

Н. В. Зык, В. О. Шункевич, В. В. Зык

*УО «Белорусский национальный технический университет»
г. Минск, Республика Беларусь
E-mail: oup@bntu.by*

**ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА С ПОЛУЧЕНИЕМ
КОНЦЕНТРАТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
НА ПРИМЕРЕ ОАО «ГОМЕЛЬСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД»**

Аннотация. Основными объектами исследования были фториды, фосфаты и гидроксиды лантана, церия, неодима и фосфогипс.

Цель работы – разработать методы целенаправленного синтеза соединений лантаноидного ряда редкоземельных элементов (РЗЭ) с заданным химическим составом при кислотной обработке фосфогипса на основе полученных данных по растворимости, экстракции и термодинамических характеристик индивидуальных соединений РЗЭ.

Проведено исследование равновесий растворимости LnF_3 и LnPO_4 в фосфорной кислоте при 70 °С и LnF_3 , LnPO_4 , $\text{Ln}(\text{OH})_3$ в воде при 25 °С и 50 °С, определены константы и установлены закономерности равновесия растворения исследуемых соединений в ряду лантаноидов.

Установлены химический состав и характер включения соединений РЗЭ в состав фосфогипса.

Рассчитана система термодинамических характеристик процессов синтеза фторидов, фосфатов, гидроксидов лантана, церия, неодима из нитратов, стандартные значения энтальпии образования, энергии Гиббса и абсолютной энтропии индивидуальных соединений РЗЭ.

Исследованы процессы экстракции РЗЭ из азотнокислых растворов фосфорорганическими соединениями: трибутилфосфатом, диизооктилметилфосфонатом, изоамилдибутилфосфиноксидом.

Предложена принципиальная схема процесса извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса ОАО «Гомельский химический завод» с получением группового концентрата РЗЭ с содержанием не менее 96 мас.% основного вещества.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, фосфогипс, растворимость, состав, характер включения, термодинамические характеристики, экстракция.

N. V. Zyk, V. O. Shunkevich, V. V. Zyk

*EI "Belarusian National Technical University"
Minsk, Republic of Belarus
E-mail: oup@bntu.by*

**PROCESSING OF PHOSPHOGYPSUM TO OBTAIN A CONCENTRATE
OF RARE EARTH ELEMENTS ON THE EXAMPLE OF OJSC "GOMEL CHEMICAL PLANT"**

Abstract. The main objects of the investigation were lanthanum, cerium and neodymium fluorides, phosphates and hydroxides, as well as phosphogypsum.

The purpose of this work was to develop methods for purposeful synthesis of lanthanide compounds with predetermined chemical composition during phosphogypsum acid treatment on the basis of data obtained on solubility, extraction and thermodynamic characteristics of individual rare earth elements (REE) compounds.

Solubility equilibriums for LnF_3 and LnPO_4 in phosphoric acid at 70 °С, as well as for LnF_3 , LnPO_4 and $\text{Ln}(\text{OH})_3$ in water at 25 °С and 50 °С have been studied. Solubility constants of these compounds have been determined; principles of dissolution equilibrium for the above lanthanide compounds have been established.

Chemical composition of these compounds and nature of their inclusion into phosphogypsum has been determined.

The complex of thermodynamic characteristics for processes of preparation of lanthanum, cerium, neodymium fluorides, phosphates and hydroxides from their nitrates, standard enthalpies of formation, Gibbs energies and absolute entropies for individual compounds have been calculated.

Processes for REE compounds extraction from solutions obtained through phosphogypsum treatment by nitric acid, using organophosphorus compounds, such as tributyl phosphate, di-*iso*-octyl methylphosphonate, *iso*-amylidibutylphosphine oxide, have been investigated.

The schematic process diagram for obtaining group REE concentrate containing no less than 96 ww.% of the main compound, from phosphogypsum have been produced at OJSC "Gomel Chemical Plant".

Keywords: rare earth elements, phosphogypsum, solubility, composition, nature of inclusion, thermodynamic characteristics, extraction.

Введение

Интерес к изучению соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) характерен для современного этапа развития химии, что связано с широким практическим применением соединений лантана, церия и неодима в различных отраслях народного хозяйства.

Для производства редкоземельных элементов новой сырьевой базой могут стать природные фосфаты, в частности, апатитовый концентрат Хибинского месторождения, значительная часть которого перерабатывается сернокислотным способом с получением фосфорной кислоты. При этом в среднем 70 мас.% редкоземельных элементов, содержащихся в апатитовом концентрате, переходят в фосфогипс. Учитывая масштабы переработки апатитового концентрата и отсутствие сырьевых источников РЗЭ в Республике Беларусь, фосфогипс можно рассматривать как один из сырьевых источников получения редкоземельных элементов.

Основная часть

В связи с расширением производства фосфорных удобрений в большинстве развитых стран возникла проблема утилизации фосфогипса, возможной областью применения которого является переработка его на гипсовое вяжущее и изделия из него. Однако основные технологические трудности методов утилизации фосфогипса во многом определяются содержанием в нем примесей соединений фтора и фосфора.

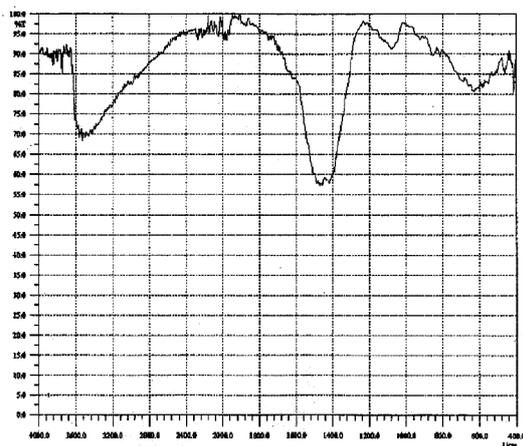
Имеющихся в литературе сведений о процессах синтеза соединений редкоземельных элементов при кислотной обработке фосфогипса недостаточно для разработки технологии извлечения РЗЭ и получения очищенного фосфогипса, пригодного для производства вяжущих материалов. Многие фундаментальные характеристики этого класса соединений: термодинамические, константы растворимости, экстракционного извлечения и другие, требуют проведения расширенных исследований.

Цель работы – разработать методы целенаправленного синтеза соединений лантаноидного ряда РЗЭ с заданным химическим составом при кислотной обработке фосфогипса на основе полученных данных по растворимости, экстракции и термодинамических характеристик индивидуальных соединений редкоземельных элементов.

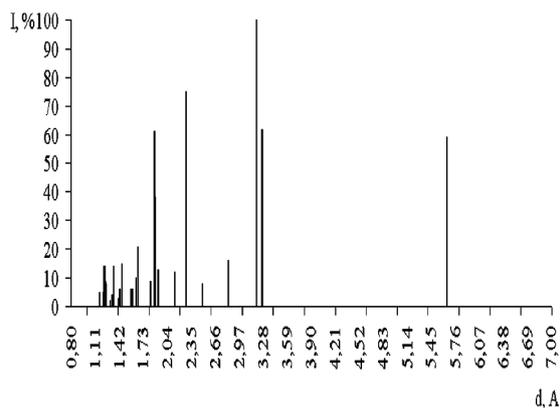
Основные объекты исследования – фосфогипс и фториды, фосфаты и гидроксиды лантана, церия, неодима, синтезированные методом осаждения из растворов нитратов лантаноидов и имеющие реактивную квалификацию не ниже «ЧДА» (содержание основного вещества – не менее 99,59 мас.%). Примеси посторонних металлов в синтезированных соединениях, определенные методом лазерной масс-спектропии, составляли $5 \cdot 10^{-2}$ мас.%. Полученные соединения идентифицировали методами ИК-спектроскопического, рентгенофазового и комплексного термогравиметрического анализов, оптическим микроскопическим методом (см. рисунок).

Определение химического состава растворов и твердых фаз в исследуемых системах соединения РЗЭ – раствор сложного солевого состава проводили комплексно, по известным и усовершенствованным методикам, с использованием химических методов анализа (определение содержания редкоземельных элементов, нитратов, сульфатов, ионов железа, кальция, аммония), потенциометрического метода (определение общего фтора и кислотности растворов pH), микроскопического метода (определение содержания РЗЭ и кристаллографические определения).

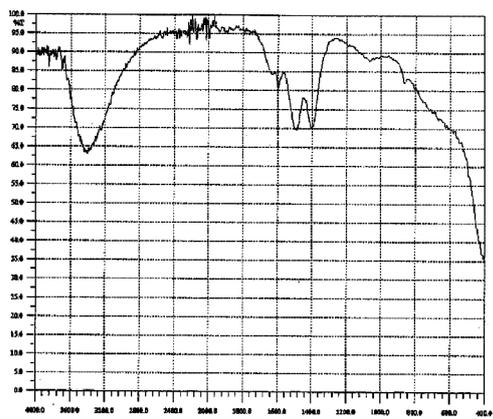
Для установления состава и распределения соединений РЗЭ в фосфогипсе, необходимого для разработки метода их синтеза из фосфогипса с использованием указанных методов анализа



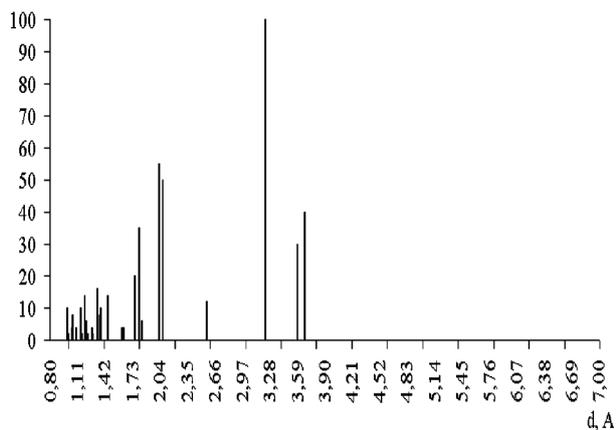
a



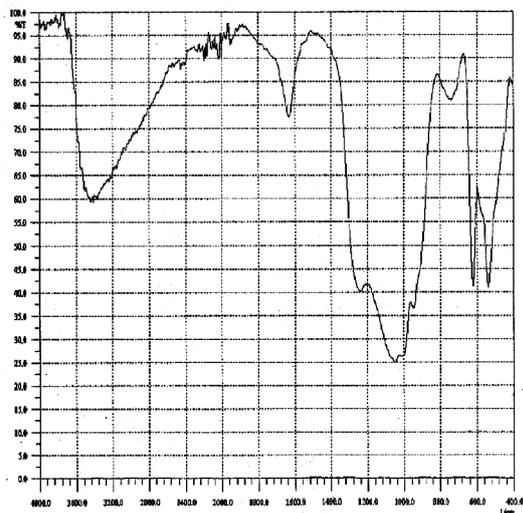
б



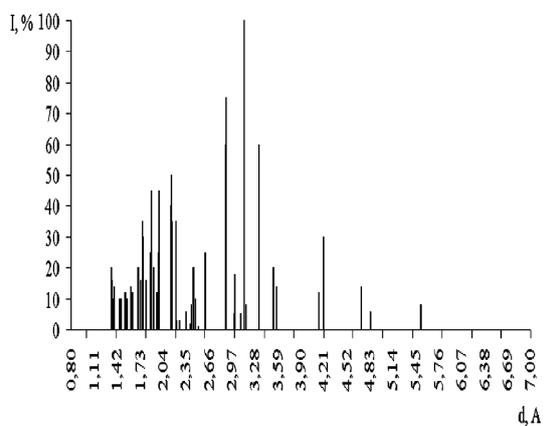
в



з



д



е

ИК-спектры (*a* – La(OH)_3 , *в* – $\text{LaF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, *д* – $\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и рентгенограммы (*б* – La(OH)_3 , *з* – $\text{LaF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, *е* – $\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) синтезированных соединений РЗЭ

определен химический состав растворов и твердых фаз равновесных систем фториды лантаноидов – фосфорная кислота и фосфаты лантаноидов – фосфорная кислота в диапазоне 34–50 мас.%, содержащая 3 мас.% серной кислоты, при 70 °С. Выбор исследуемых модельных систем определялся химическим составом систем фосфорнокислый раствор – фосфогипс, образующихся при производстве экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК).

Так как в фосфогипсе преимущественно содержатся легкие РЗЭ, то объектами исследования были соединения лантана, церия и неодима. Полученные данные по составу фаз исследуемых систем обосновали низкую (менее 0,9 г/л) растворимость фторидов и фосфатов РЗЭ реактивной квалификации «ЧДА» в указанных растворах фосфорной и серной кислот во всем изученном диапазоне концентраций фосфорной кислоты и закономерное уменьшение растворимости фторидов и фосфатов РЗЭ по мере понижения концентрации кислоты и в ряду Nd – Ce – La.

Результаты исследования процессов осаждения фосфатов и фторидов РЗЭ в данных системах свидетельствуют об их совместном осаждении во всем изученном интервале концентраций H_3PO_4 . Установлено, что по мере увеличения содержания РЗЭ происходит образование осадка фторидов лантаноидов и после достижения произведения растворимости фосфатов лантаноидов начинается их совместное осаждение с преимущественным осаждением фосфатов лантаноидов. Для моделирования условий промышленного производства ЭФК было исследовано осаждение соединений РЗЭ в системе, исключающей наличие малорастворимой твердой фазы, при неизменной концентрации в ней основных компонентов (Ln^{3+} , F^- , PO_4^{3-}). Установлено, что содержание указанных компонентов в жидкой фазе реальных систем, образующихся в условиях разложения апатитового концентрата серной кислотой, практически не отличается от модельного. Комплексный термогравиметрический анализ синтезированных соединений РЗЭ обосновал наличие в осадке гидратированных фосфатов и фторидов лантаноидов, содержащих 0,5–2,0 моль молекул воды.

С целью установления характера включения лантаноидов в состав фосфогипса проведен рентгенофазовый анализ модельных систем фосфат лантана – дигидрат сульфата кальция, фторид лантана – дигидрат сульфата кальция. Линии рентгенограмм полученных образцов не претерпевают никаких смещений, что свидетельствует об отсутствии любых замещений ионов Ca^{2+} на La^{3+} в структуре дигидрата сульфата кальция. Следовательно, в процессе производства ЭФК в дигидратном режиме РЗЭ не входят непосредственно в структуру дигидрата сульфата кальция в виде изоморфной примеси. Исследования фосфогипса методом растровой электронной микроскопии показали, что основная часть соединений РЗЭ содержится на торцевых гранях. С целью обнаружения соединений РЗЭ в поверхностном слое фосфогипса он был обработан азотной кислотой. В процессе обработки фосфогипса наблюдалось послойное растворение кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которое приводило к открытию «замурованных» примесей, в том числе и соединений РЗЭ, при этом фосфаты РЗЭ переходили в раствор. При количественном анализе по профилям вдоль и поперек различных граней шлифов кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в том числе после обработки фосфогипса азотной кислотой) установлено, что соединения РЗЭ в фосфогипсе распределены неоднородно: максимальное их количество наблюдается в поверхностном слое кристалла сульфата кальция.

Установлено закономерное повышение содержания соединений РЗЭ по мере увеличения размера кристалла фосфогипса. Таким образом, в результате проведенных исследований обоснован способ извлечения лантаноидов из фосфогипса в раствор путем его обработки азотной кислотой.

Для обоснования метода синтеза соединений РЗЭ при кислотной обработке фосфогипса проведены термодимические исследования лантаноидов. Растворимость фосфатов, гидроксидов и фторидов лантаноидов в воде определяли методом измерения электропроводности в соответствующих равновесных растворах при температурах (T) 25 °С и 50 °С. Полученная система согласующихся данных выгодно отличается от литературных точностью эксперимента и отражает закономерное уменьшение растворимости исследуемых соединений в рядах $\text{La} < \text{Ce} < \text{Nd}$ и $\text{Ln}(\text{OH})_3 < \text{LnF}_3 < \text{LnPO}_4$.

Тепловые эффекты процессов синтеза соединений РЗЭ из нитратов определяли методом калориметрии в калориметре с изотермической оболочкой по стандартной методике при стандартных условиях ($p = 1$ атм. и $T = 298,0 \pm 0,5$ К). Экспериментальные кривые калориметрических опытов при синтезе исследуемых соединений имеют четко обозначенный интервал Δt соли в узком диапазоне времени, что позволило получить надежные значения стандартных изменений энтальпии образования из простых веществ и энтропии индивидуальных соединений РЗЭ. Обработкой первичных данных по изучению растворимости соединений РЗЭ в воде и термодимии,

используя известные значения термодинамических характеристик соединений, по закону Гесса были определены значения стандартных энтальпий образования $\Delta_f H^\circ$ (298 К) гидроксидов, кристаллогидратов фосфатов и фторидов лантана, церия и неодима из простых веществ, большая часть которых неизвестна. Используя уравнение изотермы реакции растворения исследуемого соединения РЗЭ в воде ($\Delta_{\text{раств.}} G^\circ (298 \text{ К}) = -R \cdot 298 \ln K_a$) и литературные данные по величинам стандартных энергий Гиббса образования соответствующих катионов Ln^{3+} , анионов OH^- , F^- и PO_4^{3-} , по закону Гесса были определены значения стандартных энергий Гиббса образования соответствующих соединений РЗЭ (см. таблицу). Базовой реакцией для определения величин $\Delta_f G^\circ$ (298 К), была реакция растворения исследуемых соединений РЗЭ в воде. Используя полученные величины $\Delta_f H^\circ$ (298 К) и $\Delta_f G^\circ$ (298 К), были оценены значения изменения энтропии ΔS_{298}° (образ.) индивидуальных соединений РЗЭ.

Экспериментальные значения тепловых эффектов реакций (1)–(5) ΔH_{298}°

Соединение	Уравнение реакции	ΔH_{298}° , кДж/моль	Соединение	Уравнение реакции	ΔH_{298}° , кДж/моль
$\text{La}(\text{OH})_3$	1	$35,0 \pm 0,4$	$\text{NdPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4	$28,5 \pm 0,3$
$\text{Ce}(\text{OH})_3$	1	$34,6 \pm 0,4$	$\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	$95,5 \pm 0,3$
$\text{Nd}(\text{OH})_3$	1	$34,2 \pm 0,4$	$\text{CePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	$95,5 \pm 0,3$
$\text{LaF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	2	$44,6 \pm 0,2$	$\text{NdPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	$95,2 \pm 0,4$
$\text{CeF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	2	$41,2 \pm 0,2$	$\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	$136,4 \pm 0,6$
$\text{NdF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	2	$37,1 \pm 0,2$	$\text{CePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	$127,0 \pm 0,7$
$\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4	$40,8 \pm 0,3$	$\text{NdPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	$123,7 \pm 0,7$
$\text{CePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4	$31,5 \pm 0,3$	$\text{NdPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	$123,7 \pm 0,7$

Экспериментально установленные и оцененные термодинамические характеристики исследуемых соединений РЗЭ использовали для расчета величин ΔH° (298 К), ΔS° (298 К), ΔG° (298 К) процессов синтеза гидроксидов, фторидов, фосфатов лантаноидов из нитратов лантаноидов и гидроксидов, фторидов, фосфатов щелочных, щелочноземельных металлов и аммония. Установлено, что все рассматриваемые процессы синтеза экзотермичны и их осуществимость термодинамически вероятна ($\Delta G^\circ (298 \text{ К}) \ll 0$) в рассматриваемых условиях. Таким образом, исследуемые соединения РЗЭ могут быть синтезированы всеми рассмотренными способами. Наиболее экзотермичным является процесс синтеза соединений РЗЭ из их нитратов и гидроксида аммония, который использовали для синтеза концентрата соединений РЗЭ.

С целью определения химического состава концентрата РЗЭ, полученного при нейтрализации растворов азотнокислотной обработки фосфогипса, экспериментально установлено соотношение равновесных концентраций фторидов и фосфатов РЗЭ, при которых начинается их совместное осаждение. Лантаноиды осаждали нейтрализацией из модельного раствора, содержащего фосфат и фторид-ионы, а также из растворов азотнокислотной обработки фосфогипса. Установлено, что основное количество лантана выпадает в виде гидроксида, при этом экспериментально определенное соотношение концентраций фосфата и фторида лантана в осадке близко к расчетному.

Для извлечения соединений РЗЭ из азотнокислотного раствора исследован процесс экстракционного извлечения соединений РЗЭ из азотнокислотных растворов обработки фосфогипса. В качестве экстрагентов использовали нейтральные фосфорорганические экстрагенты (изоамилдibuтилфосфиноксид, бутиловый эфир фосфорной кислоты – трибутилфосфат и диизооктилметилфосфонат), обладающие значительной емкостью и селективностью при извлечении лантаноидов из растворов сложного солевого состава. Сольватное число в органической фазе при экстракции лантана из азотной кислоты при концентрациях до 15 мас.% было определено по методу разбавления органической фазы инертным разбавителем (керосином).

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что:

– зависимость коэффициента распределения лантана от концентрации экстрагента в логарифмических координатах является прямолинейной, отвечает уравнению $3x + b$ и коэффициенты

распределения редкоземельных элементов изменяются пропорционально примерно третьей степени концентрации экстрагентов в неводной фазе (S), поэтому экстрагируемое соединение имеет состав $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3S$;

– коэффициент распределения лантаноидов в присутствии ионов $\text{F}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-}$ в растворах, получаемых при обработке фосфогипса или концентрата РЗЭ азотной кислотой, снижается из-за образования устойчивых неэкстрагируемых фосфатных, фторидных и сульфатных комплексов РЗЭ. В настоящей работе обоснованы параметры экстракционного извлечения редкоземельных элементов и закономерный ряд экстракционной способности $\text{ТБФ} < \text{ДиОМФ} < \text{ФОР}$.

При апробации предложенной схемы в УП «Минский НИИ радиоматериалов» в лабораторных условиях получен концентрат, содержащий не менее 96 мас.% оксидов РЗЭ. Предложенная схема процесса извлечения РЗЭ из фосфогипса может быть реализована на предприятиях по производству ЭФК дигидратным методом из апатитового концентрата, в частности, на ОАО «Гомельский химический завод».

Список использованных источников

1. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / А. Л. Гольдинов [и др.] ; ред. А. Л. Гольдинов, Б. А. Копылев. – Л. : Химия, 1982. – 207 с.
2. Ферсман, А. Е. Апатит, его месторождения, геохимия, запасы и экономика / А. Е. Ферсман // Хибинские апатиты. – Л. : ОГИЗ, 1991. – Т. 3.
3. Характер включения РЗЭ цериевой подгруппы в структуре кристаллогидратов сульфата кальция / Н. Н. Бушуев [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 61, № 10. – С. 2153–2158.
4. Мелихов, И. В. Захват примеси при росте кристаллов из раствора / И. В. Мелихов // Рост кристаллов. – М., 1998. – Т. IX. – С. 302.