десорбировался кальций и в несколько меньшей степени торий, натрий, железо и РЗЭ. Еще труднее десорбировались магний, титан и алюминий. Эффективность перехода в раствор основных компонентов – натрия, кальция, алюминия, РЗЭ, а также тория и их текущие концентрации в десорбате снижались по мере протекания десорбции вследствие достаточно быстрого уменьшения их содержания в сорбенте.

При одинаковых величинах $V_p:V_c$ раствор нитрата аммония является более эффективным десорбентом, прежде всего, за счет более полной десорбции катионов кальция (таблица 123). Растворами аммонийных солей наиболее трудно десорбируются более основные лантан, церий и празеодим (таблица 123).

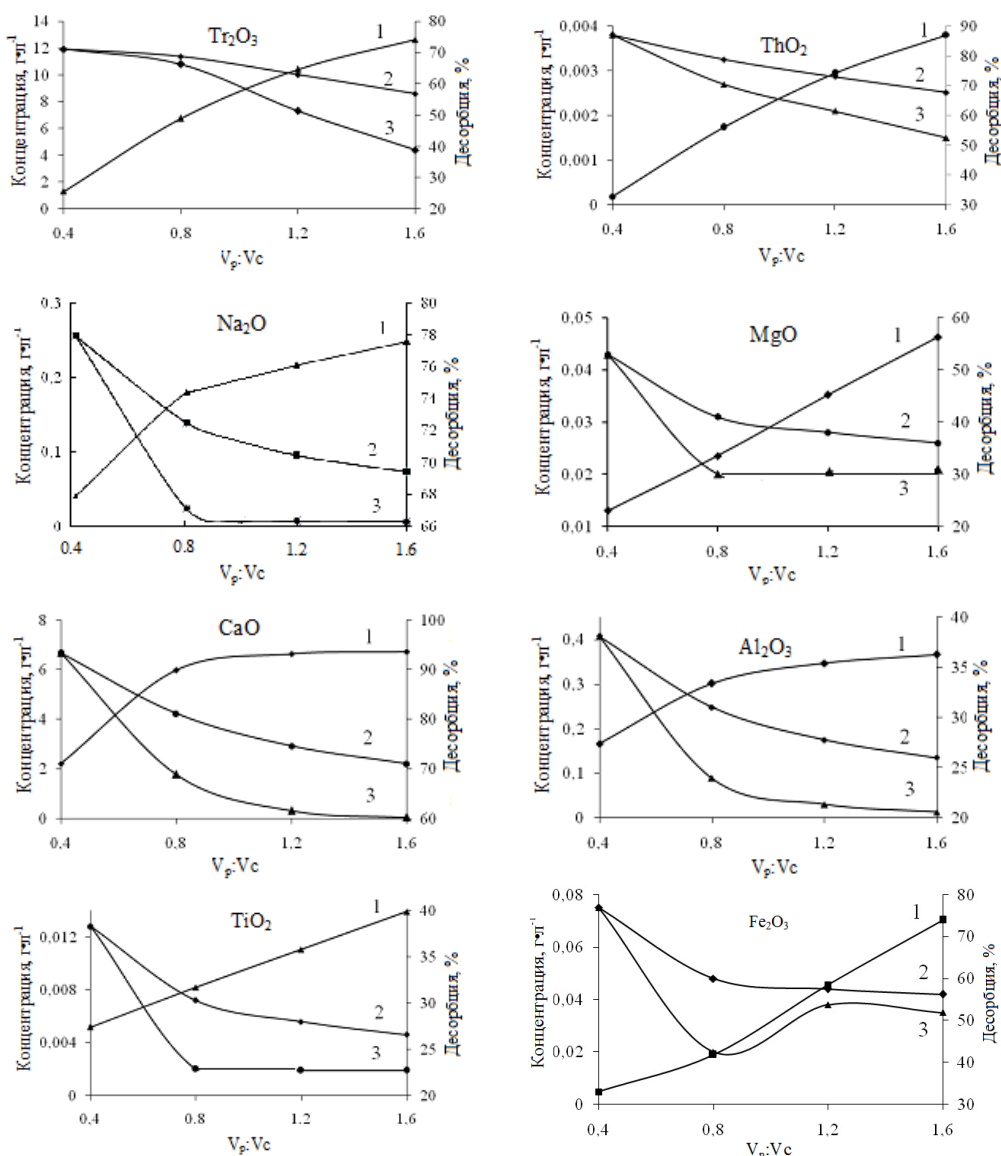


Рис.33. Зависимость от отношения $V_p:V_c$ для сорбента с $11.6 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ оксидов РЗЭ (28% занятых катионообменных центров):

1 – десорбции; 2 – «средней» концентрации катиона в десорбате; 3 – «текущей» концентрации катиона в десорбате

Основные результаты предварительных опытов по десорбции обобщены в таблице 125, откуда видно, что при использовании 30 мас.% водного раствора $(NH_4)_2SO_4$ в сорбенте, несмотря на достаточно высокую степень десорбции РЗЭ, осталось занятым РЗЭ и примесями 27.2% катионообменных центров, что определялось трудностью десорбции катионов натрия и кальция (табл.124). После десорбции в исследованных условиях 25-28 мас.% водными растворами NH_4NO_3 в сорбентах осталось занятыми РЗЭ и примесями 15.6% катионообменных центров, хотя расход десорбата был значительно ниже. Причиной неполной десорбции является кинетический фактор: по мере

снижения концентрации катионов в сорбенте снижается движущая сила десорбции и она замедляется. Добиться полной десорбции можно, но технологически нецелесообразно. Остающиеся в сорбенте РЗЭ не являются потерями, и при многократном использовании сорбента в обороте остаточное содержание РЗЭ в сорбенте не нарастает.

Таблица 125

Основные результаты предварительных опытов по десорбции

Десорбент	$V_p:V_c$	«Заполнение» обменных центров, отн. %		Содержание ΣTr_2O в сорбенте, г·л ⁻¹		Десорбция, отн. %	
		исходное	конечное	исходное	конечное	ΣTr_2O_3	всего
30 мас. % (NH ₄) ₂ SO ₄	3.2	48.3	27.2	8.33	1.07	87.1	43.6
28 мас. % NH ₄ NO ₃	2.0	68.6	15.6	27.66	13.08	52.7	77.3

Прежде наблюдали, что из сернокислых растворов выщелачивания сорбция тория была ниже сорбции РЗЭ. При десорбции 30 мас. % раствором (NH₄)₂SO₄ десорбция тория превышала десорбцию РЗЭ. Предположили, что торий может избирательно десорбироваться сернокислыми растворами, получаемыми в качестве промежуточных продуктов в разрабатываемом технологическом процессе сернокислотного извлечения РЗЭ из фосфогипса.

Исследовали возможность отделения тория от РЗЭ десорбцией содержащим катионы кальция сернокислым раствором. С этой целью через 0.628 л сорбента, насыщавшегося РЗЭ и торием из сернокислых растворов выщелачивания фосфодигидрата пропустили со скоростью 0.57 ± 0.1 м·ч⁻¹ 4 л 4 мас. % сернокислого раствора ($V_p:V_c = 6.4$), содержавшего 2.43 г·л⁻¹ CaSO₄ (1.00 г·л⁻¹ CaO). Исходная степень заполнения катионами катионообменных центров в сорбенте составляла 97.3%. Полагали, что наличие кальция в десорбате будет препятствовать десорбции РЗЭ.

В таблице 126 сопоставлена масса сорбированных катионов в смоле до и после ее обработки кальцийсодержащим сернокислым раствором. Извлечение в десорбат РЗЭ и примесей приведено в таблице 127.

Таблица 126

Масса РЗЭ и примесей в смоле: 1 – исходная; 2 – после обработки кальцийсодержащим сернокислым раствором

Смола	Масса компонента, мг								
	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Th	U	ΣTr_2O_3
1	254.8	0.26	25290	528	24.3	10.8	15.28	0.036	15490
2	243.3	0.04	21648	293.6	1.0	0.1	3.2	0.0009	15445

Из таблиц 126 и 127 следует, что в раствор перешло 79.0% тория и лишь 0.29% РЗЭ, при этом массовое отношение тория к ΣTr_2O_3 в смоле снизилось с 0.10 до 0.021%. Присутствие кальция в сернокислом растворе не мешало десорбции тория, и наблюдалась даже десорбция кальция. Одновременно десорбировалось основное количество магния, титана и железа, значительная часть алюминия. Полученный раствор не радиоактивен, а выделенные в дальнейшем из смолы оксиды РЗЭ будут по радиоактивности соответствовать продуктам, с которыми работа в производственных условиях возможна без ограничений.

Таблица 127

Извлечение в десорбат РЗЭ и примесей

Извлечение, %							
Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
1.39	0.33	0.18	0.22	0.23	0.40	0.55	0.49
Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	∑Tr ₂ O ₃
0.68	1.16	1.30	1.10	-	1.36	-	0.29
Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Th	U
4.5	84.6	14.4	44.4	95.9	99.1	79.0	97.6

Еще более интересна избирательная десорбция тория сернокислым раствором, не содержащим катион кальция, в качестве которого может использоваться десорбат, полученный после сорбции РЗЭ из раствора выщелачивания. С этой целью 1 л сорбента, насыщавшегося РЗЭ из растворов выщелачивания фосфополугидрата, обработали 15 л десорбата (раствор 1 в таблице 128). При этом были получены элюаты 2-4 объемом по 5 л каждый. В таблице 129 приведено изменение массы катионов в сорбенте в процессе обработки (номера в таблице 129 соответствуют номерам элюатов в таблице 128).

Таблица 128

Содержание РЗЭ и основных примесей в сернокислом растворе для избирательной десорбции тория ($C_{H_2SO_4} = 3.0$ мас.%), и полученных элюатах

Раствор	Содержание, мг·л ⁻¹								
	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	∑Tr ₂ O ₃
1	363	1.3	9.6	203	30.8	34.6	1.27	0.15	22.55
2	250	9.0	1047	245	31.8	31.6	4.70	0.17	3.52
3	333	1.4	1157	197	30.0	25.2	0.98	0.13	0.74
4	363	1.1	609	215	33.0	36.8	0.91	0.14	0.29

Таблица 129

Масса РЗЭ и примесей в образце сорбента, насыщавшегося из растворов выщелачивания ФПГ (1) и обработанного сернокислыми растворами (2-4)

Сорбент	Масса компонента, мг								
	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Th	U	∑Tr ₂ O ₃
1	772	46.8	16455	467	59	88.8	32		25003
2	1341	8.1	11270	256.5	54.2	102.9	14.9		25097
3	1490	7.8	5531	287	58.0	149.7	16.35		25200
4	1492	8.8	2534	227	47.0	138.3	18.15		25310

Из таблиц 128 и 129 видно, что вначале было десорбировано, %: 54 тория, а также 82.7 магния, 31.5 кальция, 45.1 алюминия и 8.1 титана 8.1, при этом десорбция РЗЭ не наблюдалась: содержание РЗЭ в элюате снизилось с 22.55 до 3.74 мг·л⁻¹. В дальнейшем продолжалась десорбция кальция, мало менялась концентрация катионов натрия и щелочноземельных металлов, алюминия, титана, железа и урана, но торий, наоборот, слегка сорбировался,

и его концентрация в растворе уменьшилась с 1.27 до 0.91-0.98 мг·л⁻¹. Продолжалась и сорбция РЗЭ. Всего из сорбента в раствор перешло 84.6% кальция, в том числе на 1-й стадии 31.5% и на 2-й – 34.9%. Массовое отношение $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ в сорбенте выросло с 1.5 до 10.0, что должно упростить последующую десорбцию РЗЭ и улучшить качество карбонатного концентрата.

Как следует из таблицы 129, исходная степень заполнения катионообменных центров сорбента равнялась 61.3%, но по мере десорбции снижалась, равняясь последовательно 51.3, 40.6 и 34.4%. Это указывало на возможность дополнительного насыщения сорбента РЗЭ. С этой целью через сорбент 4 (таблица 129) со скоростью 0.5 м·ч⁻¹ пропустили 9.6 л раствора, состав которого приведен в таблице 130, откуда видно, что в разной степени сорбировались все катионы, кроме железа, но особенно эффективно РЗЭ, сорбция которых составила 99.9%.

Таблица 130

Содержание РЗЭ и основных примесей в сернокислом растворе, использованном для насыщения сорбента ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.6 \text{ мас.}\%$) и полученном сорбате

Раствор	Содержание, мг·л ⁻¹								
	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$
Исходный	293	9.00	904	224	64.5	47.6	1.91	0.073	1735
Сорбат	268	1.83	140	177	57.6	52.0	0.73	0.094	1.3

Изменение массы РЗЭ и примесей в сорбенте приведено в таблице 131, из данных которой следует, что доля занятых катионообменных центров в процессе сорбции возросла с 34.4 до 68.0%, а содержание $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ в 1 л сорбента с 25.3 до ≈ 42 г. Основные компоненты, заполняющие сорбент, это РЗЭ (762.8 мг-экв) и кальций (352.3 мг-экв).

Таблица 131

Изменение содержания РЗЭ и примесей при дополнительном насыщении сорбента

Сорбент	Содержание, мг								
	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Th	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	
Исходный	1492	8.8	2534	227	47.0	138.3	18.15	25310	
Полученный	1737	77.6	9865	683	113.7	95.3	29.5	41955	
Сорбент	Содержание, мг-экв								
	Na ⁺¹	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Al ⁺³	Ti ⁺⁴	Fe ⁺³	Th ⁺⁴	ΣTr^{+3}	Всего
Исходный	48.1	0.440	90.0	13.4	2.35	5.11	0.275	460.2	620
Полученный	56	3.88	352.3	40.2	5.69	3.58	0.45	762.8	1225

Предположили, что после избирательной десорбции кальция путем дополнительной обработки полученного сорбента сернокислым десорбатом и последующего насыщения РЗЭ из раствора выщелачивания содержание РЗЭ в сорбенте может быть дополнительно увеличено, что должно привести к увеличению эффективности десорбции РЗЭ концентрированными растворами аммонийных солей.

Было найдено, что в процессе сорбции из 11.2 л сернокислого раствора, содержавшего ($\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$) 606 $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, 796 CaO, 1.95 ThO_2 , сорбировалось 96.8% РЗЭ, 28.8% Ca и 55.8% Th, при этом в сорбенте содержание $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ достигло $47.37 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Однако при обработке сорбента сернокислым элюатом (необходима для десорбции тория) проходила не только десорбция кальция (48.9%) и тория (23.4%), но и заметного количества РЗЭ (8.2%), при этом содержание $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ в полученном растворе возросло с 25.5 до $374 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, а в сорбенте снизилось до $43.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Таким образом, оптимальная степень насыщения сульфокатионита РЗЭ составляет 40-42 г на 1 литр сорбента.

При избирательной десорбции тория и кальция необходимо использовать сернокислые растворы, в которых концентрация свободной серной кислоты не выше, чем в растворах, использовавшихся для насыщения сорбента РЗЭ. В противном случае РЗЭ, особенно, при их повышенном содержании в сорбенте, заметно десорбируются. Это подтверждается следующим экспериментом (таблица 132). Сорбент был насыщен РЗЭ из раствора выщелачивания, содержавшего 2.9 мас.% свободной H_2SO_4 . Десорбат укрепили до концентрации свободной H_2SO_4 4 мас.% (раствор 1) и использовали для обработки сорбента, при этом получены 3 фракции элюата (растворы 2-4).

Таблица 132

Масса РЗЭ и примесей в образце сорбента,
их содержание в исходном и полученных растворах

Продукт	$V_p:V_c$	Содержание, мг							
		Na_2O	MgO	CaO	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	ThO_2	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$
Сорбент	-	824.9	21.36	13808	834.4	4.4	400.2	36.6	41169
		Содержание, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$							
Раствор 1	-	415.7	8.06	124.7	359	26.6	52.1	0.66	85.2
Раствор 2	5.0	265.8	3.02	1181	259	20.5	30.5	2.08	216
Раствор 3	5.0	389.9	3.10	986	349	27.5	90	1.14	228
Раствор 4	5.0	413.2	6.44	408	356	28.5	100	0.87	236

Из таблицы 132 следует, что повышение концентрации серной кислоты в десорбате с 2.9 до 4 мас.% привело к десорбции 5.15 отн.% РЗЭ, концентрация которых в растворах (в пересчете на оксиды) увеличилась на $0.13\text{-}0.15 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Торий также десорбировался стабильно и в несколько большей степени, чем РЗЭ, однако суммарная десорбция тория составила лишь 26.6%, в том числе 19.4% в раствор 2. Сильнее всего десорбировался кальций, а натрий, магний, алюминий, титан, железо сорбировались, пока в сорбенте имелось достаточно много незаполненных катионами металлов позиций, но затем их сорбция либо уменьшалась, либо они начали десорбироваться.

Исследовали эффективность десорбции РЗЭ обратным элюатом на основе 28 мас.%-го раствора NH_4NO_3 , содержавшего $3.01 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ CaO. В исходном сорбенте катионами было заполнено 53% катионообменных групп. Скорость пропускания элюата составляла $0.57\pm 0.1 \text{ м}\cdot\text{ч}^{-1}$. При этом учитывали, что из исходного сорбента промежуточной обработкой сернокислым раствором было удалено значительное количество кальция, тория и ряда других примесей. Предварительно величину pH раствора NH_4NO_3 понизили с 7.5 до 4.6, введя 73 мас.% HNO_3 .

Результаты приведены в таблице 133. Присутствие в исходном растворе кальция не оказало заметного влияния на десорбцию РЗЭ, которая при $V_p:V_c = 4.57$ составила 80.9%, хотя содержание РЗЭ составляло лишь 38.8 г в 1 л сорбента. Кальций из раствора частично перешел в сорбент. Суммарная десорбция тория равнялась 5.44%, алюминия 53.6%, титана 7.2%. Таким образом, присутствие кальция в растворе NH_4NO_3 не оказывает заметного влияния на показатели десорбции.

Таблица 133

Масса РЗЭ и примесей в исходном сорбенте 1 и полученном после десорбции сорбенте 2 и их содержание в элюатах

Продукт	V, л	Содержание, мг							
		Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃ *	ThO ₂	ΣTr ₂ O ₃
Сорбент 1	0.875	1820	83.8	2974	1484	22.2	84.0	22.79	33960
Сорбент 2	0.875	614	35.5	4725	688	20.6	<84.0	21.54	6484
Содержание, мг·л ⁻¹									
Элюат 1	1.0	939	36.4	2624	408	1.43	309	0.554	11922
Элюат 2	1.0	79.4	6.52	2175	97.5	0.13	111	0.281	8601
Элюат 3	1.0	83.7	2.15	2660	17.1	0.04	44.8	0.253	4380
Элюат 4	1.0	104.2	3.20	2830	13.1	0.02	25.5	0.16	2572
Среднее	4.0	301.6	12.08	2572	134	0.40	122.6	0.31	6869

* Полученные элюаты случайно загрязнены примесью железа.

В отличие от десорбции из сорбента с низкой степенью замещения катионообменных центров (рис. 33) следует отметить низкую степень десорбции тория, вследствие чего его среднее содержание относительно ΣTr₂O₃ в объединенном элюате составило лишь 0.004 мас.%, т.е. осажденный из элюата концентрат РЗЭ будет нерадиоактивным.

Эффективность десорбции 28 мас.% раствором NH_4NO_3 из сорбента, содержавшего 41.73 г·л⁻¹ оксидов РЗЭ, приведена в таблице 134 и на рисунке 34. Исходный сорбент содержал также, г·л⁻¹: 0.0157 ThO₂, 0.773 Na₂O, 0.0043 MgO, 3.884 CaO, 0.170 TiO₂ и 0.54 Fe₂O₃.

Таблица 134

Десорбция 28 мас.% раствором NH_4NO_3 ($V_p:V_c = 4$)

Десорбция, отн.%							
Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
97.9	77.3	85.6	90.8	94.4	84.1	67.3	84.5
Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃
97.9	77.3	85.6	90.8	94.4	84.1	67.3	84.5
Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	
88	56	100	85	13	74	19	

Десорбция РЗЭ составила 85.1% при среднем содержании ΣTr₂O₃ в элюате 8.89 г·л⁻¹. Содержание тория относительно суммы оксидов РЗЭ в суммарном элюате равнялось <0.008 мас.%, что объясняется его низким содержанием в сорбенте и десорбцией. Из полученного элюата легко получить нерадиоактивный редкоземельный концентрат без предварительного выделения тория.

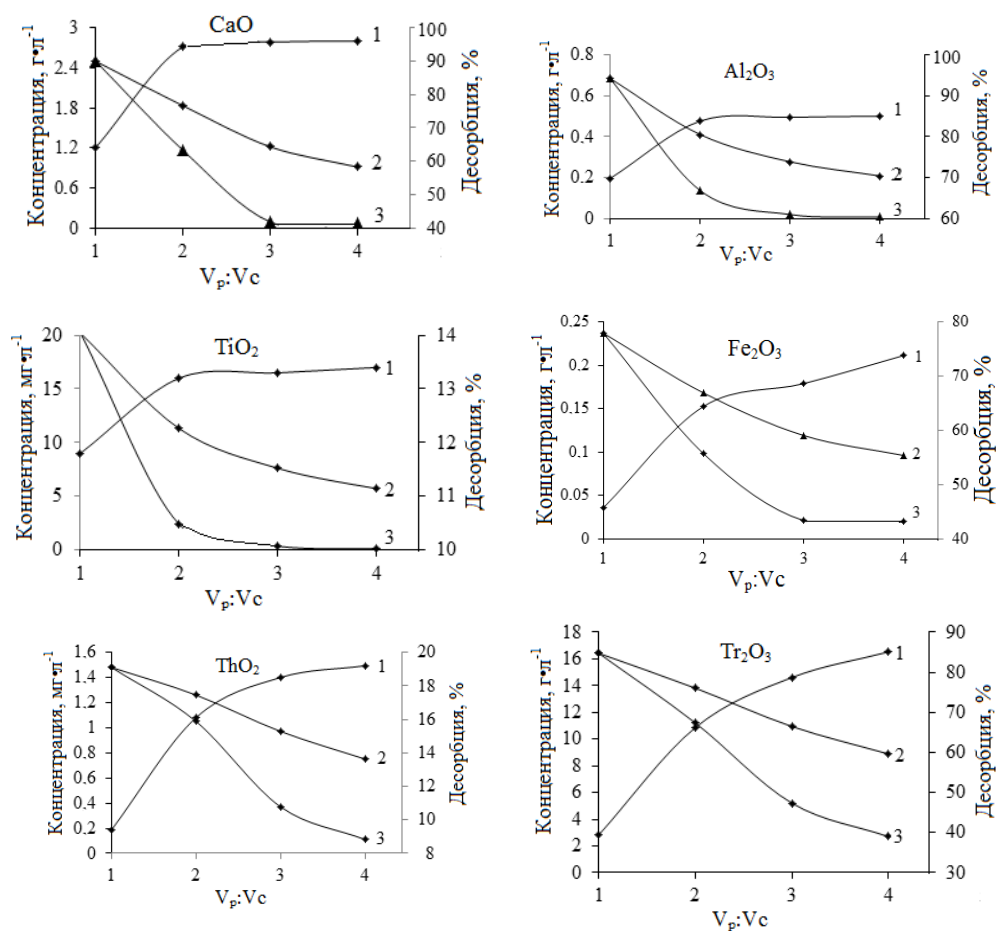


Рис.34. Зависимость от отношения $V_p:V_c$ для сорбента с $42 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ оксидов РЗЭ (53% занятых катионообменных центров):

1 – десорбции; 2 «средней» концентрации катиона в десорбате; 3 – «текущей» концентрации катиона в десорбате

Исследование влияния температуры показало (таблица 135), что при близких значениях отношения $V_p:V_c$ десорбция РЗЭ из сорбента одинакового состава при 80°C проходила труднее, чем при комнатной температуре, составив 61.9% при $V_p:V_c = 7.2$, в то время как при 20°C и $V_p:V_c = 4.57$ достигла 80.9%. Поэтому в полученных при комнатной температуре элюатах концентрация РЗЭ была повышенной.

Таблица 135

Влияние температуры на эффективность десорбции РЗЭ

Температура, $^\circ\text{C}$	Время контакта при $V_p:V_c = 1$, ч	Средняя концентрация $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ при $V_p:V_c$						
		1.14	2.29	2.4	3.43	4.57	4.8	7.2
20	0.5-0.64	11.92	10.26	-	8.30	6.87	-	-
80	0.83	-	-	4.20	-	-	4.20	3.78

Таким образом, на полноту и скорость десорбции влияет ряд факторов:
химическая прочность связей $(-\text{SO}_3\text{H})_n\text{M}$ в сорбенте, которая косвенно может быть оценена по величинам равновесных K_d ;
концентрация в десорбате катионов NH_4^+ [218];
начальная концентрация десорбируемых катионов в сорбенте;
отношение $V_p:V_c$
вид аниона используемой для десорбции соли аммония;
химическая прочность и растворимость в элюате образуемых катионами соединений;
температура процесса.

Использование раствора NH_4NO_3 обеспечивает эффективную десорбцию РЗЭ из сульфокатионита и способствует отделению тория. Эффективность десорбции РЗЭ возрастает при увеличении концентрации РЗЭ в сорбенте. При использовании раствора NH_4NO_3 в обороте остаточное содержание в нем CaO $3 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ не влияло на эффективность десорбции РЗЭ, что исключает необходимость выделения кальция из элюата.

На изменение кислотности элюата в процессе десорбции влияет, с одной стороны, попадание в него удерживаемого сорбентом сернокислого раствора, использовавшегося при получении сорбента, что способствует снижению величины рН, а с другой стороны, замещение в растворе катионов NH_4^+ более основными катионами щелочных, щелочно- и редкоземельных элементов, приводящее к увеличению величины рН. При десорбции с использованием раствора NH_4NO_3 нельзя допускать увеличение рН более 3-3.5, т.к. при рН = 4.2-4.4 катионы в элюате могут образовывать малорастворимые соединения, что препятствует их десорбции.

Для эффективного извлечения РЗЭ из растворов выщелачивания, содержащих $1.45\text{-}1.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, рекомендуются следующие режимы:

использование в обороте сорбента, содержащего $7\text{-}7.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$;

насыщение сорбента до $24\text{-}25 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ пропусканьем раствора выщелачивания при $V_p:V_c \approx 12$;

промежуточная десорбция кальция и тория обратным сернокислым раствором при $V_p:V_c \approx 12$, полученным на предыдущей операции насыщения сорбента;

насыщение сорбента до $40\text{-}42 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ пропусканьем раствора выщелачивания при $V_p:V_c \approx 12$;

промежуточная десорбция кальция и тория обратным сернокислым раствором при $V_p:V_c \approx 12$, полученным на предыдущей операции насыщения сорбента;

десорбция при комнатной температуре РЗЭ 25-28 мас.% водным раствором нитрата аммония при $V_p:V_c \approx 4.5$ с получением обогащенного РЗЭ элюата и содержащего $7\text{-}7.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ обратного сорбента.

При более высоких концентрациях РЗЭ в растворах выщелачивания целесообразно, особенно на первой стадии сорбции, уменьшать величину отношения $V_p:V_c$, чтобы исключить проскок РЗЭ. При проведении промежуточной десорбции кальция и тория обратным сернокислым раствором величина отношения $V_p:V_c$ также будет снижаться.

3.5.4.5. Получение нерадиоактивного концентрата редкоземельных элементов из элюатов на основе солей аммония

Исследовали эффективность разделения содержащихся в элюатах тория и РЗЭ гидролитическим осаждением. Сходные задачи решались при переработке некоторых других видов редкоземельного сырья. Так, при осаждении тория из соляно- или азотнокислых растворов, получавшихся при переработке редкометалльного сырья (монацита, лопарита, перовскита и др.), нейтрализацией 5 мас.% раствором аммиака до pH=3.5 или раствором гидроксида натрия концентрацией 50 г·л⁻¹ до pH=4.9-5.1 вместе с торием осаждалось от 2 до 7% содержащихся в растворах РЗЭ [220, 221]. Это определяло не только достаточно высокие потери РЗЭ, но и увеличение массы подлежащего захоронению радиоактивного осадка.

Содержание РЗЭ, тория и основных примесных компонентов в исследованных для исследований десорбатах приведено в таблице 136. Десорбаты 1 и 2 были на основе раствора (NH₄)₂SO₄ концентрацией 26 мас.%, десорбаты 3 и 4 – на основе раствора NH₄NO₃ концентрацией 25 мас.%. Исходные величины pH были равны ≈3 для десорбатов 1 и 2 и ≈1 для десорбатов 3 и 4.

Таблица 136

Содержание оксидов суммы РЗЭ, тория и основных примесных компонентов в использованных для исследования десорбатах

Десорбат	Содержание, мг·л ⁻¹						
	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	∑Tr ₂ O ₃
1	82	1410	216.3	51.9	1298	5.27	5623
2	41	2100	33.6	16.4	81.0	1.22	1404
3	24.3	1775	89	2	20	2.7	10801
4	255	6691	407	12.8	75	3.8	11945

В качестве нейтрализующего агента обычно использовали смесь газообразных аммиака и углекислого газа (получали термическим разложением карбоната аммония), иногда раствор гидроксида натрия концентрацией 100 г·л⁻¹. Газовую смесь барботировали через пробу раствора до достижения заданной величины pH. Получавшийся одновременно углекислый газ способствовал образованию карбонатов РЗЭ. Выпавшие осадки отфильтровывали. Степень осаждения компонентов оценивали по изменению их концентрации в растворе. Отдельные образцы концентратов РЗЭ растворяли полностью в азотной или соляной кислоте и анализировали. Отмывка осадков от маточного раствора не проводилась. Условия и результаты опытов приведены в таблицах 137 и 138.

В десорбатах РЗЭ присутствуют в трехвалентной форме. Основность трехвалентных РЗЭ возрастает от лутеция к лантану, а иттрий по основности близок к неодиму [152]. Из водных растворов солей гидроксид тория осаждается при pH около 3.6, а трехвалентные РЗЭ в интервале значений pH от 6.2 до 8.4. Большая разница в основности тория и РЗЭ определяет возможность их эффективного разделения. Сообщалось, что при нейтрализации с использованием растворов аммиака или гидроксидов

щелочных металлов вследствие локального избытка щелочного реагента происходит одновременное осаждение гидроксидов тория и РЗЭ [222]. Выпадающие в гидроксидный осадок РЗЭ при гомогенизации и последующей длительной выдержке получающихся суспензий из осадка гидроксидов практически не выщелачиваются, что определяет значительные потери РЗЭ с ториевыми гидроксидными кеками.

Таблица 137

Зависимость степени осаждения тория, примесных компонентов и РЗЭ от условий гидролитического осаждения

Номер опыта	Десорбат	рН	Извлечение в осадок, отн.%						
			Na	Ca	Al	Ti	Fe	Th	ΣTr
1	1	4.9	0	0	47.6	90.4	95.2	95.0	0.12
2	2	5.05	0	0	27.0	91.5	81.6	97.5	0.09
3	2	5.5-6	0.49	0.71	95.8	95.1	96.0	99.9	10.8
4	2	7.35	1.2	0.95	96.5	57.9	80.2	99.9	99.2
5	2	8	0	38.2	99.2	31.6	83.8	85	99.8
6	3	4.2	0	0	2.5	81.0	89.0	97.9	0.52
7	3	4.4	0	0	58	91.0	86	99.75	0.48
8	3	4.6	0	0	11	97.0	90.1	99.9	1.6
9	3	4.7	2.8	0.28	65.4	98.1	55.1	99.9	1.8
10	3	4.8	1.2	0	33.6	82	50	99.8	11.5
11	3	5.0	0	0.28	62.6	95.6	57.3	99.8	13.7
12	4	5.0	-	0	75.2	99.5	71.7	100	12.9
13	3	7.35	1.7	0.39	99.2	41.4	26.0	99.7	99.4
14	3	8.5	3.5	98.7	38.5	27.0	98	100	99.8

ПРИМЕЧАНИЕ. Во всех опытах, кроме 12-го нейтрализатором служил NH₃, в 12-м – NaOH.

Как видно из таблицы 137, при щелочном гидролизе из концентрированных растворов сульфата или нитрата аммония в числе первых в осадки переходят торий, титан, железо(III), в меньшей степени алюминий. Из десорбата на основе сульфата аммония при рН=4.9-5.05 степень осаждения тория достаточно высока – 95-97.5% и при рН=5.5-7.35 достигает 99.9%, снижаясь до 85% при рН=8. Из десорбата на основе нитрата аммония при рН=4.2 степень осаждения тория составила 97.9%.

Заметное осаждение РЗЭ из аммонийных растворов начинается при более низких значениях рН, чем из водных сред. Захват РЗЭ торийсодержащим осадком зависит не только от величины рН раствора, но и от их природы, и может быть не очень велик. Из десорбата на основе сульфата аммония РЗЭ начинают заметно (≈0.1 отн.%) попадать в ториевый кек при рН ≥ 4.9-5.05, в то время как из десорбата на основе нитрата аммония при рН ≥ 4.2-4.4 (≈0.5 отн.%). Захват РЗЭ ториевым кеком мало зависит от их исходного содержания в десорбате одной природы (опыты 1 и 2), но может резко возрастать при небольшом изменении кислотности (опыты 9 и 10). Уменьшение потерь РЗЭ снижением величины рН осаждения ториевого кека невозможно, т.к. в растворах будет оставаться недопустимое количество тория.

Зависимость степени осаждения индивидуальных РЗЭ
от условий гидролитического осаждения

Номер опыта	Десорбат	рН	Извлечение в осадок, отн. %							
			Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
1	1	4.9	0.4	0.01	0.02	0	0	0	1.8	4.6
2	2	5.05	0.05	0.001	0.04	0	0	0.47	9.0	0.53
3	2	5.5-6	13.5	7.6	13.9	7.0	3.7	5.0	25.9	14.9
6	3	4.2	1.40	0.50	0.14	0.13	1.58	1.10	0.88	0.00
7	3	4.4	1.87	0.21	0.14	0.13	1.58	1.10	0.88	0.00
8	3	4.6	3.1	0.2	0.89	1.2	3.4	2.6	2.06	3.9
9	3	4.7	1.7	1.05	1.7	2.25	1.8	3.6	4.95	4.0
10	3	4.8	1.7	9.3	11.2	11.6	18.3	12.9	1.7	4.9
11	3	5.0	13.8	9.8	13.8	17.2	14.9	18.5	19.5	17.4
12	4	5.0	19.9	11.3	12.2	13.0	13.5	17.1	16.4	12.0
			Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTr
1	1	4.9	0	0	0	5.9	0	0	0	0.12
2	2	5.05	4.8	0.36	12.6	13.3	14.6	3.2	0.3	0.09
3	2	5.5-6	8.5	12.9	12.9	21.7	26.8	30.0	30.0	10.8
6	3	4.2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.52
7	3	4.4	0.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48
8	3	4.6	7.9	6.2	7.6	6.2	4.2	6.5	8.2	1.6
9	3	4.7	4.27	2.5	1.6	3.8	4.4	4.85	4.8	1.8
10	3	4.8	4.0	12.4	4.6	0.7	0.0	11.2	7.1	11.5
11	3	5.0	20.2	20.8	22.1	19.2	21.7	22.6	23.3	13.7
12	4	5.0	14.3	14.8	-	14.6	15.4	16.9	17.1	12.9

ПРИМЕЧАНИЕ. Во всех опытах, кроме 12-го нейтрализатором служил NH_3 , в 12-м – NaOH .

Изменение вида и способа введения нейтрализующего реагента (опыты 11 и 12) практически не сказывалось на степени осаждения тория и РЗЭ, но при использовании в качестве нейтрализующего реагента NaOH при одинаковой степени нейтрализации ($\text{pH}=5.0$) возростала степень осаждения магния, алюминия, железа и титана.

Среди факторов, определяющих различную степень захвата РЗЭ ториевыми кеками из растворов разных аммонийных солей, рассматриваются: сорбция образующимися одновременно гидроксидами трехвалентного железа, алюминия, титана, которые могут выступать в качестве коллекторов-сорбентов тория [223] и РЗЭ; влияние ионной силы раствора [210]; различие анионного фона (в сульфатных растворах катионы РЗЭ образуют комплексы с двухзарядным лигандом SO_4^{2-} , в то числе анионные, а в азотно- или солянокислых растворах катионные комплексы с однозарядными лигандами NO_3^- или Cl^- [209, 210], что может приводить к заметному отличию протекания гидролиза в сульфатных и нитратных средах.

Наиболее вероятно, что наблюдаемое отличие величин pH начала осаждения РЗЭ определяется различием анионного фона. При этом бóльшая устойчивость к гидролизу в сульфатных средах, проявляющаяся в более высокой величине pH , необходимой для эффективного осаждения ториевого кека, и меньших потерях РЗЭ с ториевым кеком, по-видимому, вызвана тем, что прочность связи двухзарядного SO_4^{2-} с центральными атомами РЗЭ и тория больше, чем однозарядного NO_3^- .

С учетом точности анализов можно утверждать, что натрий не осаждался, кальций начинал осаждаться при $\text{pH} = 8$ и практически полностью переходил в осадок при $\text{pH} = 8.5$, а полное осаждение магния требует более высокой щелочности. Поведение алюминия и железа при их осаждении из десорбатов разной природы несколько отличается, что, по-видимому, как и в случае с РЗЭ, связано с различием гидролитической устойчивости их комплексов, образующихся в сульфатных или нитратных аммонийных растворах. Наблюдалось закономерное снижение степени осаждения амфотерного алюминия при $\text{pH} = 8.5$ (опыт 14). Осаждение титана проходит достаточно полно при низких значениях pH (около 5.0), но затем снижается по мере уменьшения кислотности растворов.

Как видно из таблицы 138, степень осаждения индивидуальных РЗЭ из десорбата на основе сульфата аммония, как правило, соответствует их кислотно-основным свойствам: более основные РЗЭ цериевой группы в меньшей степени переходят в содержащие торий осадки (см. опыт 2 в таблице 138). Хотя потери РЗЭ с полученным из этого десорбата ториевым кеком малы, но в основном они определяются потерями более ценных РЗЭ (европия, тербия, гольмия, эрбия, термия). Степень осаждения индивидуальных РЗЭ из десорбата на основе нитрата аммония, нейтрализованного до $\text{pH} = 4.2-4.4$, напротив, не соответствует их кислотно-основным свойствам и, хотя здесь потери РЗЭ выше, но в ториевый кек преимущественно попадают менее ценные РЗЭ цериевой группы.

После отделения образующегося при оптимальных условиях нейтрализации торийсодержащего осадка остаточное содержание ThO_2 в растворах относительно $\Sigma\text{T}_{\text{r}_2\text{O}_3}$ не превышает 0.0046 мас.%. Дальнейшей нейтрализацией растворов аммиаком или карбонатом аммония до $\text{pH}=7.35$ могут быть осаждены нерадиоактивные карбонатные концентраты РЗЭ, расчетное соотношение оксидов основных катионов в которых приведено в таблице 139. Из нее видно, что в получающемся после прокалки оксидном концентрате РЗЭ основными примесями будут алюминий и в меньшей степени кальций. Удельная эффективная радиоактивность таких концентратов может быть пренебрежимо мала.

Таблица 139

Состав и удельная эффективная радиоактивность редкоземельных концентратов

Десорбат	pH	Содержание, мас.%				$A_{\text{эфф}}$, Бк·кг ⁻¹
		CaO	Al ₂ O ₃	ThO ₂	$\Sigma\text{T}_{\text{r}_2\text{O}_3}$	
1	4.9	0.24	1.86	0.0046	97.83	150
2	5.05	1.18	1.63	0.002	97.16	65
3	4.2	0.06	0.81	<<0.0001	99.13	-
3	4.6	-	0.46	-	99.54	-

Из аммонийных десорбатов нейтрализацией до $\text{pH} \geq 8.5$ количественно осаждаются кальций. Остаточное содержание примесей в десорбатах мало и не будет ограничивать их применение для десорбции в обороте.

Усовершенствование процессов сорбции и десорбции позволило в ходе этих процессов отделить от РЗЭ значительную часть примесей тория, кальция, алюминия, железа и титана (смотри состав суммарного элюата в таблице 133). В полученном элюате на основе 28 мас.% раствора NH_4NO_3 содержание тория относительно $\Sigma\text{T}_{\text{r}_2\text{O}_3}$ составляло лишь 0.0045 мас.%, т.е. для получения

нерадиоактивного концентрата РЗЭ не было необходимости его предварительного отделения. Суммарное содержание оксидов Al, Ti и Fe относительно $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, несмотря на имевшее место загрязнение элюата железом, составило лишь 3.73 мас.%, что также указывает на возможность получения качественного концентрата РЗЭ без предварительного отделения этих примесей в отдельный продукт. Этому должно также способствовать их неполное осаждение при нейтрализации. Кальций практически не захватывается осадком РЗЭ при оптимальных условиях их осаждения (таблицу 137), а его содержание в элюате не мешает использованию элюата в обороте для десорбции РЗЭ. Это определило возможность упрощения технологии переработки элюатов осаждением РЗЭ в одну стадию нейтрализацией до $\text{pH} = 7.35-7.5$. В опытах использовали элюаты на основе раствора NH_4NO_3 , состав которых приведен в таблице 140.

Таблица 140

Содержание оксидов РЗЭ и основных примесных компонентов в элюатах

Элюат	Содержание, мг·л ⁻¹									
	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$
1	297.3	158.5	12.1	2689	144.6	0.4	111.7	0.275	0.026	6392
2	6.6	2.59	0.23	176	83.3	2.03	103	0.3	0.008	3521
3	14.1	4.5	2.25	692	30.1	2.23	23.1	0.32	0.002	2654
4	611	237	11.2	1704	307	0.74	61	0.68	0.043	7296

Нейтрализацию элюатов 1-3 проводили твердым карбонатом аммония, а элюата 4 – до $\text{pH} = 7.0$ твердым карбонатом аммония и затем до $\text{pH} = 7.35$ смесью аммиака и углекислого газа, получавшуюся медленным термическим разложением карбоната аммония. Во всех случаях получали удовлетворительно отделявшиеся фильтрацией осадки карбонатов РЗЭ.

В таблицах 141 и 142 приведены данные о степени осаждения примесных компонентов и индивидуальных РЗЭ от величины pH гидролитического осаждения.

Таблица 141

Зависимость степени осаждения примесных компонентов и РЗЭ от величины pH гидролитического осаждения

Элюат	pH	Извлечение в осадок, отн. %								
		Na	Mg	Ca	Al	Ti	Fe	Th	U	ΣTr
1	7.15	0.9	1.1	0.34	100	99.6	99.1	99.8	99.0	43.8
2	7.35	9.7	95.9	45.3	100	89.4	99.1	99.8	99.1	99.1
3	7.35	5.3	11.9	58.3	96.2	98.3	79.4	98.9	97.5	99.9
4	7.35	5.6	4.1	18.0	97.9	80.8	86.9	96.8	69.8	99.5

Как видно из представленных в таблицах 140-142 данных, при $\text{pH} = 7.15$ количественно осаждались алюминий, титан, железо и радионуклиды, в то время как щелочные и щелочноземельные элементы практически полностью оставались в маточном растворе. Степень осаждения РЗЭ была недостаточна. Особенно трудно осаждались более основные РЗЭ цериевой и средней групп, а также иттрий.

Зависимость степени осаждения индивидуальных РЗЭ
от величины рН гидролитического осаждения

Элюат	рН	Извлечение в осадок, отн.%							
		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
1	7.15	78.9	28.4	41.2	53.6	54.7	78.7	83.0	64.7
2	7.35	87.6	99.7	99.9	99.1	99.1	97.3	98.1	99.4
3	7.35	99.3	99.9	100.0	99.6	99.8	97.5	98.5	99.7
4	7.35	99.2	99.6	99.9	99.8	98.5	95.4	98.1	99.4

Элюат	рН	Извлечение в осадок, отн.%							
		Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTr
1	7.15	97.1	80.6	99.8	94.7	91.7	99.6	99.5	43.8
2	7.35	95.9	93.3	90.3	94.6	91.8	89.1	95.7	99.1
3	7.35	97.1	98.9	99.2	99.1	98.9	98.5	97.0	99.9
4	7.35	97.1	99.3	99.0	99.4	96.4	97.5	91.7	99.5

При рН = 7.35 сохранялась высокая степень осаждения алюминия, титана, железа и радионуклидов и достигалась высокая степень осаждения РЗЭ, но резко увеличилось осаждение кальция. Высокая и мало отличающаяся степень осаждения кальция 45.3-58.3% имела место как при отношении концентраций $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ и СаО, равном 3.84 (элюат 3), так и равном 20 (элюат 2).

При использовании в конце нейтрализации элюата 4 смеси аммиака и углекислого газа степень осаждения кальция снизилась до 18.0%, а содержание СаО в концентрате до 2.87 мас.%, хотя содержание кальция в этом элюате было значительно больше, чем в элюатах 2 и 3.

Качественное отличие полученных здесь и полученных выше результатов объясняется различным способом введения карбоната аммония при проведении нейтрализации. При загрузиспользовании в конце нейтрализации твердого карбоната аммония, когда величина рН пульпы >7.15, вводимые крупинки карбоната аммония создают локальные области с аномально высоким значением рН (≥ 9). В этих областях наряду с карбонатами РЗЭ образуется и выпадает углекислый кальций, который в дальнейшем остается в редкоземельном концентрате.

Концентраты РЗЭ прогрели при температуре 350°C. При этом большинство средних карбонатов РЗЭ переходило в оксокарбонаты $\text{Tr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$ [224]. Как видно из рисунка 35, в результате термообработки при 350°C потеря массы превышает 32 отн.% и связана с выделением воды, аммиака и углекислого газа. Величина потери массы при нагревании выше 350°C, равная примерно 12%, соответствует расчетной величине остаточного содержания CO_2 в концентрате (11.8%).

Содержание РЗЭ и основных примесей в полученных после термообработки при 350°C редкоземельных концентратах приведено в таблице 143. В полученном в оптимальных условиях концентрате содержание $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ превышает 70 мас.% и основными катионными примесями являются алюминий, железо, кальций и натрий. Удельная эффективная радиоактивность всех концентратов была менее 370 Бк·кг⁻¹ и определялась в основном наличием в концентрате тория.

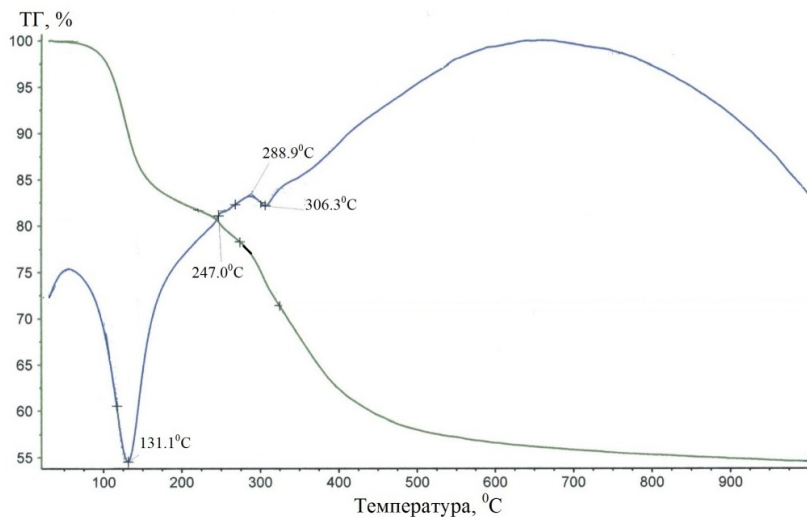


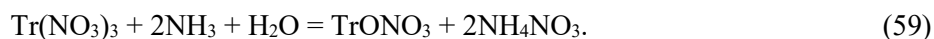
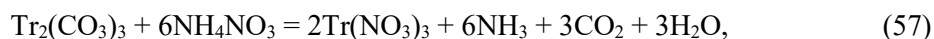
Рис.35. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы осажжденного концентрата РЗЭ

Таблица 143

Содержание РЗМ и основных примесей в концентратах РЗЭ, полученных из различных десорбатов (номер концентрата соответствует номеру элюата в таблице 140)

Концентрат	Содержание, мас.%							
	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	∑Tr ₂ O ₃
2	0.13	3.52	1.67	0.04	2.06	6·10 ⁻³	15·10 ⁻⁵	70.4
3	0.28	13.84	0.60	0.04	0.46	6.4·10 ⁻³	4·10 ⁻⁵	53.1
4	0.32	2.87	2.82	0.01	0.52	9.3·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	68.1
	NO ₃ ⁻		SO ₄ ⁻²		P ₂ O ₅		Фтор	
2	11.4		0.67		0.65		<0.001	
3	14.5		0.91		0.64		<0.001	
4	12.6		0.56		0.12		≤0.001	

Концентраты содержали значительные количества нитрат-иона, попадающего из захваченного осадком карбонатов РЗЭ маточного раствора, вероятно, по реакциям:



Снижение концентрации нитрат-иона может быть достигнуто водной промывкой осадка на основе карбонатов РЗЭ перед его термообработкой при 350°C.

Содержание сульфат- и фосфат-ионов, попадающих в элюаты и в дальнейшем в концентраты РЗЭ из удерживаемого сорбентом раствора выщелачивания, невелико, и они не должны усложнять дальнейшую переработку концентрата. При необходимости их концентрация также может быть снижена водной промывкой сорбента перед проведением десорбции РЗЭ раствором NH₄NO₃. Следует отметить практическое отсутствие в концентрате фтора.

3.6. Утилизация твердых и жидких промпродуктов и отходов сернокислотного выщелачивания редкоземельных элементов из фосфогипса

3.6.1. Нейтрализация очищенного гипсового продукта

При перколяционном выщелачивании с вытеснением на завершающем этапе сернокислого раствора из слоя фосфогипса водой сернокислый раствор, заполняющий пространство между кристаллами фосфогипса удаляется достаточно полно, но сернокислый раствор, находящийся в нанополостях кристаллов гипса, лишь медленно диффундирует в заполняющую межкристаллитное пространство воду. При этом 1 кг фосфогипса удерживает примерно 0.4 л раствора с величиной $pH \approx 2$, что соответствует концентрации 100%-й H_2SO_4 в этом растворе $\approx 0.65 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. При последующей выдержке кислотность находящегося в межкристаллитном пространстве раствора начинает возрастать из-за диффузии серной кислоты из находящегося во внутрикристаллитных полостях более концентрированного сернокислого раствора.

Из рисунка 23 видно, что объем внутрикристаллических наноразмерных полостей между образуемыми молекулами слоями воды равен примерно 20-25%. Это соответствует $1000 \cdot (0.2 \div 0.25) : 2.32 = 86 \div 108 \text{ мл}$ на 1 кг фосфогипса (здесь $2.32 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ – плотность $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Нанополости заполнены сернокислым раствором, концентрация которого близка к использовавшейся для выщелачивания фосфогипса. Количество требующей нейтрализации серной кислоты зависит от ее концентрации в растворе выщелачивания. При использовании раствора с $C_{H_2SO_4} = 4 \text{ мас.}\%$ 1 кг фосфогипса может удерживать $(86 \div 108) \cdot 0.04 = 3.44 \div 4.31 \text{ г}$ 100 мас.% H_2SO_4 . Общий объем жидкой фазы в 1 кг фосфогипса $0.4 + (0.086 \div 0.108) = 0.486 \div 0.508 \text{ л}$, в ней имеется $0.65 \cdot 0.4 + (3.44 \div 4.31) = 3.7 \div 4.57 \text{ г}$ 100 мас.% H_2SO_4 . После установления равновесия в растворе, находящемся в межкристаллитном пространстве, концентрация серной кислоты будет $0.76 \div 0.90 \text{ мас.}\%$, что соответствует $7.4 \div 8.8 \text{ г}$ 100 мас.% H_2SO_4 в 1 кг фосфогипса.

Экспериментальные данные совпадают с расчетом: через 2 сут. $C_{H_2SO_4}$ в удерживаемом в межкристаллитном пространстве раствора найдено равным 0.79, а через 7 сут. 0.90 мас. % и в дальнейшем не изменялось (21 сут.).

При перколяционном выщелачивании с вытеснением в конце процесса сернокислого раствора водой его нейтрализация из внутрикристаллитных нанополостей главным образом определяет расход нейтрализующего кальцийсодержащего реагента и время протекания нейтрализации. Найдено, что при использовании раствора с 4 мас.% H_2SO_4 на нейтрализацию 1000 кг фосфогипса необходимо $2.0 \div 2.5 \text{ кг}$ CaO . Кроме того, для достижения эффективной нейтрализации требуется не менее суток из-за медленности диффузии сернокислого раствора из внутрикристаллитных нанополостей в межкристаллитную жидкость.

При агитационном выщелачивании фосфогипса значительная часть требующего нейтрализации сернокислого раствора заполняет межкристаллитное пространство. Количество этого раствора зависит от используемого метода его удаления. После фильтрации получают продукт с влажностью до 30%. Расход кальцийсодержащего реагента должен

обеспечивать нейтрализацию всей удерживаемой очищенным гипсовым продуктом серной кислоты, содержащейся как в межкристаллитном объеме, так и в наноразмерных внутрикристаллических полостях.

Поскольку лишь агитационное выщелачивание ФПГ растворами с $C_{H_2SO_4} = 22-26$ мас.% обеспечивает приемлемые извлечение РЗЭ и очистку гипсового продукта от фосфора (см. раздел 3.3.3.1), после отделения раствора выщелачивания фильтрацией 1 т очищенного гипсового продукта 55-65 кг 100 мас.% H_2SO_4 , что определяет очень большой расход кальцийсодержащего продукта на нейтрализацию – 31-37 кг 100% CaO с образованием дополнительно 96-113 кг гипса.

Для повышения полноты отделения сернокислого раствора исследованы 2 метода: промывка водой в режиме вытеснения сернокислого раствора и центрифугирование [225]. Использование промывки возможно лишь в случае, если влажность поступающего на очистку фосфогипса значительно меньше влажности получаемого после очистки продукта, т.е. при переработке длительно хранившегося на отвале фосфогипса. Разница влажности определяет возможный расход воды на промывку, при котором не будет образовываться избыток промывного раствора. Как видно из рисунка 36, при расходе промывной воды 100-150 кг на 1000 кг фосфогипса можно снизить остаточное содержание серной кислоты и водорастворимого фосфора в 2-2.5 раза, что недостаточно эффективно.

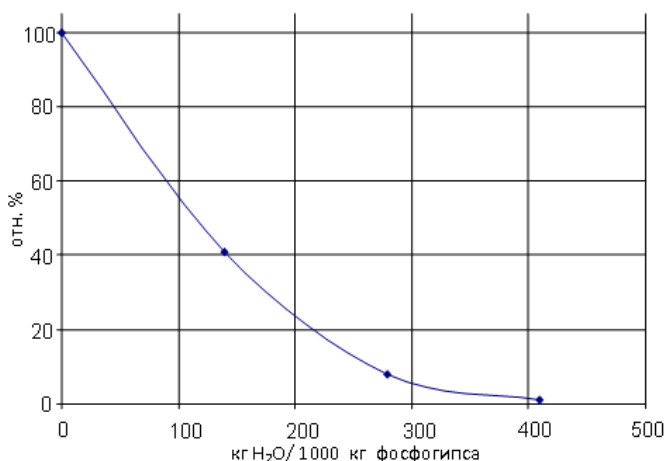


Рис.36. Зависимость остаточного содержания H_2SO_4 (% относительно исходного содержания) в фосфогипсе от расхода воды на промывку (режим вытеснения)

Исследование отделения маточного раствора центрифугированием показало, что при факторе разделения $Fr = \omega^2 \cdot R/g = 11.8$, где $\omega = 2\pi n/60$ (лабораторная центрифуга радиусом $R=0.06$ м, число оборотов $n=7000$ мин⁻¹; промышленный аналог $R=1.2$ м, $n \sim 220$ мин⁻¹), после центрифугирования в течение 5 мин. остаточное содержание сернокислого раствора составляло 3.65% от массы фосфогипса. Тогда на нейтрализацию заполняющего

межкристаллитное пространство сульфатного раствора потребуется 4.6-5.4 кг CaO, и образуется 14-16.6 кг CaSO₄·2H₂O. Но нейтрализация содержащейся в внутрикристаллитных нанополостях серной кислоты потребует дополнительно 11-16 кг CaO. Таким образом, при агитационном выщелачивании фосфогипса расход кальцийсодержащего реагента на нейтрализацию очищенного гипсового продукта слишком велик.

Для получения из фосфогипсов качественного гипсового сырья оптимальным является совмещение перколяционного сернокислотного выщелачивания фосфогипсов с их предварительной промывкой водой и последующим вытеснением сернокислого раствора водой, обеспечивающее высокую эффективность очистки фосфогипсов и минимальный расход кальцийсодержащего реагента на нейтрализацию очищенного гипсового продукта и содержащего фосфаты и фториды промывного раствора.

При отделении маточного раствора центрифугированием снижается влажность получаемого продукта, что позволит также сократить энергетические затраты на его сушку.

3.6.2. Утилизация фосфор- и фторсодержащих водных растворов

В начале перколяционного выщелачивания при промывке слоя фосфогипса водой получают практически не содержащий свободную серную кислоту раствор, в который переходит значительное количество содержащегося в фосфогипсе фосфора и фтора (см. таблицы 91 и 96). Попадание фосфорной кислоты определяет слабую кислотность этих растворов.

Из ФДГ в них РЗЭ практически не попадают (таблица 91), а из ФПГ попадает 1.19-2.22% от общего количества выщелоченных РЗЭ (таблица 96). Их переход в водную вытяжку определяется, по-видимому, растворением ультрадисперсных гидратированных фторидов РЗЭ. Хотя, как видно из таблицы 144, их сумма обогащена РЗЭ средней и иттриевой групп, извлекать сорбцией эти РЗЭ, вероятно, не перспективно, т.к. растворы содержат много примесей, особенно, натрия и кальция.

Таблица 144

Доля РЗЭ в водной вытяжке

Доля РЗЭ в водной вытяжке, % от перешедших в раствор							
Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
9.00	1.89	1.61	1.74	2.29	2.96	4.04	4.13
Доля РЗЭ в водной вытяжке, % от перешедших в раствор							
Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	∑Tr ₂ O ₃
5.36	6.59	8.33	8.32	9.43	9.40	10.9	2.22

В таблице 145 приведены концентрации примесей в исходном, не содержащем свободную серную кислоту растворе и растворах, полученных после его нейтрализации различными количествами гашеной извести и отделения обогащенных фосфором и фтором осадков, а в таблице 146 масса и состав высушенных осадков.

Таблица 145

Зависимость остаточного содержания примесей в растворе от величины рН

Раствор	рН	Содержание в растворе, мг·л ⁻¹									
		MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Tr ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	P ₂ O ₅	F
11-1*	-	118	791	1642	30.5	145.8	270	0.018	1.19	12190	3200
1	6	118	336	3.31	1.73	6.61	5·10 ⁻³	0	2·10 ⁻⁴	1580	79
2	9	59.2	615	0.03	0.17	2.04	6·10 ⁻⁴	0	2·10 ⁻⁴	7	21.5

* Номер в таблице 96.

При повышении рН содержание примесей снижалось за исключением кальция и не показанного в таблице 145 натрия, содержание которого практически не менялось и составляло около 4 г·л⁻¹. Остаточное содержание примесей позволяет использовать маточный раствор для водной обработки фосфогипса.

Таблица 146

Влияние расхода нейтрализующего реагента на массу и состав осадков

Опыт	рН	Расход на 1000 кг ФПГ, кг	Масса сухого осадка, кг на 1000 кг ФПГ	Содержание, мас.%				
				Tr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	F	ThO ₂	UO ₂
1	6	7.4	14.8	0.71	27.9	8.2	5·10 ⁻⁵	0.003
2	9	10.1	15.6	0.68	30.4	7.9	4·10 ⁻⁵	0.003

Таким образом, фосфор и фтор из раствора, полученного при перколяционной промывке фосфогипса водой, количественно осаждаются во фосфатно-фторидный концентрат, практически не содержащий РЗЭ при работе с ФДГ и содержащий до 0.7 мас.% оксидов РЗЭ при работе с ФПГ. Среднее содержание фосфора и фтора в осадках достаточно велико, что определяет целесообразность их переработки вместе с апатитовым концентратом.

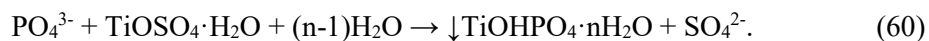
3.6.3. Пути регенерации сернокислых растворов выщелачивания

При выщелачивании в сернокислые растворы попадает значительная часть содержащихся в фосфогипсах фосфора и фтора. Их накопление при использовании растворов в обороте для выщелачивания нескольких партий фосфогипса неизбежно и может приводить к снижению качества очищенного гипсового продукта.

Сорбционное извлечение, сильное основным анионитом, как видно, из данных таблицы 115, будет малоэффективно.

Чтобы увеличить возможное число циклов использования раствора выщелачивания, исследовали возможность их очистки от фосфора и фтора.

Фосфор присутствует в растворе в виде иона PO₄³⁻. Его осаждение возможно по реакции:



В раствор, содержащий 10.45 г·л⁻¹ P₂O₅ (достигается после ≥ 10 циклов использования раствора в обороте), в присутствии полиакриламида добавили стехиометрически необходимое по реакции (60) количество TiOSO₄·H₂O, осадок через 25 минут отфильтровали. Добавка полиакриламида обеспечила приемлемую скорость фильтрации. Остаточное содержание P₂O₅ в растворе составило 4.34 г·л⁻¹, что определяется растворимостью TiOHPO₄·nH₂O в сернокислом растворе.

С целью изучения возможности регенерации $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ исследовали зависимость степени перехода фосфора в жидкую фазу от времени обработки при взаимодействии $\text{TiOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с раствором NaOH концентрацией $30 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ (рис. 37). Опыт проводили при Ж:Т = 25:1, что соответствовало расходу NaOH , равному 112.5 % от стехиометрически необходимого по реакции

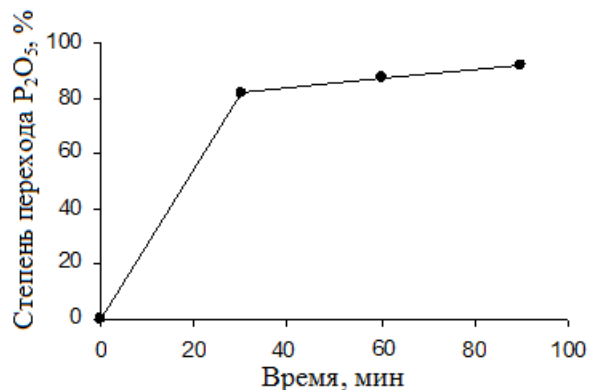
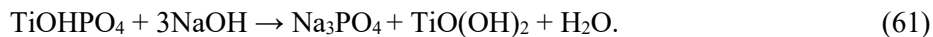


Рис.37. Зависимость степени перехода P_2O_5 (% от исходного) в жидкую фазу от времени обработки $\text{TiOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ раствором NaOH концентрацией $30 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$

Как видно из рисунка 37, щелочной гидролиз $\text{TiOHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ проходит достаточно полно. Организация противоточного процесса обеспечит еще более высокую степень выделения фосфора в $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, который используется как компонент моющих средств. Получение $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сульфатизацией $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ осуществимо известным методом [226].

Принципиальная схема очистки от фосфора сернокислого раствора с регенерацией $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приведена на рисунке 38.



Рис.38. Принципиальная схема регенерации загрязненного фосфат-ионом сернокислого раствора

Фтор в сернокислом растворе накапливается преимущественно вследствие растворения присутствующего в фосфогипсе Na_2SiF_6 . Исследование растворимости Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 при комнатной температуре в низкоконтрированных сернокислых растворах (таблица 147) показало, что при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1\div 5$ мас.% растворимость Na_2SiF_6 более чем в 4 раза превосходит растворимость K_2SiF_6 , что открывает возможность осаждения аниона SiF_6^{2-} в виде K_2SiF_6 введением катиона калия.

Таблица 147

Зависимость растворимости Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 от концентрации серной кислоты в растворе при комнатной температуре

Фторосиликат	Концентрация фтора ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$) при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас.%									
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	
Na_2SiF_6	10.0	11.6	12.5	13.6	14.6	14.8	14.9	15.6	15.6	
K_2SiF_6	2.2	2.5	2.7	2.9	3.1	3.2	3.2	3.4	3.7	

Возрастание растворимости Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 при увеличении концентрации минеральных кислот установлено в работе [227]. При этом влияние серной кислоты значительно больше, чем фтористоводородной.

Для осаждения SiF_6^{2-} в виде K_2SiF_6 использовали K_2SO_4 или KF. При этом образуется K_2SiF_6 по реакциям:



Хотя при использовании KF ожидалось более высокое остаточное содержание фтора, полагали, что это будет компенсироваться более простой регенерацией KF путем термического разложения K_2SiF_6 :



В растворы выщелачивания, содержавшие 4 мас.% серной кислоты и $24.7 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ Na_2SiF_6 ($15 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ фтора), вводили стехиометрические по реакциям (62) или (63) количества калийсодержащих соединений. Выпавшие осадки отфильтровывали. В обоих случаях РФА высушенных осадков обнаружил только K_2SiF_6 .

При использовании K_2SO_4 остаточное содержание фтора составило $3.8 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, а при использовании KF лишь $3.4 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

4. ВЫДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ДИГИДРАТНОГО ПРОЦЕССА

Утверждалось, что при переработке АК дигидратным способом в ЭФК попадает 20-30% исходных РЗЭ [16, 33, 50]. Эта величина, по-видимому, завышена. Действительно, из 1 т АК получается примерно 1.05 м³ ПЭФК, содержащей 28 мас.% Р₂O₅ (≈ 38.6 мас.% Н₃РO₄) и не более 1.3-1.4 кг·м⁻³ РЗЭ. Отсюда следует, что в ЭФК и затем в удобрения попадает не более 13.5-15% содержащихся в апатитовом концентрате редкоземельных элементов.

Кроме того, для разложения 1 т АК используется не менее 2.5 м³ ОЭФК, содержащей ≈ 0.8-0.9 кг·м⁻³ РЗЭ. Как ПЭФК, так и ОЭФК могут быть использованы для извлечения РЗЭ, в которые на предприятиях России попадает соответственно 2470-2660 и 3800-4275 т суммы оксидов РЗЭ.

В ЭФК переходит от 35 до 75% содержащегося в АК иттрия, 18.0-30.0% европия, 20.0-22.6% самария, но лишь 6.3-8.5% лантана и 11.3-14.5% церия [16, 50].

Повышенное содержание в сумме РЗЭ средней и иттриевой групп по сравнению как с исходным АК, так в еще большей степени с лопаритовым концентратом – единственным российским промышленным источником РЗЭ, увеличивает интерес к разработке методов извлечения РЗЭ из ЭФК. Эти методы должны не только обеспечивать высокое извлечение наиболее ценных РЗЭ средней и иттриевой групп, но и быть совместимыми с основным производством минеральных удобрений. Последнее определяет необходимость их работоспособности при повышенных температурах (75-80°C), а также возможность реализации на относительно небольших производственных площадях.

Для извлечения РЗЭ из ПЭФК предлагался ряд подходов. Так, поскольку основную часть ПЭФК перерабатывают на фосфаты аммония, при нейтрализации аммиаком до pH 3 можно получить концентрат, содержащий 1.73-2.30 мас.% ΣТг₂O₃, 2.1-2.2% TiO₂, 3.2-3.5% Fe₂O₃, 10.3-10.5% CaO, 4.3-4.6% F, 46.4-46.7% Р₂O₅, 3.0-3.5 SO₄²⁻, в который достаточно полно осаждаются все РЗЭ [228]. Такие осадки полностью растворялись в 6 М HCl, на 85-88% в 6 М HNO₃, но лишь на 40% в 3М H₂SO₄ [229]. Экономически целесообразная технология переработки таких концентратов РЗЭ не разработана.

Предложено извлекать РЗЭ из ЭФК методами кристаллизации [230-236]. Утверждается, что ЭФК пересыщена по РЗЭ, прежде всего по церию, что объясняют трудностью депротонирования комплекса [Ce(H₂PO₄)²⁺, в виде которого, по мнению авторов этих работ, основная часть церия присутствует в ЭФК. Сообщалось, что депротонирование этого комплекса облегчается на поверхности кристаллов гидратированных или прокаленных фосфатов или фторидов РЗЭ, а также сульфата кальция, что определяет возможность кристаллизации соединений РЗЭ на гранулированных затравках, помещаемых в поток нагретой ЭФК. Материал затравки определяет состав кристаллизующихся соединений РЗЭ: на затравке из фосфатов РЗЭ кристаллизуются фосфаты, а на затравке из фторидов РЗЭ – фториды РЗЭ. Из ЭФК Балаковского ПО “Минудобрения” при осаждении на фосфатной затравке получали продукт

состава (мас.%): Tr_2O_3 50.67, P_2O_5 27.7, SO_3 5.13, F <0.1, CaO 2.59, MgO 1.24, Al_2O_3 2.14, Fe_2O_3 0.1, SiO_2 0.15, потери при прокаливании при 700°C 5.91, нерастворимый в кислоте остаток 3.25. Осадок, полученный кристаллизацией на фторидной затравке, содержал (мас.%): Tr_2O_3 66.7, F 24.8, P_2O_5 4.4, SO_3 0.37, CaO 2.59, SrO 0.56, потери при прокаливании при 700°C 3.38. Состав суммы РЗЭ в продуктах, содержание в них радионуклидов не сообщались.

Высокая концентрация РЗЭ в осадках, возможность достаточно легко встроить аппаратуру для выделения РЗЭ в технологический процесс производства ЭФК позволяли предположить, что предлагаемая технология является перспективной. Однако дальнейшее изучение показало, что затравки быстро пассивируются, и осаждение редкоземельных продуктов на них сначала замедляется, а затем прекращается. Из опубликованных экспериментальных данных следует, что до пассивации затравок удается получить осадки, масса которых составляет лишь 4.5÷6.25% от массы исходной затравки. Приготовление затравок требует предварительной конверсии фосфатов или фторидов РЗЭ в водорастворимое соединение, а это достаточно дорого. Поэтому предлагаемый способ выделения РЗЭ из ЭФК дигидратного процесса мог бы рассматриваться лишь в случае, если будет найден способ депассивации затравок, не требующий сложной химической переработки получающихся осадков.

В последней публикации [236] сообщается, что при температуре 80°C и производительности по ПЭФК $2 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ в течение 10 ч масса гранул, состоявших из фосфатов $\text{TrPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, увеличилась на 10 кг, что составило 20% по отношению к исходной массе затравки. Степень извлечения РЗЭ оценена равной $50 \pm 5\%$, а содержание суммы фосфатов РЗЭ в продукте до 80 ± 5 мас.%.

Имеются серьезные сомнения в достоверности результатов работ по самопроизвольной кристаллизации РЗЭ на затравках. Прежде всего, представляется необъяснимым, что ЭФК может быть пересыщена по РЗЭ, поскольку в процессе получения она длительное время контактирует со суспендированными в ней кристаллами гипса, рекомендуемого в качестве одного из возможных затравочных материалов [45]. Сопоставление фактических содержаний РЗЭ в ПЭФК с данными по их равновесной растворимости в растворах фосфорной кислоты такой же концентрации (табл. 148) не подтверждает наличие пересыщения ни по одному РЗЭ.

Таблица 148

Сопоставление содержания
некоторых индивидуальных РЗЭ в ПЭФК (ЗАО «Метакхим»)
и их растворимости в фосфорнокислом растворе такой же концентрации

Оксид РЗЭ							
Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3
Содержание в образце ПЭФК ЗАО «Метакхим», $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$							
0.173	0.132	0.416	0.0840	0.311	0.0595	0.0161	0.0477
Растворимость в $4.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ при 70°C , $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ [52]							
48.8	0.18	0.47	0.35	0.47	1.44	2.0	5.5
Растворимость фторидов в $4.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ при 80°C , $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ (см. раздел 2.5)							
1.8	0.13	0.041	Н.о.	0.145	0.482	Н.о.	Н.о.

Не исключено взаимное высаливание РЗЭ, но:
из ПЭФК, нагретой до 80°C, без введения затравочного материала или при введении в качестве затравочного материала кварцевого песка и выдержке в течение 6 часов осаждение РЗЭ нами не наблюдалось;
присутствие сульфат-иона в фосфорнокислом растворе, соответствующем ПЭФК по концентрации H_3PO_4 , значительно увеличивает растворимость РЗЭ [52]; это подтверждается и данными работы [238]: равновесная растворимость Ce_2O_3 при 90°C в 5 моль·л⁻¹ H_3PO_4 найдена равной 0.26 г·л⁻¹, а в ПЭФК такой же концентрации 0.62 г·л⁻¹;
поскольку на затравках кристаллизуются целевые соединения и поверхность кристаллизации все время обновляется, не понятна причина «отравления» затравок; авторами метода она не обсуждается;
не объясняются причины кристаллизации то фосфатов, то фторидов РЗЭ в зависимости от состава выбранной затравки, и как депротонирование комплекса $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2+}$ может приводить к образованию фторида церия; следует учитывать, что в ЭФК фтор связан с кремнием, предотвращая образование мало растворимых в ЭФК фторсодержащих соединений РЗЭ (см. раздел 4.2);
на затравках получен осадок $\text{TlPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, однако из фосфорнокислых растворов в интервале концентраций H_3PO_4 0.5-4 моль·л⁻¹ и температур 35-104°C кристаллизуются только моногидраты $\text{TlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [47]; близкие по составу к $\text{TlPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ фосфаты получены при нагревании моногидратов до температуры более 200°C [180];
в осадке отсутствуют (табл. 149) иттрий, лантан, тяжелые РЗЭ (Tb, Ho, Er, Yb) и очень мало содержание неодима [235].

Таблица 149

Сопоставление содержания индивидуальных РЗЭ в $\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$ ПЭФК (ЗАО «Метакхим») и фосфатном концентрате [235]

Оксид РЗЭ									
Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3
Содержание оксида в сумме РЗЭ ЭФК, отн. %									
13.40	10.22	32.21	6.50	24.08	4.61	1.25	3.69	0.38	2.09
Содержание оксида в сумме РЗЭ выделенного из ЭФК концентрата, отн. %									
-	-	46.84	5.85	2.33	3.02	0.58	2.02	-	1.15

Таким образом, сообщаемые результаты о кристаллизации РЗЭ на фосфатных и фторидных затравках противоречат известным научным закономерностям.

Кроме того, они внутренне противоречивы. Так, сообщается [236], что за 10 ч работы при температуре 80°C и производительности по ПЭФК 2 м³·ч⁻¹ осаждено 10 кг продукта на основе $\text{TlPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (20% по отношению к исходной массе затравки). Степень извлечения РЗЭ оценена в работе равной 50±5%, а содержание суммы фосфатов РЗЭ в продукте 80±5 мас. %.

Содержание суммы оксидов РЗЭ в ПЭФК ОАО «Балаковский химзавод» составляла 1.33-1.48 г·л⁻¹ (0.09-0.1 мас. % Tr). Принимая наиболее благоприятное для авторов работы [236] содержание 1.33 г·л⁻¹, получим, что в переработанном

объеме ЭФК (20 м³) было 26.6 кг $\Sigma\text{Tl}_2\text{O}_3$. Если допустить, что осадок содержит 85 мас.% $\text{TlPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, то в нем максимально $10 \cdot 330 \cdot 0.85 : 490 = 5.72$ кг $\Sigma\text{Tl}_2\text{O}_3$ (330- средняя молекулярная масса оксидов РЗЭ, 490 – средняя молекулярная масса образующихся из них фосфатов) и извлечение РЗЭ $5.72 \cdot 100 : 26.6 = 21.5\%$, но не $50 \pm 5\%$!

Если принять, наоборот, менее благоприятные для авторов работы [236] параметры (содержание суммы оксидов РЗЭ в ПЭФК $1.48 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, содержание фосфатов суммы РЗЭ в осадке 75 мас.%), то извлечение еще ниже – 17.05%.

Наконец, при определении привеса гранул не учитывалась пористость гранул, в которые должна попадать ЭФК (плотность около $1.26 \text{ кг} \cdot \text{л}^{-1}$). Она при промывке и последующей сушке в основном остается в порах, увеличивая привес. Наличие в образующих затравку фосфатах половины молекулы воды указывает на температуру получения затравочной керамики не более 300°C [180], что определяет ее высокую пористость. Отмыть кислоту из пор керамики без ее разрушения практически невозможно. Допуская, что плотность $\text{TlPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ равна плотности TlPO_4 ($\approx 5.2 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$) и пористость равна 50%, получим, что объем пор в 50 кг керамики составляет 9.6 л. При выдержке в ЭФК поры заполняются фосфорнокислым раствором (плотность $\approx 1.26 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$), масса которого составит 12.1 кг.

Таким образом, приводимые в работе [236] результаты испытаний подтверждают вопреки заявленному низкую эффективность этого метода извлечения РЗЭ из ЭФК. Особенно удивительным является получение продукта состава $\text{TlPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Можно полагать, что он – результат механического разрушения гранул затравочного материала, так как осаждающиеся из ЭФК фосфаты РЗЭ должны иметь более высокую степень гидратации [34, 42, 46, 180].

Поскольку растворимость фосфатов РЗЭ в фосфорнокислых растворах уменьшается при повышении температуры раствора, предложено осаждавать РЗЭ термической обработкой предварительно обесфторенной ЭФК в автоклаве при температуре 200°C в течение одного часа [165]. Образующийся осадок после промывки пятикратным количеством воды и сушки содержал (мас.%) 15-24 $\Sigma\text{Tl}_2\text{O}_3$, 15 P_2O_5 , 5 CaO и 0.52 ThO_2 . Извлечение РЗЭ в осадок достигало 98%. После растворения осадка в азотной кислоте и осаждения оксалатов получали продукт состава (мас.%): 1.8 Y, 14.3 La, 26.5 Ce, 3.3 Pr, 12.2 Nd, 1.3 Sm, 1.9 Er, 0.34 Th, 0.19 Sr. Использование этого метода в промышленных масштабах осложнено большими энергозатратами и трудностью создания высокопроизводительной аппаратуры.

Исследования экстракционного выделения РЗЭ из ЭФК [238-240] пока также не позволили предложить приемлемое техническое решение. Основными недостатками разрабатываемых методов экстракционного выделения РЗЭ являются большие потери фосфат-иона при извлечении РЗЭ, соэкстракция кальция, который необходимо отдельно реэкстрагировать. Для всех используемых экстрагентов коэффициенты распределения РЗЭ малы. Так, например, изучение экстракции иттрия из 0.01-0.5 М растворов H_3PO_4 ди-2-этилгексилфосфорной кислотой, растворенной в керосине, показало [241], что эффективность экстракции быстро снижалась при увеличении концентрации H_3PO_4 (рисунок 39). Изменение температуры в интервале 303-333К не влияло на эффективность экстракции, а в интервале 343-363К она увеличивалась на 20%. Наконец, использование разбавителя-керосина для сорбции из горячей ЭФК определяет высокую пожароопасность процесса.

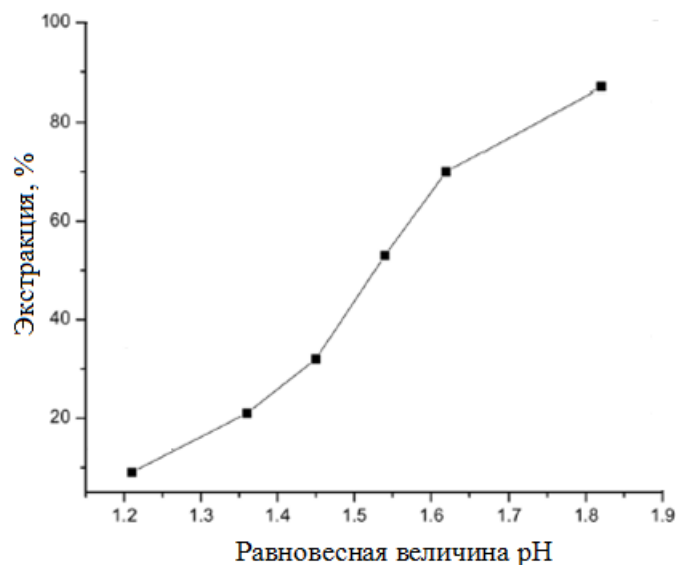


Рис.39. Влияние равновесной величины pH на экстракцию иттрия ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (концентрации ди-2-этилгексилфосфорной кислотой 0.006 М, H_3PO_4 0.01-0.5 М, Y^{3+} $5.6 \cdot 10^{-4}$ М; температура 303 К, продолжительность 15 мин)

Поэтому необходимы большие объемы экстрагента, что приводит к значительным его потерям, особенно при проведении экстракции из горячих растворов. Отмывка органической фазы является многоступенчатой, что также увеличивает затраты.

Таким образом, до проведения наших исследований способ, перспективный для извлечения РЗЭ из ПЭФК, не был найден, а извлечение РЗЭ из ОЭФК не рассматривалось.

4.1. Осаждение концентрата на основе двойных сульфатов редкоземельных элементов и натрия

Введение серной кислоты в фосфорнокислый раствор, соответствующий по концентрации ЭФК, значительно увеличивает, а введение натрия, напротив, резко снижает растворимость РЗЭ [52]. В присутствии натрия повышение концентрации H_2SO_4 также способствует снижению растворимости лантаноидов в фосфорнокислом растворе. Эти результаты использованы для разработки метода выделения концентрата РЗЭ из ЭФК. При этом учитывали, что используемая для разложения апатитового концентрата ОЭФК может содержать до 15 мас.% H_2SO_4 . Тогда в рециркуляционной пульпе концентрация серной кислоты не превысит 3 мас.%, не препятствуя получению хорошо фильтрующегося ФДГ [93].

В исследованиях использовали ЭФК ЗАО «Метакхим» (г. Волхов Ленинградской области), которая содержала 38.5 мас.% H_3PO_4 и (г·л⁻¹): 1.24 Na₂O, 0.39 K₂O, 0.92 CaO, 0.15 SrO, 5.02 Al₂O₃, 8.56 SiO₂, 1.3 TiO₂, 16.5 F, 2.52 Fe₂O₃. Концентрация РЗЭ в ЭФК приведена в таблице 150.

Таблица 150

Концентрация РЗЭ в ЭФК, г·л⁻¹

Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
0.173	0.132	0.416	0.0840	0.311	0.0595	0.0161
Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃
0.0477	0.0049	0.0270	0.0053	0.0099	0.0051	1.291

В нагретую до 70°C ЭФК вводили концентрированную H₂SO₄ и соединения натрия. Выпавшие осадки не промывали водой, чтобы исключить потерю РЗЭ с промывными водами. При промывке осадков уксусной кислотой потери РЗЭ могли достигать 70-75%.

При введении сначала H₂SO₄ до 15 мас.%, а затем 25-35 г·л⁻¹ Na₂SO₄ получен концентрат, содержащий (мас.%): ≈5 ΣTr₂O₃, 11.9 SO₄²⁻, 8.6 P₂O₅, 22.0 Na₂O, 0.83 CaO (данные для влажного не промытого от кислот осадка). Извлечение РЗЭ в концентрат, оцененное по изменению их концентрации в растворе, составило 91%.

Результаты определения содержания радионуклидов в исходной ЭФК и концентрате РЗЭ приведены в таблице 151. Видно, что в осадок переходило менее 10% каждого из исследованных радионуклидов, присутствовавших в исходном растворе.

Таблица 151

Содержание урана и тория в ЭФК и осажденном редкоземельном концентрате

Продукты	Масса, г	²³⁸ U		²³² Th		A _{эфф.} , кБк·кг ⁻¹
		мас.%	ε, %	мас.%	ε, %	
ЭФК	1240	0.00035	100	0.0007	100	0.057
Концентрат РЗЭ	26.5	0.0015	7.0	0.0032	9.8	0.26

Высокое содержание в осадке Na₂O указывало, что основной осаждавшейся с РЗЭ примесью является Na₂SiF₆. Для повышения содержания РЗЭ в концентрате сначала введением в ЭФК соединений натрия осаждали и отделяли Na₂SiF₆, а затем концентрат РЗЭ введением H₂SO₄ до C_{H₂SO₄} = 15 мас.%. Соединения натрия вводили из расчета, чтобы их хватило на синтез Na₂SiF₆, а также образование и высаливание двойных сульфатов РЗЭ. При этом для достижения приемлемой полноты осаждения РЗЭ остаточная концентрация натрия должна составлять около 10 г·л⁻¹ в пересчете на Na₂O [52].

Использовали различные соединения натрия: Na₂CO₃, а также более дешевые Na₂SO₄ и NaCl. К 1 л ЭФК добавляли 32 г Na₂CO₃, либо 39.5 г Na₂SO₄, либо 32 г NaCl. После добавления соединений натрия быстро образовывался легко фильтрующийся осадок Na₂SiF₆. Захват РЗЭ осадком не наблюдался. Найдено (таблица 152), что при равных исходных содержаниях натрия в растворе (около 17 г·л⁻¹ в пересчете на Na₂O) Na₂CO₃ или Na₂SO₄ осаждают фтор с более высокой скоростью, чем NaCl. Причины, определяющие более трудное осаждение фтора из фосфатных растворов при использовании NaCl по сравнению с Na₂CO₃ и Na₂SO₄, требуют дополнительного изучения.

Кинетика осаждения фтора из фосфорнокислого раствора при 70°C
различными соединениями натрия
при равном исходном содержании натрия в растворе

Соединения натрия	Остаточное содержание фтора (г·л ⁻¹) при времени осаждения, ч					
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
Na ₂ CO ₃ или Na ₂ SO ₄	16.5	2.8	1.4	1.3	1.4	1.4
NaCl	16.5	4.9	3.1	3.0	3.0	2.2

Осадок РЗЭ также легко отфильтровывался. Зависимость остаточной концентрации индивидуальных РЗЭ в ЭФК от времени выдержки приведена в таблице 153. Точность определения малых концентраций иттербия на фоне высокой концентрации Н₃Р₀ и относительно большой концентрации других РЗЭ при использовавшемся в данной серии опытов методе атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе «Plasma 400» фирмы Perkin Elmer была недостаточной.

Непромытые от маточной ЭФК концентраты содержали соответственно (мас.%): при использовании NaCl 19.4 F и 10.5 ΣTr₂O₃, при использовании Na₂CO₃ или Na₂SO₄ 1.6 F и 19.26-19.5 ΣTr₂O₃. В концентрат, полученный при использовании для осаждения NaCl, попало фтора (от исходного в ЭФК) 12.8%, а при использовании для осаждения Na₂CO₃ или Na₂SO₄ – 0.9%. Более полные данные о составе концентрата РЗЭ приведены в таблице 154. Они позволяют заключить, что основными составляющими концентратов, полученных с использованием Na₂CO₃ и Na₂SO₄, наряду с двойными сульфатами РЗЭ и натрия являются сульфат кальция и маточная ЭФК. Концентрат, полученный с использованием NaCl, отличался повышенным содержанием Na₂SiF₆. Также найдены в небольших концентрациях алюминий, железо, титан, стронций, радионуклиды. Промытый концентрированной H₂SO₄ редкоземельный продукт, полученный при использовании Na₂CO₃, содержал (мас.%): 30.4 SO₄²⁻ и лишь 0.48 P₂O₅.

Как показывают данные таблицы 153, все соединения натрия обеспечивали высокую степень осаждения РЗЭ. При использовании Na₂CO₃ сначала кристаллизация протекала медленно, резко ускоряясь через 4 часа. Приемлемая полнота кристаллизации достигалась через 5 часов. Аналогичные результаты получены и при использовании Na₂SO₄. Введение затравки NaCe(SO₄)₂·H₂O практически не влияло на кинетику кристаллизации. Наиболее полно, как и следовало ожидать, извлекались РЗЭ, образующие малорастворимые в фосфорно-сернокислых растворах двойные сульфаты [52]. РЗЭ, имеющие высокую растворимость в фосфорно-сернокислых растворах, извлекались в значительно меньшей, но заметной степени. Их попадание в концентрат указывает на протекание изоморфной сокристаллизации, которой способствует близкое сходство кристаллических структур двойных сульфатов и сульфатов РЗЭ. При использовании NaCl имела место более высокая скорость осаждения концентрата РЗЭ. Ее причиной является более низкая степень осаждения Na₂SiF₆ при использовании NaCl (таблица 153). Поскольку при введении H₂SO₄ продолжалась кристаллизация Na₂SiF₆, микрокристаллы Na₂SiF₆ выступали зародышами для кристаллизации двойных сульфатов РЗЭ, способствуя ускорению и повышению полноты кристаллизации. Это определяет, с другой стороны, повышенное содержание Na₂SiF₆ и, как следствие, более низкое содержание РЗЭ в концентрате, полученном с использованием NaCl.

Таблица 153

Зависимость остаточной концентрации индивидуальных РЗЭ в растворе от времени кристаллизации τ при использовании различных соединений натрия

τ , ч	Остаточная концентрация в ЭФК, мг·л ⁻¹						
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
Na ₂ CO ₃							
0	173	132	416	84.0	311	59.5	16.1
1	154	87.5	267	54.9	213	43.6	12.8
4	175	58.8	162	35.2	149	38.8	12.2
5	113	7.5	16.4	4.3	29	10.4	04.1
	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃
0	47.7	4.9	27.0	5.3	9.9	5.1	1291
1	43.6	4.2	23.2	4.2	8.2	4.4	1073
4	43.3	4.8	25.3	4.5	9.2	5.3	724
5	19.2	3.0	14.4	4.1	7.2	4.8	237
Na ₂ SO ₄							
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
0	173	132	416	84.0	311	59.5	16.1
5	135	9.5	15	2.2	11	7	3.7
	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃
0	47.7	4.9	27.0	5.3	9.9	5.1	1291
5	21	3.6	15	2.8	6.9	-	237.9
NaCl							
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
0	173	132	416	84.0	311	59.5	16.1
2	130	≤ 0.5	≤ 0.5	0.7	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃
0	47.7	4.9	27.0	5.3	9.9	5.1	1291
2	3.4	1	5.5	2.5	7.3	-	≤ 158.9

Таблица 154

Содержание компонентов в непромытом от ЭФК концентрате

Содержание, мас.%										
CaO	SrO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃ *	Pr ₂ O ₃
10.3	0.53	0.25	3.36	0.25	0.52	10.1	0.30	3.28	15.47	1.38
Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃	
5.05	0.81	0.21	0.73	0.047	0.15	0.018	0.027	0.01	27.48*	

* Вместе с церием, введенным с затравкой NaCe(SO₄)₂·H₂O, вклад которой ≈ 8 мас.% Ce₂O₃.

Обобщенные данные по извлечению РЗЭ из ЭФК осаждением концентрата РЗЭ различными соединениями натрия приведены в таблице 155. Из нее видно, что при использовании NaCl достигалось более высокое суммарное извлечение РЗЭ и особенно заметно, гадолиния, тербия, диспрозия.

При повышении содержания РЗЭ в концентрате примерно в 4 раза его $A_{эфф}$ почти не увеличилась и равнялась 0.330 ± 0.05 кБк·кг⁻¹. Такой концентрат относится к I классу материалов, обращение с которыми в производственных условиях осуществляется без ограничений [189].

Извлечение РЗЭ из ЭФК с использованием различных соединений натрия

Соединение	$\varepsilon_{Tr}, \%$						
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Na ₂ CO ₃	34.7	94.4	96.0	94.9	90.7	82.5	74.5
Na ₂ SO ₄	22.0	92.8	96.4	97.4	96.5	88.2	77.0
NaCl	23.1	≥99.62	≥99.88	99.17	≥99.84	≥99.16	≥96.89
	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	ΣTr
Na ₂ CO ₃	59.8	38.8	46.7	22.6	27.3	5.9	81.6
Na ₂ SO ₄	56.0	26.5	44.4	47.2	30.3	-	81.6
NaCl	92.9	79.6	79.6	52.8	26.3	-	87.7

Таким образом, показана возможность выделения РЗЭ введением в ЭФК серной кислоты и соединений натрия. Найдено, что концентрат РЗЭ в качестве основных компонентов содержит двойные сульфаты РЗЭ с натрием, дигидрат сульфата кальция и кремнефторид натрия. Для снижения содержания в концентрате РЗЭ кремнефторида натрия предложено предварительно вводить в ЭФК соединения натрия, отделять осадок кремнефторида натрия и затем проводить кристаллизацию концентрата РЗЭ добавлением серной кислоты. При использовании NaCl содержание суммы оксидов РЗЭ во влажном концентрате составило 10.5 мас.% при извлечении 86.7%, а при использовании Na₂CO₃ или Na₂SO₄ до 19.5 мас.% при извлечении 81.6%.

Для достижения высокого извлечения РЗЭ в концентрат при использовании Na₂CO₃ или Na₂SO₄ время кристаллизации должно быть не менее 5 ч. Введение в раствор затравочных кристаллов NaCe(SO₄)₂·H₂O не ускорило кристаллизацию концентрата РЗЭ. Использование NaCl сокращает время кристаллизации концентрата РЗЭ в 2.5 раза, увеличивает общее извлечение РЗЭ и, особенно заметно, гадолиния, тербия, диспрозия.

Повышенное извлечение «средних» лантаноидов при использовании NaCl определяется меньшим временем осаждения концентрата РЗЭ. Эти лантаноиды, образуя более растворимые двойные сульфаты [52], попадают в концентрат в результате сокристаллизации с малорастворимыми двойными сульфатами РЗЭ цериевой группы. При использовании Na₂CO₃ или Na₂SO₄ из-за более длительного контакта мелкодисперсного осадка и обедненной РЗЭ ЭФК они снова переходят из осадка в жидкую фазу.

Хотя для извлечения иттрия, эрбия и иттербия предлагаемый подход недостаточно эффективен, для извлечения РЗЭ из ОЭФК он представляет интерес.

4.2. Осаждение фтор-фосфатных концентратов редкоземельных элементов

Рассмотренный в разделе 4.1 подход применим только для извлечения РЗЭ из ОЭФК, т.к. в ПЭФК повышать концентрацию серной кислоты до 10-15 мас.% недопустимо.

ПЭФК разных предприятий содержит 36-38 мас.% Н₃Р₄, 0.1-0.12 мас.% ΣTr₂O₃ и (г·л⁻¹): СаО 3.7-10.0, Fe₂O₃ 2.5-5.0, Al₂O₃ 1.2-6.2, SO₃ 15-30, F 17.5-21, SiO₂ 10-15 [86]. Колебания содержания примесей связаны с непостоянством минерального состава АК и особенностями технологии на различных предприятиях. Исследование растворимости фторидов РЗЭ в фосфорнокислом растворе (раздел 2.5) показало, что в присутствии катионов аммония или магния она очень мала. Содержание фтора в ЭФК, как в производственной, так и оборотной в 40-50 раз больше стехиометрически

необходимого для образования фторидов РЗЭ, однако РЗЭ в осадок не выпадают, хотя в ЭФК катион магния всегда имеется. Это объясняется тем, что основная часть фтора в ЭФК связана в прочные комплексы, главным образом, в SiF_6^{2-} .

Предположили, что при введении в ЭФК дополнительного фторид-иона можно осадить фторсодержащие концентраты РЗЭ. При этом учитывали, что:

ЭФК содержит ряд примесей, прежде всего алюминий, титан, железо, которые также могут, конкурируя с РЗЭ, образовывать со фтором прочные комплексные анионы;

избыток фтора должен способствовать полноте осаждения РЗЭ; в дальнейшем он может быть удален экстракцией [242] или при концентрировании упариванием [242, 243].

В исследованиях использовали ЭФК производства ЗАО «Метакхим» концентрацией 39.8 мас.% и плотностью $\rho = 1.252 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, которая отличалась пониженным содержанием фтора и РЗЭ (таблица 156).

Таблица 156

Содержание РЗЭ и основных примесных компонентов в ЭФК

Содержание, мг·л ⁻¹								
Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	
0.108	0.200	0.346	0.044	0.171	0.030	0.0094	0.0353	
Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	∑Tr ₂ O ₃	
0.004	0.019	0.003	0.008	Н.а.	0.005	Н.а.	0.985	
Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	SO ₄ ²⁻	F
3050	1060	1220	3820	2760	5200	1250	3850	5200

В качестве источников фторид-иона исследовали HF, NH₄F·HF, NH₄F и NaF. При использовании HF образование осадка наблюдалось лишь после продолжительной выдержки.

Условия и результаты опытов приведены в таблицах 157-159. Оценка материальных балансов показала высокую сходимость для большинства контролируемых примесей, что указывает на высокую достоверность результатов анализа столь сложных по составу растворов и твердых продуктов. Исключения – алюминий в опытах 5-7, где максимальное отклонение достигало 42.5% при среднем отклонении для всех опытов 11.8%, и РЗЭ в опытах 12-14, где максимальное отклонение составило 53.8 при среднем отклонении в остальных опытах 2.1%. Причины большого отклонения баланса РЗЭ в опытах 12-14 обсуждаются ниже.

В таблице 157 сопоставлены извлечения РЗЭ, рассчитанные по данным о массе и содержанию РЗЭ в осадках и данным по остаточному содержанию РЗЭ в растворах (таблица 158). Видно, что кроме опытов 12-14, они близки. При увеличении расхода фторсодержащего реагента возрастали масса осадка и степень осаждения РЗЭ. С высокой полнотой осаждались не только РЗЭ цериевой группы, но и остальные РЗЭ, в том числе такие трудноосаждаемые из кислых сред лантаноиды, как гольмий, эрбий и иттербий (таблица 160).

При одинаковом количестве введенного фторид-иона (опыты 5, 7, 9 и 12 в таблице 155) масса осадка и степень осаждения РЗЭ, оцененная по остаточной концентрации РЗЭ в ЭФК, возрастали в ряду NaF > NH₄F > NH₄F·HF >> HF. Это связано с повышением кислотности раствора в этом ряду. Увеличение растворимости фторидов РЗЭ при повышении концентрации кислоты в растворе известно для серноокислых [111, 112], соляноокислых [107], азотноокислых [109] и других растворов.

Таблица 157

Характеристики осадков,
выпадающих при введении в ЭФК различных фторсодержащих соединений

Опыт	Источник фторид-иона	Фтора в исходном растворе		$C_{\Sigma In_2O_3}$, мас.%	ε_{Tr} , %	
		% от стехиометрии	г·л ⁻¹		по содержанию в осадке	по содержанию в ЭФК
5	HF	100	24.7	4.85	54.2	53.0
6	NH ₄ F·HF	90	22.1	4.43	74.7	65.3
7	NH ₄ F·HF	100	24.7	4.41	86.8	85.4
8	NH ₄ F·HF	200	44.2	3.85	104.8	98.2
9	NH ₄ F	100	24.7	3.44	88.7	92.8
10	NH ₄ F	200	44.2	3.30	89.8	93.6
11	NH ₄ F	300	63.7	2.50	95.9	97.0
12	NaF	100	24.7	1.94	81.1	95.3
13	NaF	200	44.2	1.39	71.7	89.6
14	NaF	300	63.7	0.78	63.0	97.2

Таблица 158

Содержание контролируемых примесей и ΣTr_2O_3 в маточных растворах ЭФК

Раствор	Содержание, г·л ⁻¹									
	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	F	ΣTr_2O_3
5	2.1	0.72	1.00	1.60	2.57	4.93	1.21	0.29	21.6	0.463
6	2.7	0.40	0.93	1.65	2.69	4.2	1.20	0.56	19.5	0.341
7	2.5	0.30	0.80	1.17	2.68	3.8	1.20	0.52	20.0	0.143
8	2.6	0.172	0.36	1.00	2.66	3.90	1.20	0.34	38.4	0.0176
9	2.5	0.08	0.41	1.85	2.58	3.00	0.97	0.40	20.0	0.085
10	2.6	0.10	0.31	1.60	2.50	2.60	0.96	0.39	38.0	0.077
11	2.5	0.11	0.22	1.40	1.95	1.75	0.84	0.39	54.0	0.041
12	22.8	0.70	0.41	1.77	2.71	2.79	1.20	0.32	7.8	0.046
13	50.0	0.80	0.60	0.55	2.20	2.00	1.10	0.28	28.0	0.1026
14	70.1	0.40	0.70	0.49	1.57	1.90	0.85	0.33	41.8	0.0305

Таблица 159

Содержание контролируемых примесей и РЗЭ в осадках

Осадок	Содержание, мас.%									
	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	F	ΣTr_2O_3
5	8.82	3.13	1.96	9.8	6.2	0.46	0.018	0.35	20.4	4.85
6	2.7	3.98	1.80	7.7	6.2	0.30	0.036	0.40	14.3	4.43
7	2.5	4.60	2.60	8.2	7.3	0.29	0.041	0.42	18.1	4.41
8	1.9	3.80	3.23	9.5	4.6	0.08	0.037	0.40	20.9	3.85
9	2.2	3.94	3.23	7.72	8.03	1.23	0.055	0.57	18.1	3.44
10	1.4	3.58	3.40	8.15	9.30	1.04	0.078	1.04	22.4	3.30
11	1.5	2.54	2.64	5.97	9.80	1.12	0.095	2.17	24.8	2.50
12	32.4	0.98	1.41	4.2	7.9	0.29	0.015	0.26	28.7	1.94
13	35.3	0.47	1.18	6.17	6.3	0.48	0.013	1.69	30.9	1.39
14	38.3	0.75	1.05	4.20	5.2	0.46	0.025	2.00	27.9	0.78

Как отмечалось выше, при использовании NaF извлечение РЗЭ в осадок, рассчитанное по снижению их концентрации в ЭФК, при расходе фторид-иона 100-200-300%, было найдено равным 95.3, 89.6 и 97.2% (опыты 12-14, таблицы 157 и 160). Но в осадки, как можно видеть из данных таблицы 157, попало соответственно лишь 81.1, 71.7 и 63.0% РЗЭ, причем количество РЗЭ в осадках уменьшалось с увеличением количества введенного NaF. Наблюдали, что из содержащего NaF маточного раствора ЭФК при охлаждении до комнатной температуры выпадали осадки, содержащие РЗЭ. Вероятно, это связано с образованием в горячей ЭФК более растворимых натрийфторсодержащих комплексов РЗЭ неизвестного состава, кристаллизующихся при охлаждении раствора до комнатной температуры. Поскольку анализировались остывшие растворы, определенное в них содержание, РЗЭ было заниженным, и истинное извлечение РЗЭ в осадок при использовании NaF оказывается меньше, чем при использовании NH₄F и/или NH₄F·HF.

Таблица 160

Извлечение индивидуальных РЗЭ в осадки

Раствор	Степень осаждения, %						
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃
5	59.6	64.1	55.6	59.6	53.5	40.2	38.3
6	58.2	78.1	69.9	67.2	65.0	51.4	51.1
7	81.4	90.7	86.5	86.8	86.0	79.5	76.6
8	98.2	98.6	98.3	98.3	98.2	97.4	97.6
9	92.8	93.5	92.4	92.9	93.2	92.7	90.6
10	93.4	94.5	93.1	93.4	93.9	93.4	92.2
11	95.9	97.6	97.2	96.2	96.8	96.7	96.3
12	94.9	96.5	95.5	95.7	95.2	93.7	92.5
13	86.4	91.1	89.2	90.2	90.7	89.1	87.2
14	96.8	97.5	97.0	97.5	97.5	97.4	97.9
	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃
5	43.2	35.3	22.7	27.7	24.9	21.0	53.0
6	15.9	50.2	40.6	42.8	39.9	34.5	65.3
7	80.8	75.4	71.1	74.2	70.0	68.2	85.4
8	97.7	97.7	97.1	97.6	97.1	96.7	98.2
9	93.5	92.3	91.8	91.9	91.0	89.2	92.8
10	93.8	92.5	92.1	94.0	91.2	91.9	93.6
11	96.0	96.5	96.4	96.4	96.2	96.0	97.0
12	93.9	93.0	91.6	92.5	92.4	89.6	95.3
13	91.2	89.6	87.4	87.6	86.2	89.6	89.6
14	97.6	97.5	97.4	97.0	96.2	97.1	97.2

Как видно из таблиц 158 и 159, остаточное содержание примесей в ЭФК и примесный состав осадков зависят от состава и расхода фторсодержащего реагента. При этом факторы, способствующие повышению извлечения РЗЭ в осадок, как правило, определяют повышенный переход в осадки ряда примесей и, как следствие, снижение концентрации РЗЭ в осадках.

Сложность проходящих в растворе ЭФК взаимодействий затрудняют оценку влияния исследованных параметров на вид выпадающих в осадки содержащих примеси химических соединений. Однако могут быть сделаны некоторые предположения.

В таблице 161 сопоставлено количество фтора в осадках, рассчитанное при допущении, что осадки содержат NaF, MgF₂, TrF₃, CaF₂, AlF₃, FeF₃, SiF₄ и TiF₄ с его фактическим содержанием. Видно, что фтора в осадках не достаточно для того, чтобы все компоненты осадков были в виде фторидов. Следовательно, по крайней мере, часть компонентов присутствует в осадках в виде фтор-фосфатов или фосфатов. Расчеты, основанные на допущении о присутствии в осадках комплексных анионов AlF₆³⁻, FeF₆³⁻, SiF₆²⁻, TiF₆²⁻, еще в большей степени подтверждают этот вывод.

Таблица 161

Расчетное и фактическое содержание фтора в осадках

Осадок	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Рассчитано F	30.9	27.3	25.2	28.2	25.1	28.8	30.3	27.7	37.6	39.9	38.2
Найдено F	20.4	13.1	14.3	18.1	20.9	18.1	22.4	24.8	28.7	30.9	27.9

Интересна достигнутая при введении NH₄F достаточно высокая степень очистки ЭФК от примесей магния и кальция (таблица 158, опыты 9-11). Прежде сообщалось, что в ЭФК, содержавшей 49 мас.% H₃PO₄, содержание магния может быть снижено до ≈ 10 г·л⁻¹ осаждением в виде MgSiF₆ [245]. При введении NaF (опыты 12-14) осаждение кальция и магния значительно ухудшалось.

При использовании NH₄F·HF и NH₄F содержания натрия в осадках недостаточно для образования фторсиликата натрия, т.е. в этом случае значительная часть или весь кремний осаждается не в виде Na₂SiF₆. В полученных в этом случае осадках Na₂SiF₆ не найден методом ИК-спектроскопии. Но ИК-спектр осадка опыта 9, полученного при введении NaF, указывал на существование в осадке Na₂SiF₆ и фосфатных соединений алюминия и железа.

Заметное снижение содержания железа в ЭФК наблюдалось лишь при 300%-м расходе NH₄F или 200-300%-м расходе NaF. Вероятно, это вызвано не увеличением концентрации фторид-иона (в этом случае снижение концентрации железа наблюдалось бы и при расходе NH₄F, равном 200%), а снижением кислотности растворов вследствие увеличения концентрации катионов аммония или натрия, приводящим к началу гидролитического выпадения соединений железа(III).

Таким образом, РЗЭ из ЭФК осаждаются при введении содержащих фторид-ион соединений. Наиболее эффективными из исследованных соединений являются NH₄F и/или NH₄F·HF. В оптимальных условиях все РЗЭ осаждаются более чем на 90%. Непромытые от маточной H₃PO₄ осадки содержат не менее 3.4 мас.% суммы РЗЭ и достаточно хорошо фильтруются. При использовании NaF в ЭФК полностью или частично образуются более растворимые фторсодержащие соединения РЗЭ, что снижает извлечение РЗЭ в осадки. Степень осаждения содержащихся в ЭФК примесей зависит от расхода и вида введенного в ЭФК фторсодержащего соединения.

Поскольку при одинаковом расходе фторид-иона степень осаждения РЗЭ возрастала в ряду NH₄F > NH₄F·HF >> HF, предположили, что снижение кислотности раствора частичной нейтрализацией H₃PO₄ будет способствовать решению поставленной задачи.

Исследовали влияние степени нейтрализации H_3PO_4 (α , %) и концентрации вводимого в виде NH_4F фторид-иона на эффективность осаждения РЗЭ из ЭФК. Степень нейтрализации α (%) определяли как мольное отношение введенного аммиака и H_3PO_4 .

В работе использовали ЭФК производства ОАО «Метакхим», содержащую 38 мас.% H_3PO_4 , а также $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ч (ГОСТ 3770-75), NH_4F ч (ГОСТ 4518-75). Содержание РЗЭ и основных примесных компонентов в ЭФК приведено в таблице 162.

Таблица 162

Содержание РЗЭ и основных примесных компонентов в ЭФК

Содержание, мг·л ⁻¹								
Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	
150.9	221.6	440.5	52.5	200.7	20.2	6.3	35.5	
Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	
2.62	13.42	2.21	5.43	0.6	3.13	0.37	1155.9	
Na_2O	MgO	CaO	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	ThO_2	UO_2	F
2730	1400	1720	2560	1200	2820	9	1.7	5750

В пробу нагретой до 80⁰С ЭФК вводили $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в количестве, обеспечивавшем нейтрализацию 10.5-48.7% первого иона водорода H_3PO_4 . При введении большего количества $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ начинал кристаллизоваться $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Затем вводили NH_4F . Образующуюся суспензию выдерживали в течение 1 часа, отфильтровывали образовавшийся осадок, анализировали концентрации РЗЭ и основных примесей в маточном растворе. Степень осаждения РЗЭ и контролируемых примесей оценивали по изменению их концентрации в исходном и маточном растворах.

Условия проведения опытов приведены в таблице 163, при этом учитывалась суммарная концентрация катиона аммония, введенного с обоими реагентами. Извлечение в осадки РЗЭ представлено в таблице 164.

Таблица 163

Условия проведения опытов

Опыт	α , %	$\text{NH}_4^+/\text{H}_3\text{PO}_4$, мол.%	Введено F, г·л ⁻¹		Осталось F в ЭФК, г·л ⁻¹	F в осадке, % от введенного
			с NH_4F	всего		
1	10.5	13.52	7.71	13.45	11.9	20.1
2	10.5	24.2	10.27	16.02	13.75	22.1
3	15.0	29.5	10.27	16.02	13.50	24.5
4	21.0	26.4	5.14	10.89	8.6	40.7
5	21.0	32.0	10.27	16.02	12.4	35.2
6	21.0	37.5	15.40	21.15	16	33.4
7	21.0	43.0	20.54	26.29	17.2	44.3
8	31.6	16.4	7.71	13.46	11.1	69.4
9	48.7	54.1	5.14	10.89	8	56.2
10	48.7	57.0	7.71	13.46	8.2	68.2
11	48.7	59.8	10.27	16.02	11.4	45.0

Извлечение индивидуальных РЗЭ в осадки

Опыт	α , %	Введено F, г·л ⁻¹	ε_{Tr} , %							
			Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
1	10.5	7.71	23.6	48.0	44.0	41.0	38.7	21.2	23.3	29.0
2	10.5	10.27	94.0	99.2	98.7	98.2	97.9	92.9	91.5	92.1
3	15.0	10.27	96.0	95.6	94.3	93.4	93.3	90.9	90.5	90.8
4	21.0	5.14	62.6	67.5	59.9	56.6	54.8	49.0	47.7	69.1
5	21.0	10.27	99.2	99.3	98.8	98.9	98.8	96.9	97.0	98.3
6	21.0	15.40	99.8	99.9	99.9	99.9	99.9	99.4	99.7	99.8
7	21.0	20.54	99.8	99.9	99.8	99.9	99.9	98.9	99.8	99.9
8	31.6	7.71	90.1	94.5	91.6	89.3	88.7	83.1	80.8	83.2
9	48.7	5.14	61.8	80.1	74.9	74.1	72.9	31.2	29.8	52.9
10	48.7	7.71	96.1	97.6	96.8	96.3	95.8	89.5	89.2	93.1
11	48.7	10.27	98.8	99.0	98.7	98.6	98.5	96.7	91.6	97.9
			Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTr
1	10.5	7.71	22.7	21.0	21.0	18.9	15.7	3.9	11.7	38.6
2	10.5	10.27	87.2	83.9	81.1	78.8	73.2	69.0	60.0	96.8
3	15.0	10.27	90.4	89.4	89.6	88.6	86.4	81.4	76.3	94.0
4	21.0	5.14	46.3	43.6	42.5	40.3	34.5	27.8	23.2	60.2
5	21.0	10.27	96.8	96.6	96.4	95.9	94.7	91.7	88.6	98.8
6	21.0	15.40	99.7	99.7	99.7	99.7	99.7	99.4	99.2	99.8
7	21.0	20.54	99.3	99.9	99.9	99.9	99.8	99.7	99.7	99.8
8	31.6	7.71	79.8	76.6	75.5	72.3	64.3	58.7	50.0	89.8
9	48.7	5.14	21.0	14.1	5.9	7.4	6.7	15.7	8.1	70.3
10	48.7	7.71	87.8	85.8	83.7	77.5	63.3	36.7	21.6	95.9
11	48.7	10.27	96.5	96.2	95.7	93.9	99.0	79.9	73.8	98.5
			Na	Mg	Ca	Al	Ti	Fe	Th	U
1	10.5	7.71	34.0	11.7	16.0	17.6	7.1	4.6	40.7	7.1
2	10.5	10.27	10.8	50.3	75.5	77.9	15.4	11.2	94.3	14.2
3	15.0	10.27	11	71.1	73.2	79.6	6.6	10.8	94.5	0.6
4	21.0	5.14	3.9	0.7	0.3	26.6	0.2	0.0	67.3	0.6
5	21.0	10.27	7.0	9.2	61.3	73.7	0.2	2.6	98.7	1.8
6	21.0	15.40	7.7	14.3	73.2	79.5	0.8	4.1	99.7	2.9
7	21.0	20.54	22.9	73.4	76.8	84.2	8.3	9.16	99.6	4.6
8	31.6	7.71	13.6	38.6	66.1	67.6	16.7	13.1	92.3	14.6
9	48.7	5.14	4.4	21.3	0.2	24.7	1.7	0.6	43.3	0.0
10	48.7	7.71	17.3	31.9	62.0	79.0	4.2	1.8	93.1	2.9
11	48.7	10.27	23.6	54.2	78.0	88.5	10.4	26.8	97.7	4.7

В ряде опытов анализировали состав фтор-фосфатных концентратов РЗЭ. Осадки не промывали водой и не сушили, что определяло низкое содержание в них РЗЭ. Это позволило оценить влияние условий осаждения на содержание РЗЭ и основных примесей во фтор-фосфатных концентратах (таблица 165), а также извлечение основных примесей в эти концентраты (таблица 166), подтвердив, что извлечение РЗЭ в осадки, рассчитанное по изменению их концентрации в ЭФК, совпадает с извлечением, рассчитанным по содержанию РЗЭ в осадках.

Таблица 165

Зависимость содержания РЗЭ и основных примесей
во фтор-фосфатных концентратах от условий осаждения

Опыт	α , %	Введено F, г·л ⁻¹	Масса осадка, г	Содержание, мас. %					
				Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
3	15.0	10.27	1.228	1.1	3.35	9.7	8.92	8.54	0.439
4	21.0	5.14	0.492	1.93	6.45	7.99	16.8	6.34	0.19
8	31.6	7.71	1.227	0.91	1.63	5.88	6.13	2.18	0.40
11	48.7	10.27	1.26	1.41	1.48	6.16	9.04	4.02	0.51
				Fe ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	F	P ₂ O ₅	Σ Tr ₂ O ₃
3	15.0	10.27	1.228	1.3	0.035	7·10 ⁻⁵	17.1	37	4.14
4	21.0	5.14	0.492	0.50	0.148	14·10 ⁻⁵	27.1	17.2	11.37
8	31.6	7.71	1.227	0.91	0.044	44·10 ⁻⁵	7.7	44	4.07
11	48.7	10.27	1.26	1.34	0.055	38·10 ⁻⁵	15.0	29.2	4.40

Таблица 166

Зависимость извлечения основных примесей
во фтор-фосфатные концентраты от условий осаждения

Опыт	α , %	Введено F, г·л ⁻¹	Масса осадка, г	ϵ , мас. %					
				Na	Mg	Ca	Al	Ti	Fe
3	15.0	10.27	1.228	11.5	74.7	77.0	82.4	6.8	11.3
4	21	5.14	0.492	7.0	45.3	45.7	64.6	1.6	1.7
8	31.6	7.71	1.227	8.2	28.6	84.0	58.8	8.3	7.9
11	48.7	10.27	1.26	13.1	26.6	90.2	89	10.7	12.0

Из данных таблицы 164 видно, что фторид-ион более эффективно взаимодействует с РЗЭ, а также с торием и алюминием, которые при всех исследованных условиях осаждаются полнее других исследованных примесей (таблица 164, опыты 4 и 9). При низком расходе фтора (5.14 г·л⁻¹) различие в степени осаждения РЗЭ и основных примесей позволяет получать концентраты с повышенным содержанием РЗЭ (таблица 165, опыт 4), однако извлечение в концентрат РЗЭ, особенно, средней и тяжелой групп при этом заметно снижается (таблица 164).

Сравнение данных таблиц 157 и 164 показывает, что предварительная частичная нейтрализация фосфорной кислоты способствует значительному снижению расхода фторсодержащего реагента и, как следствие, остаточной концентрации фтора в ЭФК при одновременном повышении степени осаждения РЗЭ. Лучшие результаты по полноте осаждения всех РЗЭ достигнуты при $\alpha = 21\%$ и концентрации введенного фтора ≥ 15.4 г·л⁻¹ (опыты 6 и 7). При введении 10.27 г·л⁻¹ фтора (опыты 2, 5 и 11) также достигалась достаточно высокая степень осаждения суммы РЗЭ, но степень осаждения РЗЭ средней и, особенно, тяжелой групп заметно зависела от степени нейтрализации. Предпочтительно вести осаждение РЗЭ при $\alpha = 21\%$ и расходе NH₄F 20 г·л⁻¹ (опыт 5), при этом извлечение в концентрат суммы РЗЭ равнялось 98.7% при извлечении иттербия и лутеция, фториды которых конгруэнтно растворяются в горячем фосфорнокислом растворе, 91.7 и 88.6% соответственно. Увеличение расхода фторид-иона в 1.5 раза (опыт 6), хотя и увеличивает извлечение РЗЭ средней и тяжелой групп, экономически не оправдано.

Если торий попадает во фтор-фосфатные концентраты практически в равной степени с РЗЭ, то уран преимущественно остается в ЭФК (таблица 164). Содержание оксида тория в осадках относительно $\Sigma\text{T}_2\text{O}_3$ составляет 1.08-1.30 мас.%, а UO_2 0.0012-0.0108 мас.%. Таким образом, радиоактивность осадков определяется, главным образом, повышенным содержанием тория. Судя по концентрации тория и урана, осадки 7 и 10, полученные с приемлемым извлечением РЗЭ (89.8-98.5%), относятся к материалам с повышенным содержанием природных радионуклидов II класса [189].

Извлечение щелочноземельных металлов и алюминия в осадки высоко (таблица 164). Наиболее полно в концентрат РЗЭ переходят кальций, алюминий, магний, в меньшей степени, – натрий. Осаждение титана и железа, образующее, по-видимому, достаточно растворимые в фосфорнокислом растворе фторидные комплексы, проходит в относительно малой степени. При одинаковом количестве введенного фтора, равном $10.27 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, минимальная степень осаждения катионных примесей наблюдалась при степени нейтрализации 10.5% (опыт 2).

Степень осаждения основных примесей, рассчитанная по изменению их концентрации в растворах, либо содержанию в осадках в пределах точности анализа, мало отличается для кальция, алюминия и тория. Для натрия, титана и железа степень осаждения, рассчитанная по изменению их концентрации в растворах, значительно выше, чем найденная по их содержанию в осадках. Это указывает на то, что эти примеси частично кристаллизуются после отделения концентратов РЗЭ и охлаждения поступающей на анализ ЭФК до комнатной температуры.

Повышенное содержание РЗЭ в осадке 3 (таблица 166) связано с более низкой степенью осаждения большинства основных присутствующих в ЭФК катионных примесей. Увеличение степени нейтрализации способствует возрастанию степени осаждения этих примесей. Исключением является магний, что, по-видимому, объясняется его вытеснением катионом аммония из содержащих РЗЭ комплексов сложного состава, поскольку растворимость содержащих катион аммония комплексов заметно меньше растворимости сходных комплексов с магнием. Отметим, что соотношение содержания натрия и кремния в осадках (таблица 165) позволяет заключить, что значительная часть кремния осаждается не в виде Na_2SiF_6 .

Степень осаждения фтора возрастает с увеличением степени нейтрализации (таблица 163, опыты 1, 8 и 10 или 2, 5 и 11), а при одинаковой степени нейтрализации носит сложный характер: при $\alpha = 21\%$ и концентрации введенного фтора $5.14\text{-}20.54 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ наблюдается минимум при введении $\approx 10\text{-}15 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ фтора; при $\alpha = 48.7\%$ и концентрации введенного фтора $5.14\text{-}10.24 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ максимальная степень осаждения фтора имела место при введении $7.71 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ фтора.

Определенный интерес может представлять осаждение РЗЭ в условиях опыта 10, где при достаточно небольшом расходе введенного фтора его большая часть переходила в осадок при не очень большом снижении извлечения РЗЭ.

Исследовали кинетические закономерности осаждения РЗЭ и примесей с использованием ЭФК.

Нагретую до 80°C ЭФК нейтрализовали карбонатом аммония до величины $\alpha = 20\%$, ввели фторид аммония, обеспечив содержание фторид-иона $10.2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, через заданные промежутки времени отделяли жидкую фазу от образовавшихся осадков и анализировали в ней содержание РЗЭ и примесей. По изменению содержания компонентов оценивали степень их перехода в твердую фазу. Данные по временной зависимости степени осаждения РЗЭ и основных примесей представлены в таблице 167.

Таблица 167

Кинетика осаждения суммы РЗЭ и основных примесей

Время, мин.	Извлечение в осадок, отн. %								
	ΣTr	Na	Mg	Ca	Al	Ti	Fe	Th	U
5	29.91	47.38	36.72	1.05	39.96	0.07	0	43.21	0.74
15	84.42	12.25	53.69	42.51	72.56	0.07	0.04	94.44	0.74
30	92.54	6.23	53.82	54.72	83.87	0.07	0.21	96.30	0.74
50	99.00	3.60	44.08	79.10	97.90	0.13	1.04	99.38	0.74
60	99.36	0.22	56.38	79.51	98.63	0.13	1.22	99.10	0.74
90	99.76	4.36	51.38	79.35	99.02	0.33	3.15	99.96	0.74

Из нее видно, что образование содержащих РЗЭ осадков требует значительного времени. Степень осаждения РЗЭ не менее 99% достигается лишь через 50 мин. Уран практически полностью остается в жидкой фазе, в то время как торий осаждается даже несколько лучше, чем РЗЭ. Степень осаждения кальция и алюминия высока и, как правило, также возрастает с увеличением времени выдержки. Степень осаждения титана и железа мала, хотя и несколько возрастает со временем. Натрий сначала в значительной степени переходит в осадок, но затем растворяется. Осаждение магния заметно, но не постоянно во времени.

Как видно из таблицы 168, в конечном итоге достигается высокая степень осаждения всех РЗЭ. Однако в первые 5 минут степень осаждения отдельных РЗЭ сильно различается, убывая с возрастанием атомной массы элемента. По мере увеличения времени осаждения разница становится все менее заметной и через 90 минут она уже очень мала. Прежде было показано, что фториды РЗЭ цериевой группы растворяются в горячей 38 мас.% ортофосфорной кислоте инконгруэнтно, а иттриевой – конгруэнтно. Однако кинетика осаждения иттрия существенно отличается от иттербия. Кроме того, низкие остаточные концентрации РЗЭ иттриевой группы, которые много меньше величин равновесной растворимости их фторидов, показывают, что из ЭФК они также осаждаются не в виде фторидов (вероятно, в виде фторидных комплексов с аммиаком).

Таблица 168

Кинетика осаждения индивидуальных РЗЭ

Время, мин.	Степень осаждения, %							
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
5	46.44	44.20	36.36	33.64	29.00	27.52	26.76	26.50
15	91.72	84.33	84.71	82.87	82.16	80.87	80.73	81.37
30	95.56	94.91	93.15	91.57	90.40	88.12	87.74	88.07
50	99.27	99.26	99.09	98.94	98.82	98.61	98.53	98.59
60	99.72	99.72	99.56	99.37	99.21	98.64	98.47	98.52
90	99.93	99.89	99.83	99.78	99.72	99.55	99.55	99.59
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTr
5	26.14	24.29	23.56	20.72	15.22	1.47	2.98	29.91
15	81.43	80.15	80.58	78.30	73.56	62.59	52.24	84.42
30	87.42	86.50	86.06	84.46	79.95	70.20	61.20	92.54
50	98.23	98.04	97.96	97.71	96.72	93.74	89.25	99.00
60	98.41	98.37	98.38	98.24	97.72	95.95	95.37	99.36
90	99.53	98.49	99.79	98.73	99.38	98.89	98.24	99.76

Различия в скорости осаждения РЗЭ и примесей, как видно из данных таблицы 169, недостаточны для получения осадков с повышенным содержанием РЗЭ, особенно, тяжелых.

Таблица 169

Влияние времени осаждения на извлечение РЗЭ в осадок и их массовую долю в сумме оксидов катионов фтор-фосфатного концентрата

Время осаждения, мин	0	5	15	30	50	60	90
Извлечение РЗЭ, %	0	29.91	84.42	92.54	99.00	99.36	99.76
Содержание $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, мас.%	7.98*	12.04	19.37	18.75	16.90	16.80	16.37

* В исходной ЭФК.

Таким образом, частичная нейтрализация ортофосфорной кислоты перед введением фторида аммония увеличивает извлечение РЗЭ из ПЭФК в осадок с 93.6-97.0 до 98.8-99.8% при снижении расхода фторида аммония в пересчете на фторид-ион с 39-58.5 до 10.3-15.4 г·л⁻¹. Наиболее высокая полнота осаждения всех РЗЭ достигается при $\alpha = 21\%$. Увеличение степени нейтрализации с 21 до 48.7% уменьшает степень осаждения тяжелых РЗЭ (иттербия, лютеция) и повышает степень осаждения примесей, особенно, кальция и алюминия. Для достижения высокой степени извлечения РЗЭ в концентрат, особенно тяжелых, перед отделением концентрата пульпа должна быть выдержана не менее 60 мин. Повышение содержания РЗЭ в концентрате может быть достигнуто уменьшением количества вводимого фторид-иона, но при этом снижается извлечение РЗЭ в концентрат.

Торий осаждается практически в одинаковой степени с РЗЭ, в то время как уран при исследованных параметрах преимущественно остается в растворе. Полученные в оптимальных условиях концентраты РЗЭ являются продуктами с повышенным содержанием природных радионуклидов II класса.

В заключение отметим, что метод принципиально применим и для извлечения РЗЭ из ОЭФК.

4.3. Сорбционное извлечение редкоземельных элементов

Прежде (раздел 4.2) сообщалось о возможности выделения РЗЭ с достаточно высоким извлечением в виде фтор-фосфатного концентрата. Достоинством этого метода являются:

высокое извлечение в концентрат РЗЭ, в том числе РЗЭ средней и иттриевой групп;

удобство включения в действующее производство ЭФК, т.к. концентрат образуется примерно в течение 1 часа и достаточно легко отфильтровывается от горячей ЭФК, следовательно, для его получения требуется немного времени, малое число единиц оборудования и, как следствие, минимум производственных площадей.

принципиальная возможность извлечения РЗЭ как из производственной, так и оборотной ЭФК.

Однако ему свойственны и недостатки:

в концентрате содержание РЗЭ недостаточно высоко и много фтора и фосфора, что заметно осложняет его дальнейшую переработку;

в концентрат РЗЭ попадает практически весь содержащийся в ЭФК торий, и его содержание относительно $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ может достигать 1.5 мас.%; даже с учетом относительно низкого содержания $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ в непромытом концентрате его $A_{\text{эф}} \geq 2 \text{ КБк} \cdot \text{кг}^{-1}$;

используются относительно дорогие фторсодержащие соединения (NH_4F); усложняется очистка ЭФК от фтора.

Это определяло целесообразность поиска альтернативных методов извлечения РЗЭ из ЭФК.

До проведения наших исследований положительная информация о возможности сорбционного извлечения РЗЭ из ЭФК отсутствовала.

При полугидратном процессе переработки иорданского фосфорита и апатитового концентрата Ковдорского месторождения изучали сорбцию РЗЭ введением сульфоксидного катионита Дауэкс С-500 (российский аналог КУ-2) в пульпу, в которой проводили перекристаллизацию ФПП в ФДГ [246]. Частицы смолы были сферами с диаметром от 465 до 635 мкм, что позволяло после завершения сорбции и отделения фильтрацией жидкой фазы разделять смолу и фосфогипс просеиванием. Расход смолы составлял 250 г на 1 кг суспензии.

В таблице 170 приведены концентрации некоторых РЗЭ в использовавшихся для экспериментов материалах, полученных различными вариантами разложения фосфатного сырья.

Таблица 170

Концентрации некоторых РЗЭ в ЭФК и ФПП

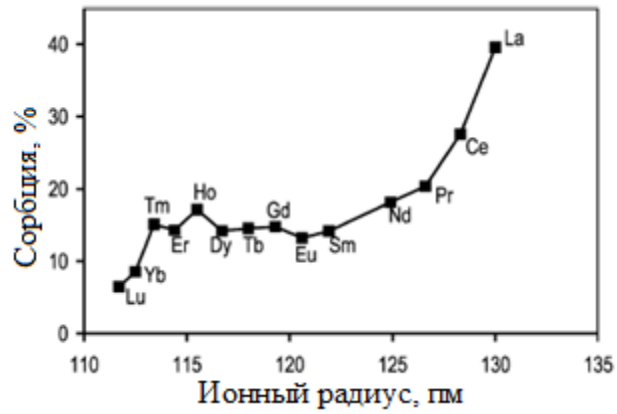
РЗЭ	Содержание, мг·кг ⁻¹			
	вариант 1		вариант 2	
	ЭФК	ФПП	ЭФК	ФПП
La	29	131	1.9	15
Ce	75	405	1.6	17
Pr	7.6	43	0.3	2.7
Eu	1.8	8.8	0.06	0.3
Dy	3.2	14	0.6	2.2
Er	1.4	5.4	0.5	1.4
Lu	0.2	0.5	0.09	0.2

В первом варианте раствор, образующий пульпу, содержал 3.1 моль·кг⁻¹ H_3PO_4 и 0.2 моль·кг⁻¹ H_2SO_4 , имел температуру 45°C и был получен при переработке смеси 65% ковдорской и 35% иорданской руд. Во втором варианте раствор содержал 0.8 моль·кг⁻¹ H_3PO_4 и 0.5 моль·кг⁻¹ H_2SO_4 , имел температуру 78°C и был получен при переработке 100%-й иорданской руды.

На рисунке 40 сопоставлены эффективность сорбции, а на рисунке 41 – константы распределения РЗЭ K_d в исследованных вариантах ведения процесса.

Как видно из рисунков 40 и 41, эффективность извлечения в варианте 1 была ниже, чем в варианте 2, что объяснено более высокой кислотностью раствора в варианте 1 по сравнению с вариантом 2.

а



б

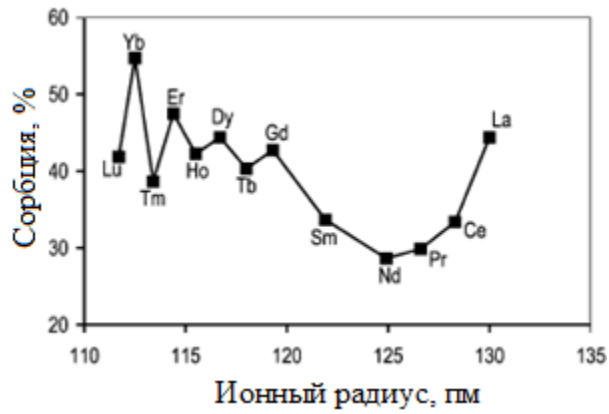


Рис.40. Извлечение в сорбент: а – вариант 1; б – вариант 2

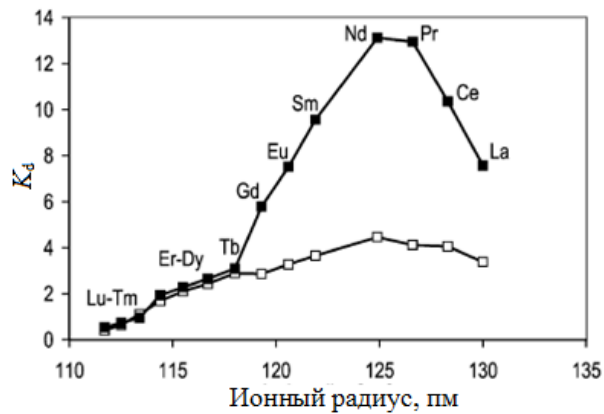


Рис.41. Коэффициенты распределения РЗЭ: □ – вариант 1; ■ – вариант 2

При исследовании сорбции РЗЭ и примесей сульфокатионитом КУ-2 и фосфорнокислым катионитом КФ-11 из ЭФК производства ОАО «ФосАгро-Череповец» концентрацией 36.7 мас.% H_3PO_4 найдено, что изменение температуры от 20 до 78°C влияет на сорбцию РЗЭ и не влияет на сорбцию железа. Был сделан вывод о малой перспективности использования этих катионитов для организации двухтемпературного безреагентного сорбционного извлечения РЗЭ [247]. В этой же работе предложено концентрировать содержащиеся в ЭФК примеси, в том числе РЗЭ, пропуская ЭФК через слой сильно основного анионита АВ-17. При этом анионит поглощает фосфорную кислоту, а на выходе получается суспензия с низким содержанием ортофосфорной кислоты ($pH = 2.25$), в которой накапливаются и выпадают в осадок содержащиеся в ЭФК примеси. Суспензия выдерживается, затем «созревший» осадок отделяют фильтрацией. Из анионита очищенная фосфорная кислота вымывается водой. Материальные потоки, распределение РЗЭ и примесных компонентов, в том числе радионуклидов, характеристики качества и методы переработки получаемого концентрата РЗЭ не приводятся, что затрудняет оценку этого метода. Но в ЭФК концентрация H_3PO_4 почти на два порядка больше концентрации примесей, следовательно, для ее сорбции требуется огромный объем сорбента. Поэтому такой подход может представлять интерес лишь в том случае, если при его применении, кроме извлечения РЗЭ, будут получены серьезные дополнительные преимущества.

Исследовали сорбцию сульфокатионитом РЗЭ и катионных примесей из ЭФК сначала при комнатной температуре, а затем и при температуре 75-80°C, соответствующей температуре ЭФК в производственных условиях. Проверка показала устойчивость сульфокатионита КУ-2-8чС в горячем фосфорнокислом растворе: шестисуточная выдержка в растворе 38 мас.% H_3PO_4 при 85°C и Ж: Т=5 привела к появлению в растворе продуктов разложения, соответствующих потере массы сорбента 0.00025 мас.%.

В предварительных опытах использовали ЭФК ЗАО «Метакхим» (г. Волхов Ленинградской обл.) концентрацией 38.5 мас.%, содержащую (г·л⁻¹): 1.292 $\Sigma T_{r_2}O_3$, 0.0196 ThO_2 , 1.24 Na_2O , 0.39 K_2O , 0.21 MgO , 0.92 CaO , 0.15 SrO , 5.02 Al_2O_3 , 8.56 SiO_2 , 1.3 TiO_2 , 2.52 Fe_2O_3 , 16.5 F. Концентрация индивидуальных РЗЭ приведена в таблице 171.

Таблица 171

Концентрация оксидов РЗЭ в исходной ЭФК

Концентрация, мг·л ⁻¹							
Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
173	132	416	84	311	59.5	16.1	47.7
Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	$\Sigma T_{r_2}O_3$
4.9	27.0	5.3	9.9	0.8	5.1	0.3	1292

Поисковый опыт провели в статическом режиме при соотношении объема кислоты к массе сорбента КУ-2-2 в H⁺-форме, равном 50, температуре 75°C и времени сорбции 4 часа. В этих условиях для $\Sigma T_{r_2}O_3$ получили $K_d = 24$.

Для сорбции в динамическом режиме при комнатной температуре использовали колонку высотой 530 и внутренним диаметром 36 мм, заполненную сорбентом КУ-2-8чС в H⁺-форме. Через смолу пропустили и отдельно

проанализировали 4 объема ЭФК по 250 мл каждый (растворы 1-4 в таблице 172). Скорость протекания ЭФК через колонку составляла $0.25 \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Таблица 172

Извлечение примесей при сорбции

Раствор	Сорбция, %								
	Na	K	Mg	Ca	Al	Ti	Fe	Th	ΣTr
1	96.8	98.7	96.9	97.1	96.7	43.0	57.2	57.9	99.9
2	95.2	97.9	93.3	94.5	53.5	16.1	8.5	6.3	99.9
3	97.6	99.2	99.2	96.4	20.0	18.4	1.4	3.1	99.9
4	92.7	98.7	99.2	95.5	0.04	14.5	0.3	3.9	99.9

Таблица 172 показывает, что по мере насыщения смолы сорбция катионов трехвалентных (алюминия, железа) и четырехвалентных (титана, тория) примесей резко снижается, а также, хотя и в значительно меньшей степени, затрудняется сорбция катионов натрия и кальция, в то время как сорбция РЗЭ очень высока.

Таким образом, по мере увеличения объема пропущенной через смолу ЭФК происходит заметное разделение РЗЭ и трех- и четырехвалентных примесей. Если в исходной ЭФК содержание $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$ относительно суммы оксидов основных катионных примесей равнялось 4.30 (мг-экв.), то в смоле оно уже достигало 9.62 и может быть увеличено. Кроме того, уменьшилось с 1.52 до 0.27% массовое содержание ThO_2 относительно $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$.

Как видно из таблицы 173, в условиях эксперимента содержание в смоле РЗЭ было значительно меньше содержания алюминия, натрия и кальция.

Таблица 173

Количество сорбированных РЗЭ и примесей

Примесь	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	ThO_2	$\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$
Милиграммы	1185	384.8	204	873	2136	299	424	3.49	1292
Мг-экв	38.2	8.2	10.2	31.2	125.6	15.0	15.9	0.053	23.5

Опыты по сорбции в динамическом режиме при 80°C проводили с использованием оснащенной обогреваемым кожухом колонки диаметром 18.5 мм, заполненной сорбентом на высоту 485 мм. Теоретическая сорбционная емкость загрузки составляла около 235 мг-экв. В поисковом опыте через колонку со скоростью $7.6 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ пропустили 250 мл ЭФК, при этом сорбция РЗЭ прошла на 99.0%. Эффективность сорбции индивидуальных РЗЭ, как правило, близка (таблица 174). Отклонение для лютеция, вероятно, связано с большей величиной ошибки аналитического определения при его очень низкой концентрации в ЭФК. Сорбция при 80°C протекала с высокой скоростью. Кроме РЗЭ, сорбент поглощал катионы щелочных (Na, K) и щелочноземельных (Mg, Ca) металлов, в меньшей степени алюминия, титана, железа, тория. Характер сорбции примесей в основном сходен с наблюдавшимся для холодной ЭФК: хорошо сорбировались катионы щелочных и щелочноземельных элементов, заметно хуже катионы трех- и четырехвалентных элементов.

При сорбции массовое содержание ThO_2 относительно $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$ снизилось с 1.52% в ЭФК до 0.52% в сорбенте, однако оставалось велико, что заметно усложнит дальнейшую переработку насыщенного РЗЭ сорбента. Поскольку

сорбция тория была значительно меньше (34 отн.%), чем РЗЭ, исследовали возможность исключения попадания тория в насыщенный РЗЭ сорбент.

Таблица 174

Извлечение при сорбции индивидуальных РЗЭ и основных примесей

Сорбция, %.							
Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
98.8	98.8	99.0	99.3	99.2	99.2	99.1	99.0
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$
99.9	99.9	99.1	98.6	97.5	96.7	90	99.0
Na	K	Mg	Ca	Al	Ti	Fe	Th
95.6	98.9	95.2	98.9	72.1	43.1	32.9	34.1

В этих опытах использовали ЭФК с плотностью $1.295 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и концентрацией $45.3 \text{ мас.}\%$ ($424.6 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$) производства ОАО «ФосАгро-Череповец»: ЭФК также содержала $32.8 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ сульфат-иона и $21.0 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ фтора. Таким образом, концентрации H_3PO_4 , сульфат-иона и фтора были больше, чем в использовавшейся прежде ЭФК. Содержание РЗЭ и основных катионных примесей в ЭФК приведено в таблице 175.

Таблица 175

Содержание РЗЭ и основных катионных примесей в образце ЭФК производства ОАО «ФосАгро-Череповец»

Содержание, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$							
Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3
142.77	139.62	357.2	47.42	191.48	33.91	11.08	37.93
Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$
4.72	22.61	3.84	9.60	1.10	5.82	0.70	1009.8
Na_2O	MgO	CaO	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	ThO_2	UO_2
851	757	2678	5186	1436	3502	15.2	2.69

Пропустили 500 мл ЭФК, содержащей по расчету 344 мг-экв. катионных примесей, в том числе 9.2 мг-экв. РЗЭ, и в конце 50 мл воды с целью вытеснения удерживаемого слоем сорбента фосфорнокислого раствора. Сорбат собрали фракциями 200+100+100+100 мл. Содержание РЗЭ и примесей во фракциях сорбата приведено в таблице 176, а величина сорбции в таблице 177. Последняя фракция представляла разбавленную фосфорную кислоту (степень разбавления может быть оценена по изменению концентрации несорбированного урана) и ее при анализе результатов не учитывали.

Из таблиц 176 и 177 следует, что из более концентрированной ЭФК сорбция РЗЭ проходит эффективно, хотя поглощение тяжелых РЗЭ снижается по мере увеличения объема пропущенной через колонку ЭФК. Общее количество сорбированных катионов составило 220 мг-экв, следовательно, степень заполнения катионообменных позиций сорбента равнялась 93.6%.

Изменение концентрации тория в вытекающей из колонки ЭФК представлено на рисунке 42. Вначале сорбент поглощает торий,

что определяет снижение его концентрации в ЭФК по сравнению с исходной концентрацией. По мере насыщения сорбента сорбция тория уменьшается, а затем катионы РЗЭ и щелочноземельных металлов начинают вытеснять сорбированный торий, и его концентрация в десорбате превышает концентрацию в поступающей на сорбцию ЭФК. После завершения десорбции тория его концентрация в поступающей на сорбцию и вытекающей из сорбционной колонны ЭФК уравниваются, что указывает на необходимость прекращения подачи ЭФК в сорбционную колонну, поскольку одновременно заметно снижается эффективность сорбции РЗЭ, особенно, РЗЭ средней и иттриевой групп.

Таблица 176

Содержание индивидуальных РЗЭ и основных катионных примесей во фракциях сорбата

Фракция	Содержание, мг·л ⁻¹							
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
1	0.234	1.062	1.396	0.153	0.504	0.263	0.0168	0.0569
2	3.677	0.070	0.189	0.0265	0.0984	0.0286	0.0141	0.0479
3	35.5	0.0846	0.204	0.0432	0.297	0.397	0.196	0.789
4	39.39	0.121	0.454	0.211	0.899	0.715	0.343	1.343
	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	∑Tr ₂ O ₃
1	0.0061	0.0258	0.00482	0.0128	0.0024	0.0426	0.0143	3.794
2	0.0136	0.1356	0.0369	0.188	0.0794	1.609	0.353	6.566
3	0.209	1.735	0.429	1.915	0.499	5.410	0.616	48.51
4	0.309	2.387	0.552	2.118	0.435	3.503	0.447	53.22
	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂
1	91.9	18.0	76.8	2734	759	2850	10.0	2.69
2	309	7.34	52.7	6636	936	3979	20.13	2.69
3	571.6	15.4	50.5	7332	1020	3770	20.75	2.69
4	370.4	47.09	30.6	3339	453.6	2187	12.1	2.05

Таблица 177

Сорбция РЗЭ и основных катионных примесей

Фракция	ε, %							
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
1	99.8	99.2	99.6	99.7	99.7	99.2	99.8	99.8
2	97.4	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
3	75.1	99.9	99.9	99.9	99.8	98.8	98.2	97.9
Всего	93.02	99.55	99.75	99.80	99.78	99.28	99.42	99.35
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	∑Tr
1	99.9	99.9	99.9	99.9	99.8	99.3	97.9	99.6
2	99.7	99.4	99.0	98.0	92.8	72.3	49.4	99.3
3	95.6	92.3	88.8	80.1	54.6	6.7	11.6	95.2
Всего	98.8	97.9	96.9	94.5	86.8	69.4	64.2	98.4
	Na	Mg	Ca	Al	Ti	Fe	Th	U
1	89.2	97.6	97.1	47.3	47.1	18.6	34.3	0
2	63.7	99.0	98.0	Дес.	34.8	Дес.	Дес.	0
3	32.8	98.0	98.1	Дес.	29.0	Дес.	Дес.	0

Всего	68.6	98.0	97.6	6.3	39.4	4.0	0.066	0
-------	------	------	------	-----	------	-----	-------	---



Рис.42. Изменение концентрации тория в сорбате при сорбционном извлечении РЗЭ из ЭФК (пунктиром – концентрация ThO_2 в исходной ЭФК)

В катионите содержание ThO_2 относительно ΣTr_2O_3 составило в конце опыта $15.2 \cdot 0.00066 \cdot 100 : (1009.8 \cdot 0.9842) = 0.001$ мас.%, в то время как в исходной ЭФК оно равнялось $15.2 \cdot 100 : 1009.8 = 1.51$ мас.%.

Возникающие в процессе сорбции локальные колебания концентрации тория в ЭФК, мало влияя на общую радиоактивность продукта, не препятствуют его использованию в производстве минеральных удобрений.

Уран из ЭФК сульфокатионитом не сорбировался, что подтверждает, что в ЭФК он содержится в виде анионного комплекса [217].

Таким образом, сорбция сульфокатионитом позволяет непосредственно получать нерадиоактивные концентраты РЗЭ, оставляя радионуклиды в ЭФК. «Платой» за это является снижение извлечения тяжелых РЗЭ, прежде всего, иттербия и лютеция, составившего 69.4 и 64.2% соответственно (таблица 177).

При сорбции из горячей ЭФК, содержавшей 45.3 мас% H_3PO_4 , суммарное заполнение сорбционной емкости до начала проскока РЗЭ составило 47%; 1 м³ сорбента обеспечивал извлечение РЗЭ из 3.8 м³ использовавшейся в опыте ЭФК. Наиболее влияющие конкурирующие примеси – катионы щелочноземельных металлов и титан. Повышение отношения концентрации РЗЭ к концентрации этих примесей, особенно кальция, будет способствовать повышению эффективности использования сорбента.

При этом содержание ΣTr_2O_3 относительно суммы оксидов катионов в сорбенте было 16.65 мас.%. В 1 л сорбента содержалось 4 г ΣTr_2O_3 , 4.36 г оксидов щелочноземельных металлов, 1.3 г суммы оксидов алюминия, железа, титана и 0.75 г оксида натрия. Отделение примесей при переработке десорбата не представляет трудностей. Однако практическая реализация процесса требует большого объема сорбента и, как следствие, большого объема сорбционного оборудования.

5. ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФАТНЫХ И ФТОР-ФОСФАТНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

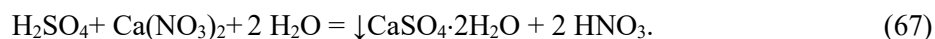
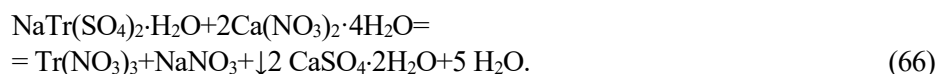
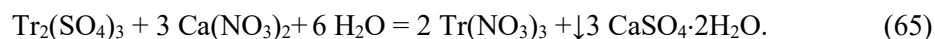
Выше показано, что из фосфогипса и ЭФК могут быть получены редкоземельные концентраты разной природы (сульфатные, фтор-фосфатные), резко отличающиеся по содержанию РЗЭ (от ≈ 3.5 до > 30 мас.% $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$), виду и концентрации примесей. Изучали методы их первичной переработки с получением продуктов, технология дальнейшей переработки которых известна в промышленности. Разнообразие состава концентратов исключало возможность использования универсального подхода. Приводимые ниже материалы обобщают результаты проведенных в этом направлении исследований.

5.1. Десульфатация редкоземельных концентратов

Из растворов агитационного серноокислотного выщелачивания ФПГ «высаливанием» или спонтанной кристаллизацией получали концентраты РЗЭ, содержащие (мас.%): до 30-35 $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$, 8-12.8 CaO, 4.6-6.4 Na₂O и 55-59 SO₄²⁻, в том числе 8-10 мас.% свободной H₂SO₄. Исследованы 3 подхода отделения сульфат-иона из таких концентратов: обработка при комнатной температуре растворами азотнокислого кальция, соды или гидроксида натрия.

5.1.1. Десульфатация растворами азотнокислого кальция

Концентрат, осажденный из растворов выщелачивания повышением концентрации серной кислоты с 22 мас.% до 42-44 мас.% [248], содержит РЗЭ преимущественно в виде сульфатов. Полагали, что при его взаимодействии с раствором азотнокислого кальция протекают реакции:



Навески концентрата обрабатывали при постоянном перемешивании и Ж:Т = 10:1 раствором Ca(NO₃)₂, расход которого на 5% превышал стехиометрически необходимый для образования нитратов РЗЭ по реакциям (65-67). Через определенные промежутки времени из раствора отбирали пробы и определяли в них концентрации РЗЭ и кальция. Степень протекания процесса оценивали по доле перешедших в раствор РЗЭ.

Как видно из таблицы 178, десульфатация проходила достаточно легко и заканчивалась через 60 мин. Полученный азотнокислый раствор содержал 41.4 г·л⁻¹ $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$ и 9.4 г·л⁻¹ CaO.

Повышенное содержание кальция в растворе РЗЭ определяется более высокой растворимостью сульфата кальция в азотнокислом растворе [153] по сравнению с его растворимостью в воде и может быть уменьшено нейтрализацией свободной азотной кислоты, образующейся в растворе по реакции (67).

Таблица 178

Зависимость $C_{\Sigma Tr_2O_3}$ и C_{CaO} в растворе
от времени обработки концентрата раствором $Ca(NO_3)_2$

Время, мин	Концентрация в растворе, г·л ⁻¹		ε_{Tr} в раствор, %
	ΣTr_2O_3	CaO	
10	35.8	11.1	79.5
20	36.9	10.8	82.0
30	38.1	10.4	84.7
40	39.6	10.4	88.1
50	41.0	9.5	91.1
60	41.3	9.5	91.7
90	41.3	9.4	91.8
120	41.4	9.4	92.0
180	41.4	9.4	92.0

Потери РЗЭ связаны с изоморфной кристаллизацией РЗЭ с сульфатом кальция [77]. Содержание ΣTr_2O_3 в осадке гипса составляет не менее 6 мас.%. При агитационной обработке осадка раствором с $C_{H_2SO_4} = 26$ мас.% в течение 1 часа эти РЗЭ не выщелачивались.

Для накопления РЗЭ в нитратном растворе уменьшали отношение Ж:Т, а также использовали для конверсии следующих порций сульфатного концентрата РЗЭ уже содержащий РЗЭ нитратный раствор. При введении в раствор с $C_{\Sigma Tr_2O_3} = 41.4$ г·л⁻¹ ΣTr_2O_3 дополнительных количеств редкоземельного концентрата и $Ca(NO_3)_2$ получены без снижения извлечения за 1 час при Ж:Т = 4 растворы, содержавшие 106.5 г·л⁻¹ ΣTr_2O_3 и 13.9 г·л⁻¹ CaO, при этом расход $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ составил 2.2-2.3 кг/кг ΣTr_2O_3 .

Результаты опытов по десульфатации концентрата на основе двойных сульфатов с натрием, содержавшего 55 мас.% SO_4^{2-} , приведены в таблице 179. Ее проводили в 3 стадии. На каждой стадии после введения раствора азотнокислого кальция пульпу перемешивали 1 час, раствор отделяли и определяли в нем концентрацию РЗЭ. К твердой фазе добавляли раствор азотнокислого кальция и продолжали обработку. Процесс проводили при Ж:Т=1:(5÷10) растворами, содержавшими 4-5 мас.% $Ca(NO_3)_2$. Стехиометрическим считали расход $Ca(NO_3)_2$, рассчитанный по реакции (50).

Таблица 179

Распределение РЗЭ между продуктами при обработке концентрата
двойных сульфатов РЗЭ растворами азотнокислого кальция

Продукт	Время обработки, час	$Ca(NO_3)_2$, % от стехиометрии	ε_{Tr} , %	$C_{\Sigma Tr_2O_3}$, (в жидкости – г·л ⁻¹ , в твердом – мас.%)
Раствор 1 стадии	1	108.7	22.51	6.10
Раствор 2 стадии	1	108.7	34.23	9.28
Раствор 3 стадии	1	49.5	16.71	8.23
Промвода	-	-	15.75	4.26
$CaSO_4 \cdot xH_2O$	-	-	10.8	2.7
Итого	3	267	100	

Из концентрата на основе двойных сульфатов РЗЭ переходят в раствор труднее, чем из концентрата, полученного осаждением из сернокислых растворов повышением концентрации серной кислоты. Хотя извлечение в раствор осталось примерно на одном уровне (около 90%), но возросли необходимое время обработки с 1 до 3 часов и удельный расход $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до 7.27 кг/кг $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ (для сульфатного концентрата 2.2-2.3 кг/кг $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$). Это определяется значительно меньшей растворимостью двойных сульфатов натрия и РЗЭ по сравнению с сульфатами РЗЭ. Можно предположить, что процесс конверсии лимитируется диффузионной кинетикой.

При обработке образовавшегося сульфата кальция раствором 26 мас.% H_2SO_4 РЗЭ также не выщелачивались.

Как видно из таблицы 180, РЗЭ переходили в нитратный раствор на первых двух стадиях практически пропорционально. Наблюдавшееся небольшое различие соотношения РЗЭ в растворе, полученном на 3-й стадии, не представляет практического интереса для использования с целью их разделения.

Таблица 180

Отношение концентраций $\text{Tr}_2\text{O}_3:\text{Ce}_2\text{O}_3$
в исходном концентрате РЗЭ и азотнокислых растворах,
получающихся при его конверсии азотнокислым кальцием

Продукт	Отношение концентраций $\text{Tr}_2\text{O}_3:\text{Ce}_2\text{O}_3$						
	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3
Исходный концентрат	0.0414	0.276	1	0.147	0.235	0.0425	0.0087
Раствор 1 стадии	0.0382	0.326	1	0.148	0.273	0.0507	0.0095
Раствор 2 стадии	0.0421	0.323	1	0.144	0.279	0.0476	0.0096
Раствор 3 стадии	0.0138	0.337	1	0.153	0.332	0.0612	0.0112
	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3	
Исходный концентрат	0.0196	0.0035	0.0037	0.0006	0.002	0.0002	
Раствор 1 стадии	0.0229	0.0029	0.0054	0.0006	0.003	0.00016	
Раствор 2 стадии	0.0219	0.0034	0.0056	0.0008	0.0014	0.00015	
Раствор 3 стадии	0.0332	0.0023	0.0088	0.0006	0.0012	≈0.0001	

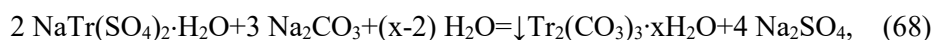
Таким образом, при десульфатации концентратов РЗЭ растворами азотнокислого кальция могут быть получены растворы нитратов РЗЭ достаточно высокой концентрации, однако потери РЗЭ с образующимся сульфатом кальция велики, достигая 10-11%. Кроме того, из-за растворимости сульфата кальция ($9.4-13.8 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ CaO}$) в содержащих нитрат-ион кислых растворах остается до $23 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ сульфат-иона. Это заставляет искать более эффективные способы десульфатации.

В дальнейших исследованиях использовали концентраты РЗЭ на основе двойных сульфатов, поскольку этот способ выделения РЗЭ из растворов выщелачивания более перспективен [198].

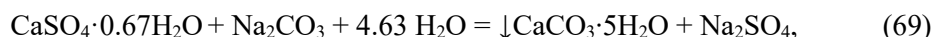
5.1.2. Десульфатация водными растворами соды

Исследована переработка концентрата РЗЭ обработкой раствором соды с последующим растворением образующегося карбонатного продукта в азотной кислоте. Концентрат РЗЭ по данным химического анализа, содержал (мас.%): $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ 34.26, SO_4^{2-} 51.7, CaO около 10. Его основными компонентами являлись двойные сульфаты натрия и РЗЭ и бассанит $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$. Как показал

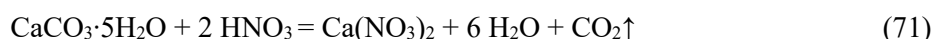
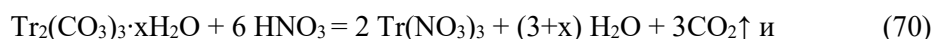
расчет, с двойными сульфатами натрия и РЗЭ связано 57.4 % и с бассанитом 33.2 % общего количества SO_4^{2-} . Около 10 % присутствующего в концентрате сульфат-иона определялось захватом маточного сернокислого раствора. Предполагали, что при обработке водным раствором соды протекают реакции



где $x = 5 \div 8$, и



а при растворении образующегося карбонатного продукта в азотной кислоте



Эффективность десульфатации оценивали, определяя долю перешедшего в раствор сульфат-иона. Исходное содержание Na_2CO_3 составляло 6 мас.%, расход 105% от стехиометрически необходимого по реакциям (68) и (69), Ж:Т = 10:1. Исследовали эффективность и кинетику десульфатации. Для этого через каждые 30 минут отбирали пробы раствора и определяли в них количество перешедшего в раствор сульфат-иона (гравиметрически) и не прореагировавшей соды (титрованием). Как видно из таблицы 181, десульфатация через 0.5 ч замедлялась и прекращалась через 3 ч, при этом достигнутая степень десульфатации 52.7% была низкой. В растворе и промывной воде РЗЭ отсутствовали.

Таблица 181

Десульфатация концентрата РЗЭ водным раствором соды

Время, ч	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Перешло SO_4^{2-} в раствор, %	40.7	42.1	47.9	49.4	51.1	52.7	52.7	52.7

После содовой обработки раствор отделили, осадок промыли водой и повторно обработали содовым раствором в течение 1 ч (Ж:Т = 10, расход соды 160 % от стехиометрически необходимого на остаточное содержание SO_4^{2-}), при этом в раствор перешло еще 21.7% от исходного содержания SO_4^{2-} в концентрате РЗЭ. Из-за высокого содержания воды в образующихся кристаллогидратах карбонатов кальция и РЗЭ масса полученного продукта была несколько больше, чем исходного концентрата.

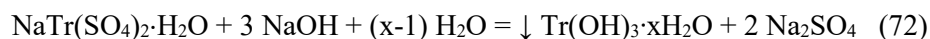
При обработке карбонатно-сульфатного осадка раствором 17.5 мас.% HNO_3 в количестве равном 167% от стехиометрически необходимого по реакциям (53) и (54), в раствор перешло около 44% содержавшихся в карбонатном осадке РЗЭ. Полностью осадок был растворен лишь при его повторной обработке азотной кислотой с добавлением пероксида водорода.

Расход на 1 кг суммы РЗЭ составил: соды 1.3 кг, 65 мас.% HNO_3 6.7 кг. Если расход соды близок к оптимальному, то расход азотной кислоты может быть снижен, если использовать растворы в противотоке, а также осаждать основную часть кальция из азотнокислого раствора серной кислотой [32]. Можно полагать, что он не превысит 2 кг/кг $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$.

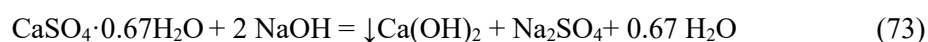
Таким образом, сочетание предварительной обработки концентрата РЗЭ содовым раствором с последующим выщелачиванием остатка азотной кислотой позволяет перевести РЗЭ в азотнокислый раствор. Однако расход азотной кислоты велик, и получаемые азотнокислотные растворы содержат повышенные концентрации сульфат-иона и кальция.

5.1.3. Десульфатация водными растворами гидроксида натрия

Полагали, что при обработке растворами гидроксида натрия десульфатация проходит по реакциям:



и



В опытах по десульфатации растворами гидроксида натрия использовали методику, аналогичную использованной в опытах по десульфатации растворами соды, и сульфатный концентрат РЗЭ, отличавшийся только несколько более высоким содержанием SO_4^{2-} (59.5 мас.%).

Для десульфатации взяли раствор, содержащий 3.25 мас.% гидроксида натрия. При Ж:Т = 10:1 избыток NaOH по сравнению со стехиометрически необходимым составил 30%. Как видно из таблицы 182, в которой приведены данные по кинетике перехода сульфат-иона в раствор, при использовании раствора гидроксида натрия десульфатация проходила значительно быстрее и полнее, чем при использовании раствора соды.

Таблица 182

Десульфатация концентрата РЗЭ водным раствором гидроксида натрия

Время, ч	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
Перешло SO_4^{2-} в раствор, %	86.9	90.6	90.6	90.6	90.6	90.6

При повторной обработке в течение часа осадка, отделенного от сульфатно-щелочного раствора раствором гидроксида натрия остаточное содержание SO_4^{2-} в осадке составило 0.12 мас.%. Степень десульфатации при двухстадийной обработке концентрата РЗЭ щелочным раствором составила не менее 99.9% (при расчете учитывали, что при проведении десульфатации масса твердого остатка уменьшалась почти вдвое). Неполная десульфатация при одностадийной обработке раствором гидроксида натрия определялась, по-видимому, снижением химической активности гидроксида натрия из-за перехода части его в карбонат натрия при поглощении углекислого газа из воздуха. Это поглощение вносило заметный вклад из-за небольшого количества использовавшегося в опытах раствора и достаточно большого времени, проводившегося при интенсивном перемешивании, но оно может быть заметно уменьшено с помощью герметизации аппаратуры. Как и при десульфатации содой, в растворах РЗЭ отсутствовали.

Из полученного после десульфатации концентрата РЗЭ кальций может быть избирательно извлечен водным раствором хлорида аммония [72, 133]. Для проверки этого предположения полученный после обработки осадок, содержащий гидроксидные и карбонатные соединения РЗЭ и кальция, прокалили при 900°C с целью разложения образовавшегося из-за поглощения осадком из воздуха углекислого газа карбоната кальция. После обработки свежeproкаленного осадка при комнатной температуре раствором хлорида аммония кальций количественно перешел в раствор. РЗЭ при этом полностью оставались в твердой фазе, легко растворявшейся в азотной кислоте. Избирательное выщелачивание оксида кальция раствором хлорида аммония при содержании в исходном концентрате около 35 мас.% $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ и 10 мас.% CaO позволяет снизить расход азотной кислоты на одну треть и получить растворы, состоящие в основном только из нитратов РЗЭ.

Таким образом, исследование десульфатации концентратов РЗЭ, осажденных из сернокислотных растворов выщелачивания в виде сульфатов РЗЭ или двойных сульфатов РЗЭ с натрием, обработкой низкоконцентрированными растворами азотнокислого кальция, соды или гидроксида натрия, показало, что десульфатация растворами гидроксида натрия является предпочтительной по сравнению с другими исследованными подходами. Этот метод обеспечивает эффективное отделение сульфат-иона с получением без потерь РЗЭ легкорастворимого в азотной кислоте гидроксидного концентрата.

5.2. Переработка фтор-фосфатного редкоземельного концентрата

5.2.1. Промывка концентрата водой

В исходном концентрате примерно 65 мас.% составлял «маточный» фосфорнокислый раствор. Однократное выщелачивание водой при отношении Ж:Т = 2:1, комнатной температуре и непрерывном перемешивании оказалось малоэффективным. Составы исходного и полученного твердых продуктов, а также содержание компонентов в фильтрате приведены в таблице 183. Потеря массы концентрата при выщелачивании составила 24%. После выщелачивания отделение фильтрацией твердой фазы сильно затруднено.

Таблица 183

Распределение компонентов при отмывке концентрата водой

Продукт	Содержание в продукте, мас.%; извлечение в раствор, %					
	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
Исходный концентрат	1.91	4.6	3.28	14.4	4.12	1.03
Отмытый концентрат	2.00	5.8	3.4	17.0	4.2	0.4
Извлечение в раствор	20.4	4.2	21.2	10.3	22.5	70.5
	Fe ₂ O ₃	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	ThO ₂	F	P ₂ O ₅	
Исходный концентрат	0.35	7.03	0.069	26.4	19.5	
Отмытый концентрат	0.36	9.2	0.12	30.3	11.4	
Извлечение в раствор	21.8	-	-	12.8	55.4	

Содержание РЗЭ в промытом водой концентрате возросло в 1.3 раза. Потери РЗЭ с промывной водой составили 1.07 отн.%. Из примесей наиболее заметно отмывались фосфор и титан, а наиболее трудно – торий и алюминий. $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ фильтрата обогащена по сравнению с концентратом тяжелыми РЗЭ, начиная с гадолиния (таблица 184), что объясняется их более высокой растворимостью.

Таблица 184

Сопоставление содержания индивидуальных оксидов
в $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ отмытого концентрата и фильтрата

Продукт	Содержание оксида в $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, мас.%						
	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3
Отмытый концентрат	11.58	16.79	32.72	3.61	14.02	9.03	5.21
Фильтрат	12.60	11.93	26.05	3.80	21.79	4.93	1.84
	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3
Отмытый концентрат	3.19	0.36	1.81	0.31	0.85	0.085	0.44
Фильтрат	6.95	0.91	4.93	0.85	2.00	0.205	1.12

Однократная промывка не обеспечивала качественную отмывку концентрата от маточной ЭФК. При противоточной промывке, схема проведения которой представлена на рисунке 43, из концентрата, осажденного из ЭФК, содержащей 38.5 мас.% H_3PO_4 , удалялось около 94% водорастворимого фосфора с получением фосфорнокислого раствора, содержавшего свыше 16 мас.% H_3PO_4 . Фильтрация после второй стадии промывки проходила значительно легче, чем после первой. Содержащий более 16 мас.% H_3PO_4 фильтрат может быть присоединен к ОЭФК.

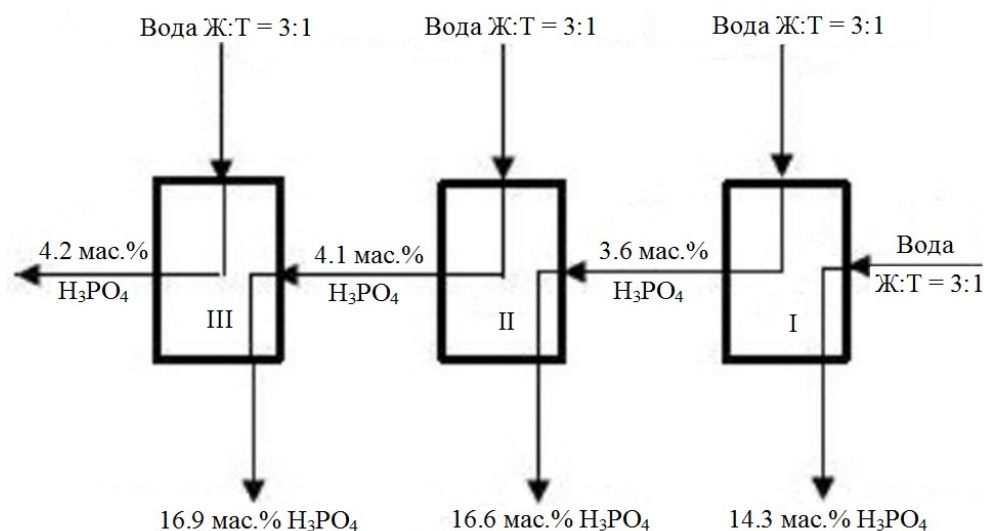


Рис. 43. Схема противоточной промывки фтор-фосфатного концентрата

Зависимость потерь массы от температуры термообработки промытого водой концентрата приведена на рисунке 44.

Поскольку при прокалке РЗЭ не возгоняются, в прокаленном до 500°C концентрате РЗЭ возросла до 12.15 мас.%, а в прокаленном до 1000°C до 14.6 мас.%.

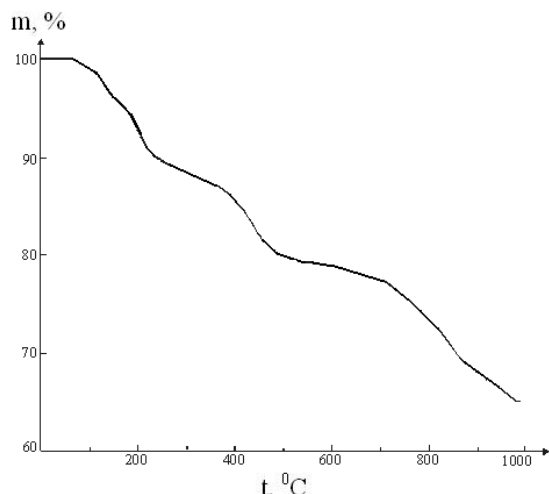


Рис.44. Термогравиметрия промытого водой фторидно-фосфатного концентрата РЗЭ

5.2.2. Обработка концентрата сернокислым раствором

Навеску концентрата обрабатывали в течение 2 часов раствором 6 мас.% H_2SO_4 при температуре $20^\circ C$, перемешивая суспензию, приготовленную при отношении Т:Ж = 1:10. Убыль массы концентрата после обработки составила 44%. Изменение состава концентрата в результате обработки, состав полученного фильтрата приведены в таблице 185. Расчет показал хорошую сходимость материального баланса по всем компонентам, кроме железа и в меньшей степени кремния, для которых невязка баланса составляла 23.2 и 10 отн.% соответственно.

Таблица 185

Распределение компонентов при обработке концентрата 6 мас.% H_2SO_4

Продукт	Содержание в продукте, мас.%; извлечение в раствор, %					
	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
Исходный концентрат	1.24	2.02	2.36	4.17	10.5	0.48
Отмытый концентрат	1.41	2.98	2.95	5.80	2.42	0.30
Извлечение в раствор	36.3	17.4	30.0	22.1	87.1	65.0
	Fe ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃	ThO ₂	F ⁻	P ₂ O ₅	
Исходный концентрат	0.54	5.24	0.032	21.74	25.1	
Отмытый концентрат	0.08	9.10	0.055	13.5	3.6	
Извлечение в раствор	91.7	-	3.75	65.2	92.0	

После обработки 92% фосфора перешло в раствор. В промывном растворе РЗЭ найдено $6.06 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1} \Sigma Tr_2O_3$, что соответствует их потерям 0.12 отн.%. Хотя после промывки содержание РЗЭ в концентрате выросло лишь в 1.75 раза в соответствии с величиной убыли массы концентрата, содержание ΣTr_2O_3 относительно суммы других оксидов, фтора и аниона PO_4^{3-} возросло

с 6.4 до 21 отн.%, что связано с увеличением в отмытом концентрате содержания сульфатных и гидроксильных анионов, кристаллогидратной воды. При отмывке водой это изменение было незначительным (от 8 до 10.44 отн.%). Торий при кислотной обработке вел себя, как и РЗЭ.

Таким образом, обработка концентратов РЗЭ 6 мас.% раствором H_2SO_4 позволяет при низких потерях РЗЭ отделить основную часть примесей фосфора, фтора и кремния, а также значительную часть титана и железа.

Кривая потери массы при термообработке промытого 6 мас.% H_2SO_4 концентрата практически одинакова с представленной на рисунке 44.

5.2.3. Термообработка концентрата

Для исследований использовали отфильтрованный, непромытый водой концентрат, состав которого приведен в таблице 186.

Таблица 186

Состав исходного концентрата

Компонент	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	F	P ₂ O ₅	∑ Tr ₂ O ₃
Содержание, мас.%	2.08	2.83	10.6	10.3	12.2	0.25	0.74	17.9	33.0	2.62

Кривая потери массы при термообработке предварительно подсушенного концентрата представлена на рисунке 45. Видно, что основная часть летучих удаляется при температуре около 600°C.

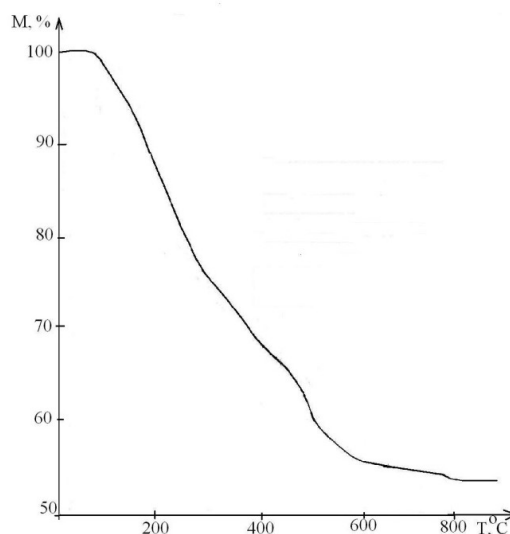


Рис.45. Термогравиметрия непромытого фторидно-фосфатного концентрата РЗЭ

Состав продукта, полученного после прокалики концентрата при температуре 980°C, приведен в таблице 187. В ней также сопоставлено фактическое содержание P_2O_5 в концентрате с рассчитанным количеством P_2O_5 , необходимым для связывания катионных компонентов концентрата в средние фосфаты.

Анализ показал, что в прокаленном продукте фтора нет. Потеря массы при прокаливании у непромытого концентрата больше, чем у промытых водой или 6 мас.% серной кислотой и в основном заканчивается при температуре около 600°C, в то время как у промытых концентратов заметная убыль массы наблюдается вплоть до температуры 1000°C. Следовательно, при промывке проходит не только удаление фосфорной кислоты и некоторых примесей, но и химическая трансформация ряда основных образующих концентрат соединений.

Таблица 187

Состав концентрата после прокалики при 980°C и количество P₂O₅, теоретически необходимое для образования средних фосфатов

Содержание компонента, мас.%										
Na	Mg	Ca	Al	SiO ₂	Ti	Fe	F	P ₂ O ₅	Tr	Всего
1.48	2.79	18.2	6.93	0.53	0.27	0.83	0	63.4	5.69	100.3
По расчету связано P ₂ O ₅ с компонентом, мас.%										
1.52	5.46	21.38	18.22	0	0.40	1.05	0	-	2.86	63.3

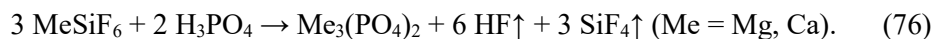
Судя по содержанию P₂O₅, все компоненты, за исключением кремния, присутствуют в прокаленном продукте в виде средних фосфатов. РФА показал присутствие фосфатов кальция и магния, а также SiO₂. ИК-спектметрия указывает на существование фосфата алюминия. Таким образом, при прокалике фториды РЗЭ превращаются в ортофосфаты по реакции:



Переход в газовую фазу основной части кремния объясняется отгонкой SiF₄ при разложении присутствующего в концентрате фторосиликата натрия по реакции:



и других фторосиликатов, наличие которых в исходном концентрате можно предполагать, например, фторосиликатов щелочноземельных металлов по реакции:



Исследован ряд подходов к обесфториванию концентрата при более низких температурах термообработки. Как показывают представленные в таблице 188 результаты, термическое обесфторивание в течение трех часов при температурах 250-550°C без добавки кислотного реагента малоэффективно (опыты 1-3).

Недостаточно эффективным оказалось также термическое обесфторивание с добавками H₃PO₄. Здесь повышению степени обесфторивания способствовали увеличение расхода H₃PO₄ (сравни опыты 10 и 6), повышение температуры термообработки (опыты 4-7) и промежуточное разрушение образующейся при спекании корки (сравни опыты 4-5 и 8-9). Однако в условиях экспериментов полностью фтор не отгонялся и даже при низкой остаточной концентрации фтора в термообработанном продукте (опыты 9 и 7) с ним могла быть связана достаточно большая часть РЗЭ концентрата. Но, главное, получающиеся спеки очень труднорастворимы в кислотах.

Зависимость эффективности обесфторивания концентрата от расхода H_3PO_4 (А в % от стехиометрически необходимого для замещения фтора во фторидах или фтор-фосфатах) и температуры

Номер опыта	t, °С	А, %	Изменение массы концентрата при прокалке, %	Содержание F в прокаленном продукте, мас.%	Степень обесфторивания, %	Связано РЗЭ во фториды, %
1	250	0	-16.4	21.26	32.6	100
2	400	0	-28.3	19.89	45.9	100
3	550	0	-34.5	18.58	53.9	100
4	300	392	+83.5	4.04	71.8	100
5	350	396	+80.7	2.93	80.0	100
6	400	371	+52.3	2.96	95.6	36
7	450	368	+62.1	0.26	98.7	10.6
8*	300	367	+74.1	3.23	78.9	100
9*	350	367	+72.6	1.12	92.7	59.7
10*	400	252	+36.7	3.08	84.1	100

* Проводилось промежуточное разрушение образующейся при спекании корки.

Проверили возможность проведения обесфторивания и обесфосфоривания концентрата по методу, пригодному для переработки концентратов РЗЭ, осажденных из ЭФК и состоявших в основном из Na_2SiF_6 , $\text{NaTr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и маточной ЭФК [249]. Смесь концентрата с необходимыми количествами $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 и H_2SO_4 термообработывали в течение 4 часов при температурах 105-180°С. Обесфторивание проходило на 48.8-72.2%. При термообработке жидкая фаза не исчезала с образованием твердого спека, а, наоборот, объем жидкой фазы увеличивался, что связано с разрушением присутствующих в концентрате кристаллогидратов. Высвобождавшаяся вода удерживалась серной кислотой, концентрация которой снижалась, способствуя, по-видимому, образованию фторосульфоновой кислоты, затрудняющей отгонку фтора. РЗЭ в заметных количествах распределялись между жидкой и твердой фазами.

С целью получения твердого спека концентрат предварительно обрабатывали при температуре 400°С в течение 4 часов, при этом общая потеря массы составила 23.8%, и отогналось 22.3% имевшегося в концентрате фтора. Расчеты показали, что наиболее вероятно это объясняется возгонкой SiF_4 , в то время как разложения фтор-фосфатов алюминия и железа при этой температуре термообработки практически не наблюдается.

При использовании обезвоженного при 400°С концентрата и температуре термообработки 120-130°С было отогнано 85% фтора, однако эффективного образования двойных сульфатов РЗЭ и натрия не наблюдалось, что определило достаточно высокий переход РЗЭ в раствор при водном выщелачивании полученного спека (при Ж:Т = 3 в раствор попало около 30% РЗЭ).

Более перспективной оказалась высокотемпературная сернокислотная обработка (температура 280°С, расход H_2SO_4 200% от стехиометрически необходимого для замещения фтора). В опыте использовали отмытый водой фторидно-фосфатный концентрат, состав которого приведен в таблице 183. Содержание фтора в полученном после сернокислотной обработки продукте составило 1.49 мас.%, а степень отгонки фтора – 92.6%. Продукт растворялся в воде. Дальнейшая переработка полученного раствора возможна, вероятно, с использованием метода сорбции.

Таким образом, промывка низкоконцентрированным сернокислым раствором позволяет значительно улучшить качество концентрата. Исследованные высокотемпературные методы обработки не обеспечивали эффективного удаления фосфора и фтора из концентрата.

5.2.4. Сорбционная конверсия фтор-фосфатного концентрата

Редкоземельные элементы при водной и кислотной отмывке, хотя и в малой степени, переходили в жидкую фазу. Предположили, что если в пульпу, образованную фтор-фосфатным концентратом и низкоконцентрированной кислотой, ввести сульфокатионит, то из-за сорбции РЗЭ и других катионов равновесие будет смещаться, способствуя растворению концентрата, при этом фтор- и фосфорсодержащие анионы будут оставаться в жидкой фазе, а дальнейшая переработка сульфокатионита будет осуществима описанными в разделе 4.3 методами.

Опыты проводили следующим образом: 8 см³ сорбента и 1 г концентрата помещали в раствор 4 мас.% H₂SO₄ (Ж:Т = 13.3÷25), перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Разделяли сорбент и сернокислый раствор. Наблюдавшуюся в сернокислом растворе взвесь отфильтровывали и растворяли в азотной кислоте, анализировали полученные сернокислый и азотнокислый растворы. Сорбцию компонентов рассчитывали по разности их количеств в исходном концентрате и их суммы в растворе и взвеси. Выбранный расход катионита теоретически обеспечивал максимально сорбцию лишь 71.4% содержащихся в концентрате катионов Na, Mg, Ca, Al и РЗЭ, что позволяло надеяться, что на стадии сорбционной конверсии сорбент будет обогащаться более легкосорбируемыми РЗЭ.

Основные характеристики использованного в работе фтор-фосфатного концентрата приведены в таблице 189, из которой видно, что содержание катионов алюминия, щелочноземельных элементов и натрия велико и может затруднять сорбцию РЗЭ при проведении сорбционной конверсии.

Таблица 189

Состав использованного в опытах по сорбционной конверсии фтор-фосфатного концентрата

Основные компоненты											
Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	∑Tr ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂	F	P ₂ O ₅
Содержание, мас.%											
4.39	8.07	8.28	17.65	16.45	0.097	0.53	7.295	0.10	0.00016	28.5	9.8
Относительное содержание в общем количестве мг-экв. катионов концентрата, отн.%											
7.04	20.04	14.68	51.49	-	-	0.15	6.60	-	-	0	0

Исследовали влияние на эффективность конверсии отношения объема жидкой фазы к массе концентрата (Ж:Т). Результаты опытов приведены в таблицах 190 и 191.

Анализ данных таблиц 190 и 191 показывает, что сорбционная конверсия позволяет переводить РЗЭ в сорбент, в то время как заметная часть ряда примесных катионов, особенно, алюминия остается в сернокислом растворе. Очевидно, что в растворе остаются также фтор- и фосфорсодержащие анионы. Кремний, образуя со фтором устойчивый анионный комплекс (возможно его частичное присутствие в виде метакремниевой кислоты), не сорбируется. Степень замещения протона в сульфокатионите на катионы металлов при уменьшении Ж:Т в исследованном интервале возростала с 36.6 до 87.8%.

Таблица 190

Распределение элементов
между продуктами сорбционной конверсии при Ж:Т = 25

Продукт	Элемент, отн.%							
	Na	Mg	Ca	Al	Ti	Fe	Th	U
Сорбент	31.7	54.6	72.4	13.5	-	19.0	74.1	16.3
Раствор	64.9	44.1	24.3	85.0	99.0	79.2	13.0	81.2
Взвесь	3.4	1.3	3.3	1.5	0.7	1.8	12.9	2.5
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Сорбент	84.0	90.2	89.7	89.1	88.2	89.5	88.8	88.9
Раствор	12.1	6.0	6.5	7.0	7.9	6.7	8.7	8.7
Взвесь	3.9	3.8	3.8	3.9	3.9	3.8	3.5	3.4
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTr
Сорбент	86.7	86.3	86.0	85.8	85.7	85.3	74.1	88.4
Раствор	10.3	11.1	11.6	11.9	12.2	12.5	24.0	7.8
Взвесь	3.0	2.6	2.4	2.3	2.1	2.2	1.9	3.8

Таблица 191

Распределение компонентов
между продуктами сорбционной конверсии при Ж:Т = 8.7

Продукт	Элемент, отн.%							
	Na	Mg	Ca	Al	Ti	Fe	Th	U
Сорбент	57.4	64.6	77.4	55.8	30.3	54.1	61.5	33.5
Раствор	19.9	10.3	8.0	24.2	64.5	27.9	5.8	54.1
Взвесь	22.7	25.1	14.6	20.0	5.2	18.0	32.7	12.4
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Сорбент	82.8	85.0	84.8	84.9	85.0	84.4	85.0	84.8
Раствор	4.9	2.6	2.8	3.0	3.1	3.6	3.7	3.8
Взвесь	12.4	12.4	12.4	12.2	11.9	12.1	11.3	11.4
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTr
Сорбент	84.3	84.3	84.1	84.0	84.1	83.3	83.4	84.6
Раствор	4.6	5.0	5.5	5.6	5.8	5.9	5.7	3.3
Взвесь	11.1	10.7	10.4	10.4	10.1	10.8	10.9	12.1

Снижение объема используемого при конверсии сернокислого раствора, в исследованном интервале незначительно снижает степень перехода РЗЭ в сорбент, однако приводит к значительному увеличению сорбции натрия, алюминия, титана, железа, урана. Степень перехода в катионит различных РЗЭ достаточно близка, хотя для РЗЭ цериевой группы она несколько выше, чем для других.

Относительное количество взвесей, которые по сравнению с исходным концентратом обогащены торием, возрастает при снижении Ж:Т, по-видимому, из-за повышения концентрации в маточном растворе содержащих фтор и фосфор анионов, связывающих торий в малорастворимые соединения. Образование взвесей может быть исключено путем увеличения расхода сорбента, или они могут быть отделены и использованы в обороте.

Из маточного сернокислого раствора нейтрализацией гашеной или негашеной известью получается продукт, в сухом виде содержащий примерно 21 мас.% фтора и 7 мас.% P_2O_5 .

6. ПРИНЦИПАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ И ПРОМПРОДУКТОВ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХИБИНСКОГО АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА НА МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Технология переработки фосфогипса будет рентабельной, если обеспечит не только извлечение РЗЭ, но и получение очищенного от фосфора и фтора гипсового продукта, годного для использования в производстве гипсовых строительных материалов и цемента. Процессы извлечения РЗЭ из ЭФК должны быть совместимы с производством основного продукта. Важными аспектами также являются минимум энергопотребления, многократное использование растворов выщелачивания фосфогипса в обороте, исключение образования продуктов с повышенным содержанием радионуклидов. Поэтому высокие показатели, достигаемые на отдельной операции, не гарантируют возможности ее использования для создания эффективной технологии.

В последнее время проведен ряд исследований, направленных на повышение эффективности переработки фосфогипсов методом агитационного выщелачивания растворами с $C_{H_2SO_4} \leq 10$ мас.%. Предлагалось выщелачивать РЗЭ в течение 3-7 ч в водной среде или сернокислым раствором с величиной рН 0.5-2.5 при непрерывном перемешивании в присутствии сульфокатионита, который вводят в пульпу в количестве 10-25 мас.% от фосфогипса [174, 175, 177].

Кажется, что совмещение выщелачивания и сорбции упрощает процесс, а низкая кислотность используемых для выщелачивания РЗЭ растворов должна обеспечивать высокое содержание РЗЭ в сорбенте. Однако при этом не достигается требуемая степень очистки гипсового продукта от фосфора и фтора [151]. Кроме того, при сообщавшихся параметрах процесса: содержании ΣTr_2O_3 в фосфогипсе 0.5 мас.%, извлечении РЗЭ 60%, и оптимальном расходе сульфокатионита 20 мас.% максимальное содержание ΣTr_2O_3 в сульфокатионите (насыпная масса $0.8 \text{ кг} \cdot \text{дм}^{-3}$) составит 12 г на 1 л сорбента, что соответствует $0.22 \text{ г-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$. При минимальной сорбционной обменной емкости сульфокатионита $1.8 \text{ г-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$ остальная часть сорбента будет заполнена в основном катионами кальция ($\approx 1.6 \text{ г-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$ или $44.8 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ CaO}$). Дальнейшая переработка такой смолы очень затратна.

В начале использования сорбента в раствор переходят катионы водорода, что повышает кислотность раствора и, как следствие, обеспечивает выщелачивание РЗЭ. Десорбция РЗЭ из сульфокатионита растворами кислот не эффективна, а при использовании для десорбции концентрированного раствора солей аммония сорбент перейдет в NH_4^+ - форму, что приведет к резкому снижению эффективности выщелачивания РЗЭ при его повторном использовании.

Кроме того, длительное перемешивание пульпы требует большого расхода энергии и приводит к потерям сорбента из-за его истирания. Наконец, предлагаемое разделение сорбента и фосфогипса рассевом на сетчатом фильтре в промышленном масштабе проблематично. Таким образом, для переработки ФПГ такие подходы не перспективны.

Поскольку агитационным выщелачиванием из ФДГ высокое извлечение РЗЭ достигается лишь раствором, содержащим не менее 10 мас.% H_2SO_4 , а сорбция РЗЭ из таких растворов малоэффективна, предлагается осаждать РЗЭ в виде оксалатного концентрата введением 2.5-3 кг щавелевой кислоты на 1 кг РЗЭ и нейтрализацией раствора аммиаком до рН 1-2.5, прокалить оксалатный концентрат с получением оксидного концентрата с высоким содержанием ΣTt_2O_3 (до 96.5 мас.%) [176]. Этим методом достигалось высокое сквозное извлечение РЗЭ (до 67%), и из ФДГ получается удовлетворительно очищенный от примесей фосфора и фтора гипсовый продукт. Однако расчет показывает, что при утилизации получающегося низкоконцентрированного раствора сульфата аммония на 1 кг РЗЭ при коэффициенте полезного действия выпарного оборудования 60% на упаривание требуется 815000 ккал или 940 квтч, и это определяет низкую эффективность способа. Кроме того, щавелевая кислота дорога, а ее регенерация не предусматривается.

Таким образом, агитационное выщелачивание растворами с $C_{H_2SO_4} \leq 10$ мас.% не позволяет предложить эффективную технологию переработки фосфогипсов.

Проведенные исследования позволили предложить ряд перспективных технологических схем. Переработка фосфогипса может быть основана на различных вариантах сернокислотного выщелачивания, при этом выбор решений зависит от вида фосфогипса (ФПГ или ФДГ, «свежий» или хранившийся длительное время). ФПГ имеет определенное преимущество перед ФДГ, т.к. содержание РЗЭ в нем выше, чем в ФДГ, и их извлечение также может быть более высоким, чем из ФДГ. Однако для извлечения РЗЭ из ФПГ текущего производства необходима дополнительная операция активации, заключающаяся в 6-8-часовой обработке содержащим фтор-ион водным раствором, которую удобно совмещать с перколяционным выщелачиванием.

Для переработки хранившегося длительное время в отвалах ФПГ можно использовать как агитационное выщелачивание сернокислыми растворами средней концентрации, так и перколяционное выщелачивание низкоконцентрированными сернокислыми растворами. Для ФДГ и его смеси с ФПГ эффективно только перколяционное выщелачивание низкоконцентрированными сернокислыми растворами.

Извлечение РЗЭ осуществимо как из ОЭФК, так и ПЭФК. Выбор технологических схем в этом случае определяется возможностью размещения оборудования на действующих производственных площадках.

Перспективные варианты технологических схем рассмотрены далее. Для них на основе лабораторных исследований конкретных образцов фосфогипса и ЭФК приведены материальные балансы (приложения 1-8). При анализе материальных балансов следует учитывать, что содержание РЗЭ и примесей в полученных на различных предприятиях фосфогипсе и ЭФК может несколько отличаться. Следствием этого будет небольшое колебание расхода реагентов на отдельных операциях и выхода РЗЭ, и при оценке эффективности переработки сырья различных заводов может потребоваться предварительное уточнение его состава и показателей, достигаемых при его переработке.

6.1. Принципиальные технологические схемы извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса

6.1.1. Переработка хранившегося в отвале фосфолугидрата методом агитационного выщелачивания

Для переработки хранившегося в отвалах представляет интерес технологическая схема (рисунок 46), основанная на агитационном выщелачивании РЗЭ в течение $\approx 20-25$ мин раствором, содержащим 26-28 мас.% H_2SO_4 , быстром отделении пересыщенного по РЗЭ сернокислого раствора от выщелоченного гипсового продукта, спонтанной кристаллизации двойных сульфатов РЗЭ и натрия из пересыщенного РЗЭ сернокислого раствора, по отделению и десульфатации концентрата РЗЭ, периодической очистке сернокислого раствора от накапливающихся примесей фосфора и фтора [225], использовании сернокислого раствора после его укрепления в обороте для выщелачивания следующих партий фосфогипса. Малое время контакта с раствором выщелачивания минимизирует выщелачивание тория. Поскольку при хранении ФПГ переходит в ФДГ и «схватывается», необходимо его предварительное измельчение. Преимуществом такого ФПГ является низкая влажность – не более 5%, что позволяет проводить его переработку без образования избытка сернокислого раствора, который в случае образования может быть утилизирован только в производстве по переработке АК.

Переработка возможна с использованием типового химического оборудования. Материальный баланс приведен в приложении 2. При его расчете принято:

$C_{\Sigma Tr_2O_3}$ в сухом фосфогипсе 0.59 мас.% (таблица 47);

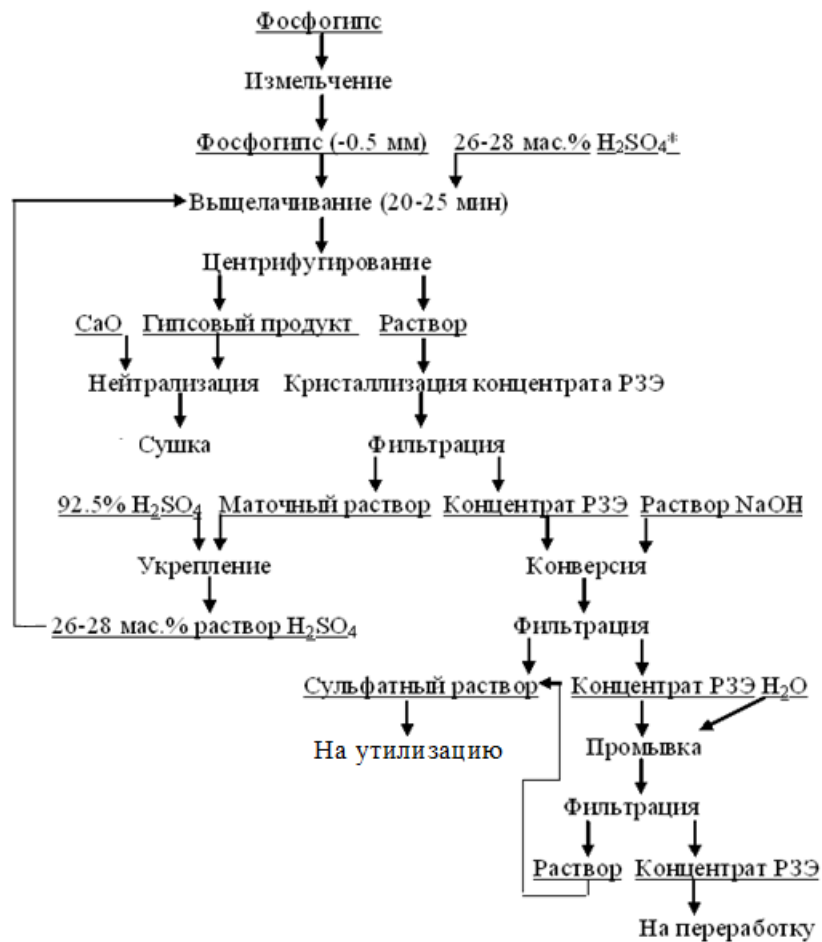
ε_{Tr} на стадии выщелачивания 85% от содержащихся в фосфогипсе (таблица 69);

ε_{Tr} на стадии спонтанной кристаллизации 73% от содержащихся в фосфогипсе (таблица 112);

прямое ε_{Tr} не менее 62% от их содержания в отвальном ФПГ.

Осаждение концентрата РЗЭ предусматривается из растворов, содержащих около $2.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \Sigma Ln_2O_3$. Для конверсии сульфатного концентрата РЗЭ в гидроксидный используется 10 мас.% раствор натриевой щелочи, взятой с 25%-м избытком по сравнению со стехиометрически необходимым для связывания содержащегося в концентрате РЗЭ сульфат-иона в сульфат натрия.

Сохранение водного баланса и возможность многократного использования раствора выщелачивания в обороте обеспечиваются отделением содержащего РЗЭ сернокислого раствора центрифугированием и нейтрализацией остатка сернокислого раствора известняком. При расчете материального баланса принято, что в производственных условиях остаточное содержание раствора в ФПГ будет равным 5% (в лабораторных получено 3.65 мас.% – см. раздел 3.6.1). При Ж:Т = 2:1 потери РЗЭ с оставшимся в ФПГ после центрифугирования раствором составят 2.5% от перешедших в раствор, что приемлемо.



*-требуется только на начальной стадии

Рис.46. Принципиальная технологическая схема извлечения РЗЭ из ФПГ с использованием агитационного выщелачивания

Поскольку в маточном растворе РЗЭ обогащены иттрием и РЗЭ средней и иттриевой групп, при использовании раствора в обороте они мало влияют на выщелачивание РЗЭ из следующих партий ФПГ. Более того, по мере накопления этих РЗЭ в оборотном растворе степень их перехода в сульфатный концентрат должна увеличиваться.

Растворы с $C_{H_2SO_4} = 26-28$ мас.% эффективно выщелачивают фосфор из ФПГ, при этом в каждом цикле в сернокислый раствор из ФПГ, полученного при переработке 1 т АК, может переходить ≈ 3 кг P_2O_5 . Годный по содержанию фосфора для использования в производстве строительных материалов гипсовый продукт может быть получен, если содержание P_2O_5 в оборотном сернокислом растворе не превышает $75 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ [225]. Содержание P_2O_5 в растворе не превышает $3 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, т.е. регенерацию можно проводить не ранее, чем после 25 циклов использования раствора. Такой раствор можно нейтрализовать либо регенерировать.

Удаление фосфора из раствора выщелачивания возможно осаждением в виде $TiOHPO_4 \cdot nH_2O$ (см. раздел 3.6.3).

Извлечение из раствора, содержавшего до 28 мас.% H_2SO_4 (≈ 3 М), накапливающейся примеси фтора не изучалось, однако, вероятно, что будет пригоден метод осаждения его в виде K_2SiF_6 , оказавшийся эффективным для удаления фтора из растворов с $C_{H_2SO_4} = 4$ мас.% (см. раздел 3.6.3). Действительно в 3 М растворе H_2SO_4 растворимость K_2SiF_6 примерно в 2 раза меньше, чем Na_2SiF_6 [227].

Все операции не требуют нагрева, могут быть реализованы в стандартной химической аппаратуре.

6.1.2. Переработка фосфогипса методом перколяционного выщелачивания

Принципиальная технологическая схема переработки фосфогипса с использованием перколяционного выщелачивания приведена на рисунке 47.

Она включает следующие основные операции: обработку водным раствором с целью извлечения водорастворимого фосфора и значительной части SiF_6^{2-} , перколяционное выщелачивание РЗЭ раствором 4 мас.% H_2SO_4 , сорбцию РЗЭ и значительной части примесей из раствора выщелачивания сульфоксидным катионитом, десорбцию основной части тория и кальция полученным сернокислым элюатом, десорбцию РЗЭ и примесей растворами солей аммония, переработку редкоземельного элюата с дробной нейтрализацией с последовательным осаждением и отделением примесного кека, в который попадает основное количество содержащихся в растворе примесей алюминия, титана и железа, затем концентрата РЗЭ, нейтрализацию и сушку очищенного гипсового продукта, регенерацию сернокислого раствора выщелачивания, выделение примесей фосфора и фтора в обогащенный ими продукт.

При применении к различным видам фосфогипса имеются особенности:

требуется измельчение хранившегося на отвале ФПГ или его смеси с ФДГ до крупности 0.5-1 мм;

при переработке ФПГ текущего производства необходима дополнительная операция активации выщелачивания РЗЭ обработкой содержащим фтор-ион раствором;

расход сернокислого раствора и время перколяционного выщелачивания зависят от вида перерабатываемого фосфогипса.

Процесс ведут следующим образом. Определяют влажность фосфогипса. В загруженный в перколяционный аппарат фосфогипс добавляют воду до суммарного (с учетом содержащейся в ФДГ влаги) соотношения Ж:Т = 0.45:1, после чего проводят выщелачивание РЗЭ раствором с $C_{H_2SO_4} = 4$ мас.% при Ж:Т = 1.5:1 в случае ФДГ и Ж:Т = (3-3.5):1 в случае ФПГ. Сернокислый раствор вытесняет из слоя ФПГ обогащенный фосфором и фтором, не содержащий серной кислоты раствор 1, который собирают отдельно и нейтрализуют CaO или $Ca(OH)_2$. Образующийся осадок с повышенной концентрацией фосфора и фтора отфильтровывается и направляется на переработку совместно с АК. Обогащенный РЗЭ сернокислый раствор 2 получают после раствора 1. После завершения протекания сернокислого раствора удерживаемый слоем ФПГ сернокислый раствор вытесняют водой, взятой в соотношении Ж:Т = 0.45:1, с получением сернокислого раствора 3. Растворы 2 и 3 объединяют. Из них сульфоксидным

катионитом сорбируют РЗЭ и основную часть катионных примесей. Полученным элюатом десорбируют основную часть тория и кальция. Проводят повторное насыщение сорбента РЗЭ и десорбцию тория и кальция полученным здесь серноокислым элюатом.

Элюаты, содержащие кальций-торий, объединяют, вводят фторид аммония или натрия из расчета $25 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ фтор-иона, укрепляют концентрированной H_2SO_4 до $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 4 \text{ мас.}\%$ и используют в обороте.

Десорбцию РЗЭ и примесей проводят раствором нитрата аммония концентрацией $250\text{-}300 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Через элюат барботируют смесь аммиака и углекислого газа. При достижении величины рН раствора $4.3\text{-}4.4$ отфильтровывают образующийся осадок примесного кека (нейтрализация и фильтрация 1). Нейтрализуя элюат до $\text{pH} = 7.35\text{-}7.5$, выделяют концентрат РЗЭ.

Концентрат РЗЭ промывают водой (при использовании раствора нитрата аммония эта операция не обязательна), термообработывают и направляют на переработку.

При переработке ФПГ текущего производства его предварительно центрифугируют с целью максимального снижения влажности. Определяют влажность ФПГ. В перколяционном аппарате проводят химическую активацию РЗЭ взаимодействием ФПГ в течение не менее 8 часов с раствором NaF при следующих количественных соотношениях: суммарная (с учетом влажности ФПГ) Ж:Т = $0.45:1$, концентрация NaF не менее $4.9 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ в пересчете на фтор-ион. Хранившийся на отвале ФПГ измельчают до крупности – 1.0 мм и перерабатывают без предварительной химической активации.

Материальный баланс переработки ФДГ приведен в приложении 3, а ФПГ – в приложениях 4 и 5. При расчете материального баланса переработки ФДГ принято:

$C_{\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3}$ в сухом ФДГ $0.43 \text{ мас.}\%$;

ε_{Tr} в 2 и 3 серноокислые растворы 52% от содержащихся в ФДГ;

ε_{Tr} на стадии сорбции $\geq 99.9\%$ от суммы РЗЭ, содержащихся в растворах 2 и 3;

прямое ε_{Tr} не менее 51.9% от содержащихся в ФДГ.

При расчете материального баланса переработки ФДГ принято:

$C_{\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3}$ в сухом ФПГ текущего производства $0.7 \text{ мас.}\%$, в хранившемся на отвале $0.59 \text{ мас.}\%$;

ε_{Tr} в раствор 1 не более 2.4% от содержащихся в ФПГ;

ε_{Tr} в серноокислые растворы 2 и 3 не менее 72% от содержащихся в ФПГ;

ε_{Tr} на стадии сорбции $\geq 99.9\%$ от содержащихся в растворах;

прямое ε_{Tr} не менее 71.9% от содержащихся в ФПГ.

Возможной проблемой при переработке ФПГ текущего производства может стать его «схватывание» в процессе перколяционной переработки и, как следствие, снижение извлечения РЗЭ в раствор выщелачивания. Реальное влияние и при необходимости разработка метода преодоления этого могут быть найдены только в процессе укрупненной отработки процесса.

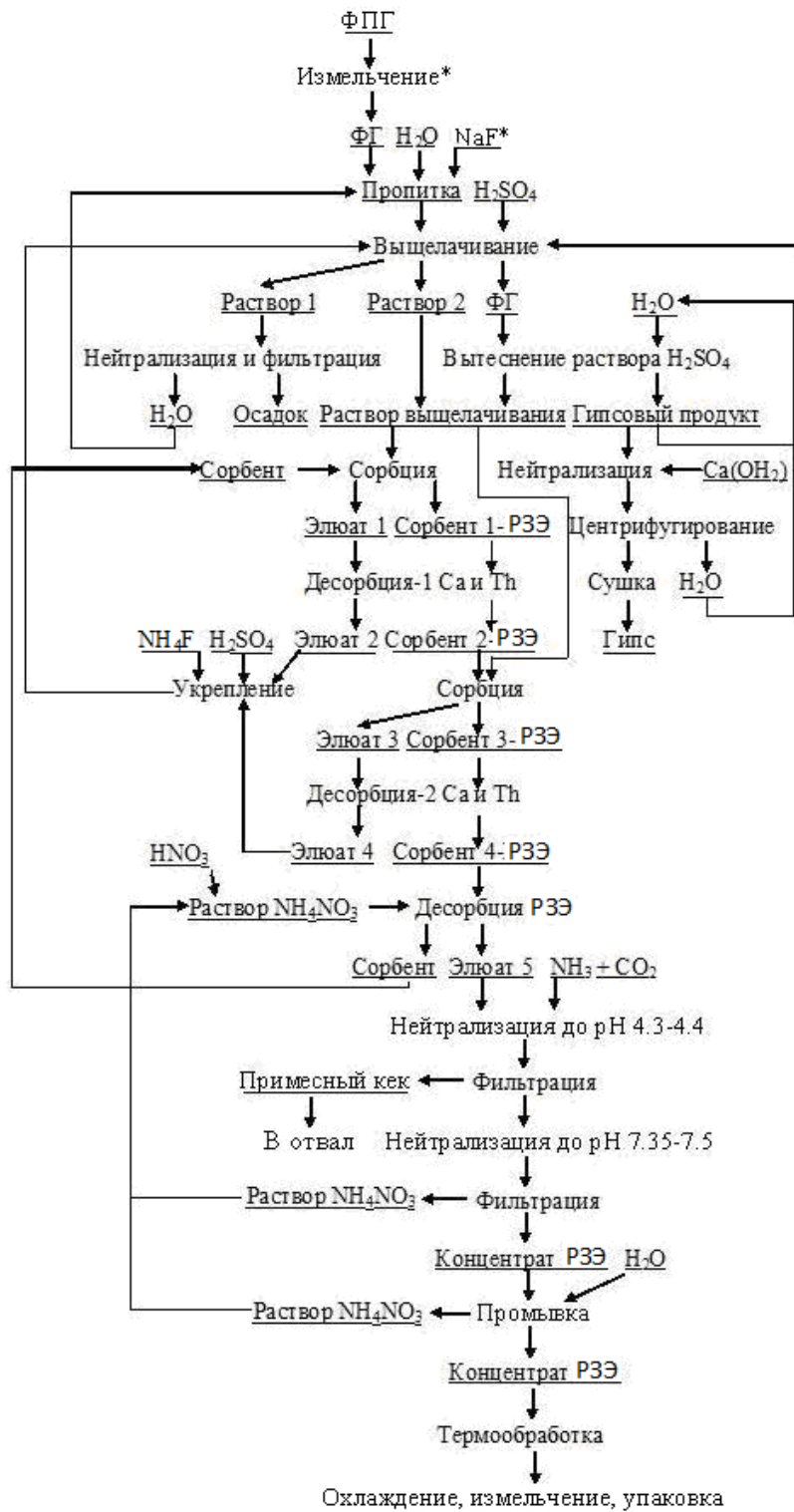


Рис.47. Принципиальная технологическая схема извлечения РЗЭ из фосфогипса перколяционным выщелачиванием

6.2. Принципиальные технологические схемы извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты

6.2.1. Извлечение редкоземельных элементов из оборотной экстракционной фосфорной кислоты осаждением концентрата на основе двойных сульфатов редкоземельных элементов и натрия

Метод основан на образовании в ЭФК малорастворимых в фосфорнокислом растворе двойных сульфатов натрия и РЗЭ при введении в ЭФК соединений натрия и серной кислоты. Этот подход применим только для извлечения РЗЭ из ОЭФК, т.к. в ПЭФК необходимое для достаточного осаждения РЗЭ повышение серной кислоты недопустимо.

Редкоземельные элементы могут осаждаться двумя вариантами: одностадийным и двухстадийным. На рисунке 48 представлена принципиальная технологическая схема выделения РЗЭ из ОЭФК, предусматривающая одностадийное осаждение «бедного» концентрата РЗЭ одновременным введением в нее концентрированной серной кислоты и соли натрия. При этом наряду с двойными сульфатами РЗЭ и натрия осаждается значительная часть образующегося Na_2SiF_6 . Последующая переработка концентрата РЗЭ предусматривает отгонку соединений фтора, выщелачивание водой соединений фосфора и десульфатацию обогащенного РЗЭ остатка водным раствором гидроксида натрия.

Достоинствами этого варианта является быстрое (в течение 1 часа) образование хорошо отфильтровываемого концентрата РЗЭ и достаточно высокий выход РЗЭ в концентрат, а недостатком – низкая концентрация РЗЭ в концентрате.

Материальный баланс приведен в приложении 6. Расчет материального баланса выполнен на основе экспериментальных данных, представленных в разделе 4.1 и работах [248, 250]. Извлечение РЗЭ из ЭФК в гидроксидный концентрат РЗЭ достигает 87.4%.

На рисунке 49 представлена принципиальная технологическая схема выделения РЗЭ из ОЭФК дигидратного процесса, предусматривающая сначала осаждение Na_2SiF_6 введением соли натрия, а затем концентрата с повышенным содержанием РЗЭ («двухстадийное» осаждение концентрата РЗЭ) введением концентрированной серной кислоты.

Материальный баланс выполнен на основе результатов, представленных в разделе 4.1 и работах [248, 250] (приложение 7). В расчетах использованы данные по составу концентрата, полученного при использовании Na_2SO_4 . Извлечение РЗЭ из ОЭФК в гидратный концентрат РЗЭ составляет 81.6%.

Достоинством этого варианта является повышенное содержание РЗЭ в концентрате при обеспечении достаточно высокого извлечения РЗЭ, что значительно упрощает его последующую переработку, а недостатками – усложнение процесса выделения концентрата РЗЭ (две кристаллизации продолжительностью соответственно 1 и 4-5 ч, а также две фильтрации) и пониженное извлечение РЗЭ тяжелой группы.

При обоих вариантах содержание природных радионуклидов в концентратах РЗЭ не превышает допустимых для работы в промышленных условиях норм, и переработка сульфатного концентрата может проводиться отдельно от места его получения.

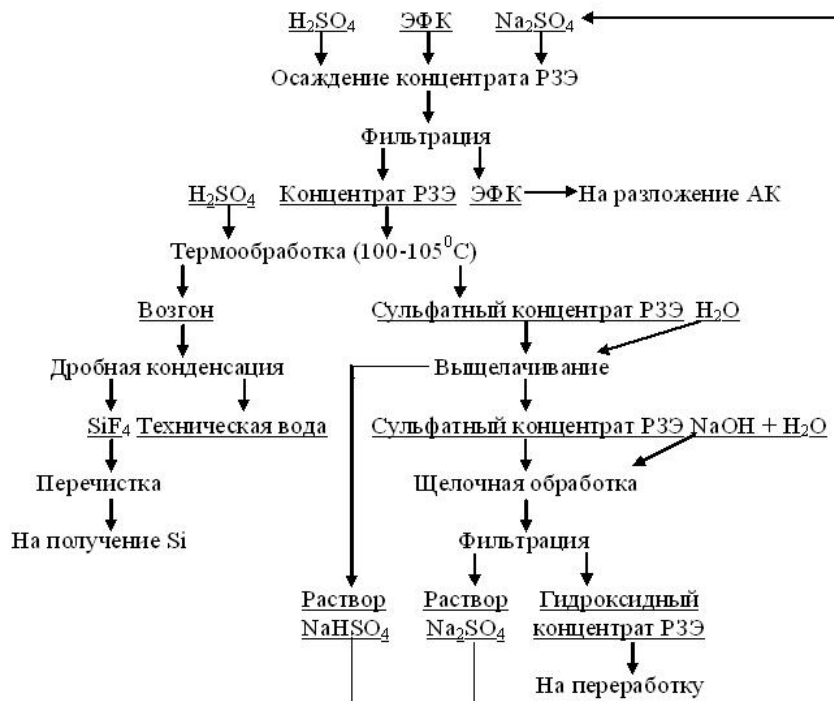


Рис.48. Принципиальная технологическая схема извлечения РЗЭ из ОЭФК одностадийным осаждением

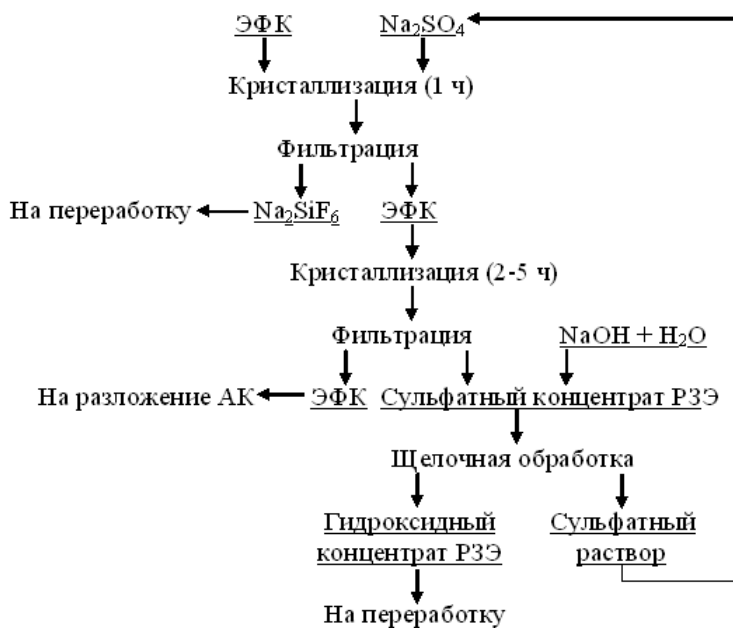


Рис.49. Принципиальная технологическая схема извлечения РЗЭ из оборотной ЭФК двухстадийным осаждением

6.2.2. Извлечение редкоземельных элементов из производственной экстракционной фосфорной кислоты осаждением фтор-фосфатных концентратов

Метод осаждения фтор-фосфатных концентратов перспективен только для извлечения РЗЭ из ПЭФК, т.к. повышение концентрации фтора в ОЭФК, по-видимому, нецелесообразно. Представленная на рисунке 50 технологическая схема основана на установленной закономерности, что при введении в горячую ЭФК фтор-иона образуется осадок, в который практически полностью осаждаются РЗЭ и Th. Для ввода фтор-иона оптимальным найден NH_4F . Степень осаждения РЗЭ повышается, а расход NH_4F значительно снижается, если предварительно частично нейтрализовать ЭФК аммиаком. В осадке концентрация тория относительно РЗЭ высока (до 1.5 мас.%), поэтому его $A_{\text{эфф}}$ может достигать $2 \text{ КБк} \cdot \text{кг}^{-1}$. Осадок дважды промывают водой в противотоке при Ж:Т = 3:1, смешивают с сульфоксидным катионитом и низкоконцентрированным сернокислым раствором, при этом катионы фтор-фосфатного осадка, прежде всего РЗЭ, в течение не более 1 часа переходят в сорбент, а анионы и часть примесных катионов остаются в сернокислом растворе. Дальнейшая переработка сорбента осуществляется, как и при переработке фосфогипса, и торий в виде радиоактивного примесного кека удаляют при дробной нейтрализации элюата. Недостатком метода является получение промежуточного содержащего торий кека, который может быть возвращен в ЭФК или захоронен. Достоинства – относительная простота выделения РЗЭ и возможность переработки фтор-фосфатного концентрата на площадях, расположенных вне основного производства ЭФК.

Материальные балансы извлечения РЗЭ, оцененные на основе результатов разделов 4.2 и 5.2, приведены в приложении 8. При оценке извлечения РЗЭ принято:

$$C_{\Sigma\text{T}_2\text{O}_3} \text{ в ПЭФК } 1.3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3};$$

$$\varepsilon_{\text{T}_r} \text{ в осадок фтор-фосфатного концентрата } 98\%;$$

$$\varepsilon_{\text{T}_r} \text{ в промытый фтор-фосфатный концентрат } 97.0\%;$$

$$\varepsilon_{\text{T}_r} \text{ при сорбционной конверсии не менее } 85\%;$$

$$\varepsilon_{\text{T}_r} \text{ при избирательной десорбции тория } 99.7\%;$$

$$\varepsilon_{\text{T}_r} \text{ при осаждении из элюата } 99.5\%;$$

$$\text{прямое } \varepsilon_{\text{T}_r} \text{ из ЭФК не менее } 80.2\%.$$

Недостатком этого подхода, кроме получения содержащего торий примесного кека, является также необходимость осаждения кальция из элюата на основе нитрата аммония, которое происходит лишь при $\text{pH} = 8.5-9$, поскольку поглощение газообразного аммиака по мере повышения pH затрудняется.

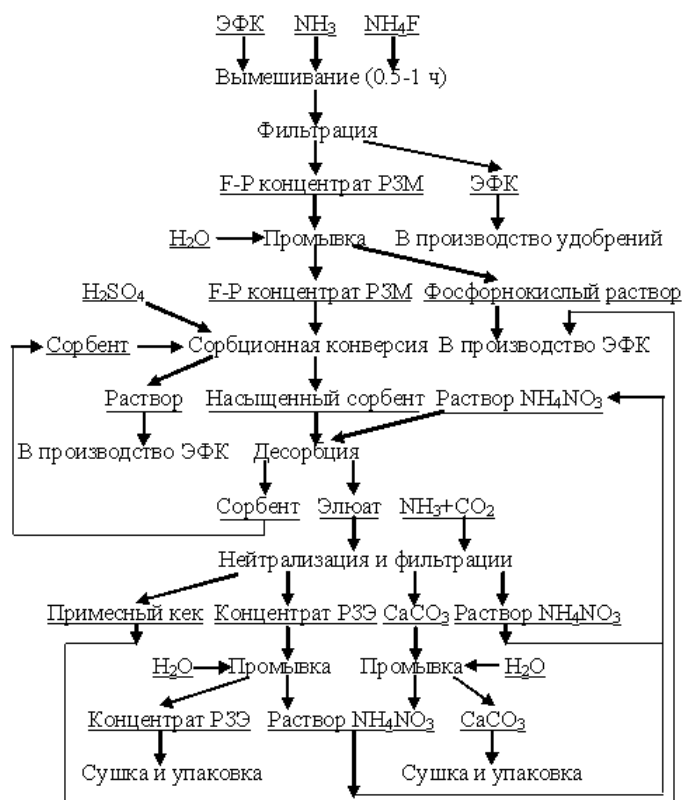


Рис.50. Принципиальная технологическая схема извлечения РЗЭ из ЭФК осаждением в виде фтор-фосфатных концентратов и выделением тория в виде радиоактивного кека

6.2.3. Извлечение редкоземельных элементов сорбцией

Как показано в разделе 4.3.2, из горячей ПЭФК возможно сорбционное извлечение РЗЭ без заметного захвата тория. Технологическая схема, предусматривающая сорбционное извлечение РЗЭ из ЭФК, представлена на рисунке 51. Сорбция РЗЭ проходит быстро, однако, для успешного проведения десорбции содержащий РЗЭ сорбент требуется предварительно охладить до комнатной температуры. Вероятно, проще всего это осуществлять, охлаждая используемым для десорбции раствором нитрата аммония. Дальнейшая переработка элюата проводится обычным способом. Материальный баланс выделения РЗЭ из ПЭФК сорбцией сульфоксидным катионитом приведен в приложении 9. При оценке извлечения РЗЭ этим методом принято:

$$C_{\Sigma Tr_2O_3} \text{ в ЭФК } 1.3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3};$$

$$\varepsilon_{Tr} \text{ при сорбции не менее } 98.4\%;$$

$$\varepsilon_{Tr} \text{ при осаждении из элюата } 99.5\%;$$

$$\varepsilon_{Tr} \text{ в карбонатный концентрат из ЭФК не менее } 97.9\%.$$

Метод позволяет получать нерадиоактивные концентраты РЗЭ с высоким извлечением всего их спектра. Недостатки метода: требуется большой объема сорбента и сорбционного оборудования. Кроме того, перед десорбцией из сорбционной колонны надо удалять удерживаемую в межгранульном объеме ЭФК и для облегчения десорбции желательнее сорбент охладить. Поэтому размещение этого передела на действующем производстве может оказаться затруднительным.

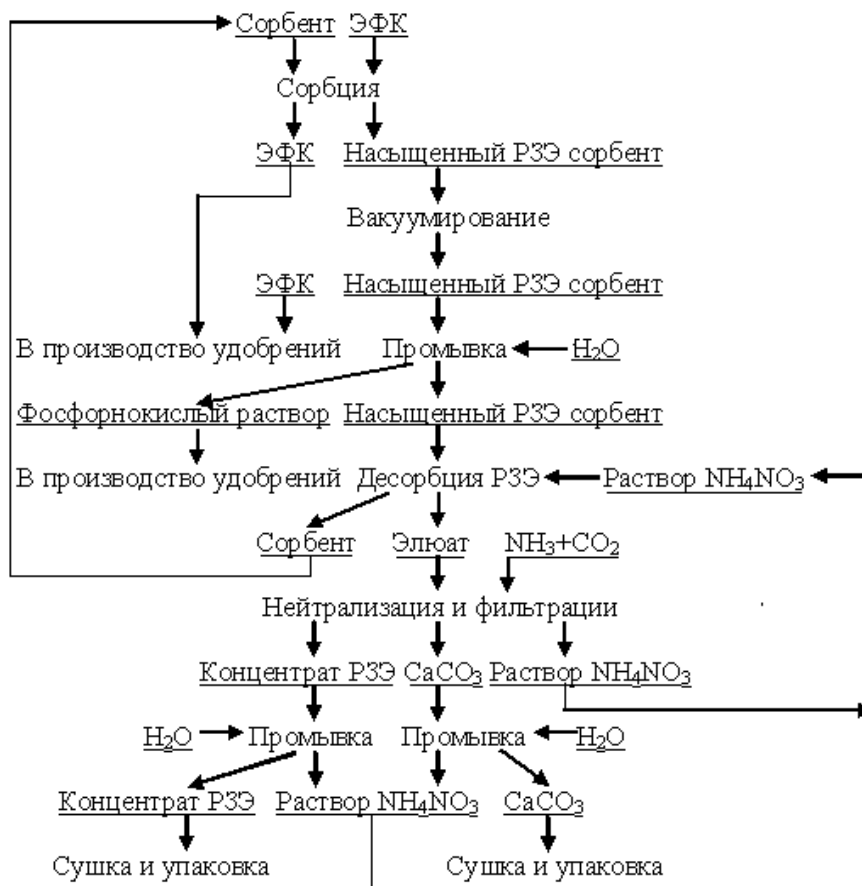


Рис.51. Принципиальная технологическая схема извлечения РЗЭ из ЭФК сорбцией сульфоксидным катионитом

7. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ И ПРОМПРОДУКТОВ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ

В России более 4 млн т апатитового концентрата ежегодно перерабатывается сернокислотным методом с использованием практически в равной степени дигидратного и полугидратного процессов. Содержание оксидов РЗЭ в апатите текущего производства превышает 1 мас.%. Следовательно, ежегодно с сырьем в переработку попадает свыше 40000 т оксидов РЗЭ.

Содержание $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$ в ФПГ 0.57-0.59 мас.%, в ФДГ 0.41-0.46 мас.%, в производственной ЭФК 1.2-1.4 кг·м⁻³, в оборотной ЭФК ≈0.9-1 кг·м⁻³. Из 1 т АК получается примерно 1.45 т. ФПГ или 1.6 т ФДГ. В дигидратном процессе из 1 т АК получают ≈1 м³ производственной ЭФК и в обороте для разложения 1 т АК используется 2.3-2.5 м³ ЭФК [250].

Найденные технические решения позволяют извлекать РЗЭ из ФПГ, ФДГ, их смесей (как текущего производства, так и накопленного в отвалах), а также из ПЭФК и ОЭФК. При переработке фосфогипса наряду с продукцией РЗЭ получается эффективно очищенное от вредных примесей качественное гипсовое сырье, содержащее в пересчете на ангидрит <0.45 мас.% водонерастворимого Р₂О₅ при отсутствии фтора и водорастворимого фосфора. Отсутствие фтора позволяет использовать его в производстве цементного клинкера.

Для извлечения РЗЭ из различных видов фосфогипса наиболее перспективен метод перколяционного сернокислотного выщелачивания с получением карбонатных нерадиоактивных концентратов РЗЭ (извлечение РЗЭ не менее 71% из ФПГ и не менее 51% из ФДГ). Для извлечения РЗЭ из ПЭФК применимы осадительный или сорбционный методы (извлечение РЗЭ не менее 80 и 97.9% от их содержания в ПЭФК соответственно). Извлечение РЗЭ из ОЭФК разработанными методами составляет, по данным лабораторных исследований, в зависимости от выбранного варианта 81.6-87.4% от их содержания в ОЭФК.

Для извлечения РЗЭ из хранившегося в отвалах ФПГ наряду с методом перколяционного выщелачивания применим также метод агитационного сернокислотного выщелачивания с последующей спонтанной кристаллизацией сульфатных концентратов РЗЭ (извлечение РЗЭ не менее 62% от их содержания в ФПГ).

Ниже оценены объемы производства коллективных концентратов (таблица 192) и ориентировочного содержания в них индивидуальных РЗЭ (таблица 193) из фосфогипсов текущего производства с использованием перколяционного выщелачивания, а также производственной ЭФК. Оценки сделаны при допущении, что на предприятиях России с использованием полугидратной технологии перерабатывается около 2.4 млн т АК (в том числе ОАО «Череповец-Фосагро» – 1.35, ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» – 0.8 и ОАО «ФосАгро-Балаково» 0.25) и с использованием дигидратной технологии около 1.9 млн т АК (в том числе ОАО «ФосАгро-Череповец» – 1.35, ОАО «Мелеузовские минеральные удобрения» – 0.3 и ОАО «ФосАгро-Балаково» 0.25).

Из приведенных в таблице 192 данных видно, что при достигнутых в лабораторных опытах технологических показателях ежегодное производство суммы оксидов РЗЭ может составить свыше 22700 т. Оно может быть увеличено

еще на 3400-3800 т, если организовать извлечение РЗЭ из ОЭФК. Это позволит примерно в 3 раза превзойти максимальный уровень их производства в СССР, использовать значительную часть продукции для экспорта.

Таблица 192

Перспективы производства РЗЭ продукции из фосфогипсов текущего производства и ПЭФК

Сырье	Извлечение не менее, %	$\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$ не менее, т	Содержание* $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$, мас. %	Попутная продукция
ФПГ	71	16200	≈ 90	4.0 млн т гипса + 20000 т P_2O_5
ФДГ	51	6500	≈ 90	3.05 млн т гипса + 19000 т P_2O_5
ПЭФК	80-97.9	1950-2390	≈ 90	-

* Содержание $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$ относительно суммы оксидов всех катионов концентрата.

Таблица 193

Содержание индивидуальных РЗЭ в их сумме для различных концентратов, удельная эффективная радиоактивность суммы оксидов РЗЭ ($\text{Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$)

Концентрат	Содержание Tr_2O_3 , отн. %						
	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3
Лопаритовый [251]	0.05	25.86	53.42	5.54	14.16	0.70	0.06
Апатитовый	3.9-4.1	28-29	41-44	4.1-4.4	14.3-15	1.9-2.0	0.55
Из ФПГ	4.27	23.83	45.80	4.56	14.86	2.11	0.61
Из ФДГ	1.50	24.75	54.6	4.00	10.7	1.60	0.37
Из ПЭФК	10.96	20.32	35.26	4.47	17.38	3.05	0.96
	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3	$A_{\text{эфф}}$
Лопаритовый [251]	0.16	0.01	0.04	-	-	-	21300
Апатитовый	2.0-2.55	0.2-0.23	0.9-0.98	0.14	0.3-0.32	0.14	≤560
Из ФПГ	2.21	0.22	0.93	0.13	0.30	0.12	<370
Из ФДГ	1.64	0.11	0.46	0.05	0.12	0.07	<370
Из ПЭФК	3.59	0.41	1.93	0.30	0.81	0.51	<370

Данные таблицы 193 показывают, что содержание наиболее востребованных атомной промышленностью России гадолиния, диспрозия и эрбия в сумме РЗЭ достаточно высоко, особенно, при извлечении РЗЭ из ЭФК, в то время как в лопаритовом концентрате (единственном используемом сырьевом источнике РЗЭ России) эти элементы практически отсутствуют.

При извлечении РЗЭ из фосфогипса экономическая эффективность определяется стоимостью редкоземельной продукции и получаемого очищенного гипсового сырья, а также исключением платы за негативное воздействие на окружающую среду при складировании фосфогипса – отходы IV класса опасности не вызывает сомнения. При этом экспериментально показана возможность получения из очищенного гипсового сырья качественных гипсовых вяжущих марок Г5-Г7 по ГОСТ 125-79, а отсутствие фтора в очищенном перколяционным методом фосфогипсе определяет возможность его использования не только в качестве замедлителя срока схватывания цемента, но и при производстве цементного клинкера, где может быть использован весь объем образующегося ежегодно фосфогипса.

Экономическая целесообразность извлечения из ЭФК может быть понята только после проведения укрупненных испытаний.

Разработанные технические решения защищены основными патентами, перечень которых приведен в приложении 10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распоряжение Правительства Российской Федерации № 91-р об утверждении государственной программы «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности». подписано 30.01.2013г. Эта программа включает подпрограмму № 15 «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов».

Целью подпрограммы является создание в Российской Федерации конкурентоспособной редкоземельной промышленности полного технологического цикла для удовлетворения потребностей отечественного оборонно-промышленного комплекса, гражданских отраслей промышленности и выхода на зарубежные рынки.

В качестве базового сценария намечается создание к 2020 г. производства 5-7 тыс. т редкоземельных элементов в год, а оптимистический сценарий предусматривает производство 12-15 тыс. т РЗЭ в год.

На российские заводы поступает свыше 4 млн т хибинского апатитового концентрата, в котором содержится 40000 т оксидов РЗЭ. Сейчас эти РЗЭ попадают либо с удобрениями на поля, либо в техногенный отход производства – фосфогипс. Запасы хибинского апатита велики, они могут обеспечить на многие годы работу предприятий страны. В отвалах накоплены сотни миллионов тонн, содержащие редкоземельные элементы фосфогипса.

Обобщенные в настоящей работе исследования касаются попутного получения РЗЭ при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата. Их реализация на действующих предприятиях позволит получать свыше 22000 т оксидов редкоземельных элементов, отказавшись от высокочрезвычайно затратного освоения месторождений, расположенных в труднодоступных малообжитых районах страны.

В хибинском апатитовом концентрате, в отличие от лопаритового, содержится достаточно редкоземельных элементов средней и иттриевой групп, чтобы обеспечить в разумной перспективе потребности страны.

Освоение производства редкоземельных элементов из апатитового концентрата обеспечит полное удовлетворение текущих и перспективных потребностей России в редкоземельной продукции, создаст потенциал для ее экспорта, повысит комплексность и экономическую эффективность переработки апатитового концентрата, улучшит экологическую обстановку в районах деятельности предприятий, перерабатывающих апатитовый концентрат сернокислотным методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усова Т.Ю., Кони́на Е.О. Редкоземельные металлы // Редкие металлы на мировом рынке. М.: ИМГРЭ, 2008. Кн. 1. С. 83-113.
2. Изотопы. Свойства, получение, применение. В 2 т. / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: Физматлит, 2005. Т.2. 728 с.
3. Колесников Ю.А., Малюта Д.Д., Письменный В.Д., Чернов А.Г. Выгорающие присадки к ядерному топливу и эффекты изотопного обогащения // Изотопы. Свойства, получение, применение. В 2 т. / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: Физматлит, 2005. Т.2. С. 145-160.
4. Минеральные ресурсы мира на начало 1997 г. // Редкоземельные элементы. М.: Министерство природных ресурсов РФ, 1997. С. 593-605.
5. Эпштейн Е.М., Данильченко Н.А., Постников С.А. Геология Томторского уникального месторождения редких металлов (север Сибирской платформы) // Геология рудных месторождений. 1994. Т. 36. № 2. С. 83-86.
6. Пашков Г.В., Кузьмин В.И., Кузьмина В.Н. и др. Технология вскрытия и извлечения ценных компонентов из редкометалльных руд Томторского месторождения // Редкоземельные металлы: переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе: тез. докл.: Междунар. конф. Красноярск, 1995. С. 71-74.
7. Елютин А.В., Чистов Л.В., Георгади Е.К. и др. Комбинированная технология получения товарных продуктов из ультрабогатых редкометалльных руд Томторского месторождения // Редкоземельные металлы: переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе: тез. докл. Междунар. конф. Красноярск, 1995. С. 74-77.
8. Коноплев А.Д., Петрова Н.В., Лифиренко В.Е. и др. Минералогическо-геохимические и технологические особенности комплексного редкометалльного оруденения на месторождении Томтор // Проблемы комплексного использования сырья: тез. докл. 2-го Междунар. симпозиума. СПб., 1996. С. 31-32.
9. Михнев А.Д., Пашков Г.Л., Колмакова Л.П., Грачева Т.Е. Изучение процесса водного выщелачивания пироклормонацитового спека // Проблемы комплексного использования сырья: Тез. докл. 2-го Междунар. симпозиума. СПб., 1996. С. 252.
10. Михнев А.Д., Пашков Г.Л., Колмакова Л.П., Грачева Т.Е. Изучение процесса кислотного выщелачивания редкоземельных металлов из содовых спеков // В кн.: Проблемы комплексного использования сырья: Тез. докл. 2-го Междунар. симпозиума. СПб., 1996. С. 252.
11. Михнев А.Д., Пашков Г.Л., Грачева Т.Е. и др. Изучение процесса вскрытия фосфатной редкоземельно-ниобиевой руды спеканием с содой // Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия. 1998. № 4. С. 20-23.
12. Кузьмин В.И., Пашков Г.Л., Кузьмина В.Н., Калякин С.Н., Дорохова Л.И., Павлов В.Ф., Ломаев В.Г. Технологические аспекты переработки редкометалльных руд Чуктуконского месторождения // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 1, № 3. С. 331-338.
13. Локшин Э.П., Лебедев В.Н. Выделение фосфора из фосфатсодержащих редкоземельных материалов углетермическим восстановлением // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72, № 2. С. 184-190.

14. Кудрин В.С., Чистов Л.Б. Состояние минерально-сырьевой базы редкоземельных металлов, перспективы ее развития и освоения // Минеральные ресурсы России. 1996. № 5. С. 6-12.
15. Лебедев В.Н., Локшин Э.П., Маслобоев В.А. и др. Сырьевые источники редкоземельных металлов России и проблемы их вовлечения в переработку // Цветные металлы. 1997. № 8. С. 46-51.
16. Казак В.Г., Ангелов А.И., Зайцев П.М. Фазовое распределение экологически контролируемых химических элементов в производстве экстракционной фосфорной кислоты // Химическая промышленность. 1995. № 9. С. 11-19.
17. Локшин Э.П., Мельник Н.А. О радиоактивном загрязнении редкоземельных концентратов, выделяемых из хибинского апатитового концентрата // Ресурсы. Технология. Экономика. 2006. № 6. С. 20-24.
18. Guimond R. J., Hardin J. M. Radioactivity released from phosphate-containing fertilizers and from gypsum // Radiat. Phys. and Chem. 1989. V. 34, № 2. P. 309-315.
19. Казак В.Г., Онищенко Т.Л., Саев Ю.Е., Горбунов А.В. Элементы-примеси в фосфорных удобрениях // Химия в сельском хозяйстве. 1987. № 3. С. 61-62.
20. Минеев В.Г. Химизация земледелия и природная среда. М: Агропромиздат. 1990. 287 с.
21. Wang Dianzuo, Wan Qun, Yang Yuchun. Research and development of advanced rare earth material in China // Перспективные материалы. 1997. № 1. С. 15-20.
22. Gao Zhaohua, Li Yingzeng, Jin Yan and ath. Studies on the Toxicity of Cerium Chloride // Proceedings of the First Sino- Dutch Workshop on the Environmental Behavior and Ecotoxicology of Rare Earth Elements. Beijing. 1996. P. 197-204.
23. Xiaoda Yang, Xiangtao Liu, Baowei Chen and oth. Hemolysis induced by the Lanthanides and the Entry of the Lanthanides into Erythrocyte // Proceedings of the First Sino- Dutch Workshop on the Environmental Behavior and Ecotoxicology of Rare Earth Elements. Beijing. 1996. P. 205-213.
24. Ma Fusheng, Shen Hua, Liu Wenyi, Zou Shiqu. Study on N-Azetyl- β -D-Glucosaminidase (NAG) Activity in Urine of Workers in Rare Earth (REEs) Metal Industry // Proceedings of the First Sino- Dutch Workshop on the Environmental Behavior and Ecotoxicology of Rare Earth Elements. Beijing. 1996. P.193-196.
25. Маслобоев В.А., Лебедев В.Н. Редкоземельное сырье Кольского полуострова и проблемы его комплексной переработки. Апатиты: КНЦ АН СССР, 1991. 151 с.
26. Минеев Д.А. Лантаноиды в рудах. М.: Наука, 1974. 230 с.
27. Preston J.S., Cole P.M., Craig W.M., Feather A.M. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product // Hydrometallurgy. 1996. V. 41, № 1. P. 1-19.
28. Verwoerd W.I. Mineral deposits associated with carbonatites and alkaline rocks. Mineral deposits of Soutern Africa. Johanesburg //Geol. Soc. S. Afr. 1986. V. 1-2. P. 2173-2191.
29. Шуб Б.И., Хлебодарова Э.В. Перспективы развития полугидратного процесса получения экстракционной фосфорной кислоты // Химическая промышленность. 1999. № 11. С. 713-715.
30. Борнеман-Старынкевич И.Д. Редкие земли в хибинских апатитах // Хибинские апатиты. Л.: Гостехиздат, Ленсектор. 1931. Сб. III. С. 218-220.
31. Косынкин В.Д., Селивановский А.К. Возрождение российского производства редкоземельных металлов – важнейшая задача отечественной экономики // ВНИИХТ – 60 лет: юбилейный сборник трудов. М., 2011. С. 354-365.

32. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 380 с.]
33. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1970. Ч.II. 556 с.
34. Тананаев И.В., Давиташвили Е.Г., Джабишвили Н.А., Ландия М.В. Кислые фосфаты и пирофосфаты иттрия // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9, № 12. С. 2174-2177.
35. Тананаев И.В., Васильева В.П. О растворимости фосфата лантана в растворах фосфорной кислоты // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9, № 9. С. 213-214.
36. Ульянов А.И., Казакова Т.И. Изучение системы $\text{CePO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25° // Изв. АН СССР. Серия химическая. 1963. № 7. С. 1157-1164.
37. Тананаев И.В., Джабишвили Н.А. Взаимодействие фосфатов неодима и иттрия с фосфорной кислотой // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т.5, № 8. С. 1402-1405.
38. Тананаев И.В., Петушкова С.М. Взаимодействие фосфата гадолиния с фосфорной кислотой // Журнал неорганической химии. 1964. Т. 9, № 5. С. 1094-1098.
39. Давиташвили Е.Г., Мзареулишвили Н.В., Джабишвили Н.А., Ландия М.В. О некоторых фосфатных и карбонатных соединениях тербия // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т.15, № 6. С. 1112-1115.
40. Джабишвили Н.А., Давиташвили Е.Г. Взаимодействие фосфата диспрозия с фосфорной кислотой // Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. Тбилиси: Мецниереба, 1970. С. 109-121.
41. Василенко Н.А., Чепелевецкий М.Л. Растворимость фосфата лантана в водных растворах фосфорной кислоты при 80°C // Журнал неорганической химии. 1957. Т. 2, № 10. С. 2486-2489.
42. Сергеева Н.М., Кузьменков М.И. Исследование системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. 1983. Т. 28, № 8. С. 2157-2159.
43. Джабишвили Н.А., Каргаретели Л.Н. Взаимодействие фосфата празеодима с фосфорной кислотой // Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. Тбилиси: Мецниереба, 1978. Вып.3. С. 110-115.
44. Джабишвили Н.А., Ландия М.В. Растворимость фосфата гольмия в растворах фосфорной кислоты // Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов. Тбилиси: Мецниереба, 1978. Вып. 3. С. 116-120.
45. Мелихов И.В., Чиркст Д.Э., Дибров И.А., Рудин В.Н., Черемисина О.В. Некоторые закономерности кристаллизации фосфата церия(III) из фосфатных растворов // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63, № 9. С. 2044-2047.
46. Свешникова В.Н., Гинзбург В.Л. Изучение тройной системы фосфат церия – фосфорная кислота – вода при 70°C // Журнал неорганической химии. 1962. Т. 7, № 5. С. 1169-1173.
47. Kijkowska R. Preparation of lanthanide orthophosphates by crystallisation from phosphoric acid solution // J. of Materials Science. 2003. V. 38. P. 229-233.
48. Лебедев И.В., Куляко Ю.М. Исследование комплексообразования церия(III) и церия(IV) в концентрированных растворах фосфорной кислоты // Журнал неорганической химии. 1978. Т.23, № 12. С. 3215-3224.

49. Лебедев И.В., Куляко Ю.М., Френкель В.Я. и др. Исследование комплексобразования церия(III) в растворах фосфорной кислоты при 50-90°C // Журнал неорганической химии. 1978. Т. 28, № 4. С. 876-880.
50. Лебедев В.Н., Маслобоев В.А., Попова Л.А., Серкова Р.П. Распределение РЗЭ в продуктах производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) из хибинского апатита // Проблемы эффективного использования минерального сырья Кольского полуострова. Апатиты: КНЦ РАН, 1993. С. 43-49.
51. Мелихов И.В., Чиркст Д.Э., Дибров И.А., Рудин В.Н., Черемисина О.В. Исследование кристаллизации фосфата церия в присутствии фосфата кальция // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63, № 9. С. 1971-1976.
52. Локшин Э.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. Влияние серной кислоты и натрия на растворимость лантаноидов в фосфорной кислоте // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 1. С. 3-9.
53. Мелихов И.В., Чиркст Д.Э., Чаляян К.Н., Маширов Л.Г., Чаляян А.Г. Кристаллизационное выделение радионуклидов редкоземельных элементов из раствора // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 2. С. 76-81.
54. Кочетков В.Н. Фосфорсодержащие удобрения: справочник. М.: Химия, 1982. 400 с.
55. Mellor J.W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. V.6. London: Longmans, Green and Co, 1930. 1024 с.
56. Каплан Г.Е., Успенская Т.А., Зарембо Ю.Н., Чирков И.В. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология. М.: Атомиздат, 1960. 224 с.
57. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Томск: Томский университет. 1959. Т. 1. 521 с.
58. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Иванов М.В. и др. Экспериментальное исследование растворимости фосфата церия(III) при различных температурах и концентрациях ортофосфорной кислоты // Цветная металлургия. 2006. № 12. С. 8-13.
59. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. М.: Атомиздат. 1972. 272 с.
60. Бондарь И.А., Виноградова Н.В., Демьянец Л.Н. и др. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. М.: Наука, 1983. 288 с.
61. Брэгг У.Л., Кларингбул Г.Ф. Структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
62. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. 1334 с.
63. Мустаев А.К., Стрелкова З.В., Шангин В.И., Симонович В.Г. Об изоморфизме между некоторыми фосфатными и сульфатными соединениями лантаноидов и кальция // Известия АН Киргизской ССР. 1971. № 4. С. 54-59.
64. Варфоломеев М.Б., Волгин Ю.М., Исакова Л.Д., Плющев В.Е. Рентгенографическое изучение двойных сульфатов редкоземельных элементов и калия состава $2Ln_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4 \cdot 8H_2O$ // Кристаллография. 1970. Т.15, № 1. С. 1069-1071.
65. Исакова Л.Д., Плющев В.Е., Пережогина Л.Е. Синтез и кристаллооптическое изучение двойных сульфатов редкоземельных элементов с калием // Журнал неорганической химии. 1971. Т. 16, № 7. С. 1836-1840.
66. Гречкин С.В., Витинг Б.Н., Лазорак Б.И., Архангельский И.В. Взаимодействие замещенных фторапатитов с фосфорной кислотой // Неорганические материалы. 1991. Т. 27, № 6. С. 1298-1301.
67. Вольфович С.И., Логинова А.И. Извлечение редких земель из хибинских апатитов // Доклады АН СССР. 1939. Т. 25, № 2. С. 124-126.

68. Гермогенова Е.В., Сапрыкина К.А. Поведение редкоземельных элементов при сернокислотном выщелачивании апатита // Минеральное сырьё. 1963. Вып. 9. С. 32-36.
69. Бушуев Н.Н, Набиев А.Г., Петропавловский И.А., Смирнова И.С. Характер включения РЗЭ цериевой подгруппы в структуру кристаллогидратов сульфата кальция // Журнал прикладной химии. 1988. Т. 61, № 10. С. 2153-2158.
70. Ахмедов М.А., Атакузиев Т.А. Фосфогипс. Исследование и применение. Ташкент: ФАН, 1980. 172 с.
71. Гордашевский П.Ф., Долгорев А.В. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов. М.: Стройиздат, 1987. 105 с.
72. Андрианов А.М., Русин Н.Ф., Дейнека Г.Ф. и др. Получение из фосфогипса сульфата аммония, окиси кальция и концентрата редкоземельных элементов // Журнал прикладной химии 1978. Т. 51, № 7. С. 1441-1444.
73. Бердоносова Д.Г., Бурлакова Е.В., Иванов Л.Н. и др. Соосаждение европия с осадком дигидрата сульфата кальция // Журнал прикладной химии. 1989. Т. 62, № 2. С. 251-254.
74. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Фадеев В.В., Бурлакова Е.В. О сорбции РЗЭ полугидратом сульфата кальция // Журнал прикладной химии. 1991. Т. 64, № 2. С. 334-340.
75. Бердоносова Д.Г., Бурлакова Е.В., Ясенкова М.А. и др. Особенности перехода ионов европия из фосфорнокислого раствора в твёрдую фазу $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ // Журнал прикладной химии. 1989. Т. 62, № 2. С. 245-250.
76. Purkayastha V., Bhattacharya S. On the Study of Co-separation of Thorium and Rare Earths with Calcium Sulphate on a Trace Scale // J. Indian Chem. Soc. 1963. V. 40, N 9. P. 759-768.
77. Бобрик В.М. Соосаждение редкоземельных элементов в системах трёх гетеровалентных ионов с сульфатами щелочных и щелочноземельных элементов // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 5. С. 606-610.
78. Бобрик В.М. Соосаждение в системах трёх гетеровалентных ионов // Журнал аналитической химии. 1976. Т. 31, № 7. С. 1262-1267.
79. Цизин Г.И., Тобелко К.И., Урусов В.С. и др. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Влияние щелочных элементов на сокристаллизацию редкоземельных элементов с сульфатами щелочноземельных металлов // Журнал аналитической химии. 1984. Т. 39, № 3. С. 389-397.
80. Локшин Э.П., Вершков А.В., Вершкова Ю.А. и др. К вопросу о распределении редкоземельных элементов и стронция в фосфогипсе сернокислотной переработки хибинского апатитового концентрата // Химия и химическая технология в освоении природных ресурсов Кольского полуострова: тез. докл. научн. конф. Апатиты: КНЦ РАН, 1998. С. 31-32.
81. Локшин Э.П., Лебедев В.Н., Маслобоев В.А. и др. Фосфогипс из хибинского апатитового концентрата – реальный источник редких металлов // Минеральное сырьё. 2000. № 7. С.122-126.
82. А. с. 340262 СССР, МКИ4 C01F17/00. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Ласкорин Б.Н., Голышко З.Щ., Целищев Г.К.; № 1440250/23-26; заявл. 19.05.70; опубл. 30.03.86, Бюл. № 12.
83. Романов Г.А., Сенюта А.С., Шоинбаев А.Т., Юрьев А.В. Технология получения редкометалльного концентрата из отвального фосфогипса // Редкоземельные металлы: переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе: тез. докл. междунар. конф. Красноярск: Ин-т. химии и химико-металлургических процессов СО РАН, 1995. С. 93.

84. Савенко А.В. Производство растворимости карбоната и сульфата стронция // Журнал неорганической химии. 2001. Т. 46, № 7. С. 1227-1232.
85. Самонов А.Е., Грачёва М.К. Формы концентрации стронция и редкоземельных металлов в фосфогипсовых отходах промышленной переработки хибинского апатита // Материалы Международного научно-практического семинара «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений». М.: НИУИФ, 2011. С. 206-210.
86. Черемисина О.В. Опытнo-промышленная установка для извлечения соединений редкоземельных металлов из растворов фосфорной кислоты // Цветные металлы. 2009. № 12. С. 45- 52.
87. Preston J.S., Cole P.M., Craig W.M., Feather A.M. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product // Hydrometallurgy. 1996. V. 41, № 1. P. 1-19.
88. Маликов В.А., Крылова О.К. Извлечение РЗЭ из фосфогипса азотной и серной кислотами // Цветные металлы. 2003. № 4. С. 63-64.
89. Тулинова В.Б., Плющев В.Е., Терновская Е.В., Лукова С.Н., Самусева Р.Г. Исследование совместной растворимости сульфатов лантана и натрия // Журнал неорганической химии. 1960. Т. 5, № 39. С. 695-700.
90. Исхакова Л.Д., Плющев В.Е. Системы $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Ln =лантан, неодим, празеодим) при 25°C // Журнал неорганической химии. 1970. Т. 15, № 9. С. 2526-2530.
91. Jarosinski A., Mazanek Cr. Otrzymywanie fluorkowych koncentratow ziem rzadkich w procesie utylizacji fosfogipsu roapatytowego // Fizykochem. Probl. Mineralurg. 1992. N. 25. S. 91-96.
92. Пат. 2109686 РФ, МПК6 C01F 17/00. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Дмитриев А.О., Яковлева Е.Ю., Шемякин В.С. и др.; Акционерное общество закр. типа «Техноген». № 96102065/25; заявл.01.02.96; опубл. 27.04.98, Бюл. № 12.
93. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л.: Химия, 1981. 224 с.
94. Локшин Э.П., Вершков А.В., Вершкова Ю.А. Проблемы выделения редкоземельных элементов при серноокислотной переработке хибинского апатитового концентрата // Металлы. 2001. № 1. С. 42-50.
95. Локшин Э.П., Тареева О.А., Ивлев К.Г., Левин Б.В. Исследование растворимости гидратированных ортофосфатов иттрия, лантана, церия, неодима в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 7, № 12. С. 1947-1949.
96. Кузина Т.И., Сливко Т.А., Зимина Г.В., Комиссарова Л.Н. О растворимости ортофосфатов редкоземельных элементов в азотной кислоте // Известия вузов. Цветная металлургия. 1994. № 1-2. С. 68-70.
97. Проценко П.И., Разумовская О.Н., Брыкова Н.А. Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем. Л.: Химия, 1971. 272 с.
98. Wirth F. Beitrage zur Chemie und Technik des Thors und der seltenen Erde. II. Die Loslichkeit der Sulfate des Thors und der seltenen Erde in Schwefelsaure // Z. anorg. Chemie. 1912. Bd. 76. S. 174-180.
99. Белоусова А.П., Шахно И.В., Плющев В.Е. Системы $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Ln = Y, Er, Dy) при 25°C // Журнал неорганической химии. 1968. Т. 13. С. 1998-2003.

100. Шахно И.В., Белоусова А.П., Павкина М.Д., Плющев В.Е. Системы $Y_2(SO_4)_3-K_2SO_4-H_2O$, $Er_2(SO_4)_3-K_2SO_4-H_2O$ и $Dy_2(SO_4)_3-K_2SO_4-H_2O$ при $25^\circ C$ // Журнал неорганической химии. 1967. Т. 12, № 9. С. 2500-2504.
101. Комисарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шацкий В.М. и др. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы. М.: Наука, 1986. 366 с.
102. Локшин Э.П., Тареева О.А., Ивлев К.Г., Кашулина Т.Г. Исследование растворимости двойных сульфатов натрия и калия с лантаном и церием в серно-фосфорнокислых растворах при $20^\circ C$ // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, № 7. С. 1080-1084.
103. Локшин Э.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. Исследование растворимости сульфатов иттрия, празеодима, неодима и гадолиния в присутствии натрия и калия в серно-фосфорнокислых растворах при $20^\circ C$ // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, № 8. С. 1237-1242.
104. Исхакова Л.Д., Плющев В.Е. Системы $Ln_2(SO_4)_3-K_2SO_4-H_2O$ (Ln =лантан, неодим, празеодим) при $25^\circ C$ // Журнал неорганической химии. 1970. Т. 15, № 9. С. 2526-2530.
105. Schröder W., Schackmann H. Über die ternäre Systeme Cerium (3)-sulfat – Alkalisulfat – Wasser. I. Das ternäre Systeme Cerium (3)-sulfat Kaliumsulfat Wasser // Z. anorg. und allgem. Chem. 1934. Bd. 220. S. 389-410.
106. Menon P.M., James J. Solubilities, solubility products and solution chemistry of lanthanon trifluoride-water systems // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1989. V. 59, № 9. P. 2683-2694.
107. Икрами Д.Д., Комилова Г. Растворимость фторидов редкоземельных элементов в растворах соляной кислоты // Химия в Таджикистане. Душанбе: Дониш, 1973. С. 232-239.
108. Махмадмуродов А., Джураев Х.Ш., Комилова Г., Каримов В. Определение произведения растворимости фторида иттрия // Известия АН Таджикской ССР. 1972. Т. 15, № 9. С. 40-43.
109. Икрами Д.Д., Комилова Г., Хаитова М. О растворимости фторидов лантана и скандия в азотной кислоте // Известия АН Таджикской ССР. 1973. № 3. С. 65-69.
110. Серебренников В.В., Васильева О. Исследование растворимости фторида иттрия в воде радиометрическим методом // Труды Томского университета. Серия химическая. 1965. Вып. 185. С. 54-59.
111. Локшин Э.П., Вершкова Ю.А., Ивлев К.Г., Тареева О.А. Растворимость LaF_3 и YbF_3 в растворах, содержащих серную и фосфорную кислоты // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 4. С. 707-710.
112. Локшин Э.П., Тареева О.А. Растворимость YF_3 , CeF_3 , PrF_3 , NdF_3 и DyF_3 в растворах, содержащих серную и фосфорную кислоты // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52, № 12. С. 1-5.
113. Вопросы физической химии растворов электролитов / под ред. Г.И.Микулина. Л.: Химия, 1968. 420 с.
114. Белокосков В.И., Загинайченко Н.И., Ахметова Т.В. и др. Взаимодействие в системе $Y_2O_3-TiO_2-H_2SO_4-HF-H_2O$ при 50 и $75^\circ C$ // Химия и технология минерального сырья Кольского полуострова. СПб.: Наука, 1992. С. 94-104.
115. Белокосков В.И., Загинайченко Н.И., Ахметова Т.В. и др. Взаимодействие в системе $Ce_2O_3-TiO_2-H_2SO_4-HF-H_2O$ при 50 и $75^\circ C$ // Химия и технология минерального сырья Кольского полуострова. СПб.: Наука, 1992. С. 85-94.

116. Панасенко Е.Б., Загинайченко Н.И., Белокосков В.И. и др. Исследование взаимодействия в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HF-H}_2\text{O}$ при 75°C // Журнал неорганической химии. 1988. Т. 33, № 12. С. 3171-3175.
117. Kilian H., Matthes F. Z. Charakterisierung und thermisches Verhalten der Umsetzungsproducte der Oxidsulfate mit Chlorwasserstoff // Z. Anorg. und Allgem. Chem. 1970. B. 377, H. 3. S. 287-293.
118. Kilian H., Matthes F.Z. Umsetzung der Oxidsulfate einiger Seltener Erdmetalle mit Chlorwasserstoff // Z. Anorg. und Allgem. Chem. 1970. B. 374, H. 3. S. 286-290.
119. 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.
120. Чиркст Д.Э., Чаляян К.Н., Черемисина О.В. Изучение растворимости фосфата и фторида лантаноидов в фосфорнокислых растворах сложного солевого состава // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66, № 9. С. 1927-1932.
121. Смирнова И.Н., Горковенко М.Ю., Зими́на Г.В., Спиридонов Ф.М., Калоев Н.И., Комиссарова Л.Н. О фторофосфатах редкоземельных элементов // Известия вузов. Цветная металлургия. 1994. № 1-2. С. 71-74.
122. Зими́на Г.В., Смирнова И.Н., Горковенко М.Ю., Спиридонов Ф.М., Комиссарова Л.Н., Калоев Н.И. Фазовые отношения в системах Na^+ , Ln^{3+} // F^- , PO_4^{3-} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) // Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39, № 9. С. 1567-1570.
123. Зими́на Г.В., Смирнова И.Н., Горковенко М.Ю., Спиридонов Ф.М., Комиссарова Л.Н., Калоев Н.И. Синтез и исследование фторофосфатов редкоземельных элементов состава $\text{Na}_2\text{LnF}_2\text{PO}_4$ // Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39, № 9. С. 1571-1574.
124. Кульба Ф.Я., Николаева С.А., Гаврюченков Ф.Г., Решетникова З.В. Потенциометрическое исследование комплексообразования в системах $\text{Me(III)-HF-H}_3\text{PO}_4$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Al}$) с помощью стеклянного электрода // Журнал прикладной химии. 1975. Т. 48, № 11. С. 2547-2549.
125. Norwood M.V., Kohler J.J. Characterization of fluorine-, aluminum-, silicon-, and phosphorus-containing complexes in wet-process phosphoric acid using nuclear magnetic resonance spectroscopy // Fertilizer Research. 1991. V. 28. P. 221-228.
126. Lu H., Zhong B., Liang B., Zhang Y. Влияние P_2O_5 на процесс превращения гипса в сульфат аммония // Chem. React. Eng. And Technol. 2001. V. 17, N 2. P. 180-184.
127. Эрайзер Л.Н., Косс Т.В., Горнев В.А. Конверсия фосфогипса в сульфат аммония и известково-аммиачную селитру // Труды Одесского политехнического института. 2000. № 3. С. 190-192.
128. Колокольников В.А., Шатов А.А. Переработка фосфогипса на сульфат натрия и технический карбонат кальция // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16, № 4. С. 409-413.
129. Колокольников В.А., Ковалёв М. И. Переработка редкоземельного концентрата, полученного из фосфогипса // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17, № 3. С. 269-274.
130. Kowalczyk B. Badanie o roztwarzalnosci gdanskich fosfogipsov // Acta Acad. agr. ac techn. olsten. Agr. 1994. N 59. S. 11-21.
131. Башлыкова Т.В., Вальков А.В., Данильченко Л.М., Петров В.И., Аширбаева Е.А. Новые технологии утилизации фосфогипса // 8 Конгресс обогатителей стран СНГ, Москва, 28 февр.-2 марта, 2011: сборник материалов. М., 2011. Т. 2. С. 300-302.

132. Колокольников В.А., Ковалёв М. И. Технология переработки технического карбоната кальция, полученного из фосфогипса, на чистый углекислый кальций и концентрат редкоземельных элементов // Химия в интересах устойчив. развития. 2009. Т. 17, № 4. С. 393-399.
133. Пат. 2258036 РФ, МПК7 C01F11/00, 11/06, 11/46, 17/00. Способ комплексной переработки фосфогипса / Колокольников В.А., Титов В.М., Шатов А.А.; Открытое акционерное общество «Сода» (ОАО «Сода»). № 2004117641/15; заявл. 09.06.04; опубл. 10.08.05, Бюл. № 22.
134. Митронов А.П., Кочергин А.Н., Смалый Н.И., Мудрый А.П. Комплексная переработка фосфогипса на минеральные удобрения // Химическая промышленность. 1999. № 3. С. 167-169.
135. Русин Н.Ф., Дейнека Г.Ф., Попкова О.И. Разделение кальция и стронция при обработке азотной кислотой карбоната кальция, полученного из фосфогипса // Журнал прикладной химии. 1979. Т. 52, №. 6. С. 1212-1215.
136. Пат. 2255927 ФРГ, МПК B01J1/00, C05G1/00. Verfahren zur Gewinnung von Chemikalien aus dem beim Mischdünger-Herstellungsproceß als Nebenprodukt anfallenden Rückstand / Järnström R., Sarkkinen V.; Kemira OY. №19722255927; заявл. 15.11.72; опубл. 24.05.73.
137. А.с. 779365 СССР, МКИЗ C05B11/08. Способ обработки фосфогипса / Олифсон А.Л., Смелов Н.А., Балицкий А.С. и др.- № 2553763/23-26; заявл 12.12.77; опубл. 15.11.80, Бюл. № 42.
138. А. с. 1818304 СССР, МКИ5 C01F 17/00. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Лебедев В.Н., Маслобоев В.А., Серкова Р.П. и др. ; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра АН СССР; № 4919455/26; заявл. 14.03.91; опубл. 30.05.93, Бюл. № 20.
139. Казак В.Г., Бризицкая Н.М., Долгов В.В., Малявин А.С., Цикин М.Н., Букколини Н.В. Выделение соединений РЗЭ при переработке апатитового концентрата методами кислотного разложения: материалы Международного научно-практического семинара «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений». М.: НИУИФ, 2011. С. 168-179.
140. Пат. 2457267 РФ, МПК C22B59/00, 3/18, 7/00 (2006.01). Способ переработки фосфогипса с извлечением редкоземельных элементов и фосфора / Башлыкова Т.В., Живаева А.Б., Аширбаева Е. А. и др.; Башлыкова Т.В., Живаева А.Б., Аширбаева Е. А. и др. № 2010143835/02; заявл. 26.10.10; опубл. 27.07.12, Бюл. № 21.
141. Лось Л.М. Интеграция в европейскую стройиндустрию стала реальностью благодаря инвестициям фирмы «Кнауф» в российскую промышленность стройматериалов // Строительные материалы. 1999. № 9. С. 43.
142. Левин Б.В. Фосфогипс: выбор стратегически перспективных направлений переработки и использования // Фосфогипс: хранение и направления использования как крупнотоннажного вторичного сырья: материалы 2-й Международной конференции. М., 2010. С. 10-24.
143. Гуревич Б.И. Вяжущие вещества из техногенного сырья Кольского полуострова. Апатиты, 1996. 179 с.
144. Акаев О.П. Сокристаллизация фосфат-ионов с гипсом в процессе его роста: тез. докладов и материалов юбил. научно-техн. конф. Иван. гос. архитект.-строит. акад., посв. 15-летию учрежд. Ивановского инж.-стр. ин-та, Иваново, 13-15 марта, 1996. Иваново, 1996. С. 5.

145. Singh M., Garg M., Rehsi S.S. Purifying phosphogypsum for cement manufacture // *Constr. Build. Mater.* 1993. V. 7, N 1. P. 3-7.
146. Singh M. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture // *Cement and concrete research.* 2003. V. 32. P. 1033-1038.
147. Singh M., Rehsi S.S. & Taneja C.A. Rendering phosphogypsum suitable for plaster manufacture // *Indian J. Technol.* 1984. V. 22. P. 22-28.
148. Локшин Э.П., Тареева О.А. Получение из фосфогипса качественного гипсового сырья // *Журнал прикладной химии.* 2015. Т. 88, № 1. С. 534-540.
149. Kijkowska R., Kowalczyk J., Mazanek C., Pawlowska-Kozińska D. Fosfogips apatitow – surowiec do otrzymywania ziem rzadkich i gipsi. Warszawa: Wyd. Geol., 1988. 88 s.
150. Косынкин В.Д., Шаталов В.В., Селивановский А.К. и др. Попутное выделение редкоземельного концентрата при азотно- и сернокислотной переработке апатита на удобрения // *Химическая технология.* 2001. № 1. С. 27-36.
151. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Агитационное выщелачивание РЗЭ из фосфогипса сернокислыми растворами низких концентраций // *Химическая технология.* В печати.
152. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
153. Вильниц Е.Л., Позин М.Е., Копылев Б.А., Дмитриевский Б.А. Растворимость и фазовые превращения сульфата кальция в водных растворах азотной кислоты // *Новые исследования по технологии минеральных удобрений.* Л.: Химия, 1970. С. 67-73.
154. Лебедев В.Н., Смирнова И.П., Маслобоев В.А., Михлин Е.Б. Извлечение РЗЭ из фосфогипса методами выщелачивания // *Физико-химические и технологические проблемы переработки сырья Кольского полуострова.* СПб.: Наука. 1993. С. 56-60.
155. Локшин Э.П., Вершкова Ю.А., Вершков А.В., Тареева О.А. Исследование выщелачивания лантаноидов из фосфополугидрата азотной кислотой // *Журнал прикладной химии.* 2002. Т. 75, № 11. С. 1789-1795.
156. Preston J.S., Cole P.M., Craig W.M., Feather A.M. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product // *Hydrometallurgy.* 1996. V. 41, № 1. P. 1-19.
157. Чепелевецкий М., Больц Ц. Растворимость Na_2SiF_6 в фосфорнокислых растворах и высаливающее действие хлористого натрия // *Журнал прикладной химии.* 1937. Т. 10, № 7. С. 1183-1193.
158. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. 718 с.
159. Справочник по растворимости. Л.: Наука, 1969. Т. 3. Кн. 1. 949 с.
160. Перечень предельно допустимых концентраций и ориентировочных безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. М.: ТОО «Мединор». 1995. 220 с. Гигиенические нормативы. Вода. ПДК.2.1.5.1315-03.
161. Li Z., Demopoulos G.P. Solubility of CaSO_4 phases in aqueous $\text{HCl}+\text{CaCl}_2$ solutions from 283 K to 353 K // *J. Chem. and Eng. Data.* 2005. V. 50, N 6. P. 1971-1982.
162. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия (технология, свойства, применение). М.: Стройиздат, 1974. 328 с.

163. Локшин Э.П., Гуревич Б.И., Седнева Т.А. и др. Регенерация азотной кислоты с получением гипсового вяжущего материала // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77, № 7. С. 1066-1071.
164. Пат. 129444 Польша, МКИ4 C01F17/00, C01B25/22, C01F11/46. Sposob odzyskiwania lantanowców z fosfogipsu / Kijkowska R.; Politechnika Krakowska. № 237584; заявл. 21.07.82; опубл. 30.06.87.
165. Kijkowska R., Pawlowska-Kozinska D. Poszukiwane metod otrzymywane pierwiastkow ziem pradkich z suzowkow o niskiej ich zowartosci. jak rowniez z odpadow przemystu fosforowege // Prace Naukowe Institute Technologii Neorganicznej i Nawosow Mineralnych Politechniki Wroclawskiej. 1986. № 30. S. 17-26.
166. Кармышов В.Ф., Попова В.А., Захарова М.И. Растворимость дигидрата сульфата кальция в азотной кислоте в присутствии ионов калия и магния // Журнал прикладной химии. 1982. Т. 55, № 4. С. 904-905.
167. Пат.178169 Польша, МКИ6 C01F17/00. Sposob otrzymywania roztworu pierwiastków ziem rzadkich w kwasie azotowym (V) z fosfogipsu / Walczak J., Rychłowska I., Kurzawa M., Górnicki J., Debinski H.; Politechnika Szczecinska. № 307367; заявл. 16.02.95. опубл. 31.03.00.
168. Ciurla Z., Grudzewski W. Economiczne problemy odzyskiwania ziem rzadkich z fosfogipsyw. I. Utylizacja fosfogipsyw z odzyskiwaniem lantanowcyw // Gosp. surow. miner. 1990. Т. 6, № 4. S. 819-828.
169. Bednarczyk K., Maraszewski A. Wstepne wyniki prab ékstrakcji ziem rzadkich z suwcyw fosforonosnych oraz niektyre asspekty wdrozinia przemyslowego // Prace Naukowe Institute Technologii Neorganicznej i Nawosow Mineralnych Politechniki Wroclawskiej. 1986. № 30. S. 91-94.
170. Kowalczyk J. Optimalizacja temperatury procesu kwasnego lugowania fosfogipsyw roapatytowych. // Fizykochem. probl. mineralurg. 1993., № 27. S. 159-162.
171. Вершков А.В., Маслобоев В.А. Применение ионной флотации для извлечения редкоземельных элементов из продуктов сернокислотной переработки апатита // Цветные металлы. 1995. № 2. С. 58-59.
172. Пат. 2082673 РФ, МКИ6 C01F17/00. Способ извлечения редкоземельных элементов из кислых растворов / Вершков А.В., Вершкова Ю.А., Маслобоев В.А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 95113314/25; заявл. 26.07.95; опубл. 27.06.97, Бюл. № 18
173. Воробьев Н.И., Тетеревков А.И., Зык В.В. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса серной кислотой // Весці АН Беларусі. Сер. хім. наук. 1998. № 2. С. 103-106.
174. Пат. 2471011 РФ, МПК С22В59/00, 3/04, 3/24 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса / Колясников С.В., Борисов М.М., Кириллов Е.В. и др.; Общество с ограниченной ответственностью «Научно-произв. предприятие Уралхим». № 2011146510/02; заявл. 16.11.11; опубл. 27.12.12, Бюл. № 36.
175. Пат. 2473708 РФ, МПК С22В59/00, 3/08, 3/24 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса / Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л. и др.; Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»; № 2011133281/02; заявл. 09.08.11; опубл. 27.01.13, Бюл. № 3.

176. Пат. 2487834 РФ, МПК C01F17/00 (2006.01) Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса / Абрамов А.М., Галиева Ж.Н., Галиев Р.С. и др.; Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных Технологий»; № 2011153512/05; заявл. 27.12.11; опубл. 20.07.13, Бюл. № 20.
177. Пат. 2491362 РФ, МПК C22B59/00, 3/08, 3/24 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса / Фокин К.С., Нестерова Е.О.; Общество с ограниченной ответственностью Минерал «Нано-Технология». № 2012127470/02; заявл. 03.07.12; опубл. 27.08.13, Бюл. № 24.
178. Пат. 2491362 РФ, МПК C22B59/00, 3/08, 3/24 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса / Фокин К.С., Нестерова Е.О.; Общество с ограниченной ответственностью Минерал «Нано-Технология». № 2012127470/02; заявл. 03.07.12; опубл. 27.08.13, Бюл. № 24.
179. Позин М.Е., Копылев Б.А., Варшавский Л.А., Токарев Г.И. Гидратация полугидрата сульфата кальция в растворах фосфорной кислоты // Новые исследования по технологии минеральных удобрений. Л.: Химия, 1970. С. 37-41.
180. Kijkowska R. Thermal decomposition of lanthanide orthophosphates synthesized through crystallization from phosphoric acid solution // *Thermochimica Acta*. 2003. V. 404. P. 81-88.
181. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьев В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. 248 с.
182. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1971. Т. 2. 456 с.
183. Локшин Э.П., Тареева О.А. Особенности сернокислотного выщелачивания лантаноидов из фосфополугидрата // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 1. С. 10-15.
184. Verwoerd W.I. Mineral deposits associated with carbonatites and alkaline rocks. Mineral deposits of Southern Africa.- Johannesburg: Geol. Soc. S. Afr. 1986. V. 1-2. P. 2173-2191.
185. Jarosiński A., Kijkowska R., Kowalczyk J. et al. Technologia przetwarzania odpadowego fosfogipsu ropatytowego na produkty uzyteczne // Pr. Nauk AE Wroclawiu. 1990. № 526. С. 129-133.
186. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко К.И. и др. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Сокристаллизация редкоземельных элементов в условиях образования двойных сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов // Журнал аналитической химии. 1985. Т. 40, № 11. С. 1962-1971.
187. Мелихов И.В., Божевольнов В.Е. Вариабельность наносистем // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2009. Т. 50, № 5. С. 297-302.
188. Зоц Н.В., Козырев А.Б., Шестаков С.В. Переработка твердых отходов фосфгипса // Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции: материалы 1-й Научно-практической конференции. Апатиты: КНЦ РАН, 2009. С. 80-83.
189. Обращение с минеральным сырьём и материалами с повышенным содержанием природных радионуклидов. Санитарные правила и нормы СП-2.6.1.798-99. М.: Минздрав России, 2000. 11 с.
190. Локшин Э.П., Вершкова Ю.А., Вершков А.В., Тареева О.А. Исследование зависимости эффективности сернокислотного выщелачивания лантаноидов от качества фосфополугидрата, получаемого из хибинского апатитового концентрата // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75, № 10. С. 1608-1611.

191. Локшин Э.П., Беликов М.Л. Об очистке от фтора сточных вод, содержащих комплексные фториды алюминия и кремния // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 2. С. 177-181.
192. Клейнер К. Е. Алюминий-фторидные комплексы в растворе // Журнал общей химии. 1950. Т. 20, № 10. С. 1747-1759.
193. Клейнер К. Е. Железо-фторидные комплексы в растворе // Журнал общей химии. 1947. Т. 17, № 7. С. 1259-1267.
194. Локшин Э.П., Тареева О.А. Взаимодействие катионов алюминия, железа(III) и титанила с SiF_6^{2-} в серно- и азотнокислых средах // Журнал прикладной химии. В печати.
195. Wang W., Wang X., Meng S., Li H., Li D.Q. Extraction and Stripping of Ytterbium(III) from H_2SO_4 medium by Cyanex 923 // J. Rare Earths. 2006. V. 24, N 6. P. 685-689.
196. Butler J.R., Hall R. A. The separation of total rare earth and thorium from some multipleoxide minerals // J. of society for analytical chemistry. 1960. V. 85, № 2. P. 149-150.
197. Пат. 155815 ПНР, МКИ5 C01F11/46, 17/00, C01B 25/22. Sposób wydzielenia lantanowców z fosfogipsu / Kijkowska R., Mazanek S., Mikołajczyk T., Pawłowska-Kozińska D.; Politechnika Krakowska. № 272533; заявл. 16.05.88; опубл. 30.06.93.
198. Пат. 2293781 РФ, МПК C22B 59/00, 3/08 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Локшин Э.П., Калинин В.Т., Ивлев К.Г. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН; № 2005120944/02; заявл.04.07.05; опубл. 20.02.07, Бюл. № 5.
199. Неорганические сорбенты: каталог-справочник. Пермь: ПермПИ, 1988. 116 с.
200. Сухарев Ю.И., Скуратович Л.П., Тумакова О.С. Синтез и свойства неорганических ионитов типа фосфата циркония, а также ионитов марки «Аплицид»: Тез докл. 1 Всесоюзного совещания по химреактивам. Уфа, 1985. С. 94.
201. Кудрявский Ю.П., Казанцев Е.И., Казанцев Е.А. и др. Исследование ионообменного отделения скандия от некоторых сопутствующих элементов // Известия вузов. Цветная металлургия. 1975. № 2. С. 88-90.
202. Кудрявский Ю.П., Казанцев Е.А., Казанцев Е.И., Оносов В.Н. Исследование взаимодействия ионов скандия, иттрия и лантана с катионитами. I. Сорбция скандия, иттрия и лантана катионитом КУ-2-2x8 // Журнал физической химии. 1975. Т. 49, № 6. С. 1520-1524.
203. Казанцев Е.А., Кудрявский Ю.П., Безворитный В.А., Оносов В.Н. К выбору ионита для извлечения скандия из хлоридных отходов титанового производства // Журнал прикладной химии. 1980. Т. 53, № 3. С. 668-670.
204. Кудрявский Ю.П. Технология получения товарного скандия из скандиевых концентратов // Цветная металлургия. 1998. № 1. С. 30-36.
205. Салдаева Г.В., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В., Михайленко М.А., Копырин А.А. Сорбционное извлечение лантана из сульфатных растворов сложного состава // Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции: материалы 1-й научно-практической конференции. Апатиты: КНЦ РАН. 2009. С. 157.

206. Fronaeus S. An ion exchange study of the Cerous sulfate system // *Sven. Kem. Tidskr.* 1952. V. 64(12), N 2. P. 317-324.
207. Коренман И.М. Производство растворимости оксалатов некоторых редкоземельных элементов и константы нестойкости их комплексных сульфатов // *Журнал общей химии.* 1954. Т. 24, № 11. С. 1910-1916.
208. Spedding F.H., Jaffe S. Conductances, solubilities and ionization constants of some rare-earth sulfates in aqueous solutions at 25° // *J. Amer. Chim. Soc.* 1954. V. 76, N 3. P. 882-884.
209. Яцимирский К.Б. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка, 1966. 494 с.
210. Крумхольц П. Химия растворов. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1970. С. 137-173.
211. Кравцов В.И., Столяров Г.К., Ижак О.А. Исследование сульфатных комплексов церия(III) в растворах серной кислоты // *Журнал неорганической химии.* 1979. Т. 24, N 12. С. 3254-3259.
212. Bilal B., Koß V. Complex formation of trace elements in geochemical systems – IV. Study on the distribution of sulfatocomplexes of rare earth elements in fluorite bearing model system // *J. of Inorganic and Nuclear Chemistry.* 1980. V. 42, N 7. P. 1064-1065.
213. Локшин Э.П., Тареева О.А. Очистка фосфогипса – техногенного отхода сернокислотной переработки хибинского апатитового концентрата от примеси фосфора // IV Международная конференция «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцова региона в технологии строительных материалов»: тез. докл. Архангельск, 2010. С. 83-86.
214. Локшин Э.П., Тареева О.А. Особенности сорбции редкоземельных элементов из сернокислых растворов // *Журнал прикладной химии.* В печати.
215. Бекренев А.В., Пяртман А.К. Поглощение ионов металлов сорбентами на основе гидратированного диоксида циркония(IV) из водно-солевых растворов // *Журнал неорганической химии.* 1995. Т. 40, № 6. С. 938-942.
216. Kherfan S., Shadood G., Koulsi Y. Effect of anions in commercial phosphoric acid on extraction of uranium by ДЕНРА/ТОРО // *Period. Polytechn. Chem. Eng.* 2011. V. 55, N 1. P. 27-30.
217. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Переработка фосфодигидрата с выделением редкоземельных элементов и получением очищенного от фосфатов и фторидов гипса // *Журнал прикладной химии.* 2011. Т. 84, № 9. С. 1409-1417.
218. Никонов В.Н., Михлин Е.Б., Норина Т.М., Афонина Т.А. Исследование сорбции РЗЭ из сернокислых сред // *Химические, сорбционные и экстракционные методы получения и очистки редких металлов: сб. материалов.* М.: Гиредмет, 1978. Т. 83. С. 52-61.
219. Белокосков В.И., Мямлина Е.Н., Сковородская В.П. Исследование растворимости двойных сульфатов редкоземельных элементов в водных растворах сульфата аммония: сб. трудов по химической технологии и металлургии тугоплавких редких металлов. Апатиты: КФАН СССР, 1973. С. 68-75.
220. Косынкин В.В., Макаров В.Д., Шаталов В.И. Очистка редких земель лопарита от радиоактивных примесей // *Развитие редкометалльной промышленности в России на базе лопаритового концентрата: Сб. трудов IV научной конференции.* СПб.: Элис, 2001. С. 153-158.

221. Лебедев В.Н. Выделение радионуклидов при переработке лопарита // Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья: современное состояние и перспективы: материалы Международной конференции, Апатиты, 4-8 апр., 2006. Апатиты, 2006. С. 127-130.
222. Рябчиков Д.И., Гольбрайх Е.К. Аналитическая химия тория. М.: АН СССР, 1960. 206 с.
223. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
224. Целик И.Н., Шварцман В.Я., Федоренко В.Д. О составе и термической устойчивости карбонатов РЗЭ // Журнал неорганической химии. 1968. Т. 13, № 1. С. 106-112.
225. Локшин Э.П., Тареева О.А. Очистка фосфополугидрата от фосфора // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16, № 5. С. 553-558.
226. Патент 2264477 РФ, МПК7 С22В 34/12, 3/08. Способ разложения титанокремниевого сырья / Локшин Э.П., Седнева Т.А., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН; №2004113357/02; заявл. 29.04.04.; опубл. 20.11.05, Бюл. № 32.
227. Frayret J., Castetbon A., Trouve G., Potin-Gautier M. Solubility of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, K_2SiF_6 and Na_2SiF_6 in acidic solutions // Chemical Physics Letters. 2006. V. 427. P. 356-364.
228. Пат. 2132303 РФ, МПК6 С01F17/00. Способ осаждения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты / Завизион П.Я., Классен П.В., Казак В.Г., и др.; Открытое акционерное общество «НИУИФ»; № 97116799/25; заявл. 20.10.74; опубл. 27.06.99, Бюл. № 18.
229. Миронов Н.Н., Односеццев А.И. К вопросу об извлечении редкоземельных элементов из шлама // Журнал неорганической химии. 1957. Т. 2, № 9. С. 2208-2211.
230. Чиркст Д.Э., Мелихов И.В., Сыркин Л.Н. и др. Формы кристаллизации лантаноидов из экстракционной фосфорной кислоты // Журнал прикладной химии. 1991. Т. 64, № 12. С. 2576-2581.
231. А.с. 1641775 СССР, МПК5 С01F17/00. Способ выделения фосфатов редкоземельных элементов из фосфорной кислоты / Чиркст Д.Э., Дибров И.А., Чаляян К.Н. и др.; Ленинградский Горный ин-т им. Г.В. Плеханова, Ленингр. научно-исслед. ин-т основной хим. промышленности; № 4489045/26; заявл. 03.10.88; опубл. 15.04.91, Бюл. № 14.
232. А.с. 1656832 СССР, МПК5 С01 F17/00. Способ извлечения фторидов редкоземельных элементов / Дибров И.А., Чиркст Д.Э., Владимиров П.С. и др.; Ленинградский Горный ин-т им. Г.В. Плеханова, Ленингр. научно-исслед. ин-т основной хим. промышленности; № 4663984/26; заявл. 20.03.89. НП.
233. Дибров И.А., Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Чаляян К.Н. Кристаллизация фосфатов и фторидов лантаноидов из экстракционной фосфорной кислоты // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72, № 2. С. 179-184.
234. Дибров И.А., Чиркст Д.Э., Черемисина О.В. Кинетика кристаллизации фосфатов и фторидов лантаноидов из экстракционной фосфорной кислоты // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72, № 5. С. 739-744.

235. Черемисина О.В. Извлечение цветных и редких металлов из отходов металлургического производства и нетрадиционных источников сырья с использованием кристаллизационных и сорбционных процессов // Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора технических наук. СПб.: СПГИ (ТУ). 2010. 40 с.
236. Черемисина О.В., Чиркст Д.Э. Извлечение редкоземельных металлов из нетрадиционных источников сырья с использованием кристаллизационных процессов: материалы Международного научно-практического семинара «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений». М.: НИУИФ, 2011. С. 198-205.
237. Черемисина О.В. Разработка и физико-химическое обоснование гидрометаллургического передела выделения редкоземельных металлов в схеме переработки кольских апатитов: Автореферат диссертации канд. техн. наук. СПб.: СПГИ, 1999. 21 с.
238. Голуб А.М., Мулярчук И.Ф., Олявинский Т.И. Экстракция редкоземельных элементов трибутилфосфатом из нитратно-фосфатных систем // Журнал прикладной химии. 1968. Т. 41, № 12. С. 2757-2759.
239. А.с. 1357350 СССР, МПК4 C01B25/238. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты от примесей металлов / Швед В.А., Куликов А.В., Штоллер Я.В. и др.; Предприятие п/я М-5175. № 3834428/23-26; заявл. 02.01.85; опубл. 07.12.87, Бюл. № 45.
240. Пат. 2465687 Франции, МПК3 C01G43/00, C01B 25/46, C01F 15/00, 17/00. Способ полного извлечения урана, редких земель, тория и иттрия, содержащихся в кислом растворе / Leveque A., Foraison D.; Rhone Poulenc Industries. №7923517; заявл. 21.09.79; опубл. 27.03.81.
241. Ramachandra Reddy B., Radhika S., Nagaphani Kumar B. Liquid-liquid extraction studies of trivalent yttrium from phosphoric acid solutions using TOPS 99 as an extractant // Separ. Sci. and Technol. 2010. V. 45, N 10. P. 1426-1432.
242. Пат. 2467949 РФ, МПК C01B25/234 (2006.01) / Способ обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты / Бризицкая Н.М., Букколини Н.В., Цикин М.Н. и др.; Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. Я.В. Самойлова» (ОАО «НИУИФ»). №2011126585/05; заявл. 29.06.11; опубл. 27.11. 12, Бюл. № 33.
243. Кочетков С.П., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. Тенденция развития производства фосфорной кислоты и солей на её основе // Химическая технология. 2008. № 2. С. 49-53.
244. Семёнов А.Д., Смирнов Н.Н., Погребной М.А. и др. Влияние угля на степень удаления соединений фтора при очистке экстракционной фосфорной кислоты // Химическая технология. 2008. № 7. С. 292-294.
245. Kowalski W., Kominek O., John R. Rozpuszczalności fluorokrzemianu magnezowego w wodnych roztworach kwasu fosforego // Przem. Chem. 1965. V. 44, N 2. P. 71-73.
246. Kowalski W., Kominek O., John R. Rozpuszczalności fluorokrzemianu magnezowego w wodnych roztworach kwasu fosforego // Przem. Chem. 1965. V. 44, N 2. P. 71-73.

247. Koopman C., Witkamp G.J. Ion exchange extraction during continuous recrystallization of CaSO₄ in the phosphoric acid production process: lanthanide extraction efficiency and CaSO₄ particle shape // *Hydrometallurgy*. 2000. V. 63, № 2. P. 137-147.
248. Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Груздева А.Н., Болотоков А.А., Хамизов С.Х., Смирнов А.А., Жигулева Т.И. Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты: материалы Международного научно-практического семинара «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений». М.: НИУИФ, 2011. С. 180-197.
249. Пат. 2225892 РФ, МПК7 C22B59/00, 3/08. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Локшин Э.П., Вершкова Ю.А., Калинин В.Т. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2002120079/02; заявл. 23.07.02; опубл. 20.03.04, Бюл. № 8.
250. Локшин Э.П., Тареева О.А. Очистка концентрата редкоземельных элементов от фосфора и фтора // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 83, № 11. С. 1787-1792.
251. Пат. 2429199 РФ, МПК C01F17/00, C22B59/00 (2006.01). Способ очистки фторсодержащего редкоземельного концентрата / Локшин Э.П., Тареева О.А.; Учреждение Российской академии наук Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья им. И.В. Тананаева Кол. науч. центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН). №2010109658/05; заявл. 15.03.10; опубл. 20.09.11, Бюл. № 26.
252. Ворошин В.А. Производство экстракционной фосфорной кислоты. М.: Химия, 1967. 92 с.
253. Лебедев В. Н., Белокосков В. И., Смирнова И. П. и др. // *Химическая технология редких элементов и минерального сырья. Апатиты: КНЦ АН СССР, 1986. С. 28-32.*

ПРИЛОЖЕНИЯ

**Перечень оригинальных публикаций,
послуживших основой для подготовки монографии**

1. Локшин Э.П., Маслобоев В.А., Вершков А.В. и др. О вовлечении в переработку редкоземельного сырья Кольского полуострова // Цветные металлы. 2000. № 10. С. 44-48.
2. Локшин Э.П., Лебедев В.Н., Маслобоев В.А., Вершков А.В., Вершкова Ю.А. Фосфогипс из хибинского апатитового концентрата – реальный источник редких металлов // Минеральное сырье. 2000. № 7. С. 122-126.
3. Локшин Э.П., Вершков А.В., Вершкова Ю.А. Проблемы выделения редкоземельных металлов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата // Металлы. 2001. № 1. С. 42-50.
4. Локшин Э.П., Вершкова Ю.А., Вершков А.В., Тареева О.А. Исследование выщелачивания лантаноидов из фосфополугидрата серной кислотой // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75, № 10. С. 1608-1611.
5. Локшин Э.П., Вершкова Ю.А., Вершков А.В., Тареева О.А. Исследование выщелачивания лантаноидов из фосфополугидрата азотной кислотой // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75, № 11. С. 1789-1795.
6. Локшин Э.П., Вершкова Ю.А., Ивлев К.Г., Тареева О.А. Растворимость LaF_3 и YbF_3 в растворах, содержащих серную и фосфорную кислоты // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 4. С. 707-710.
7. Локшин Э.П., Ивлев К.Г., Тареева О.А. Выщелачивание лантаноидов из отвального фосфополугидрата сернокислыми растворами повышенной концентрации // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, № 11. С. 1796-1800.
8. Локшин Э.П., Ивлев К.Г., Тареева О.А. Получение нитратов лантаноидов из фосфополугидрата // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, № 12. С. 1937-1945.
9. Локшин Э.П., Калинин В.Т., Тареева О.А., Ивлев К.Г., Погребняк О.С. Извлечение лантаноидов из фосфополугидрата // Обогащение руд. 2005. № 5. С. 33-38.
10. Локшин Э.П., Тареева О.А., Ивлев К.Г., Левин Б.В. Исследование растворимости гидратированных ортофосфатов иттрия, лантана, церия, неодима в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, № 12. С. 1947-1949.
11. Локшин Э.П., Тареева О.А., Ивлев К.Г., Кашулина Т.Г. Исследование растворимости двойных сульфатов натрия и калия с лантаном и церием в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, № 7. С. 1080-1084.
12. Локшин Э.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. О десульфуризации редкоземельных концентратов // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, № 4. С. 546-550.
13. Локшин Э.П., Мельник Н.А. О радиоактивном загрязнении редкоземельных концентратов, выделяемых из хибинского апатитового концентрата // Ресурсы. Технология. Экономика. 2006. № 6. С. 20-24.
14. Локшин Э.П., Калинин В.Т. Физико-химическое обоснование и разработка экономически целесообразной технологии извлечения лантаноидов из фосфополугидрата // Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. С. 250-269.

15. Локшин Э.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. Исследование растворимости сульфатов иттрия, празеодима, неодима и гадолиния в присутствии натрия и калия в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, № 8. С. 1237-1242.
16. Локшин Э.П., Тареева О.А. Растворимость YF_3 , CeF_3 , PrF_3 , NdF_3 и DyF_3 в растворах, содержащих серную и фосфорную кислоты // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52, № 12. С. 1-5.
17. Локшин Э.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. Влияние серной кислоты и натрия на растворимость лантаноидов в фосфорной кислоте // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 1. С. 3-9.
18. Локшин Э.П., Тареева О.А. Особенности сернокислотного выщелачивания лантаноидов из фосфополугидрата // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 1. С. 10-15.
19. Локшин Э.П., Тареева О.А. Очистка фосфополугидрата от фосфора // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16, № 5. С. 553-558.
20. Локшин Э.П., Иваненко В.И., Тареева О.А., Корнейков Р.И. Извлечение лантаноидов из фосфорнокислых растворов с использованием сорбционных методов // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82, № 4. С. 544-551.
21. Локшин Э. П., Тареева О. А. Выделение лантаноидов из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса // Журнал прикладной химии. 2010. Т.83, № 6. С. 899-905.
22. Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Исследование сернокислотного выщелачивания РЗЭ, фосфора и щелочных металлов из фосфодигидрата // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, № 6. С. 906-912.
23. Локшин Э.П., Тареева О.А. Очистка концентрата редкоземельных элементов от фосфора и фтора // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, № 11. С. 1787-1792.
24. Локшин Э.П., Калинин В.Т. Об извлечении редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата // Химическая технология. 2011. Т. 12, № 1. С.48-59.
25. 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.
26. Локшин Э.П., Калинин В.Т., Тареева О.А. Извлечение редкоземельных элементов из промпродуктов и техногенных отходов переработки хибинского апатитового концентрата // Цветные металлы. 2012. № 3. С.75-80.
27. Локшин Э.П., Тареева О.А. Извлечение редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса: материалы Международной научно-практической конференции «Фосфатное сырьё: производство и переработка». 17.05.2012. М.: НИУИФ, 2012. С. 114-127.
28. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. О комплексной переработке фосфогипса // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 4. С. 463-468.
29. Локшин Э.П., Калинин В.Т. Потенциальные возможности производства РЗЭ из хибинского апатитового концентрата российской химической промышленностью // 2-я Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции»: материалы конференции. Апатиты, 2013. Ч. 1. С. 28-30.

30. Локшин Э.П., Тареева О.А. Выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса / 2-я Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции»: материалы конференции. Апатиты, 2013. Ч. 1. С. 87-90.
31. Локшин Э.П., Тареева О.А. Комплексная технология переработки фосфогипса // 2-я Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции»: Материалы конференции. Апатиты, 2013. Ч. 1. С. 148-150.
32. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. О комплексной переработке фосфогипса // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 4. С. 463-468.
33. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Извлечение редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 5. С. 623-628.
34. Локшин Э.П., Тареева О.А. Активация выщелачивания редкоземельных элементов из фосфополугидрата // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 11. С. 1686-1690.
35. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И. Р. Выделение редкоземельных элементов из растворов аммонийных солей // Химическая технология. 2014. № 4. С. 222-226.
36. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Сорбционная конверсия фосфатных концентратов редкоземельных металлов // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, № 8. С. 1038-1043.
37. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Особенности поведения тория при серноокислотной обработке фосфогипса // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, № 9. С. 1259-1264.
38. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Сорбция редкоземельных элементов из сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса // Химическая технология. 2014. № 10. С. 610-615.
39. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р., Калинин В.Т. Извлечение редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 1. С. 3-14.
40. Локшин Э.П., Тареева О.А. Получение из фосфогипса качественного гипсового сырья // Журнал прикладной химии // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 4. С. 534-540.
41. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Исключение накопления тория в сернокислых растворах выщелачивания фосфогипса // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88, № 5. С. 673-678.
42. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Агитационное выщелачивание РЗЭ из фосфогипса сернокислыми растворами низких концентраций // Химическая технология. 2015 № 8. С. 487-493
43. Локшин Э.П., Тареева О.А. Взаимодействие катионов алюминия, железа(III) и титанила с SiF_6^{2-} в серно- и азотнокислых средах // Журнал прикладной химии. В печати.
44. Локшин Э.П., Тареева О.А. Особенности сорбции редкоземельных элементов из сернокислых растворов // Журнал прикладной химии. В печати.

Приложение 2

**Материальный баланс извлечения РЗЭ из отвального ФПГ
методом агитационного выщелачивания**

Операция	Продукт	Масса, кг			
		всего	в том числе		
			H ₂ O	H ₂ SO ₄	ΣTr ₂ O ₃
1	2	3	4	5	6
1. Измельчение					
Поступило:					
1.1.1	Фосфогипс	1052.8	52.8	-	5.90
Получено:					
1.2.1	Фосфогипс	1052.8	52.8	-	5.90
2. Выщелачивание					
Поступило:					
1.2.1	Фосфогипс	1052.8	52.8	-	5.90
2.1.2	H ₂ O	1659.4	1659.4	-	-
2.1.3	H ₂ SO ₄ (93.5 мас.%)	669.4	42.8	616.6	-
Получено:					
2.2.1	Пульпа	3371.6	1755	616.6	5.90
3. Центрифугирование					
Поступило:					
2.2.1	Пульпа	3371.6	1755	616.6	5.90
Получено:					
3.2.1	Гипсовый продукт	1049.2	37.2	13.1	0.89
3.2.2	Раствор 1	2322.4	1717.8	603.6	5.01
4. Нейтрализация выщелоченного гипсового продукта					
Поступило:					
3.2.1	Гипсовый продукт	1049.2	37.2	13.1	0.89
4.1.2	Негашеная известь (90%)	8.2	-	-	-
Получено:					
4.2.1	Влажный гипсовый продукт	1081.4	27.8	-	0.89
5. Кристаллизация концентрата лантаноидов					
Поступило:					
3.2.2	Раствор 1	2322.4	1717.8	603.6	5.01
Получено:					
5.2.1	Сульфатный концентрат РЗЭ	12.9	1.45	0.53	3.66
5.2.2	Маточный раствор	2309.5	1716.35	603.1	1.35
6. Приготовление раствора NaOH					
Поступило:					
6.1.1	Вода	31.1	31.1	-	-
6.1.2	NaOH	3.46	-	-	-
Получено:					
6.2.1	Раствор NaOH	34.56	31.1	-	-
7. Конверсия сульфатного концентрата РЗЭ в гидроксидный					
Поступило:					
5.2.1	Сульфатный концентрат РЗЭ	12.9	1.45	0.53	3.66
6.2.1	Раствор NaOH	34.56	31.1	-	-
Получено:					
7.2.1	Гидроксидный концентрат РЗЭ	12.25	2.93	-	3.66
7.2.2	Сульфатный раствор	35.2	29.6	0.53	-
8. Промывка гидроксидного концентрата РЗЭ					
Поступило:					
7.2.1	Гидроксидный концентрат РЗЭ	12.25	2.93	-	3.66
8.1.2	Вода	5.7	5.7	-	-
Получено:					
8.2.1	Гидроксидный концентрат РЗЭ	12.25	2.93	-	3.66
8.2.2	Промывной раствор	5.7	5.7	-	-

Окночание приложения 2

1	2	3	4	5	6
9. Термообработка очищенного гипсового продукта					
Поступило:					
4.2.1	Влажный гипсовый продукт	1081.4	27.8	-	0.89
Получено:					
9.2.1	Строительный гипс	843	-	-	0.89
9.2.2	Пар	-	238.4	-	-
10. Укрепление сернокислого раствора					
Поступило:					
5.2.2	Маточный раствор	2309.5	1716.35	603.1	1.35
10.1.2	H ₂ SO ₄ (93.5 мас.%)	12.9	0.8	12.1	-
Получено:					
10.2.1	Оборотный раствор	2322.4	1717.15	615.2	1.35

Приложение 3

Материальный баланс извлечения РЗЭ методом перколяционного выщелачивания из ФДГ

Операция	Продукт	Масса, кг				Объем, м ³
		всего	в том числе			
			H ₂ O	H ₂ SO ₄	∑Tr ₂ O ₃	
1	2	3	4	5	6	7
1. Приготовление сернокислого раствора выщелачивания						
Поступило:						
1.1.1	Вода	1342	1342	-	-	1.342
1.1.2	H ₂ SO ₄ (93.5 мас.%)	61.4	4	57.4	-	0.033
Получено:						
1.2.1	Раствор 4 мас.% H ₂ SO ₄	1403.5	1346.1	57.4	-	1.4
2. Загрузка ФДГ в реактор перколяционного выщелачивания						
Поступило:						
2.1.1	ФДГ	1100	100	-	4.94	1.1
2.1.2	Вода	350	350	-	-	0.35
Получено:						
2.2.1	Пропитанный водой ФДГ	1450	450	-	4.94	1.1
3. Перколяционное выщелачивание РЗМ						
Поступило:						
2.2.1	Пропитанный водой ФДГ	1450	450	-	4.94	1.1
1.2.1	Раствор 4 мас.% H ₂ SO ₄	1403.5	1346	57.4	-	1.4
3.1.1	Вода	450	-	-	-	0.45
Получено:						
3.2.1	Промывной раствор	457.4	450	-	-	0.45
3.2.2	Раствор выщелачивания	1400	1346	43.05	2.495	1.4
3.2.3	Очищенный гипсовый продукт	1446	450	-	2.445	1.1
4. Сорбция						
Поступило:						
3.2.2	Раствор выщелачивания	1400	1346.1	43.05	2.495	1.4
4.1.1*	Сорбент КУ 2-8чС	-	-	-	0.525*	0.075
Получено:						
4.2.1	Сорбент с РЗМ	-	-	-	3.01*	0.075
4.2.2	Раствор 3 мас.% H ₂ SO ₄	1400	1346.1	43.05	0.010	1.4

* В первом цикле в сорбенте при десорбции оставляют 7 г·л⁻¹ ∑Tr₂O₃, и это количество РЗМ сохраняется затем постоянно.

Продолжение приложения 3

1	2	3	4	5	6	7
5. Десорбция кальция и тория						
Поступило:						
4.2.1	Сорбент с РЗМ	-	-	-	3.01	0.075
4.2.2	Раствор 3 мас.% H ₂ SO ₄	1400	1346.1	43.05	0.010	1.4
Получено:						
5.2.1	Сорбент с РЗМ	-	-	-	3.01	0.075
5.2.2	Раствор 3 мас.% H ₂ SO ₄	1400	1346.1	43.05	0.010	1.4
6. Приготовление раствора NH ₄ NO ₃ (28 мас.%)*						
Поступило:						
6.1.1	Аммиачная селитра	94	-	-	-	-
6.1.2	Вода	242	242	-	-	0.242
Получено:						
6.2.1	Раствор NH ₄ NO ₃ (28 мас.%)	336	242	-	-	0.3
7. Десорбция раствором NH ₄ NO ₃						
Поступило:						
5.2.2	Сорбент с РЗМ	-	-	-	3.01	0.075
6.2.1	Раствор NH ₄ NO ₃ (28 мас.%)	336	242	-	-	0.3
Получено:						
7.2.1	Сорбент	-	-	-	0.525	0.075
7.2.2	Элюат с РЗМ	336	242	-	2.485	0.3
8. Осаждение и фильтрация примесного кека						
Поступило:						
7.2.2	Элюат с РЗМ	336	242	-	2.485	0.3
8.1.1	NH ₃	0.42	-	-	-	-
8.1.2	CO ₂	1.08	-	-	-	-
Получено:						
8.2.1	Элюат pH = 4.4	336.5	242	-	2.478	0.3
8.2.2	Примесный кек	1	0.5	-	0.007	-
9. Осаждение и фильтрация концентрата РЗМ						
Поступило:						
8.2.1	Элюат pH = 4.4	336.5	242	-	2.478	0.3
9.1.1	NH ₃	0.84	-	-	-	-
9.1.2	CO ₂	2.18	-	-	-	-
Получено:						
9.2.1	Элюат pH = 7.5	331.5	237.85	-	0.015	0.3
9.2.2	Осадок концентрата РЗМ	8.0	4.15	-	2.463	-
10. Регенерация раствора NH ₄ NO ₃						
Поступило:						
9.2.1	Элюат pH = 7.5	331.5	237.85	-	0.015	0.3
10.1.1	HNO ₃ , 56 мас.%	3.15	1.4	-	-	-
Получено:						
10.2.1	Раствор NH ₄ NO ₃	334.6	239	-	0.015	0.3
11. Промывка карбонатного концентрата РЗМ						
Поступило:						
9.2.2	Осадок концентрата РЗМ	8.0	4.15	-	2.463	-
11.1.1	Вода	8.0	8.0	-	-	-
Получено:						
11.2.1	Промывной раствор	8.0	8.0	-	-	-
11.2.2	Влажный концентрат РЗМ	8.0	4.15	-	2.463	-

* Необходимо только при пуске производства.

Окончание приложения 3

1	2	3	4	5	6	7
12. Термообработка						
Поступило:						
11.2.2	Влажный концентрат РЗМ	8.0	4.15	-	2.463	-
Получено:						
12.2.1	Концентрат РЗМ	3.85	-	-	2.463	-
12.2.2	Пары воды	4.15	-	-	-	-
13. Фасовка и упаковка концентрата РЗМ						
Поступило:						
12.2.1	Концентрат РЗМ	3.85	-	-	2.463	-
Получено:						
13.2.1	Концентрат РЗМ	3.85	-	-	2.463	-
14. Регенерация сернокислого раствора выщелачивания						
Поступило:						
4.2.2	Раствор 3 мас.% H ₂ SO ₄	1400	1346	43.05	0.010	1.4
14.1.1	H ₂ SO ₄ , 93.5 мас.%	15	1	14.35	-	-
14.1.2	NH ₄ F*	0.068	-	-	-	0.052
Получено:						
14.2.1	Раствор 4 мас.% H ₂ SO ₄	1415	1347	57.4	0.010	1.4
15. Осаждение и фильтрация фтор-фосфатного продукта						
Поступило:						
3.2.1	Промывной раствор	457.4	450	-	-	0.45
15.1.1	Известь гашеная	7.4	-	-	-	-
Получено:						
15.2.1	Оборотная вода	450	450	-	-	0.45
15.2.2	Фосфатно-фторидный продукт	14.8	-	-	-	-
16. Нейтрализация очищенного гипсового продукта						
Поступило:						
3.2.3	Очищенный гипсовый продукт	1446	450	-	2.445	0.9
16.1.1	Известь гашеная	4.1	-	-	-	-
Получено:						
16.2.1	Влажный гипсовый продукт	1450	450	-	2.445	1.1
17. Термообработка очищенного гипсового продукта						
Поступило:						
16.2.1	Влажный гипсовый продукт	1450	450	-	2.445	1.1
Получено:						
17.2.1	Строительный гипс	843	-	-	2.445	1.1
17.2.2	Вода	-	607	-	-	-

* Возможна замена 0.077 кг NaF.

Приложение 4

Материальный баланс извлечения РЗЭ из хранившегося на отвале ФПГ
методом перколяционного выщелачивания

Операция	Продукт	Масса, кг				Объем, м ³
		всего	в том числе			
			H ₂ O	H ₂ SO ₄	∑TГ ₂ O ₃	
1	2	3	4	5	6	7
1. Измельчение						
Поступило:						
1.1.1	ФПГ кусковой	1100	100	-	5.90	1.0
Получено:						
1.2.1	ФПГ	1100	100	-	5.90	1.1

Продолжение приложения 4

1	2	3	4	5	6	7
2. Приготовление сернокислого раствора выщелачивания						
Поступило:						
2.1.1	Вода	3259	3259	-	-	3.26
2.1.2	H ₂ SO ₄ (93.5 мас.%)	149	10	139.4	-	0.08
Получено:						
2.2.1	Раствор 4 мас.% H ₂ SO ₄	3408	3269	139.4	-	3.4
3. Загрузка ФПГ в реактор перколяционного выщелачивания						
Поступило:						
1.2.1	ФПГ	1100	100	-	5.90	1.1
3.1.1	Вода	350	350	-	-	0.35
Получено:						
3.2.1	Пропитанный водой ФПГ	1450	450	-	5.90	1.1
4. Перколяционное выщелачивание РЗЭ						
Поступило:						
3.2.1	Пропитанный водой ФПГ	1450	450	-	5.90	1.1
2.2.1	Раствор 4 мас.% H ₂ SO ₄	3408	3269	139.4	-	3.4
4.1.1	Вода	450	450	-	-	0.45
Получено:						
4.2.1	Промывной раствор	457.5	450	-	-	0.45
4.2.2	Раствор выщелачивания	3404.5	3269	104.6	3.746	3.4
4.2.3	Очищенный гипсовый продукт	1446	450	-	2.154	1.1
5. Сорбция						
Поступило:						
4.2.2	Раствор выщелачивания	3404.5	3269	104.6	3.746	3.4
5.1.1*	Сорбент КУ 2-8чС	-	-	-	0.788*	0.113
Получено:						
5.2.1	Сорбент с РЗЭ	-	-	-	4.519	0.113
5.2.2	Раствор 3.7 мас.% H ₂ SO ₄	3404.5	3269	104.6	0.015	3.4
6. Десорбция кальция и тория						
Поступило:						
5.2.1	Сорбент с РЗЭ	-	-	-	4.519	0.113
5.2.2	Раствор 3.7 мас.% H ₂ SO ₄	3404.5	3269	104.6	0.015	3.4
Получено:						
6.2.1	Сорбент с РЗЭ	-	-	-	4.519	0.113
6.2.2	Раствор 3.7 мас.% H ₂ SO ₄	3404.5	3269	104.6	0.015	3.4
7. Приготовление раствора NH ₄ NO ₃ (28 мас.%)**						
Поступило:						
7.1.1	Аммиачная селитра	141	-	-	-	-
7.1.2	Вода	363	363	-	-	0.363
Получено:						
7.2.1	Раствор NH ₄ NO ₃ (28 мас.%)	504	363	-	-	0.45
8. Десорбция раствором NH ₄ NO ₃						
Поступило:						
6.2.1	Сорбент с РЗЭ	-	-	-	4.519	0.113
7.2.1	Раствор NH ₄ NO ₃ (28 мас.%)	504	363	-	-	0.3
Получено:						
8.2.1	Сорбент	-	-	-	0.788	0.113
8.2.2	Элюат с РЗЭ	504	363	-	3.731	0.45

* В первом цикле в сорбенте при десорбции оставляют 7 г·л⁻¹ ΣТг₂О₃, и это количество РЗМ сохраняется затем постоянно.

** Необходимо только при пуске производства.

Продолжение приложения 4

1	2	3	4	5	6	7
9. Осаждение и фильтрация примесного кека						
Поступило:						
8.2.2	Элюат с РЗЭ	504	363	-	3.731	0.45
9.1.1	NH ₃	0.63	-	-	-	-
9.1.2	CO ₂	1.62	-	-	-	-
Получено:						
9.2.1	Элюат pH = 4.4	504.7	362	-	3.720	0.45
9.2.2	Примесный кек	1.5	0.8	-	0.011	-
10. Осаждение и фильтрация концентрата РЗМ						
Поступило:						
9.2.1	Элюат pH = 4.4	504.7	362	-	3.720	0.45
10.1.1	NH ₃	1.26	-	-	-	-
10.1.2	CO ₂	3.27	-	-	-	-
Получено:						
10.2.1	Элюат pH = 7.5	497.2	355.8	-	0.023	0.45
10.2.2	Осадок концентрата РЗЭ	12.0	6.2	-	3.697	-
11. Регенерация раствора NH ₄ NO ₃						
Поступило:						
10.2.1	Элюат pH = 7.5	497.2	356	-	0.023	0.45
11.1.1	HNO ₃ , 56 мас.%	4.73	2	-	-	-
Получено:						
11.2.1	Раствор NH ₄ NO ₃	502	358	-	0.023	0.45
12. Промывка карбонатного концентрата РЗЭ						
Поступило:						
10.2.2	Осадок концентрата РЗЭ	12.0	6.2	-	3.697	-
12.1.1	Вода	12	12	-	-	-
Получено:						
12.2.1	Промывной раствор	12	12	-	-	-
12.2.2	Влажный концентрат РЗЭ	12.0	6.2	-	3.697	-
13. Термообработка						
Поступило:						
12.2.2	Влажный концентрат РЗЭ	12.0	6.2	-	3.697	-
Получено:						
13.2.1	Концентрат РЗЭ	5.78	-	-	3.697	-
13.2.2	Пары воды	6.22	-	-	-	-
14. Фасовка и упаковка концентрата РЗЭ						
Поступило:						
13.2.1	Концентрат РЗЭ	5.78	-	-	3.697	-
Получено:						
14.2.1	Концентрат РЗЭ	5.78	-	-	3.697	-
15. Регенерация сернокислого раствора выщелачивания						
Поступило:						
5.2.2	Раствор 3.7 мас.% H ₂ SO ₄	3404.5	3269	104.6	0.015	3.4
15.1.1	H ₂ SO ₄ , 93.5 мас.%	11.2	0.7	10.5	-	-
15.1.2	NH ₄ F*	0.16	-	-	-	0.12
Получено:						
15.2.1	Раствор 4 мас.% H ₂ SO ₄	3416	3270	115	0.015	3.4

* Возможна замена 0.18 кг NaF.

Окончание приложения 4

1	2	3	4	5	6	7
16. Осаждение и фильтрация фтор-фосфатного продукта						
Поступило:						
4.2.1	Промывной раствор	457.4	450	-	-	0.45
16.1.1	Известь гашеная	7.4	-	-	-	-
Получено:						
16.2.1	Оборотная вода	450	450	-	-	0.45
16.2.2	Фосфатно-фторидный продукт	14.8	-	-	-	-
17. Нейтрализация очищенного гипсового продукта						
Поступило:						
4.2.3	Очищенный гипсовый продукт	1446	450	-	2.154	0.9
17.1.1	Известь гашеная	4.1	-	-	-	-
Получено:						
17.2.1	Влажный гипсовый продукт	1450	450	-	2.154	0.9
18. Термообработка очищенного гипсового продукта						
Поступило:						
17.2.1	Влажный гипсовый продукт	1450	450	-	2.154	0.9
Получено:						
18.2.1	Строительный гипс	843	-	-	2.154	0.9
18.2.2	Вода	-	607	-	-	-

Приложение 5

**Материальный баланс извлечения РЗЭ из ФПГ текущего производства
методом перколяционного выщелачивания**

Операция	Продукт	Масса, кг				Объем, м ³
		всего	в том числе			
			H ₂ O	H ₂ SO ₄	∑Tr ₂ O ₃	
1	2	3	4	5	6	7
1. Приготовление содержащего фторид-ион водного раствора						
Поступило:						
1.1.1	Вода	350	350	-	-	0.35
1.1.2	Натрий фтористый	5.4	-	-	-	-
Поступило:						
1.2.1	Раствор	355.4	350	-	-	0.35
2. Приготовление сернокислого раствора выщелачивания						
Поступило:						
2.1.1	Вода	3259	3259	-	-	3.26
2.1.2	H ₂ SO ₄ (93.5 мас.%)	149	10	139.4	-	0.08
Получено:						
2.2.1	Раствор 4 мас.% H ₂ SO ₄	3408	3269	139.4	-	3.4
3. Загрузка ФПГ в реактор перколяционного выщелачивания						
Поступило:						
3.1.1	ФПГ	1100	100	-	5.90	1.1
1.2.1	Раствор	355.4	350	-	-	0.35
Получено:						
3.2.1	Пропитанный ФПГ	1455.4	450	-	5.90	1.1
4. Перколяционное выщелачивание РЗМ						
Поступило:						
3.2.1	Пропитанный ФПГ	1455.4	450	-	5.90	1.1
2.2.1	Раствор 4 мас.% H ₂ SO ₄	3408	3269	139.4	-	3.4
4.1.1	Вода	450	450	-	-	0.45
Получено:						
4.2.1	Промывной раствор	462.9	450	-	-	0.45
4.2.2	Раствор выщелачивания	3404.5	3269	104.6	3.746	3.4
4.2.3	Очищенный гипсовый продукт	1446	450	-	2.154	1.1

Продолжение приложения 5

1	2	3	4	5	6	7
5. Сорбция						
Поступило:						
4.2.2	Раствор выщелачивания	3404.5	3269	104.6	3.746	3.4
5.1.1*	Сорбент КУ 2-8чС	-	-	-	0.788*	0.113
Получено:						
5.2.1	Сорбент с РЗМ	-	-	-	4.519	0.113
5.2.2	Раствор 3.6 мас.% H ₂ SO ₄	3404.5	2819	104.6	0.015	3.4
6. Десорбция кальция и тория						
Поступило:						
5.2.1	Сорбент с РЗМ	-	-	-	4.519	0.113
5.2.2	Раствор 3.6 мас.% H ₂ SO ₄	3404.5	2819	104.6	0.015	3.4
Получено:						
6.2.1	Сорбент с РЗМ	-	-	-	4.519	0.113
6.2.2	Раствор 3.6 мас.% H ₂ SO ₄	3404.5	2819	104.6	0.015	3.4
7. Приготовление раствора NH ₄ NO ₃ (28 мас.%)**						
Поступило:						
7.1.1	Аммиачная селитра	141	-	-	-	-
7.1.2	Вода	363	363	-	-	0.363
Получено:						
7.2.1	Раствор NH ₄ NO ₃ (28 мас.%)	504	363	-	-	0.45
8. Десорбция раствором NH ₄ NO ₃						
Поступило:						
6.2.1	Сорбент с РЗМ	-	-	-	4.519	0.113
7.2.1	Раствор NH ₄ NO ₃ (28 мас.%)	504	363	-	-	0.3
Получено:						
8.2.1	Сорбент	-	-	-	0.788	0.113
8.2.2	Элюат с РЗМ	504	363	-	3.731	0.45
9. Осаждение и фильтрация примесного кека						
Поступило:						
8.2.2	Элюат с РЗМ	504	363	-	3.731	0.45
9.1.1	NH ₃	0.63	-	-	-	-
9.1.2	CO ₂	1.62	-	-	-	-
Получено:						
9.2.1	Элюат pH = 4.4	504.7	362	-	3.720	0.45
9.2.2	Примесный кек	1.5	0.8	-	0.011	-
10. Осаждение и фильтрация концентрата РЗМ						
Поступило:						
9.2.1	Элюат pH = 4.4	504.7	362	-	3.720	0.45
10.1.1	NH ₃	1.26	-	-	-	-
10.1.2	CO ₂	3.27	-	-	-	-
Получено:						
10.2.1	Элюат pH = 7.5	497.2	355.8	-	0.023	0.45
10.2.2	Осадок концентрата РЗМ	12.0	6.2	-	3.697	-
11. Регенерация раствора NH ₄ NO ₃						
Поступило:						
10.2.1	Элюат pH = 7.5	497.2	356	-	0.023	0.45
11.1.1	HNO ₃ , 56 мас.%	4.73	2	-	-	-
Получено:						
11.2.1	Раствор NH ₄ NO ₃	502	358	-	0.023	0.45

* В первом цикле в сорбенте при десорбции оставляют 7 г·л⁻¹ ΣТг₂О₃, и это количество РЗМ сохраняется затем постоянно.

** Необходимо только при пуске производства.

Окончание приложения 5

1	2	3	4	5	6	7
12. Промывка карбонатного концентрата РЗМ						
Поступило:						
10.2.2	Осадок концентрата РЗМ	12.0	6.2	-	3.697	-
12.1.1	Вода	12	12	-	-	-
Получено:						
12.2.1	Промывной раствор	12	12	-	-	-
12.2.2	Влажный концентрат РЗМ	12.0	6.2	-	3.697	-
13. Термообработка						
Поступило:						
12.2.2	Влажный концентрат РЗМ	12.0	6.2	-	3.697	-
Получено:						
13.2.1	Концентрат РЗМ	5.78	-	-	3.697	-
13.2.2	Пары воды	6.22	-	-	-	-
14. Фасовка и упаковка концентрата РЗМ						
Поступило:						
13.2.1	Концентрат РЗМ	5.78	-	-	3.697	-
Получено:						
14.2.1	Концентрат РЗМ	5.78	-	-	3.697	-
15. Регенерация сернокислого раствора выщелачивания						
Поступило:						
5.2.2	Раствор 3.7 мас.% H ₂ SO ₄	3404.5	2819	104.6	0.015	3.4
15.1.1	H ₂ SO ₄ , 93.5 мас.%	11.2	0.7	10.5	-	-
15.1.2	NH ₄ F*	0.16	-	-	-	0.12
Получено:						
15.2.1	Раствор 4 мас.% H ₂ SO ₄	3416	3270	115	0.015	3.4
16. Осаждение и фильтрация фтор-фосфатного продукта						
Поступило:						
4.2.1	Промывной раствор	462.9	450	-	-	0.45
16.1.1	Известь гашеная	11.7	-	-	-	-
Получено:						
16.2.1	Оборотная вода	450	450	-	-	0.45
16.2.2	Фосфатно-фторидный продукт	19	-	-	-	-
17. Нейтрализация очищенного гипсового продукта						
Поступило:						
4.2.3	Очищенный гипсовый продукт	1446	450	-	2.154	0.9
17.1.1	Известь гашеная	4.1	-	-	-	-
Получено:						
17.2.1	Влажный гипсовый продукт	1450	450	-	2.154	0.9
18. Термообработка очищенного гипсового продукта						
Поступило:						
17.2.1	Влажный гипсовый продукт	1450	450	-	2.154	0.9
Получено:						
18.2.1	Строительный гипс	843	-	-	2.154	-
18.2.2	Вода	-	607	-	-	-

* Возможна замена 0.18 кг NaF.

Приложение 6

Материальный баланс при одностадийном осаждении РЗЭ из 1 м³ оборотной ЭФК

Операция	Продукт	Масса, кг			
		всего	в том числе		
			P ₂ O ₅	F	ΣLn ₂ O ₃
1. Осаждение концентрата РЗЭ и фильтрация					
Поступило:					
1.1.1	ЭФК	1120	235	15	1.10
1.1.2	Na ₂ SO ₄	31	-	-	-
1.1.3	H ₂ SO ₄ (93.5 мас.%)	237.3	-	-	-
Получено:					
1.2.1	ЭФК	1483.6	232.8	1.8	0.10
1.2.2	Черновой фторидный концентрат	26.7	2.2	13.2	1.00
2. Термообработка					
Поступило:					
2.1.1	H ₂ SO ₄ (93.5 мас.%)	23.3	-	-	-
2.1.2	SiO ₂ ·nH ₂ O (п.п.п. 25%)	2.9	-	-	-
1.2.2	Черновой фторидный концентрат	26.7	2.2	13.2	1.00
Получено:					
2.2.1	Черновой сульфатный концентрат	31	2.2	-	1.00
2.2.2	Возгон	21.9	-	13.2	-
3. Выщелачивание					
Поступило:					
2.2.1	Черновой сульфатный концентрат	31	2.2	-	1.00
3.1.1	Вода	74	-	-	-
Получено:					
3.2.1	Сульфатный концентрат	10	0.05	-	1.00
3.2.2	Раствор 20 мас.% NaHSO ₄	95	2.15	-	-
4. Приготовление раствора NaOH					
Поступило:					
4.1.1	Вода	28.6	-	-	-
4.1.2	NaOH	4.8	-	-	-
Получено:					
4.2.1	Раствор NaOH	37.1	-	-	-
5. Щелочная конверсия концентрата РЗЭ					
Поступило:					
3.2.1	Сульфатный концентрат	10	0.05	-	1.00
5.1.2	Раствор NaOH	33.4	-	-	-
Получено:					
5.2.1	Гидратный концентрат РЗЭ	9.4	-	-	1.00
5.2.2	Раствор Na ₂ SO ₄ + NaOH	34	0.05	-	-
6. Дробная конденсация					
Поступило					
2.2.2	Возгон	21.9	-	13.2	-
Получено:					
6.2.1	SiF ₄	17.7	-	12.9	-
6.2.2	Вода	4.2	-	0.3	-

Приложение 7

Материальный баланс при двухстадийном осаждении РЗЭ из 1 м³ оборотной ЭФК

Операция	Продукт	Масса, кг			
		Всего	В том числе		
			P ₂ O ₅	F	ΣLn ₂ O ₃
1. Осаждение концентрата Na ₂ SiF ₆ и фильтрация					
Поступило:					
1.1.1	ЭФК	1120	235	15	1.10
1.1.2	Na ₂ SO ₄	28	-	-	-
Получено:					
1.2.1	Обесфторенная ЭФК	1119	232.6	1.5	1.10
1.2.2	Концентрат Na ₂ SiF ₆	29	2.4	13.5	-
2. Осаждение концентрата РЗЭ и фильтрация					
Поступило:					
1.2.1	Обесфторенная ЭФК	1119	232.6	1.5	1.10
2.1.1	H ₂ SO ₄ (93.5 мас.%)	213.6	-	-	-
Получено:					
2.2.1	ЭФК	1327.1	232.1	1.49	0.18
2.2.2	Сульфатный концентрат РЗЭ	5.5	0.5	0.01	0.92
3. Приготовление раствора NaOH					
Поступило:					
3.1.1	Вода	27.5	-	-	-
3.1.2	NaOH	2.7	-	-	-
Получено:					
3.2.1	Раствор NaOH	30.2	-	-	-
4. Щелочная конверсия сульфатного концентрата РЗЭ					
Поступило:					
2.2.2	Сульфатный концентрат РЗЭ	5.5	0.5	0.01	0.92
3.2.1	Раствор NaOH	30.2	-	-	-
Получено:					
4.2.1	Гидратный концентрат РЗЭ	4.5	-	-	0.92
4.2.2	Раствор Na ₂ SO ₄ + NaOH	25.7	0.5	0.01	-

Приложение 8

Материальный баланс при выделении РЗЭ
осаждением в виде фтор-фосфатных концентратов из ПЭФК

Операция	Продукт	Масса, кг			
		всего	в том числе		
			P ₂ O ₅	F	ΣLn ₂ O ₃
1	2	3	4	5	6
1. Осаждение фтор-фосфатного концентрата и фильтрация					
Поступило:					
1.1.1	ЭФК	1260	350	16.5	1.30
1.1.2	NH ₄ F	20.0	-	10.3	-
1.1.3	NH ₃	8.8	-	-	-
Получено:					
1.2.1	ЭФК	1257.3	325.4	21.5	0.026
1.2.2	Фтор-фосфатный концентрат РЗЭ*	80.7	24.6	5.3	1.274

* Влажность 64.5%.

Окончание приложения 8

1	2	3	4	5	6
2. Промывка					
Поступило:					
1.2.2	Фтор-фосфатный концентрат РЗЭ	80.7	24.6	5.3	1.274
2.1.2	Вода	86	-	-	-
Получено:					
2.2.1	Промытый концентрат РЗЭ*	24.4	1.8	5.3	1.236
2.2.2	Фосфорнокислый раствор	142.3	22.8	-	0.038
3. Сорбционная конверсия					
Поступило:					
2.2.1	Промытый концентрат РЗЭ*	24.4	1.8	5.3	1.236
3.1.1	Серная кислота (93.5%)	5	-	-	-
3.1.2	Вода	102.8	-	-	-
3.1.3	Сульфоксидный катионит	0.13 м ³	-	-	-
Получено:					
3.2.1	Сульфоксидный катионит с РЗЭ	0.13 м ³	-	-	1.051
3.2.2	Раствор с взвесью	127.2	1.8	5.3	0.185
4. Десорбция					
Поступило:					
3.2.1	Сульфоксидный катионит с РЗЭ	0.13 м ³	-	-	1.051
4.1.1	Нитрат аммония	25.2	-	-	-
4.1.2	Вода	79.8	-	-	-
Получено:					
4.2.1	Сульфоксидный катионит	0.13 м ³	-	-	-
4.2.2	Элюат	106	-	-	1.051
5. Нейтрализация и фильтрация 1					
Поступило:					
4.2.2	Элюат	106	-	-	1.051
5.1.1	Аммиак	0.44	-	-	-
5.1.2	Углекислый газ	0.57	-	-	-
Получено:					
5.2.1	Элюат	106.9	-	-	1.046
5.2.2	Th кек	0.1	-	-	0.005
6. Нейтрализация и фильтрация 2					
Поступило:					
5.2.1	Элюат	106.9	-	-	1.046
6.1.1	Аммиак	1	-	-	-
6.1.2	Углекислый газ	1.3	-	-	-
Получено:					
6.2.1	Элюат	101	-	-	0.003
6.2.2	Концентрат РЗЭ	8.2	-	-	1.043
7. Нейтрализация и фильтрация 3					
Поступило:					
6.2.1	Элюат	101	-	-	0.003
7.1.1	Аммиак	1	-	-	-
7.1.2	Углекислый газ	1.3	-	-	-
Получено:					
7.2.1	Элюат	100.4	-	-	-
7.2.2	Кальций углекислый	2.9	-	-	0.003

* Влажность 50%.

Приложение 9

Материальный баланс при выделении РЗЭ из ПЭФК сорбцией сульфоксидным катионитом

Операция	Продукт	Масса, кг			
		Всего	В том числе		
			P ₂ O ₅	F	ΣLn ₂ O ₃
1. Сорбция					
Поступило:					
1.1.1	ЭФК	1260	350	16.5	1.30
1.1.2	Сорбент	0.3 м ³	-	-	-
Получено:					
1.2.1	ЭФК	1071	297.5	14.02	0.018
1.2.2	Пропитанный ЭФК сорбент с РЗЭ	0.3 м ³	52.5	2.48	1.282
2. Вакуумирование					
Поступило:					
1.2.2	Сорбент с РЗЭ	0.3 м ³	52.5	2.48	1.282
Получено:					
2.2.1	Сорбент с РЗЭ	0.3 м ³	2.5	0.12	1.279
2.2.2	ЭФК	180	50	2.36	0.003
3. Промывка					
Поступило:					
2.2.1	Сорбент с РЗЭ	0.3 м ³	2.5	0.12	1.279
3.1.1	Вода	14	-	-	-
Получено:					
3.2.1	Сорбент с РЗЭ	0.3 м ³	0.5	0.02	1.279
3.2.2	Фосфорнокислый раствор	16	2	0.10	-
4. Десорбция					
Поступило:					
3.2.1	Сорбент с РЗЭ	0.3 м ³	0.5	0.02	1.279
4.1.1	Нитрат аммония	30.7	-	-	-
4.1.2	Вода	97.3	-	-	-
Получено:					
4.2.1	Сульфоксидный катионит	0.13 м ³	-	-	-
4.2.2	Элюат	129	-	-	1.279
5. Нейтрализация и фильтрация 1					
Поступило:					
4.2.2	Элюат	129	-	-	1.279
5.1.1	Аммиак	1.3	-	-	-
5.1.2	Углекислый газ	1.5	-	-	-
Получено:					
5.2.1	Элюат	125.3	-	-	0.006
5.2.2	Концентрат РЗЭ	6.5	-	-	1.273
6. Нейтрализация и фильтрация 2					
Поступило:					
5.2.1	Элюат	125.3	-	-	0.006
6.1.1	Аммиак	2.2	-	-	-
6.1.2	Углекислый газ	2.6	-	-	-
Получено:					
6.2.1	Элюат	125.7	-	-	-
6.2.2	Кальций углекислый	4.4	-	-	0.006

Перечень основных патентов

ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева КНЦ РАН по тематике:

«Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения»

1. Пат. 2225892 РФ, МПК7 С22В59/00, 3/08. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Локшин Э.П., Вершкова Ю.А., Калинин В.Т. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2002120079/02; заявл. 23.07.02; опубл. 20.03.04, Бюл. № 8.

2. Пат. 2293781 РФ, МПК С22В59/00, 3/08 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Локшин Э.П., Калинин В.Т., Ивлев К.Г. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН; № 2005120944/02; заявл. 04.07.05; опубл. 20.02.07, Бюл. № 5.

3. Пат. 2337881 РФ, МПК С01F17/00, С01В25/237 (2006.01). Способ извлечения лантаноидов из фосфорной кислоты / Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2007107034/15; заявл. 26.02.07; опубл. 10.11.08, Бюл. № 31.

4. Пат. 2337879 РФ, МПК С02F11/46 (2006.01). Способ переработки фосфогипса, содержащего соединения фосфора и лантаноиды / Локшин Э.П., Гришин Н.Н., Сергиенко В.С., Тареева О.А., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН, ООО «Пирит Технолоджи». № 2007121274/15; заявл. 06.06.07; опубл. 10.11.08, Бюл. № 31.

5. Пат. 2381178 РФ, МПК С01F17/00, С01В25/237 (2006.01). Способ извлечения лантаноидов из экстракционной фосфорной кислоты / Локшин Э.П., Тареева О.А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2008128333/15; заявл. 11.07.08; опубл. 10.02.10, Бюл. № 4.

6. Пат. 2429199 РФ, МПК С01F17/00, С22В59/00 (2006.01). Способ очистки фторсодержащего редкоземельного концентрата / Локшин Э.П., Тареева О.А.; Учреждение Российской академии наук Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья им. И.В. Тананаева Кол. науч. центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН). № 2010109658/05; заявл. 15.03.10; опубл. 20.09.11, Бюл. № 26.

7. Пат. 2430885 РФ, МПК С01F17/00, С22В3/06 (2006.01). Способ извлечения лантаноидов из апатитового концентрата / Локшин Э.П., Иваненко В.И., Тареева О.А., Корнейков Р.И.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2010111828/05; заявл. 26.03.10; опубл. 10.10.11, Бюл. № 28.

8. Пат. 2443630 РФ, МПК С01F17/00 (2006.01). Способ извлечения лантаноидов из экстракционной фосфорной кислоты / Локшин Э.П., Тареева О.А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2010132370/05; заявл. 02.08.10; опубл. 27.02.12, Бюл. № 6.

9. Пат. 2458999 РФ, МПК С22В59/00, 3/08, 3/24 (2006.01). Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) и гипса / Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т.;

Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2011117233/02; заявл. 28.04.11; опубл. 20.08.12, Бюл. № 23.

10. Пат. 2465207 РФ, МПК C01F17/00, C22B59/00 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты / Локшин Э.П., Тареева О.А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2011128682/05; заявл. 11.07.11; опубл. 27.10.12, Бюл. № 30.

11. Пат. 2487083 РФ, МПК C01F11/46, 17/00 (2006.01). Способ переработки фосфогипса / Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2012115129/05; заявл. 16.04.12; опубл. 10.07.13, Бюл. № 19.

12. Пат. 2507276 РФ, МПК C22B3/08, 59/00 (2006.01). Способ переработки фосфополугидрата / Локшин Э.П., Тареева О.А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2012156081/02; заявл. 24.12.12; опубл. 20.02.14, Бюл. № 5.

13. Пат. 2509169 РФ, МПК C22B59/00, 3/20, C01F17/00 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты / Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2013115544/02; заявл. 05.04.13; опубл. 10.03.14, Бюл. № 7.

14. Пат. 2523319 РФ, МПК C01F17/00, C22B59/00, 3/08 (2006.01). Способ очистки фосфатно-фторидного концентрата РЗЭ / Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2013109270/05; заявл. 01.03.13; опубл. 20.07.14, Бюл. № 20.

15. Пат. 2525947 РФ, МПК C22B59/00, 3/24, C01F17/00 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты / Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2013130651/02; заявл. 03.07.13; опубл. 20.08.14, Бюл. № 23.

16. Пат. 2551292 РФ, МПК C01F11/46, 17/00, C22B3/08, B01J39/00 (2006.01). Способ переработки фосфогипса / Локшин Э.П., Тареева О.А., Ким Владимир, Ефимов Ю.С., Костинец А.М.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2014108085/05; заявл. 03.03.14; опубл. 20.05.15, Бюл. № 14.

17. Пат. 2552602 РФ, МПК C22B59/00, 3/08 (2006.01). Способ переработки фосфогипса / Локшин Э.П., Тареева О.А., Ким В., Ефимов Ю.С., Костинец А.М.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2014121131/05; заявл. 23.05.14; опубл. 10.06.15, Бюл. № 16.

18. Заявка 2015111977 РФ, МПК C22B3/08, 59/00, C01F11/46, 17/00 (2006.01). Способ переработки фосфогипса / Локшин Э.П., Тареева О.А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2015111977/02; заявл. 01.04.15.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Принятые обозначения.....	3
Введение.....	4
1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СТРОНЦИЯ И РАДИОНУКЛИДОВ МЕЖДУ ПРОДУКТАМИ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА.....	14
2. РАСТВОРИМОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СЕРНО-ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ.....	27
2.1. Растворимость гидратированных фосфатов редкоземельных элементов в серно-фосфорнокислых растворах.....	28
2.2. Растворимость двойных сульфатов редкоземельных элементов с натрием или калием в серно-фосфорнокислых растворах.....	31
2.3. Растворимость фторидов редкоземельных элементов в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C.....	41
2.4. Растворимость редкоземельных элементов в фосфорно-сернокислых растворах при 70°C.....	47
2.5. Растворимость фторидов редкоземельных элементов, кальция, алюминия и железа фосфорнокислых растворах.....	52
3. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОГИПСА.....	57
3.1. Общая характеристика фосфогипсов основных заводов России.....	57
3.2. Выделение редкоземельных элементов при конверсии фосфогипса в карбонат кальция.....	60
3.3. Агитационное выщелачивание редкоземельных элементов из фосфогипса.....	64
3.3.1. Выщелачивание редкоземельных элементов из фосфополугидрата азотно- и серноокислыми растворами.....	67
3.3.2. Выщелачивание редкоземельных элементов из фосфодигидрата азотноокислыми растворами.....	75
3.3.3. Сернокислотное выщелачивание фосфополугидрата.....	77
3.3.3.1. Выщелачивание «лежалого» фосфополугидрата.....	81
3.3.3.2. Выщелачивание фосфополугидрата текущего производства.....	88
3.3.3.3. Активация выщелачивания редкоземельных элементов из фосфополугидрата текущего производства.....	96
3.3.4. Сернокислотное выщелачивание фосфодигидрата.....	100
3.4. Перколяционное выщелачивание фосфогипсов.....	110
3.4.1. Перколяционное выщелачивание фосфодигидрата.....	111
3.4.2. Перколяционное выщелачивание фосфополугидрата и его смесей с фосфодигидратом.....	117
3.4.3. Исследование закономерностей выщелачивания тория при перколяционном выщелачивании фосфогипса.....	122
3.4.4. Предотвращение накопления тория в растворах выщелачивания.....	128

3.5. Выделение редкоземельных элементов из сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса.....	132
3.5.1. Извлечение редкоземельных элементов экстракцией и ионной флотацией.....	132
3.5.2. Осаждение концентратов на основе фторидов редкоземельных элементов.....	135
3.5.3. Осаждение концентратов на основе двойных сульфатов редкоземельных элементов и натрия.....	136
3.5.4. Извлечение редкоземельных элементов сорбцией.....	140
3.5.4.1. Выбор сорбента.....	140
3.5.4.2. Состав ионных форм редкоземельных элементов, сорбируемых сульфокатитонитом из сульфатных растворов.....	143
3.5.4.3. Сорбция из растворов выщелачивания фосфогипса.....	145
3.5.4.4. Десорбция редкоземельных элементов из сульфоксидного катионита.....	150
3.5.4.5. Получение нерадиоактивного концентрата редкоземельных элементов из элюатов на основе солей аммония.....	162
3.6. Утилизация твердых и жидких промпродуктов и отходов сернокислотного выщелачивания редкоземельных элементов из фосфогипса.....	169
3.6.1. Нейтрализация очищенного гипсового продукта.....	169
3.6.2. Утилизация фосфор- и фторсодержащих водных растворов....	171
3.6.3. Пути регенерации сернокислых растворов выщелачивания....	172
4. ВЫДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ДИГИДРАТНОГО ПРОЦЕССА.....	175
4.1. Осаждение концентрата двойных сульфатов редкоземельных элементов и натрия.....	179
4.2. Осаждение фтор-фосфатных концентратов редкоземельных элементов.....	183
4.3. Сорбционное извлечение редкоземельных элементов.....	192
5. ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФАТНЫХ И ФТОР-ФОСФАТНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ.....	201
5.1. Десульфатация редкоземельных концентратов.....	201
5.1.1. Десульфатация растворами азотнокислого кальция.....	201
5.1.2. Десульфатация растворами соды.....	203
5.1.3. Десульфатация водными растворами гидроксида натрия.....	205
5.2. Переработка фтор-фосфатного редкоземельного концентрата.....	206
5.2.1. Промывка концентрата водой.....	206
5.2.2. Обработка концентрата сернокислым раствором.....	208
5.2.3. Термообработка концентрата.....	209
5.2.4. Сорбционная конверсия фтор-фосфатного концентрата.....	212

6. ПРИНЦИПАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ И ПРОМПРОДУКТОВ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ХИБИНСКОГО АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА НА МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ.....	214
6.1. Принципиальные технологические схемы извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса.....	216
6.1.1. Переработка хранившегося в отвале фосфополугидрата методом агитационного выщелачивания.....	216
6.1.2. Переработка фосфогипса методом перколяционного выщелачивания.....	218
6.2. Принципиальные технологические схемы извлечения редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты	221
6.2.1. Извлечение редкоземельных элементов из оборотной экстракционной фосфорной кислоты осаждением концентрата на основе двойных сульфатов редкоземельных элементов и натрия.....	221
6.2.2. Извлечение редкоземельных элементов из производственной экстракционной фосфорной кислоты осаждением фтор-фосфатных концентратов.....	223
6.2.3. Извлечение редкоземельных элементов сорбцией.....	224
7. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ И ПРОМПРОДУКТОВ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ.....	226
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	228
ЛИТЕРАТУРА.....	229
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	247

Научное издание

Эфроим Пинхусович Локшин,
Ольга Альбертовна Тареева

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ
ХИБИНСКОГО АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА
НА МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ**

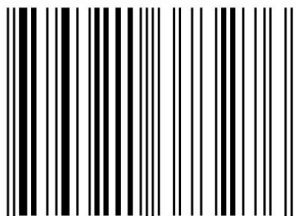
Редактор В.И. Хяргинен
Технический редактор В.Ю. Жиганов

Подписано к печати 19.06.2015
Формат бумаги 60x84 1/8.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Times/Cyrillic
Усл. печ. л. 36,04. Заказ № 29. Тираж 200 экз.

Российская Академия Наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Кольский научный центр Российской академии наук
184209, Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14

ISBN 978-5-91137-327-6



9 785911 373276

Российская Академия Наук

КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В.Тананаева

Россия, 184209, Мурманская область, г.Апатиты, ул.Ферсмана, 26а

