

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В.ТАНАНАЕВА
КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

На правах рукописи

Тареева Ольга Альбертовна

**РАЗРАБОТКА СЕРНОКИСЛОТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ФОСФОПОЛУГИДРАТА**

05.16.02 – металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Апатиты – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН

Научный руководитель: доктор технических наук
Локшин Эфроим Пинхусович

Официальные оппоненты: **Гришин Николай Никитович**
доктор химических наук,
старший научный сотрудник,
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН
заведующий отделом

Тюремнов Александр Вадимович
кандидат технических наук,
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
научный сотрудник

Ведущая организация: ОАО «Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. профессора Я.В. Самойлова

Защита диссертации состоится « 7 » декабря 2012 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН по адресу: Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, 26а

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

Автореферат разослан « ___ » _____ 2012 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 002.105.01
кандидат технических наук

Громов П.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Редкоземельные элементы (РЗМ) и их соединения обладают рядом уникальных свойств, обеспечивших их широкое применение в различных областях промышленности.

В настоящее время в России и СНГ работает единственное добывающее редкоземельное сырьё предприятие – ОАО «Ловозерский ГОК» в Мурманской области. До начала 1990 годов его годовая мощность по лопаритовому концентрату достигала 27000 т, в 2011 г. произведено только 4500 т концентрата, в котором содержится ≈ 1450 т оксидов РЗМ, при этом номенклатура редкоземельной товарной продукции ограничена комплексными продуктами и индивидуальными РЗМ цериевой (La, Ce, Pr, Nd) группы, тяжелых РЗМ и иттрия в нём практически нет.

По состоянию на 01.01.1995 г. 43.5% запасов категорий В+С₁+С₂ РЗМ России представлено апатитовыми месторождениями Хибинского массива. Хибинский апатитовый концентрат является одним из наиболее перспективных источников РЗМ, поскольку:

1. Соотношение большинства индивидуальных РЗМ, содержащихся в апатитовом концентрате, близко к оптимальному в структуре потребления.

2. В случае успешного решения проблемы выделения РЗМ их количество в перерабатываемом на заводах минеральных удобрений в России апатитовом концентрате может обеспечить не только полное удовлетворение потребностей страны, но и экспорт.

3. Для извлечения РЗМ из апатитового концентрата требуются относительно небольшие расходы, так как затраты на добычу руды, обогащение и вскрытие апатита отнесены на основной продукт фосфорного производства.

4. Выделяемые при переработке апатитового концентрата соединения РЗМ содержат мало радиоактивных компонентов, что упрощает их дальнейшую переработку.

Апатитовый концентрат перерабатывается на минеральные удобрения различными способами, при этом значительная часть по полугидратной серноокислотной технологии. Ежегодно вместе с ФПГ в отвалы попадает около 22000 тонн оксидов РЗМ.

Актуальной является разработка технологии комплексной утилизации ФПГ, предусматривающей не только извлечение РЗМ, но и очистку ФПГ от примесей фосфора и фтора до уровня, допускающего использование фосфогипса для производства строительных материалов и цемента.

Цель работы

Целью работы является физико-химическое обоснование и разработка комплексной технологии переработки ФПГ, предусматривающей извлечение РЗМ с одновременным получением гипса, удовлетворяющего по содержанию примесей фтора и фосфора требованиям строительной и цементной промышленности.

Для этого необходимо:

1. Изучить растворимость соединений РЗМ (двойных сульфатов щелочных металлов и РЗМ, фторидов и фосфатов РЗМ) в серно-фосфорнокислых растворах.
2. Исследовать закономерности выщелачивания РЗМ, фосфора и фтора из ФПГ растворами серной кислоты.
3. Разработать методы выделения РЗМ из растворов выщелачивания.
4. Разработать методы десульфатации концентратов РЗМ с получением продуктов, переработка которых осуществима известными методами.
5. На основе полученных результатов разработать технологическую схему извлечения РЗМ из ФПГ с одновременным получением гипса, удовлетворяющего по содержанию примесей фтора и фосфора требованиям строительной и цементной промышленности.

Научная новизна

Разработаны научные основы комплексной технологии переработки ФПГ, включающей извлечение концентратов РЗМ и получение очищенного от фосфора и фтора фосфогипса, в том числе:

1. Впервые исследована зависимость растворимости двойных сульфатов РЗМ и натрия или калия, фторидов и фосфатов РЗМ в серно-фосфорнокислых растворах от концентрации серной (0-60 мас.%) и фосфорной (0-41.4 г·л⁻¹) кислот:

– Найдено, что в воде, сернокислых и серно-фосфорнокислых растворах лантан, церий, празеодим и неодим с натрием и калием, а также гадолиний, самарий, европий с натрием образуют конгруэнтно растворимые двойные сульфаты с отношением атомов РЗМ и щелочного металла 1:1; двойные сульфаты иттрия мало устойчивы в сернокислом растворе: $YK(SO_4)_2 \cdot H_2O$ устойчив только в водном растворе, а $YNa(SO_4)_2 \cdot H_2O$ в растворах с концентрацией H_2SO_4 около 4 мас.%; в растворах одного состава растворимость натриевых двойных сульфатов заметно меньше, чем калиевых; при повышении концентрации H_2SO_4 растворимость двойных сульфатов РЗМ сначала возрастает и затем, пройдя через максимум, уменьшается; при постоянной концентрации H_2SO_4 увеличение концентрации фосфорной кислоты в исследованных интервалах как правило мало влияет на растворимость двойных сульфатов.

– Фториды РЗМ по величине растворимости в серно-фосфорнокислых растворах одинакового состава образуют ряд $CeF_3 < LaF_3 < NdF_3 < YF_3 < PrF_3 < DyF_3 < YbF_3$; более высокая растворимость фторидов РЗМ в растворах серной кислоты по сравнению с их растворимостью в одноосновных кислотах определяется образованием фторсульфатных комплексов, наиболее вероятно $M_2(SO_4)F_4$.

– Для $YPO_4 \cdot 2H_2O$, $LaPO_4 \cdot 1.5H_2O$, $CePO_4 \cdot 1.5H_2O$ и $NdPO_4 \cdot H_2O$ в растворах, содержащих 10-60 мас.% H_2SO_4 и 13.8-41.4 г·л⁻¹ H_3PO_4 , донной фазой являются гидратированные сульфаты соответствующего РЗМ.

Растворимость исследованных гидратированных фосфатов РЗМ при увеличении концентрации серной кислоты сначала возрастает, затем снижается.

2. Впервые установлено, что степень гидратации присутствующих в фосфополугидрате фосфатов РЗМ снижается при небольшом повышении температуры разложения хибинского апатитового концентрата, что препятствует их растворению в серноокислом растворе.

3. Впервые установлено, что при длительном хранении фосфополугидрата во влажных условиях трудно растворимые фосфаты РЗМ переходят в более легко растворимые в серноокислых растворах фториды РЗМ.

Практическая значимость работы

1. Впервые определены закономерности процессов комплексной переработки фосфополугидрата: условия проведения выщелачивания, обеспечивающие необходимую эффективность очистки фосфогипса от примесей фтора и фосфора; получения концентратов РЗМ из серноокислых растворов выщелачивания ФПГ методами кристаллизации и сорбции; первичной переработки редкоземельных концентратов; регенерации серноокислых растворов выщелачивания с выделением из них накапливающихся примесей фосфора и фтора.

2. На основе установленных закономерностей разработаны технологические схемы комплексных практически безотходных технологий переработки ФПГ, обеспечивающие высокую эффективность выщелачивания РЗМ из ФПГ всех российских предприятий и получение очищенного от фосфора и фтора фосфогипса.

Достоверность полученных результатов доказана воспроизводимостью результатов анализов, выполненных различными методами, сходимостью материальных балансов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Научные основы извлечения РЗМ из ФПГ: зависимость растворимости соединений РЗМ (двойных сульфатов РЗМ и натрия или калия, фторидов и фосфатов РЗМ) в серно-фосфорнокислых водных растворах от концентрации серной и фосфорной кислот; зависимость эффективности выщелачивания РЗМ от условий получения и последующего хранения ФПГ; механизм протекания выщелачивания РЗМ из ФПГ, определяющийся протекающими параллельно растворением гидратированных фосфатов РЗМ и образованием мало растворимых двойных сульфатов РЗМ и натрия; закономерности выделения концентратов РЗМ из растворов выщелачивания методами кристаллизации и сорбции; методы десульфатации концентратов РЗМ.

2. Научные основы получения гипса, удовлетворяющего по содержанию примесей фосфора и фтора требованиям строительной и цементной промышленности, а также регенерации серноокислых растворов выщелачивания: поведение фосфора и фтора при серноокислотном выщелачивании ФПГ; осаждение примесей фосфора и фтора в виде мало растворимых соединений.

3. Технологии комплексной переработки ФПГ, включающие извлечение РЗМ с одновременным получением гипса, удовлетворяющего по содержанию примесей фтора и фосфора требованиям строительной и цементной промышленности.

Личный вклад автора Подготовка, планирование и проведение экспериментальной работы, а также обработка и систематизация полученных результатов. Автором, совместно с научным руководителем обсуждены результаты проведенных исследований и сделаны соответствующие выводы. Предложены принципиальные технологические схемы комплексной очистки ФПГ от фтора и фосфора с получением концентрата РЗМ.

Апробация результатов

Основные положения и результаты докладывались на научной конференции: «Сбалансированное природопользование на примере освоения минеральных ресурсов» (Апатиты, 2003), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003), научной конференции «Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья: современное состояние и перспективы» (Апатиты, 4-8 апреля 2006), научной конференции «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» (Апатиты, 8 – 11 апреля 2008), XIX Менделеевском съезде (Волгоград, 25-30 сентября 2011), международной научно-практической конференции «Фосфатное сырьё: производство и переработка» (Москва, 17 мая 2012).

Публикации

Материалы диссертации отражены в 20 публикациях, в том числе в 13 статьях в рецензируемых журналах и в 2 патентах РФ на изобретение.

Объём и структура работы

Диссертация изложена на 158 стр. машинописного текста и состоит из введения, 6 глав, выводов, списка цитируемой литературы и 1 приложения. Работа содержит 79 таблиц и 12 рисунков. Список литературы включает 108 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи, показаны новизна, научная и практическая значимость.

В первой главе на основе анализа литературных данных показано, что фосфатное сырьё в России, особенно хибинский апатитовый концентрат, является перспективным сырьём для извлечения РЗМ. Сопоставлены способы его переработки и показано, что при полугидратной серноокислотной технологии основное количество РЗМ концентрируются в ФПГ.

Критически проанализированы существующие способы извлечения РЗМ из ФПГ. Общим недостатком предлагавшихся ранее методов является отсутствие эффективных решений по извлечению РЗМ из растворов

выщелачивания, выделению из фосфогипса вредных примесей фосфора и фтора, регенерации маточных растворов.

Отмечено, что повышенное содержание в фосфогипсе фосфора и фтора препятствует его использованию в производстве гипсовых строительных материалов и цементной промышленности

Во второй главе обоснован выбор в качестве объекта исследования «свежего» (только снятого с карусельных фильтров) и «лежалого» (хранившегося на отвале или в полиэтиленовой таре в лаборатории) ФПГ производства ОАО «Аммофос» (г.Череповец) с содержанием 0.51- 0.56 мас.% $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ (сумма оксидов редкоземельных металлов) и партии ФПГ Воскресенского АО «Воскресенские минеральные удобрения» с содержанием $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ 0.40-0.53 мас. %.

Для определения содержания РЗМ и Ca(Sr) в растворах использованы оксалатный гравиметрический метод, метод атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе «Plasma 400» фирмы PerkinElmer, масс-спектрометрический метод с использованием системы «ELAN 9000 DRC-e». В ряде случаев низкие концентрации РЗМ анализировали спектрофотометрическим методом с арсеназоIII. Концентрацию калия и натрия определяли атомно-адсорбционным методом в пламени ацетилен – воздух (прибор ААС-30 фирмы «KarlZeiss», Jena). Концентрацию фосфора определяли спектрофотометрически по интенсивности окраски аммонийно-молибденового комплекса, фтора – методом отгонки с электрохимическим окончанием (иономерлабораторный И-102 с фторселективным электродом). Концентрацию H_2SO_4 определяли методом титрования. Для измерения pH растворов использовали иономер И-130.2М.1 с измерительным электродом ЭСЛ-11Г-05. Оценка содержания радионуклидов осуществлялась определением удельной радиоактивности методом радиационной γ , β , α - спектроскопии, в отдельных случаях – определением концентрации природных радионуклидов масс-спектрометрическим методом.

Для исследования твёрдых фаз применяли методы РФА (рентгеноспектральный анализатор Дрон-2 с CuK_α -излучением), ИК-спектроскопии (спектрофотометр UR-20 KarlZeiss, Jena, матрица KBr), термогравиметрии (ПРТ-1000 с Pt-PtRh термопарой со скоростью 10 град/мин, эталон Al_2O_3) и др.

В третьей главе исследована растворимость соединений РЗМ: фосфатов, фторидов и двойных сульфатов со щелочными металлами. Несмотря на то, что РЗМ в ФПГ находятся в виде гидратированных ортофосфатов, в него попадает заметное количество фторсиликатов натрия и калия, при гидролизе которых может образоваться фторид-ион. Это может приводить к образованию малорастворимых фторидов РЗМ, а также двойных сульфатов РЗМ со щелочными металлами.

Интервал изменения $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ в растворах соответствовал её возможному содержанию в технологических растворах, получающихся при серноокислотном выщелачивании ФПГ.

Исследована растворимость $YPO_4 \cdot 2H_2O$, $LaPO_4 \cdot 1.5 H_2O$, $CePO_4 \cdot 1.5 H_2O$ и $NdPO_4 \cdot H_2O$ в растворах, содержащих 10-60 мас.% H_2SO_4 и $13.8-41.4 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} H_3PO_4$. В одинаковых по составу сернокислых растворах растворимость фосфатов уменьшается в ряду $Ce > La > Nd$ за исключением растворов с $C_{H_2SO_4} = 10$ мас.%, где растворимость гидратированного фосфата лантана больше, чем церия, что иллюстрирует рисунок 1. 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 ортофосфатами РЗМ.

Введение в сернокислый раствор $13.8-41.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ фосфорной кислоты растворимость ортофосфатов исследованного ряда меняет незначительно.

Установлено, что равновесными донными фазами являлись $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ и $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

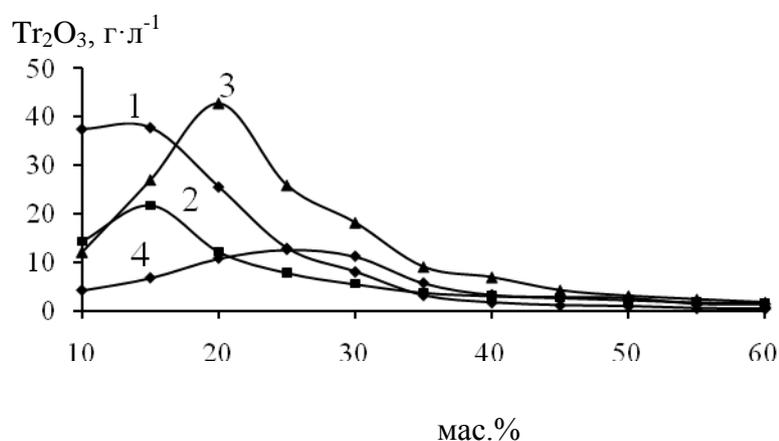


Рисунок 1 — Зависимость растворимости фосфатов РЗМ от концентрации серной кислоты при концентрации в растворе фосфорной кислоты $13.8 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$: 1 — Y_2O_3 ; 2 — La_2O_3 ; 3 — Ce_2O_3 ; 4 — Nd_2O_3

Растворимость гидратированных ортофосфатов исследованных РЗМ в серно-фосфорнокислых растворах протекает по механизму их предварительной конверсии в сульфаты по реакции:



Исследованные гидратированные ортофосфаты РЗМ в основном определяют состав РЗМ апатитового концентрата и получающегося при его переработке фосфогипса. Их растворимость достаточно велика и не будет лимитировать накопление РЗМ в серно-фосфорнокислых растворах выщелачивания фосфогипса.

Растворимость фторидов LaF_3 , CeF_3 , PrF_3 , NdF_3 , DyF_3 , YbF_3 , YF_3 исследована в водных, сернокислых и серно-фосфорнокислых растворах.

Выбор концентраций исследованных растворов — $0-2.325 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ($0-20$ мас.%) H_2SO_4 для LaF_3 и YbF_3 , $0-4.50 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ($0-35$ мас.%) для CeF_3 , PrF_3 , NdF_3 , DyF_3 , YF_3 и $0-27.6 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} H_3PO_4$ ($0-20 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} P_2O_5$) для всех исследованных фторидов определялся условиями процесса сернокислотного выщелачивания ФПГ, где наряду с РЗМ в растворы выщелачивания переходит определённое количество фосфорной кислоты.

С увеличением концентрации серной кислоты в интервале концентраций $3-20$ мас.% растворимость всех исследованных фторидов РЗМ заметно растёт. Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты практически не

оказывает влияние на их растворимость (см. рисунок 2). Добавка фосфорной кислоты незначительно влияет на растворимость исследованных фторидов. В целом, изменение растворимости фторидов РЗМ в серно-фосфорнокислых растворах указывает на сложный характер процессов комплексообразования РЗМ в этих средах.

По величине растворимости в серно-фосфорнокислых растворах одинакового состава фториды РЗМ образуют ряд $CeF_3 < LaF_3 < NdF_3 < YF_3 < PrF_3 < DyF_3 < YbF_3$.

Tr_2O_3 , г·л⁻¹

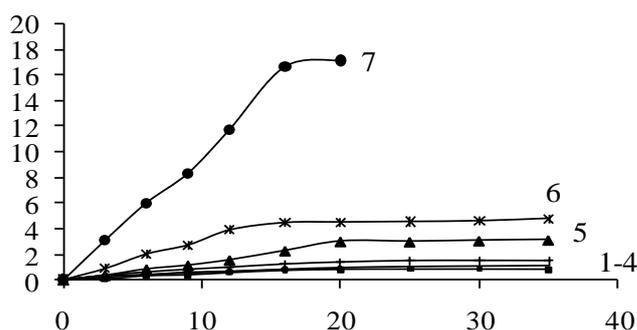


Рисунок 2 – Зависимость растворимости фторидов РЗМ от концентрации серной кислоты в растворе: 1 – Y₂O₃; 2 – La₂O₃; 3 – Ce₂O₃; 4 – Nd₂O₃; 5 – Pr₂O₃; 6 – Dy₂O₃; 7 – Yb₂O₃

H₂SO₄, мас. %

В сернокислых растворах растворимость исследованных фторидов РЗМ больше, чем в одноосновных кислотах (HCl, HClO₄, HNO₃) сходной кислотности, что объясняется образованием комплексов M₂(SO₄)F₄ либо MSO₄F.

С использованием полученных экспериментальных данных рассчитаны константы равновесия:

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

реакций, соответственно:



При расчётах пренебрегали изменением концентрации серной кислоты в равновесном растворе вследствие реакций (2-4) и принимали коэффициенты активности фтористоводородной кислоты и катионов РЗМ постоянными (они учтены коэффициентами K_1 , K_2 и K_3).

Расчеты показывают, что при изменении $C_{H_2SO_4}$ в интервале концентраций 1.32÷3.73 М величины K_{c_3} / K_3 мало меняются, что указывает на вероятность существования в сернокислых растворах комплексов M₂(SO₄)F₄ (M=Y, La, Ce, Pr, Nd, Dy, Yb).

Судя по экспериментально найденным значениям величин растворимости, сернокислотное выщелачивание фторидов празеодима, диспрозия, иттербия должно проходить эффективно, а фторидов иттрия, лантана, церия, неодима затруднено, если концентрация суммы РЗМ в растворах выщелачивания будет превышать $1-1.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Определена растворимость $M\text{Tr}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Tr} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}; \text{M} = \text{Na}, \text{K}$) в растворах, содержащих $0-36 \text{ мас.}\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ и $0-27.6 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$. В большинстве исследованных систем, содержавших натрий, донной фазой являются соответствующие двойные сульфаты, что подтверждается химическим и рентгеноструктурным анализом. Иттрий образует двойной сульфат с натрием лишь в растворах с $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \leq 4 \text{ мас.}\%$.

При всех исследованных концентрациях сернокислых растворов двойные сульфаты с калием образуются от лантана до празеодима. У самария при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \geq 20 \text{ мас.}\%$ донной фазой является $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Для европия двойной сульфат существует лишь в растворах с $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \leq 4 \text{ мас.}\%$, при повышении концентрации серной кислоты от 4 до 8 мас.% появляется примесь второй фазы $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, с $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \geq 8 \text{ мас.}\%$ донной фазой является только $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В системе с гадолинием двойной сульфат не обнаружен. Двойной сульфат иттрия и калия существует лишь в водном растворе.

Для всех исследованных РЗМ, кроме иттрия, их растворимость в растворах, содержащих натрий, намного ниже, чем в растворах, содержащих калий (см. рисунки 3-5).

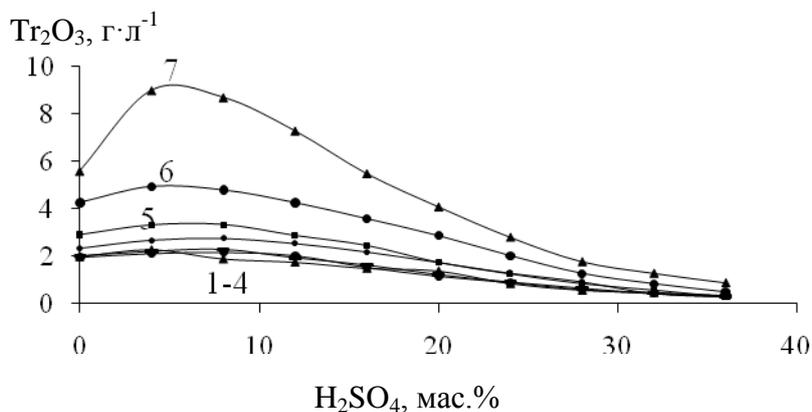


Рисунок 3 – Зависимость растворимости двойных сульфатов РЗМ с натрием от концентрации серной кислоты в растворе: 1 – La_2O_3 ; 2 – Ce_2O_3 ; 3 – Pr_2O_3 ; 4 – Nd_2O_3 ; 5 – Sm_2O_3 ; 6 – Eu_2O_3 ; 7 – Gd_2O_3

$\text{Y}_2\text{O}_3, \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$

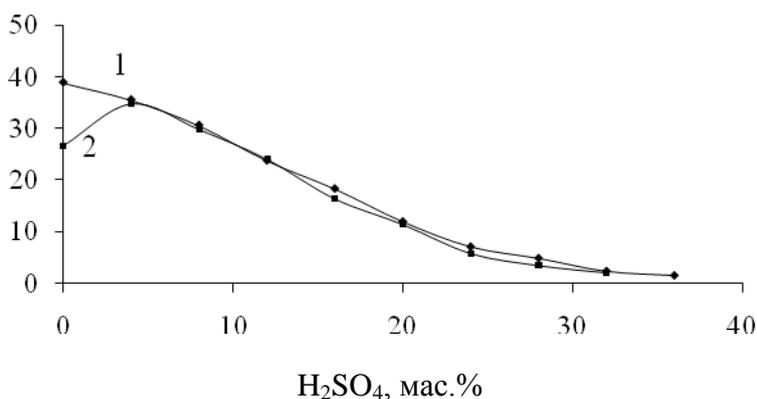


Рисунок 4 – Зависимость растворимости $Y_2(SO_4)_3$ в присутствии сульфата щелочного металла (натрия или калия) от концентрации серной кислоты в растворе: 1 - $Y_2(SO_4)_3 - Na_2SO_4 - H_2O$; 2 - $Y_2(SO_4)_3 - K_2SO_4 - H_2O$

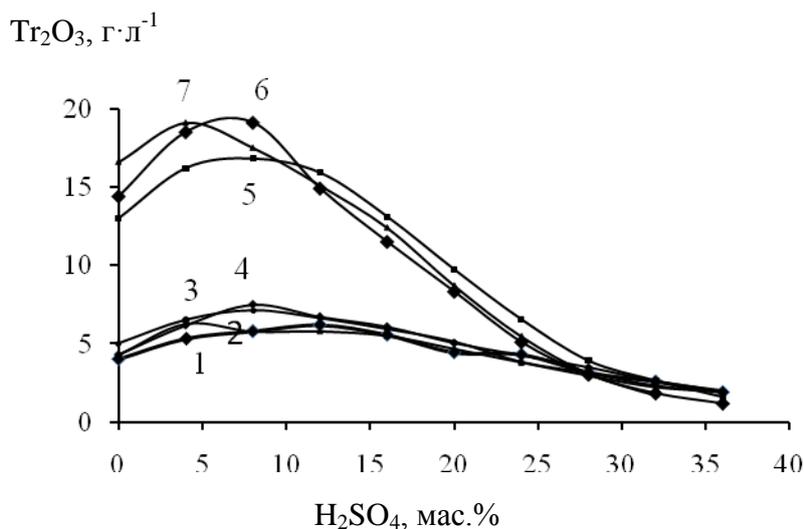


Рисунок 5 – Зависимость растворимости двойных сульфатов РЗМ с калием от концентрации серной кислоты в растворе: 1 – La_2O_3 ; 2 – Ce_2O_3 ; 3 – Pr_2O_3 ; 4 – Nd_2O_3 ; 5 – Sm_2O_3 , 6 – Eu_2O_3 ; 7 – Gd_2O_3

Характер изменения растворимости исследуемых РЗМ (кроме иттрия) в серно-фосфорнокислых растворах, содержащих натрий, достаточно схож: при повышении концентрации H_2SO_4 растворимость двойных сульфатов сначала повышается, затем, проходя через максимум, который приходится на концентрацию серной кислоты 8-12 мас.%, снижается. Величины растворимости в растворах одного состава практически одинаковы для РЗМ цериевой группы. РЗМ, образующие малоустойчивые двойные сульфаты или их не образующие (иттрий и РЗМ средней группы), имеют более высокую растворимость. С возрастанием $C_{H_2SO_4}$ в интервале от 4 до 36 мас.% относительное снижение растворимости сульфатов РЗМ в таких растворах выше, чем двойных сульфатов.

При $20^\circ C$ рассчитаны произведения растворимости в воде для ряда двойных сульфатов РЗМ и натрия или калия (см. таблицу 1).

Таблица 1 – Произведения растворимости (ПР) в воде при $20^\circ C$

Соединение	ПР	Соединение	ПР
$NaY(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$5.44 \cdot 10^{-2}$	$KY(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$1.28 \cdot 10^{-2}$
$NaLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$1.48 \cdot 10^{-7}$	$KLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$1.62 \cdot 10^{-6}$
$NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$4.26 \cdot 10^{-7}$	$KCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$1.05 \cdot 10^{-6}$
$NaPr(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$7.28 \cdot 10^{-8}$	$KPr(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$3.02 \cdot 10^{-6}$

NaNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	7.84·10 ⁻⁸	KNd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	1.70·10 ⁻⁶
NaSm(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	2.78·10 ⁻⁷	KSm(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	1.09·10 ⁻⁴
NaEu(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	1.30·10 ⁻⁶	KEu(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	1.84·10 ⁻⁴
NaGd(SO ₄) ₂ ·H ₂ O	3.09·10 ⁻⁶	–	–

В водных растворах, содержащих H₃PO₄, двойные сульфаты исследованных РЗМ разрушаются с образованием малорастворимых фосфатов. Присутствие H₃PO₄ в сернокислых растворах исследованных концентраций мало влияло на растворимость РЗМ, однако, в отличие от РЗМ цериевой группы, растворимость гадолиния в сернокислых растворах, содержавших небольшие концентрации фосфорной кислоты, заметно возрастала, особенно в растворах, содержащих калий, с которым гадолиний не образовывал двойной сульфат.

Таким образом, из полученных данных следует, что низкая растворимость двойных сульфатов натрия с РЗМ цериевой группы является причиной, ограничивающей накопление РЗМ в растворах сернокислотного выщелачивания ФПГ.

В четвертой главе исследованы закономерности сернокислотного выщелачивания ФПГ.

На ранних стадиях исследования предполагалось получать концентраты РЗМ методами кристаллизации, позднее был предложен сорбционный метод извлечения РЗМ. Их применение обуславливало необходимость получения растворов с различной концентрацией свободной серной кислоты: кристаллизационное осаждение концентратов РЗМ требовало использования для выщелачивания растворов с повышенной кислотностью, в то время как сорбция РЗМ возможна только из растворов с относительно невысокой кислотностью.

Найдены зависимости эффективности выщелачивания РЗМ от концентрации серной кислоты при 20°C (см. таблицу2).

Таблица 2 – Зависимость эффективности выщелачивания РЗМ из ФПГ от концентрации серной кислоты при 20°C

№ п/п	Ж: Т	C _{H₂SO₄} , мас. %	Концентрация в растворе, г·л ⁻¹		Извлечение ∑Tr ₂ O ₃ в раствор, %
			∑Tr ₂ O ₃	CaO	
1	2.0	20	1.87	0.90	66.8
2	2.0	22	1.74	0.78	62.0
3	2.0	24	1.74	0.64	62.0
4	2.5	24	1.95	0.55	87.0
5	2.0	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

Видно, что при $C_{H_2SO_4} = 20-25$ мас.% извлечение РЗМ в раствор достаточно велико и возрастает при увеличении Ж:Т от 2 до 2.5. При дальнейшем повышении $C_{H_2SO_4}$ до 30 мас.% извлечение РЗМ в раствор снижается даже при более высоком отношении Ж:Т = 2.5. Противоречивые результаты опытов 8-11, вероятно, объясняются тем, что при выщелачивании РЗМ растворами $C_{H_2SO_4} \geq 25$ мас.% протекают растворение соединений РЗМ (прежде всего гидратированных ортофосфатов):



и осаждение их из раствора вследствие вторичного образования малорастворимых соединений РЗМ:



Действительно, растворы, полученные при выщелачивании растворами серной кислотой концентрацией ≥ 25 мас.%, метастабильны и при их хранении выпадали осадки.

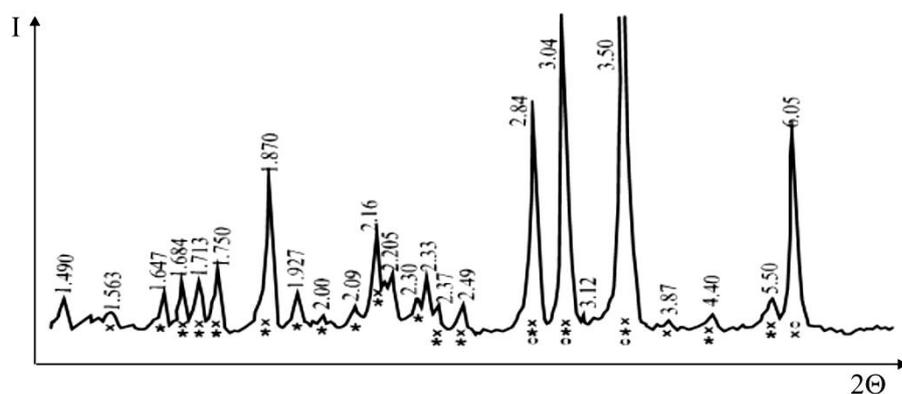


Рисунок 6 –
Дифрактограмма осадка,
выпавшего из раствора
выщелачивания:
o – $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$;
x – $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
* – $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

При использовании для выщелачивания растворов с $C_{H_2SO_4} = 28-31$ мас.% повышение температуры выщелачивания до 40°C практически не сказывается на извлечении РЗМ в раствор выщелачивания, остающемся низким

Изучена эффективность двухстадийного выщелачивания РЗМ из ФПГ растворами, содержащими 20-25 мас.% H_2SO_4 (Ж: Т = 2, температура 20°C) (таблица 3).

Таблица 3 – Эффективность двухстадийного выщелачивания РЗМ из ФПГ растворами, содержащими 20-25 мас.% H_2SO_4 (Ж: Т = 2, t = 20°C)

№ п/п	Стадия	$C_{H_2SO_4}$, мас.%	Концентрация в растворе, г·л ⁻¹		Извлечение $\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$, %	
			$\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$	CaO*	на стадии	Среднее
1	1.1	20	1.87	0.90	66.8	56.2
	1.2	20	3.15	0.86	45.5	
2	2.1	22	1.74	0.79	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	

При двухстадийном выщелачивании извлечение на второй стадии во всех опытах (таблица 5) было хотя и меньше, чем на первой, но приемлемым, за исключением раствора, содержавшего 25 мас.% H_2SO_4 . Здесь накопление РЗМ практически не наблюдалось. Суммарное извлечение в сернокислый раствор РЗМ недостаточно высокое и держится на уровне 35-57 %.

Найдено, что при трехкратном использовании сернокислого раствора (исходное содержание 1.2 мас.% P_2O_5 , 0.42 мас.% F) остаточное содержание P_2O_5 в ФПГ составило 0.41 мас.% относительно сухого или 0.52 мас.% относительно ангидрита $CaSO_4$.

Исключение промывки ФПГ от ЭФК на карусельных фильтрах может позволить использовать сэкономленную воду для отмывки серной кислоты после выщелачивания РЗМ, что значительно упростит дальнейшее использование ФПГ. С этой целью в сернокислые растворы выщелачивания дополнительно вводили H_3PO_4 , Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 . Количество вводимых добавок оценивали исходя из допущения, что ЭФК, остающаяся после фильтрации в ФПГ, переходит полностью в сернокислый раствор.

Таблица 4 – Влияние добавок H_3PO_4 , Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 на извлечение РЗМ из ФПГ при одностадийном выщелачивании (Ж:Т=2.5; время 1 ч)

№ п/п	t, °C	Концентрация в растворе выщелачивания, г·л ⁻¹						Извлечение, ΣTr_2O_3 , %
		H_2SO_4	H_3PO_4	Na_2SiF_6	K_2SiF_6	ΣTr_2O_3	CaO	
1	20	237	106	-	-	2.03	0.47	90.6
2	20	237	106	1.32	-	2.05	0.34	91.5
3	20	237	106	-	1.55	1.31	0.47	58.5
4	20*	237	106	1.00	0.39	1.93	0.36	68.9
5	20	237	106	1.00	0.39	1.60	0.48	71.3
6	30	237	106	1.00	0.39	1.87	0.47	83.6
7	40	237	106	1.00	0.39	1.72	0.73	77.0
8	60	237	106	1.00	0.39	0.99	0.79	44.1
9	80	237	106	1.00	0.39	1.04	1.01	46.6

*-Ж: Т=2

Как следует из данных таблицы 6, присутствие в растворе выщелачивания ортофосфорной кислоты увеличивало эффективность извлечения РЗМ (опыт 1). Na_2SiF_6 практически не влияло (опыт 2), а K_2SiF_6 вызывало снижение извлечения в раствор (опыт 3). При увеличении температуры выщелачивания сернокислыми растворами, содержащими одновременно H_3PO_4 , Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 , с 40°C до 80°C извлечение РЗМ, хотя несколько возросло при 80°C (опыт 9), однако оставалось низким.

Найден оптимальный интервал концентраций, при котором наряду с растворением гидратированных фосфатов РЗМ образуются малорастворимые двойные сульфаты натрия и РЗМ, и эти реакции можно разделить во времени.

Как видно из таблицы 5, при использовании для выщелачивания ФПГ растворов с $C_{H_2SO_4} = 24-30$ мас.% максимум концентрации $C_{\Sigma Tr_2O_3}$ в растворе, соответствовавший их извлечению 85.3-96.4%, достигается за 20-25 мин.

Таблица 5 – Кинетика выщелачивания РЗМ из отвального ФПГ ОАО «Аммофос» Ж:Т=2, Ж:Т=2.5

$C_{H_2SO_4}$, мас. %	t, °C	Числитель - концентрация ($г \cdot л^{-1}$), знаменатель-извлечение ΣTr_2O_3 (%) за время выщелачивания (мин)								
		5	10	15	20	25	30	35	45	60
24	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	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	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*	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*	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*	48	<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	

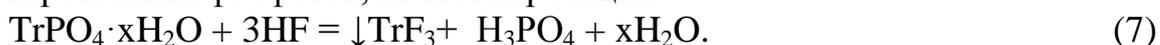
* - соответствует Ж: Т = 2.5

Непосредственно на предприятиях проведена проверка разработанного метода для выщелачивания «свежего» (не успевшего перекристаллизироваться в ФДГ) ФПГ. Для исследований использовали не отмытый и отмытый ФПГ ОАО «Аммофос», а также не отмытый и частично отмытый (с использованием для отмытки 50% воды от нормы) ФПГ ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (ОАО «ВМУ»). Показано, что выщелачивание РЗМ проходит эффективно для ФПГ, получаемого на ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» и неэффективно для ФПГ, полученного на ОАО «Аммофос».

Предположили, что это может быть связано с небольшим колебанием температурного режима при вскрытии апатита, что в свою очередь приводит к различиям физико-химических свойств фосфогипса, либо к различию химической активности гидратированных фосфатов РЗМ.

При хранении ФПГ во влажных условиях извлечение РЗМ в раствор при одинаковых условиях выщелачивания возрастало (см. рисунок 7).

Экспериментально найдено, что восстановление химической активности гидратированных фосфатов РЗМ вызывает гидролиз ионов SiF_6^{2-} . Поэтому вероятным механизмом, определяющим увеличение растворимости гидратированных фосфатов, является реакция



Время, сут.

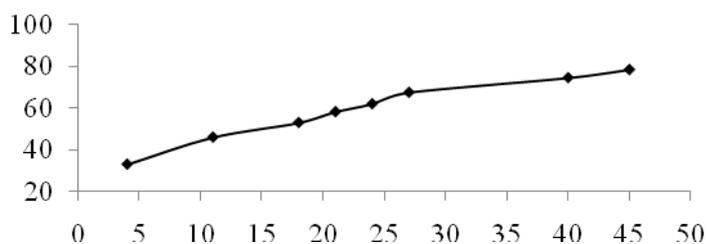
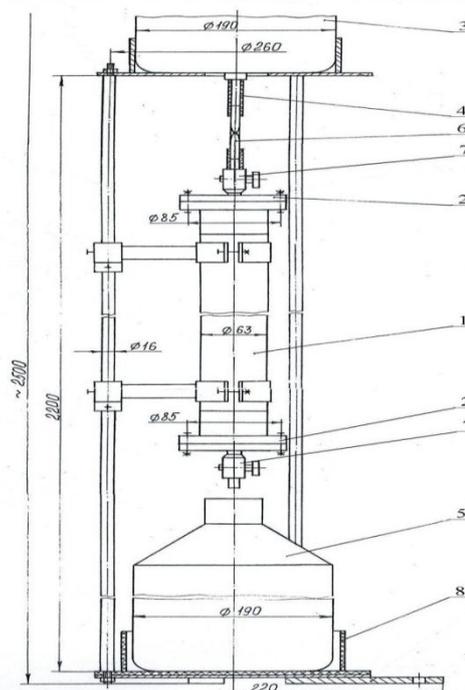


Рисунок 7 – Зависимость величины извлечения РЗМ от времени хранения отмытого ФПГ ОАО «Аммофос» (Ж:Т=2, время выщелачивания 25 минут, $C_{H_2SO_4} = 25$ мас.%)

Показан Извлечение, % выщелачивания РЗМ из ФПГ в условиях непрерывного пропускания сернокислого раствора самотеком через слой ФПГ. Использовали перешедший при хранении в ФДГ лежалый ФПГ ОАО «Аммофос», состав которого приведён таблице 8.



а



б

Рисунок 8 – Общий вид (а) и принципиальная схема (б) крупногабаритной установки для выщелачивания ФПГ

Выщелачивание ФПГ проводили свежими 4-4.5 мас.% сернокислыми растворами, а также обратными растворами, полученными после сорбционного извлечения из них РЗМ, фильтраты собирали отдельно, Ж:Т=6.5-7.

Таблица 6 – Содержание РЗМ и основных примесей в исходном фосфогипсе

Содержание, мас.%								
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃	ThO ₂	P ₂ O ₅	F
0.25	0.043	0.19	0.008	0.11	0.51	0.0015	1.13	0.25

В таблице 7 приведены результаты извлечения РЗМ и примесей в растворы выщелачивания. Извлечение РЗМ при выщелачивании фосфогипса составило 72 %, при этом в первые растворы, содержавшие $0.87-1.29 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \sum \text{Tr}_2\text{O}_3$,

Таблица 7 – Извлечение РЗМ и примесей при выщелачивании ФПГ

Извлечение, %								
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	$\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$	ThO ₂	P ₂ O ₅	F
63.6	95.3	76.3	50	54.5	72	86.7	70	100

перешло 70% выщелоченных РЗМ. Содержание P₂O₅ в выщелоченном продукте в пересчёте на ангидрит равно 0.44 мас.%, фтор отсутствует и по содержанию примесей фосфора и фтора он пригоден для использования в производстве гипсовых строительных материалов и цемента.

В пятой главе исследованы два подхода к выделению РЗМ из растворов выщелачивания ФПГ: кристаллизационный и сорбционный.

Для выделения РЗМ из растворов выщелачивания ФПГ с высоким содержанием РЗМ ($\geq 3 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \sum \text{Tr}_2\text{O}_3$), содержавших 20-24 мас.% H₂SO₄, исследовали возможность кристаллизации РЗМ путём повышения концентрации H₂SO₄. С этой целью в растворы вводили 93.5 мас.% H₂SO₄ до концентрации 30 мас.%.

Таблица 8 – Влияние времени кристаллизации, исходной концентрации РЗМ и введения затравочных кристаллов сульфата церия (III) на степень кристаллизации РЗМ и кальция

№ опыта	Время кристаллизации	Концентрация в растворе, г·л ⁻¹				Извлечение, %		$\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$: CaO в осадке
		$\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$		CaO		$\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$	CaO	
		нач.	кон.	нач.	кон.			
1	3	2.94	1.75	0.69	0.49	40.5	29	5.95
2	12	3.64	1.87	0.82	0.36	48.6	56	3.85
3	12	3.40	1.38	0.66	0.35	59.4	47	6.51
4*	12	3.47	0.98	0.80	0.24	71.9	70.4	4.45
5*	12	4.85	1.04	0.70	0.20	78.7	71.9	7.62
6	84	3.06	0.89	0.68	0.13	70.9	81	3.95

* – В опытах 4 и 5 в растворы вводилась затравка кристаллов сульфата церия в количестве 0.1 г

Из таблицы 8 видно, что увеличение времени кристаллизации с 3 до 12 часов способствовало повышению полноты осаждения как РЗМ, так и кальция. Увеличение времени кристаллизации до 84 часов позволяло добиться высокой степени осаждения РЗМ даже из раствора, содержавшего $\approx 3 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \sum \text{Tr}_2\text{O}_3$. Полученные концентраты в основном состояли из сульфатов РЗМ и кальция. При этом возрастала и степень осаждения кальция.

Введение в раствор в качестве затравочных кристаллов сульфата церия способствовало увеличению полноты осаждения РЗМ и кальция.

Особенности кристаллизации индивидуальных РЗМ при увеличении концентрации H₂SO₄ в предварительных опытах исследовали с использованием модельных сернокислых растворов, содержавших иттрий, церий и гадолиний,

что позволяло оценить поведение РЗМ цериевой, средней и иттриевой групп. Повышение концентрации H_2SO_4 до 40-42.7 мас.% обеспечивало осаждение церия на $\geq 96\%$, однако высокая степень осаждения гадолиния и, особенно, иттрия не достигалась даже при повышении концентрации H_2SO_4 до 61%.

Найдено, что увеличение концентрации серной кислоты в растворах выщелачивания ФПГ до 45% повышает полноту осаждения РЗМ до 98%, если концентрация РЗМ составляет около $3 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Повышение температуры кристаллизации до 80°C не оказывало заметного влияния на полноту осаждения РЗМ.

Полученные концентраты содержали 29-45% ΣTr_2O_3 , 6-12.5% CaO, $SO_4^{2-} \geq 54\%$.

Для выделения концентратов РЗМ в виде двойных сульфатов использовали растворы с концентрацией серной кислоты ≥ 26 мас.% и РЗМ 2-2.5 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Двойные сульфаты РЗМ при растворении преимущественно диссоциируют по схеме:



Из (11) видно, увеличение концентрации катиона натрия должно снижать растворимость двойных сульфатов.

Были рассчитаны зависимости величины равновесной растворимости $C_{Tr_2O_3}^{\text{равн}}$ при 20°C двойных сульфатов $NaLa(SO_4)_2 \cdot H_2O$, $NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и $NaNd(SO_4)_2 \cdot H_2O$ от содержания натрия C_{Na_2O} в сернокислых растворах различной концентрации. Полученные данные позволили рассчитать для лантана, церия и неодима пересыщение $P_{Ln_2O_3}$ (отн.%):

$$P_{Tr_2O_3} = 100(C_{Tr_2O_3} - C_{Tr_2O_3}^{\text{равн}}) / C_{Tr_2O_3}^{\text{равн}} \quad (12)$$

Величины пересыщения определяют устойчивость растворов выщелачивания и возможную степень и кинетику осаждения РЗМ. При расчётах полагали, что соотношение отдельных РЗМ в их сумме, содержащейся в растворе, равно их соотношению в апатитовом концентрате (в ΣTr_2O_3 содержится (мас.%) 22.3 La_2O_3 , 46 Ce_2O_3 и 14.3 Nd_2O_3). При содержании в растворе $2.25 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \Sigma Tr_2O_3$, $C_{H_2SO_4} = 26$ мас.%, $C_{Na_2O}^{\text{ост.}} = 2 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, величины пересыщения для лантана 266 отн.%, для церия 1944 отн.%, для неодима 385 отн.%.

Провели экспериментальную проверку возможности кристаллизации РЗМ из растворов выщелачивания, содержавших $1.97-2.58 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1} \Sigma Tr_2O_3$ и 22-26 мас.% H_2SO_4 (см. таблицу 9). В растворы вводили катионы натрия в виде карбоната или сульфата.

Таблица 9 – Эффективность кристаллизации РЗМ из растворов выщелачивания ФПГ при введении катионов натрия в раствор при времени кристаллизации 3 часа

$C_{H_2SO_4}$,	Концентрация в растворе, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$		Содержание в осадке, мас.%	Извлечение ΣTr_2O_3 , %
	ΣTr_2O_3	Na_2O		

мас. %	нач.	кон.	нач.	кон.	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	Na_2O	
22	2.58	0.61	1.20	0.92	30.6	4.09	76.4
26	1.97	0.17	0.67	0.55	31.4	4.20	91.4

Как видно из таблицы 9, таким способом может достигаться высокая степень осаждения РЗМ (91.4%).

Исследовано сорбционное извлечение РЗМ и катионных примесей из растворов, полученных перколяционным выщелачиванием ФПГ. Использовали катионит КУ-2-8 чС в H^+ или NH_4^+ форме. Необходимость исследования сорбционных свойств катионита в NH_4^+ форме была вызвана тем, что для десорбции рекомендовано использовать растворы сульфата аммония.

Скорость пропускания растворов сквозь слой катионита равнялась $2.4 \text{ см}\cdot\text{мин}^{-1}$. Как видно из таблицы 10, сульфокатионит обеспечивает высокоэффективную сорбцию РЗМ из сернокислого раствора.

Таблица 10 – Извлечение при сорбции РЗМ и примесей

Раствор	Извлечение, %							
	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	99.7	99.6	99.6	99.6	99.5	99.5	99.5	99.1
2	99.7	99.8	99.7	98.8	99.6	99.5	99.5	98.5
3	99.0	99.3	99.2	99.2	99.4	99.2	99.2	98.8
Раствор	Извлечение, %							
	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$
1	99.6	99.5	99.6	99.6	99.6	99.6	99.5	99.6
2	99.6	98.2	99.5	99.6	99.4	98.3	98.7	99.6
3	99.2	99.1	98.9	98.6	98.8	98.6	99.4	99.2
Раствор	Извлечение, %							
	Na_2O	MgO	CaO	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	ThO_2	
1	97.22	99.0	99.5	77.7	22.4	96.4	98.5	
2	Дес.*	65.9	99.8	Дес.*	59.8	86.7	85.8	
3	Дес.*	80	99.7	14.5	Дес.*	79.3	87.1	

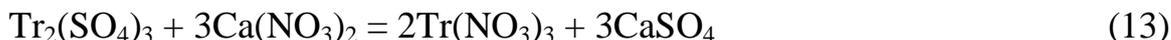
Дес.*- Катионы начинают вытесняться из сорбента.

Исследована десорбция РЗМ растворами 3-5М азотной кислоты и растворами, содержащими $10\text{-}300 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Найдено, что эффективное элюирование РЗМ достигается раствором, содержащим $250\text{-}300 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В элюат также переходят примеси железа, алюминия, тория, магния, несколько хуже кальция.

При нейтрализации элюата карбонатом аммония до рН 5 достаточно полно осаждаются титан, железо и торий (остаточное содержание ThO_2 в растворе относительно $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ 0.002 мас.%). Потери РЗМ с осадком составили 0.12%. Дальнейшей нейтрализацией до рН 7.35 получен нерадиоактивный карбонатный концентрат РЗМ, содержащий 91.5 мас.% $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ относительно суммы оксидов катионов концентрата.

Исследована десульфатация сульфатных концентратов РЗМ, а также концентратов на основе двойных сульфатов РЗМ и натрия. Исследовали 3 подхода: обработку растворами азотнокислого кальция, соды или гидроксида натрия.

При конверсии раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ сульфатного концентрата, содержащего (мас.%) 45 $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, 12.8 CaO, при Ж:Т = 10, расходе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 105% от стехиометрически необходимого для образования нитратов РЗМ по реакции



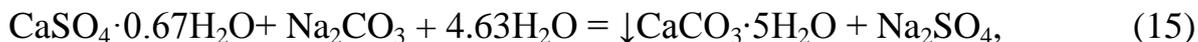
получен раствор, содержащий $41.4 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$. При введении в него дополнительных количеств $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и сульфатного редкоземельного концентрата получены без снижения извлечения при Ж:Т=4 растворы, содержавшие $106.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ и $13.9 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}\text{CaO}$. Расход $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ составил 2.2-2.3 г на 1 г $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$.

Найдено, что РЗМ из концентрата на основе двойных сульфатов переходят в раствор значительно труднее, чем из сульфатного концентрата. Извлечение в раствор при этом осталось на одинаковом 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 г на 1 г $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$.

При конверсии с использованием раствора соды протекают следующие реакции:



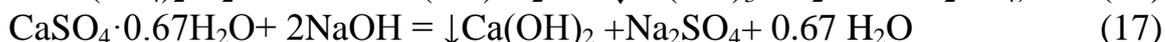
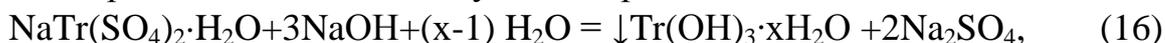
где $x = 5 \div 8$ и



Эффективность конверсии оценивали, определяя долю перешедшего в раствор сульфат-иона (см. рис. 9). Обработку раствором соды осуществляли при перемешивании. Исходное содержание Na_2CO_3 составляло 6 мас.%, расход 105% от стехиометрически необходимого по реакциям (14) и (15), Ж:Т = 10.

Десульфатацию водным раствором, содержащим 3.25 мас.% NaOH, проводили при Ж:Т = 10 и расходе NaOH 130% от стехиометрически необходимого.

Конверсия описывается следующими реакциями:



SO_4^{2-} в растворе, мас. %

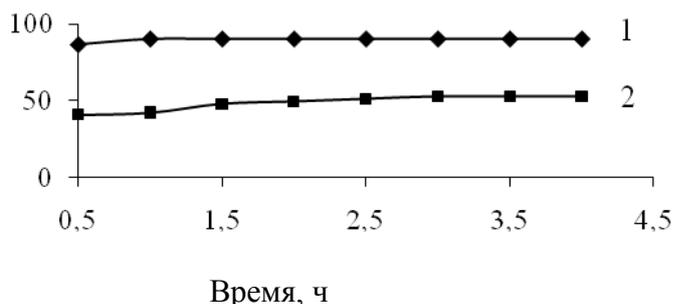


Рисунок 9 – Десульфатация концентрата РЗМ на основе двойных сульфатов РЗМ и натрия: 1 – водным раствором гидроксида натрия; 2 – раствором соды

Как видно из рисунка 9, при использовании раствора гидроксида натрия десульфатация проходила значительно быстрее и полнее, чем при использовании раствора соды. При обработке отделённого от сульфатно-щелочного раствора осадка в течение часа раствором гидроксида натрия остаточное содержание иона SO_4^{2-} в осадке составило 0.12 мас. %.

В шестой главе описаны две технологические схемы комплексной переработки ФПГ, обеспечивающие получение концентратов РЗМ и очищенного от примесей фосфора и фтора гипса, пригодного для производства гипсовых строительных материалов и цемента.

Первая схема основана на использовании для обработки ФПГ раствора серной кислоты повышенной концентрации ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 24-28$ мас. %) в агитационном режиме с последующей самопроизвольной кристаллизацией концентрата РЗМ (рисунок 10).

Вторая предусматривает перколяционное выщелачивание раствором серной кислоты концентрацией $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1-5$ мас. % с последующей сорбцией РЗМ сульфокатионитом (рисунок 11).

В обеих схемах предусматривается использование сернокислых растворов выщелачивания в обороте, что потребовало разработки методов извлечения накапливающихся в растворах при их многократном использовании примесей фосфора и фтора.

Для очистки от фосфора предложен способ осаждения фосфат-иона в виде гидратированного фосфата оксититана по реакции:



а для выделения фтора – осаждение в виде K_2SiF_6

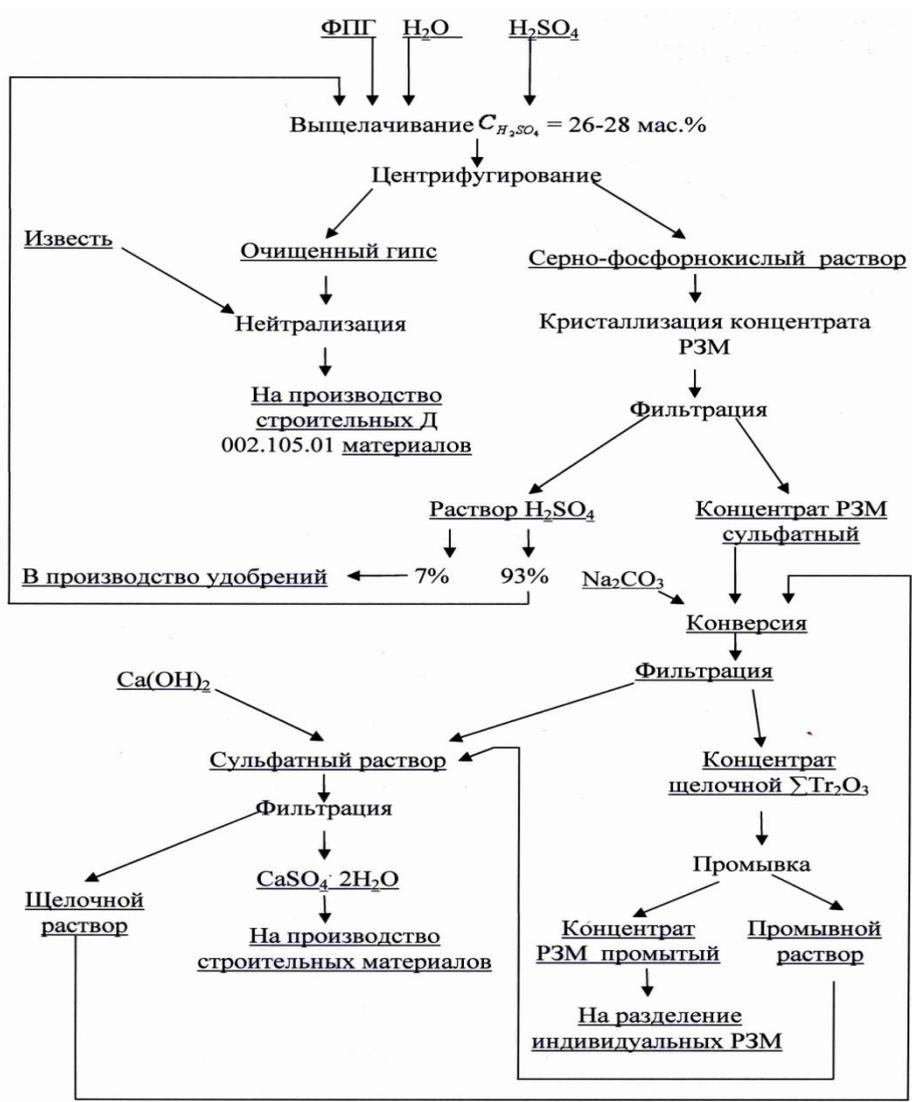


Рисунок 10 – Технологическая схема извлечения РЗМ из ФПГ с раствором серной кислоты повышенной концентрации

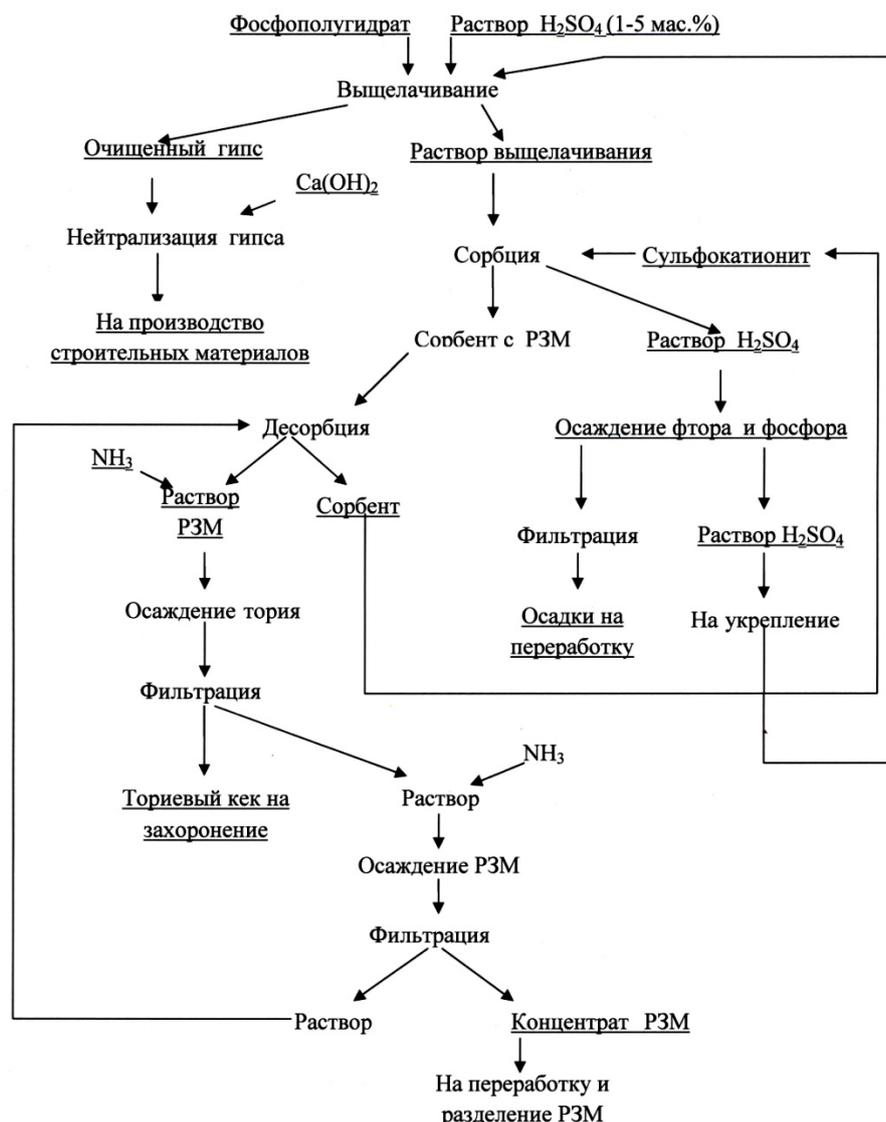


Рисунок 11 – Технологическая схема извлечения РЗМ из ФПГ низкоконцентрированными растворами серной кислоты.

При переработке одной тонны ФПГ с использованием первой схемы можно получить ≈ 1070 кг очищенного строительного гипса, выручка от реализации которого составит 3210 руб. и 3.14 кг концентрата РЗМ (в пересчете на $\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$), выручка от реализации которого – 942 руб., общая выручка составит 4352 руб.

По второй технологии из одной тонны ФПГ получается ≈ 1035 кг очищенного строительного гипса, выручка от реализации которого составит 3104 руб., и 3.8 кг концентрата РЗМ (в пересчете на $\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$), выручка от реализации которого – 1130 руб., всего 4234 руб.

В обоих случаях исключается необходимость уплаты штрафа за хранение ФПГ, составляющий в 2011 году 479.4 руб. за 1 т промышленных отходов IV категории.

Материальные затраты составляют 12.1% для первой технологии и 11.7% для второй технологии от суммы стоимости реализованной продукции и экономии вследствие исключения необходимости платы экологического

штрафа, а энергетические затраты не велики. Это позволяет полагать, что предложенные технологии технология экономически эффективны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена растворимость соединений РЗМ (фосфатов, фторидов, двойных сульфатов с натрием или калием) при 20°C в серно-фосфорнокислых растворах, содержащих 0-60 мас.% H₂SO₄ и 0-41.4 г·л⁻¹ H₃PO₄.

Полученные данные расширили представления о закономерностях комплексообразования РЗМ в растворах, позволили интерпретировать результаты исследований по сернокислотному выщелачиванию РЗМ из фосфополугидрата, а также предложить методы выделения концентратов РЗМ из растворов выщелачивания.

2. Исследованы закономерности выщелачивания РЗМ, фосфора и фтора из ФПГ растворами серной кислоты агитационным и перколяционным методами.

– Установлены факт и причина низкой эффективности сернокислотного выщелачивания из «свежего» ФПГ ОАО «Аммофос». Объяснен механизм возрастания эффективности сернокислотного выщелачивания РЗМ при длительном (порядка двух месяцев) хранении этого продукта.

– Показано, что при Ж:Т = 2 сернокислые растворы агитационного выщелачивания ФПГ, содержащие 24-28 мас.% серной кислоты, метастабильны, быстро распадаясь с образованием осадка двойных сульфатов натрия и РЗМ.

– Найдены оптимальные параметры выщелачивания РЗМ, которые использованы при разработке технологических схем комплексной переработки ФПГ.

3. Предложены и обоснованы кристаллизационные методы выделения сульфатных концентратов РЗМ из растворов сернокислотного выщелачивания ФПГ, основанные на высаливании сульфатного концентрата РЗМ повышением концентрации серной кислоты в растворе, либо кристаллизацией концентрата на основе двойных сульфатов натрия и РЗМ.

4. Установлена возможность сорбционного извлечения РЗМ сульфокатионитом из растворов с пониженной концентрацией серной кислоты (около 4 мас.%), исследованы методы десорбции РЗМ, рекомендовано проводить десорбцию концентрированными растворами сульфата аммония, осаждать из элюата аммиаком или карбонатом аммония гидроксидный или карбонатный концентрат РЗМ. Изучено поведение примесных катионов в процессах сорбции-десорбции, предложен метод очистки концентрата РЗМ от тория и других катионных примесей.

5. Исследованы методы десульфатации концентратов на основе сульфатов РЗМ и их двойных сульфатов с натрием. Показано, что оптимальной является десульфатация растворами гидроксида или карбоната натрия.

6. С целью рекуперации сернокислого раствора выщелачивания для использования его в обороте предложено осаждать фосфор в виде гидратированного фосфата оксититана, а фтор – в виде фторсиликата калия.

7. На основании проведенных исследований предложены две технологические схемы комплексной переработки ФПГ с получением концентратов РЗМ и очищенного от примесей фосфора и фтора гипса, пригодного для использования в производстве гипсовых строительных материалов и цемента.

Оценка показывает экономическую эффективность обеих схем переработки фосфополугидрата.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Локшин Э.П. Влияние серной кислоты и натрия на растворимость РЗМ в фосфорной кислоте / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, Т.Г. Кашулина // Журнал прикладной химии.– 2008 – Т. 81, № 1.– С. 3-9.

2. Исследование растворимости дигидрата сульфата кальция в азотной кислоте при 20°C. / Ю.А. Вершкова, О.А. Тареева, К.Г. Ивлев, Э.П. Локшин // Журнал прикладной химии.– 2003. – Т. 76, № 1. – С. 162-163.

3. Исследование растворимости гидратированных ортофосфатов иттрия, лантана, церия, неодима в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C Э.П.Локшин, О.А. Тареева, К.Г. Ивлев, Б.В.Левин // Журнал прикладной химии.– 2005. – Т.78, №12. – С. 1947-1949.

4. Растворимость LaF_3 и YbF_3 в растворах, содержащих серную и фосфорную кислоты / Э.П. Локшин, Ю.А. Вершкова, К.Г. Ивлев, О.А. Тареева // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49, № 4. – С. 707-710.

5. Локшин Э.П. Растворимость YF_3 , CeF_3 , PrF_3 , NdF_3 и DyF_3 в растворах, содержащих серную и фосфорную кислоты / Э.П. Локшин, О.А. Тареева // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52, № 12.– С. 1-5.

6. Исследование растворимости двойных сульфатов натрия и калия с лантаном и церием в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, К.Г. Ивлев, Т.Г. Кашулина // Журнал прикладной химии.– 2005. – Т. 78, № 7. С. 1080-1084.

7. Локшин Э.П., Исследование растворимости сульфатов иттрия, празеодима, неодима и гадолиния в присутствии натрия и калия в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C / Э.П.Локшин, О.А.Тареева, Т.Г.Кашулина // Журнал прикладной химии.– 2007. – Т. 80, № 8.– С. 1237-1242.

8. Локшин Э.П. Выщелачивание РЗМ из отвалного фосфополугидрата сернокислыми растворами повышенной концентрации / Э.П. Локшин, К.Г. Ивлев, О.А. Тареева // Журнал прикладной химии. – 2005.– Т. 78, № 11.– С. 1796-1800.

9. Локшин Э.П. Получение нитратов РЗМ из фосфополугидрата / Э.П. Локшин, К.Г. Ивлев, О.А. Тареева // Журнал прикладной химии.– 2005. – Т. 78, № 12. – С. 1937-1945.

10. Локшин Э.П. Особенности сернокислотного выщелачивания РЗМ из фосфополугидрат / Э.П.Локшин, О.А. Тареева // Журнал прикладной химии.– 2008. – Т. 81, № 1. – С. 10-15.
11. Локшин Э.П. О десульфатизации редкоземельных концентратов / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, Т.Г. Кашулина // Журнал прикладной химии. – 2006. Т. 79, № 1.– С. 10-15.
12. Локшин Э.П. Очистка фосфополугидрата от фосфора / Э.П. Локшин, О.А. Тареева // Химия в интересах устойчивого развития. –2008. – Т. 16, № 5. – С. 553-558.
13. Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Исследование сернокислотного выщелачивания РЗМ, фосфора и щелочных металлов из фосфодигидрата / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, И.Р. Елизарова // Журнал прикладной химии.– 2010. – Т. 83. № 6.– С. 906-912.
14. Патент № 2225892 России. МПК⁷С 22В59/00. 3/08. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Э.П.Локшин, О.А. Тареева, В.Т. Калинин и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН.- заявл. 23.07. 02.; опубл. 20.03.04. Бюл. № 8.
15. Пат. 2458999 РФ, МПК С 22 В 59/00, 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.