

УДК 544.323.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОПУТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ ПРИ КОНВЕРСИИ ФОСФОГИПСА

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

Переработка различных видов отходов производства на сегодняшний день является актуальной задачей. Одним из таких видов техногенных отходов является фосфогипс – побочный продукт производства экстракционной фосфорной кислоты.

Кроме $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в состав фосфогипса входят нерастворимые примеси неразложившегося фосфатного сырья, кварца и фосфатов редкоземельных металлов (РЗМ) [1]. Конверсия отвалов фосфогипса позволяет не только решить вопрос утилизации отходов, но и удовлетворить потребность в РЗМ.

Были предложены различные технологии извлечения РЗМ из фосфогипса, большинство из которых основано на кислотном выщелачивании [2]. В основе растворения фосфатов лантаноидов лежит процесс комплексообразования РЗМ с жёсткими лигандами, содержащими атомы-доноры с большими значениями электроотрицательности (карбонат, гидроксид, фторид, сульфат).

Для осуществления технологических процессов по извлечению редкоземельных металлов (РЗМ) из фосфогипса актуальны изучение термодинамики образования и превращений соединений РЗМ, исследование растворимости редких земель.

Были приведены данные исследования устойчивости сульфатных комплексов лантаноидов, в ходе которого было рассмотрено влияние рН системы и концентрации комплексообразующих анионов на образующиеся комплексы РЗМ. В результате эксперимента удалось определить превалирующий в системе сульфатный комплекс $[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2]^-$ [3].

Были рассмотрены работы исследования природных вод, в которых присутствуют минералы, содержащие РЗМ. Было установлено, что практически все растворённые в воде РЗМ находятся в составе карбонатных комплексов, причём более 99% существует в виде комплексного иона $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2]^-$ [4].

На основе систематизации известных данных об образовании карбонатных и сульфатных комплексов лантаноидов были приведены расчеты изменения энергии Гиббса растворения фосфатов РЗМ. Результаты вычислений указывают на различный характер процесса растворения

фосфатов некоторых лантаноидов. Полученные значения ΔG реакции растворения фосфатов РЗМ с образованием карбонатных комплексов были графически представлены на рисунке 1.

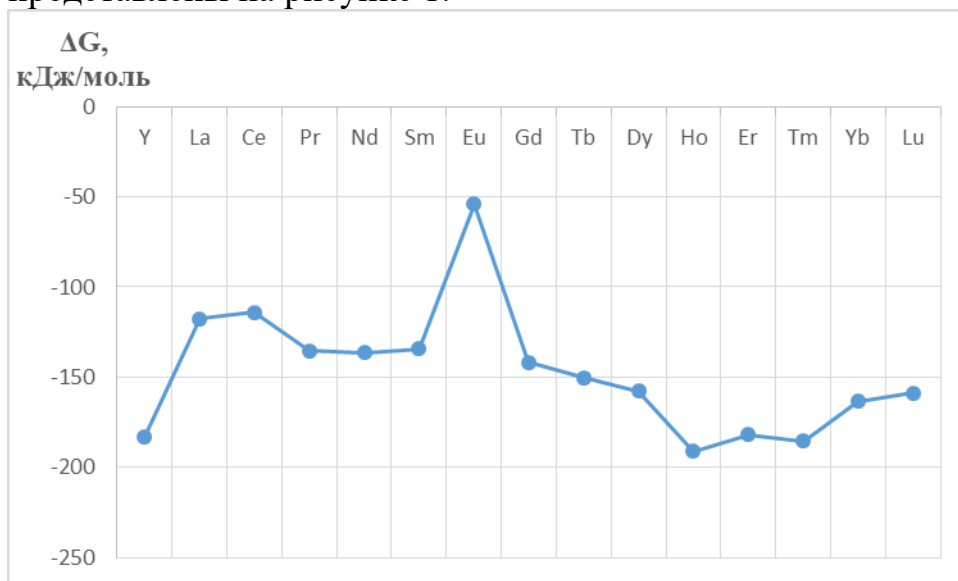


Рис. 1 – Изменение энергии Гиббса реакции растворения с образованием карбонатных комплексов для различных РЗМ

Из полученных результатов можно сделать вывод, что растворение фосфатов РЗМ в карбонатах щелочных металлов с образованием карбонатных комплексов состава $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2]^-$ термодинамически возможно. Более того, рисунок 1 наглядно показывает, что реакция растворения EuPO_4 в карбонатных растворах протекает хуже, чем реакции растворения фосфатов остальных лантаноидов.

Полученные значения ΔG реакции растворения фосфатов РЗМ с образованием сульфатных комплексов были графически представлены на рисунке 2.

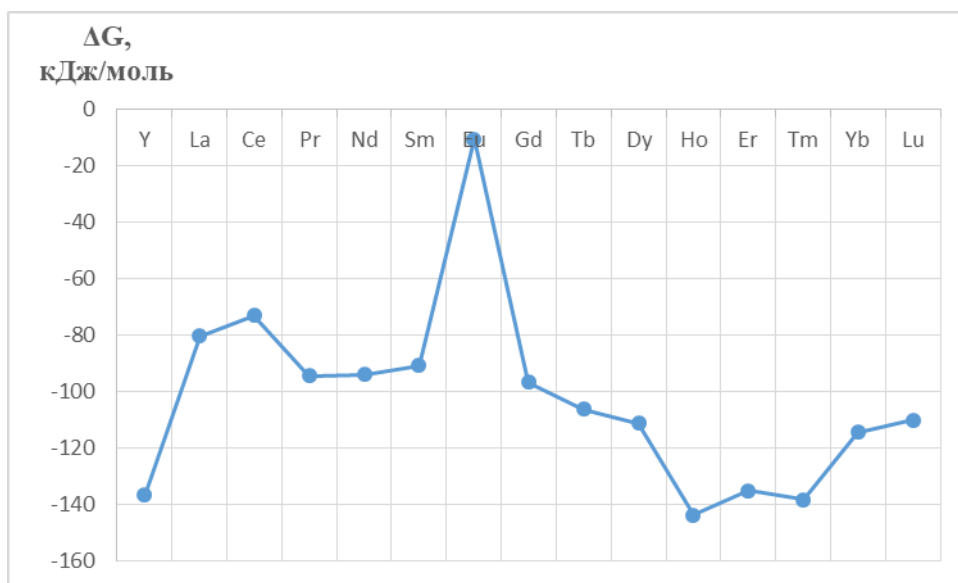


Рис. 2 – Изменение энергии Гиббса реакции растворения с образованием сульфатных комплексов для различных РЗМ

На основании данных можно сделать вывод, что реакция растворения осадков фосфатов РЗМ с переходом металлов в сульфатные комплексы также термодинамически возможна. Очевидно, что переход европия в сульфатный комплекс практически неосуществим, что немаловажно при учетывании особенностей отдельных РЗМ в процессе их разделения и очистки.

Реакции комплексообразования лежат в основе химического процесса обработки отхода апатитового концентрата, большие значения изменения энергии Гиббса этих реакций показывают, что растворение фосфатов РЗМ в карбонатных и сульфатных средах не имеет термодинамического ограничения. Извлечение РЗМ в раствор при карбонизации фосфогипса должно определяться кинетическими параметрами процесса.

Список литературы:

1. Мещеряков Ю. Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов. Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние. – 1982. – С. 24-25.
2. Walawalkar, M., Nichol, C. K. and Azimi, G. Process Investigation of the Acid Leaching of Rare Earth Elements from Phosphogypsum Using HCl, HNO₃, Hydrometallurgy. – 2016. – 166. – P. 195-204.
3. Kenneth N. Han. Effect of Metal Complexation on the Solubility of Rare Earth Compounds. // Critical and Rare Earth Elements. – 2020. – P. 67 – 74.
4. Johannesson, K. H., Berry Lyons, W. The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing. Limnol. Oceanogr. – 1994. – 39(5). – P. 1141-1154.