© Д.Э. Чиркст, В.С. Старшинова, 2006

УДК 66.061.3:669.85/.86

Д.Э. Чиркст, В.С. Старшинова

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ АПАТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Семинар № 19

На сегодняшний день важность переработки отходов горнодобывающей промышленности, а также различных химических и металлургических предприятий неоспорима как с точки зрения экономической выгоды, так и, что имеет большую значимость, с точки зрения экологии. Из переработанных отходов получаются ценнейшие металлы. Набор тут достаточно велик: от золота до такого редкоземельного металла, когда стоимость одного миллиграмма приравнивается к ста тоннам золота.

Одним из доминантных направлений развития химических технологий в области металлургии является разработка новых способов получения редкоземельных металлов.

В качестве перспективных, практически неограниченных источников сырья редкоземельных металлов как цериевой, так и итриевой групп можно рассматривать апатитовые концентраты, при переработке которых на удобрения могут быть попутно получены редкоземельные металлы. Содержание редких земель в Кольских апатитах составляет в среднем около 1 %, производство апатитового концентрата сос-тавляет свыше 8 млн т/год. Отсюда следует, что более 80 тыс. т редкоземельных металлов ежегодно попадают в отвалы фосфогипса и фосфорные удобрения, загрязняя окружающую среду и нанося существенный вред сельскому хозяйству.

Технология извлечения редкоземельных металлов уже разработана, однако, необходимо выделять лантаноиды из жидких фаз, предотвращая их переход в удобрения.

Основная масса апатита перерабатывается по сернокислотной схеме с получением экстракционных фосфорных кислот. Извлечение редкоземельных металлов из потоков промышленных масштабов значительно усложнит производственный процесс и потребует значительных капитальных затрат. Однако существует процесс, который не затрагивает основную технологию и не использует дорогостоящих реагентов – это процесс кристаллизации соединений лантаноидов на затравках непосредственно из производственных растворов экстракционных фосфорных кислот.

Растворы оборотной и продукционной экстракционных фосфорных кислот, получаемых при сернокислотной переработке апатита при температуре 60-80^0, пересыщенных как фосфатами, так и фторидами экстракционных фосфорных кислот. Это пресыщение в 2 – 3 раза превышает растворимость (содержание $\sum РЗМ$ в оборотной экстракционной фосфорной кислоте 0,04-0,08 % (мас.), а продукционной – 0,09–0,12 % (масс.)).

При введении в горячий пресыщенный раствор экстракционной фосфорной кислоты затравочных кристаллов фосфата и фторида церия (РЗМ) наблюдали 1,5–33-кратное понижение концентрации лантаноидов в растворе (до 0,066 % (мас.) в

Таблица 1

Стандартные термодинамические функции дигидрофосфатные ионов

Комплекс	$\Delta_r G^0_{298,15}$; кДж/моль	$\Delta_r H^0_{298,15}$;кДж/моль	$S^0_{298,15}$; Дж/(моль·К)
$Ce(H_2PO_4)^{2+}$	-1810,3	-1964,39	5,82
$Ce(H_2PO_4)_2^{+}$	-2933,0	-3241,13	136,2

ПЭФК и до 0,022 % (мас.) в ОЭФК КПС «Фосфорит»).

По данным химического, термического и рентгенофазового анализов формы кристаллизации лантаноидов зависят от вида затравок: на поверхности затравки фосфата церия и фосфата РЗМ кристаллизуется $LnPO_4 \cdot 0,5H_2O$ со структурой рабдофанита, на поверхности затравки фторида церия и фторида РЗМ кристаллизуется LnF_3 со структурой флюоцерита. Выделение как фторида, так и фосфата лантаноидов происходит путем агрегации кристаллов.

Для нахождения оптимальных условий извлечения РЗМ из ОЭФК и ПЭФК была изучена растворимость фосфатов церия в растворе фосфорной кислоты в зависимости от концентрации кислоты и температуры. Процесс растворения $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ был выражен уравнениями с учетом всех основных ионных равновесий. В результате решения системы уравнений химических реакций растворения $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ и взаимодействия ионов $Ce(H_2PO_4)^{2+}$, $Ce(H_2PO_4)_2^{+}$ при температурах 298,15-363,15 К найдены константы ионных равновесий и ионный состав раствора.

Согласно термодинамическим расчетам при концентрации H_3PO_4 5,78 моль/кг и температуре 298,15 К в растворе находится 98 % церия (III) в виде дигидрофосфатных комплексов: 62 % — комплекс первой ступени координации $Ce(H_2PO_4)^{2+}$; 36 % - комплекс второй ступени координации $Ce(H_2PO_4)_2$. С увеличением температуры и уменьшением концентрации H_3PO_4 количество иона $Ce(H_2PO_4)^{2+}$ уменьшается до 54-55 %, а количество $Ce(H_2PO_4)_2^{+}$ растет от 36 до 44 %.

На основании термодинамического расчета равновесного ионного состава модельного раствора реакцию растворения аппроксимировали следующим уравнением:

$$Ce_3PO_4 \cdot 0,5H_2O_{(T)} + 2H_3PO_{4(В.Ф.)} \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow 0,6[Ce(H_2PO_4)]^{2+}_{(В.Ф.)} +$$
$$+ 0,4[Ce(H_2PO_4)_2]^{+}_{(В.Ф.)} + 1,6H_2PO_4^{-}{}_{(В.Ф.)} +$$
$$+ 0,5H_2O. \qquad (1)$$

С учетом значения теплового эффекта данной реакции $\Delta_r H^0_{298,15}$= 30,2 кДж/моль, рассчитанного по экспериментальной температурной зависимости растворимости, были определены термодинамические свойства комплексов $[Ce(H_2PO_4)]^{2+}_{(В.Ф.)}$ и $[Ce(H_2PO_4)_2]_{(В.Ф.)}$ (табл. 1).

Коэффициенты активности всех участвующих в реакции кристаллизации соединений рассчитывались по экспериментальному уравнению, описывающему зависимость коэффициентов активности от ионной силы в интервале концентраций 0-2 моль/кг. Были найдены значения растворимости $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ в H_3PO_4 в зависимости от температуры и концентрации кислоты.

Растворимость $Ce_3PO_4 \cdot 0,5H_2O$ уменьшается с повышением температуры и увеличивается с ростом концентрации H_3PO_4. Термодинамический расчет подтверждается экспериментальными исследованиями. Значения растворимости фосфата церия представлены в табл. 2.

По расчетным и экспериментальным данным была построена зависимость показателя растворимости pS фосфата церия от pH раствора. Данная зависимость оказалась линейной и хорошо описывается следующим уравнением:

Таблица 2

Значения растворимости $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ в H_3PO_4

T,K (при $[H_3PO_4]$ 5,78 моль/кг)	$S_{экс}$; ммоль/кг	$S_{расч}$; ммоль/кг	$[H_3PO_4]$, моль/кг (при 353,15 К)	$S_{экс}$; ммоль/кг	$S_{расч}$; ммоль/кг
298,15	6,49	6,79	5,78	1,68	1,54
313,15	4,36	4,28	5,03	1,25	1,29
323,15	3,47	3,22	4,37	0,98	1,08
333,15	2,57	2,48	3,58	0,82	0,83
343,15	2,01	1,94	2,88	0,72	0,63
353,15	1,68	1,54	1,77	0,42	0,34

$$pS = - \lg S = 2pH + 1,040. \qquad (2)$$

Так как растворимость пропорциональна квадрату концентрации ионов водорода и практически весь церий находится в растворе в виде дигидрофосатных комплексов, то одной из определяющих стадий кристаллизации является отщепление двух протонов от дигидрофосфатного комплекса и процесс кристаллизации происходит по следующей реакции:

$$0,6[Ce(H_2PO_4)]^{2+}_{(В.Ф.)} + 0,4[Ce(H_2PO_4)_2]^{+}_{(В.Ф.)} + 1,6H_2PO_4^{-}{}_{(В.Ф.)} + 0,5H_2O \leftrightarrow Ce_3PO_4 \cdot 0,5H_2O_{(Т)} + 0,4H_2PO^{-}_{4(В.Ф.)} + 2H^{+}_{(В.Ф.)}, \qquad (3)$$

$$\Delta_r G^0_{298,15} = -13,476 \text{ кДж/моль}$$

Изучение кинетики кристаллизации солей редкоземельных металлов из экстракционных фосфорных кислот (ЭФК) показало, что процесс описывается уравнением реакции первого порядка. Энергии активации кристаллизации фосфата церия составили: 119,7 ± 3,0 кДж/моль без затравки; 37,3 ± 1,0 кДж/моль на затравке $Ce_3PO_4 \cdot 0,5H_2O$ 7,2 ± 2,0 на затравке $CeSO_4$ $0,5H_2O$; ~0 на затравке LnF_3. Пересыщение растворов ЭФК обусловлено высокой энергией активации, снижающейся при введении затравок. В табл. 3 приведены характеристики извлечения суммы лантаноидов из произвольных растворов различный концентраций Кингисеппского ПО «Фосфорит» и Балаковского химического завода.

Методом радиоактивных индикаторов были определены коэффициенты распределения металлов между твердой и жидкой фазами. При 353,15 К они составили: 424 для церия, 158 для европия и 0,02 для кальция. Таким образом, тяжелые лантаноиды удовлетворительно сокристализуются с фосфатом церия, а коэффициент разделения с основной примесью — кальцием равен 12 000.

На основании проведенных лаборатор-

Таблица 3

Константы скорости кристаллизации k и степень извлечения лантаноидов α из растворов лантаноидов из растворов ЭФК и модельного раствора при 80 ^{0}C.

$[H_3PO_4]$, моль/дм^3	Затравка	$C_{исх}$, ммоль/л	$C_{равн}$, Ммоль/л	α	$k \cdot 10^4$,с$^{-1}$
1,77	$Ce_3PO_4 \cdot 0,5H_2O$	3,46	1,42	0,59	2,43
2,20	$Ce_3PO_4 \cdot 0,5H_2O$	4,03	1,77	0,56	1,95
3,37	$Ce_3PO_4 \cdot 0,5H_2O$	6,99	3,93	0,44	1,50
4,40	$Ce_3PO_4 \cdot 0,5H_2O$	10,27	5,90	0,42	3,67
2,60*	$Ce_3PO_4 \cdot 0,5H_2O$	5,77	1,67	0,71	2,83
2,20	$LnPO_4 \cdot 0,5H_2O$	4,03	1,79	0,56	0,97
4,40	LnF_3	9,83	5,62	0,43	2,45

ных исследований кристаллизации фосфата и фторида церия (III), а также $\sum$ РЗМ из модельных фосфорнокислых растворов и из промышленных растворов ЭФК была предложена и испытана технология извлечения фосфатов суммы лантаноидов на Балаковском ПО «Минудобрения» на специально сконструированной установке.

Оборотную ЭФК, нагретую до 90 °С, направляли в пульсационный кристаллизатор, где происходило извлечение РЗМ в виде фосфатов на твердом гранулированном носителе. Отработанную кислоту выводили из аппарата и возвращали в технологический процесс.

Регенерированный твердый носитель загружался в кристаллизатор с помощью дозатора. Количество носителя регулировалось периодичностью загрузки. Транспортировка носителя по тарелкам происходила с помощью регулируемых импульсов посредством мембранного пульсатора. Гранулы носителя после насыщения РЗМ периодически выгружались в виброгрохот, отделились от жидкости и ссыпались в дробилку. Размолотую массу, пропущенную через экструдер, в виде цилиндрических гранул заданного размера *(d* = 4 мм, *l* = 10 ÷ 15 мм, где *d* и *l* – диаметр и длина гранул) направлялись в сушилку с температурой сушильного агента 400^0С. Далее часть продукта отбирали в качестве товарного, а остальной носитель возвращали в цикл.

За 10 часов работы при производительности аппараты по кислоте 2 $м^3$/час получен привес гранул массой 10 кг, что составляет 20 % по отношения к исходной массе затравки. Степень извлечения лантаноидов составила 50±5 %. После окончания пропускания кислоты с исходной затравки $LnPO_4 \cdot 0,5H_2O$ снимали продукт с содержанием фосфатов $\sum$ РЗМ до 85 % (мас.).

Таким образом, извлечение редкоземельных металлов из отвалов фосфогипса и аппатитовых удобрений Кольского полуострова имеет важное значение для стабилизации и улучшения экологической обстановки в регионе, а так же обеспечения сельского хозяйства экологически чистыми удобрениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е., Черемисина О.В.* Цветные металлы. 1997. №8 – С. 106-111.
2. *Кудрин В.С., Чистов Л.Б.* Минеральные ресурсы России. 1996. №5. – С. 6-12.
3. *Лебедев В.Н., Локшин Э.П., Маслобоев В.А.* Цветные металлы. 1997. №8. – С. 46-50.

Коротко об авторах

Чиркст Д.Э., Старшинова В.С. – Санкт–Петербургский государственный горный институт (технический университет).