

УДК 544.3.01

ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ ФОСФАТОВ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНОИДОВ В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ

Герасёв С.А., студент гр. ТХН-17, III курс
Научный руководитель: Литвинова Т.Е., д.т.н., профессор
Санкт-Петербургский горный университет
г. Санкт-Петербург

Извлечение редкоземельных металлов (РЗМ) из промышленных отходов является актуальным направлением для исследований, поскольку необходимо восполнять дефицит лантаноидов и решать экологические проблемы, возникающие вследствие отправления в отвалы фосфогипса [1].

В группу редкоземельных металлов входят 17 элементов: 15 лантаноидов, скандий и иттрий [1, 5].

РЗМ находятся в составе более 160 минералов, среди которых наиболее важными являются монацит (фосфаты лантаноидов, преимущественно CePO_4 , LaPO_4 , NdPO_4 , ThPO_4), бастнезит (фторкарбонаты церия, лантана и иттрия) и ксенотим (YPO_4), поскольку именно они есть в фосфогипсе. С помощью электронной микроскопии было установлено, что большая доля РЗМ находится в монаците и апатите [2, 5].

Фосфогипс – это отход, состоящий на 80 % из $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который образуется при производстве фосфорной кислоты из апатита и фосфорита, и сегодня только часть его (примерно 2 %) применяется целенаправленно (как правило, в строительстве, при производстве портландцемента) [3].

Большинство месторождений РЗМ содержат уран или торий, поэтому производство 1 т РЗМ влечет за собой выбросы отработанных газов в объеме 60000 м³, сброс 200 м³ подкисленной воды и 1,4 т радиоактивных отходов, следовательно, фосфогипс является отличным альтернативным источником РЗМ [4].

РЗМ имеют широкое применение в космической промышленности, электронике, медицине, биотехнологии, оптике, металлургии, машиностроении и т.д. Годовой спрос на лантаноиды составляет 30 тыс. т, а стоимость их, по разным данным, варьируется от 2 \$ до 580 \$ за килограмм (в зависимости от металла и биржи) [2].

В Российской Федерации некоторая часть РЗМ добывается на Кольском полуострове, которая затем перерабатывается на Соликамском магниевом заводе. В качестве готовой продукции предприятие выпускает хлориды и карбонаты редкоземельных металлов: для получения хлоридов руды обрабатываются газообразным хлором при высокой температуре в присутствии восстановителей, а для осаждения карбонатов РЗМ проводится последовательная обработка серной кислотой, сульфатом аммония и

карбонатом натрия [6].

Во всем мире в год производится 100-280 Мт фосфогипса, 85 % которого отправляется в отвалы без какой-либо предварительной обработки и в дальнейшем нигде не реализуется. Этот отход является безопасным вторичным источником лантаноидов, поскольку общий радиоактивный фон его не превышен [1].

РЗМ в фосфогипсе находятся в виде нерастворимых в воде фосфатов, содержание которых находится в диапазоне 0,4 - 0,6 % [3].

Ранее были предложены различные методы извлечения и разделения РЗМ (метод селективного окисления или восстановления лантаноидов, метод фракционной кристаллизации и фракционного осаждения, ионный обмен, а также хроматография, биохимический метод и другие), большая часть которых либо неэффективна, либо имеет ограниченное использование [4].

Возможность осуществления растворения фосфатов лантаноидов в карбонатных средах теоретически обоснована и подкреплена полученным значением энергии Гиббса для фосфата церия ($\Delta_r G = -202,3$ кДж/моль).

В процессе конверсии фосфогипса происходит обработка сырья раствором хлорида аммония для извлечения кальция. В результате выщелачивания получается концентрат, содержащий стронций (9 – 10 %) и смесь РЗМ (4,5 - 5,5 %). Полученные соединения редкоземельных металлов вскрываются действием на них концентрированных щелочных или кислотных растворов [5].

Исследование растворимости фосфатов лантаноидов выполнено в различных карбонатных средах (в среде $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 , K_2CO_3) при различных условиях: варьировалась температура, концентрация карбонизирующего агента, отношение жидкой фазы к твердой.

Изотермы растворимости являются научной основой для моделирования процесса растворения и способны наглядно представить поведение различных систем в идентичных условиях.

С помощью полученных изотерм растворимости можно рассчитать концентрационную константу равновесия при данных условиях, а затем и термодинамическую константу, которая необходима для вычисления энергии активации.

Главным результатом работы является установление функциональной зависимости между степенью растворения фосфатов некоторых лантаноидов и концентрацией карбонизирующего агента.

На основании экспериментально полученных изотерм растворимости EuPO_4 , HoPO_4 , YbPO_4 и других фосфатов лантаноидов в карбонатных средах показано влияние природы катиона на степень извлечения в раствор лантаноидов (рисунок 1), найдены условия, при которых достигается максимальная растворимость (для EuPO_4 $\alpha_{\text{max}} = 51$ %, для HoPO_4 $\alpha_{\text{max}} = 93$ %, для YbPO_4 $\alpha_{\text{max}} = 84$ % и другие). Показана принципиальная возможность попутного извлечения лантаноидов при карбонатной конверсии фосфогипса: при незначительном изменении условий карбонизации РЗМ переходят в

карбонатный раствор в виде растворимых комплексов, откуда их можно выделить методом осаждения.

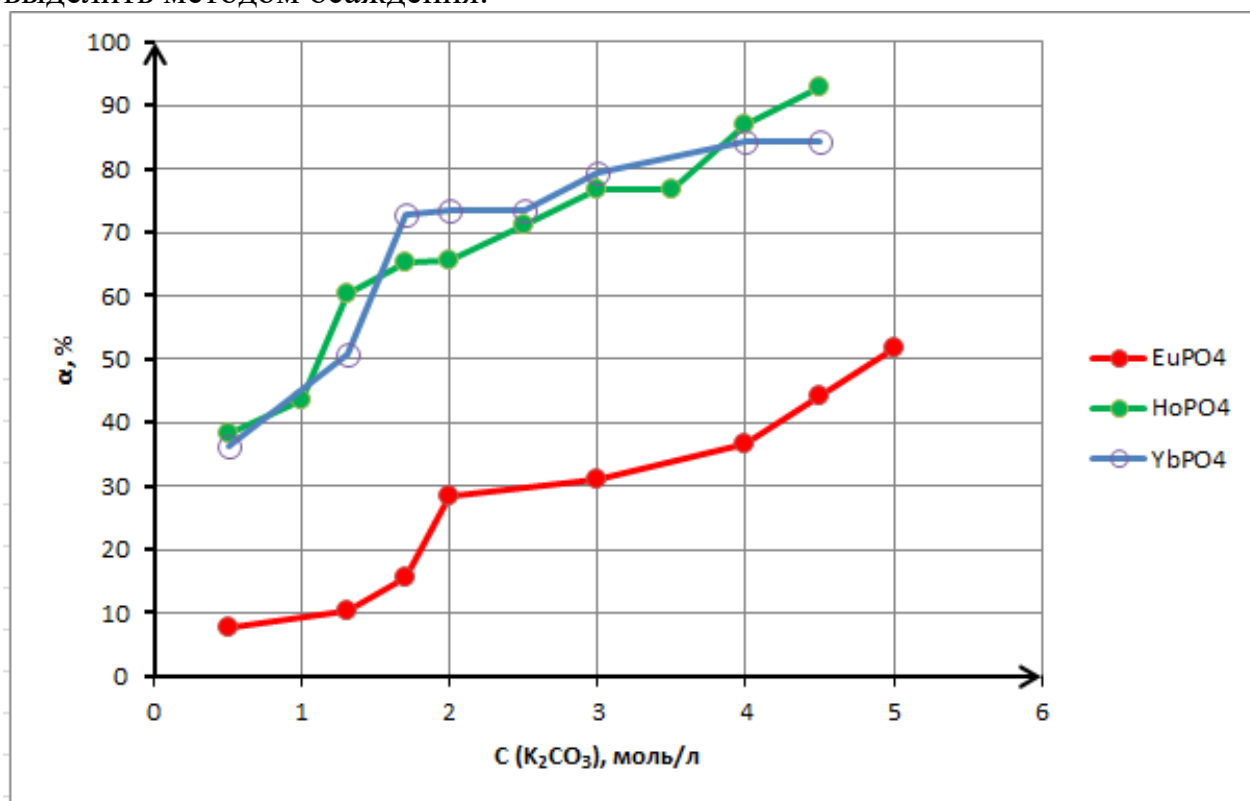


Рисунок 1. Зависимость степени извлечения в раствор некоторых лантаноидов от концентрации карбоната калия

Список литературы:

1. Мольков А.А., Дергунов Ю.И., Сучков В.П.: Способ переработки фосфогипса, Известия Челябинского научного центра, вып. 4, 2006. – С. 59.
2. Podbiera-Matysik K., Gorazda K., Wzorek Z.: Potencial management of waste phosphogypsum with particular focus on recovery of rare earth metals, Polish Journal of Chemical Technology, 2015. – pp. 55-57.
3. Mattila H.-P., Zevenhoven R.: Mineral carbonation of Phosphogypsum Waste for Production of Useful carbonate and sulfate salts Thermal and Flow Engineering Laboratory, 2015. – pp.1-3.
4. Royen H. and Fortkamp U.: Rare Earth Elements - Purification, Separation and Recycling, 2016. – pp. 8-28.
5. Soltani F., Abdollahy M.: Selection of an appropriate leaching method for light REEs from Esfordi flotation concentrate based on mineral characterization, 2017. – pp. 443-449.
6. Kolokolnikov V.A., Kovalev M.I.: Processing Rare-Earth Element Concentrate Obtained from Phosphogypsum, Chemistry for Sustainable Development 17, 2009. – pp. 261-263.