

УДК 66.065.2:546.6

## ОСАЖДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И СОПУТСТВУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ АММОНИЗАЦИИ

П.А. Осипов, А.Ж. Терликбаева, Р.А. Шаяхметова, Ж.Т. Ногаев

Рассмотрены особенности формирования твердых фаз и осаждения редкоземельных металлов (РЗМ) с сопутствующими примесями полиметаллической группы при аммонизации сложносольевой системы фосфатных растворов.

*Ключевые слова:* фосфаты РЗМ; фосфорсодержащие растворы; аммонизация; осаждение РЗМ.

---

## SEDIMENTATION OF REM AND THE ACCOMPANYING METALS FROM EPA AT AMMONIZATION

P.A. Osipov, A.Zh. Terlikbayeva, R.A. Shayakhmetova, Zh.T. Nogayev

The features of the formation and deposition of solid phases of REM with accompanying impurities polymetallic group at ammonization complex salt of phosphate solutions are considered.

*Key words:* REM phosphates; phosphorus-containing solutions; ammonization; sedimentation of REM.

При кислотном разложении фосфатного сырья с получением экстракционной фосфорной кислоты, содержащиеся в нем редкоземельные элементы (РЗЭ) переходят в раствор [1]. Для извлечения их из продукционных фосфорсодержащих растворов обычно используется осадительный метод, основанный на малой растворимости фосфатов РЗЭ в слабокислых средах, который заключается в нейтрализации фосфорсодержащего раствора до pH 1-2 щелочным агентом [2, 3].

Особенностью ортофосфатов редкоземельных металлов является то, что радикальная группа  $PO_4^{3-}$  обладает сравнительно большими размерами и поэтому образует наиболее устойчивые соединения с крупными катионами  $Ln^{3+}$ . Еще одной особенностью фосфатов металлов является их способность к образованию полисоединений различных типов. Это свойство характерно и для некоторых других элементов, но у фосфора оно особенно сильно выражено. Поэтому взаимодействие катионов РЗЭ с высоко-зарядными конденсированными фосфатными анионами является сложным процессом, включающим первичные и вторичные реакции, протекающие с различной скоростью, определяющие их взаимодействие и комплексобразование в водных растворах.

Для осаждения РЗМ из растворов экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) в нашем случае

использовались растворы аммиака, позволяющие при изменении pH растворов ЭФК получать осадки полиметаллической группы. Эксперимент по осаждению РЗМ проводился следующим образом. В образец модельного раствора экстракционной фосфорной кислоты в количестве 10 мл подавали по каплям 10 % раствор аммиака до требуемого pH и отстаивали 20–120 мин для формирования осадка. Затем полученные растворы фильтровали, осадок высушивали на фильтровальной бумаге.

Получаемые образцы исследовали рентгено-спектральными и рентгенофлуоресцентными методами анализа с применением низковакуумного растрового электронного микроскопа JSM-6490 LA (JEOL) в комплекте с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой VARIAN-820MS.

Поскольку содержание РЗМ в образце для РСА метода на грани разрешения, то сложно решить вопрос о доли перехода РЗМ в осадок и поведения оставшейся части РЗМ в жидкой фазе. С этой целью мы использовали модельный раствор экстракционной фосфорной кислоты с добавками по 1 % оксидов лантаноидов.

Добавление в раствор редкоземельных металлов проводили следующим образом. Для исследований использовали оксиды РЗМ марки “ХЧ” с содержа-

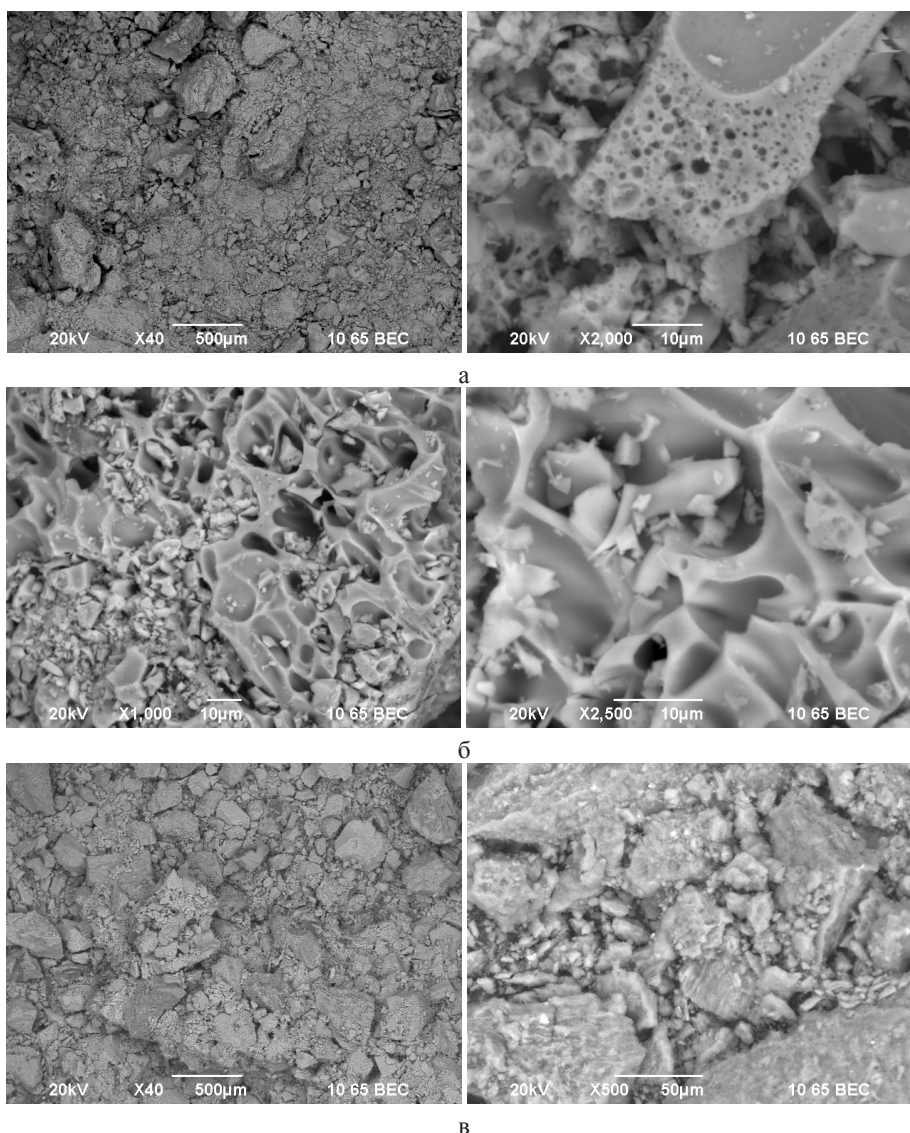


Рисунок 1 – Общий вид образцов осадка различного увеличения при рН 1,7 (а), 1,9 (б) и 3,05 (в)

нием основного вещества 99,99 % (по определяемым примесям). Оксиды лантана, церия, празеодима, иттербия и скандия в количестве по 0,5 г каждый заливались избытком 50 % азотной кислоты и кипятили в течение 8 часов. При испарении кислоты ее доливали вновь. Затем раствор отфильтровали, упарили, остаток растворяли в 25 мл воды и добавляли к 500 мл раствора ЭФК. Полученный раствор после перемешивания отстаивали при 20 °С.

При осаждении РЗМ из сложносолевого системы фосфатных растворов получают осадки, сильно загрязненные сопутствующими примесями элементов полиметаллической группы. Для определения особенностей формирования из фосфатного раствора

твердых фаз соединений примесных элементов при аммонизации было рассмотрено дробное осаждение при рН 1,7; 1,9 и 3,05 из одного продуктивного раствора. После первого осаждения в фильтрат доливали аммиачный раствор до рН 1,9 и фильтровали. В этот фильтрат снова добавляли аммиачный раствор до рН 3,05, отстоявшийся осадок фильтровали.

Вид образовавшихся осадков различного увеличения, полученных с помощью растрового электронного микроскопа, при различных рН приведен на рисунке 1.

Характерная спектрограмма осадка, полученная на РЭМ-анализаторе, и состав осадка в виде диаграммы показаны на рисунке 2.

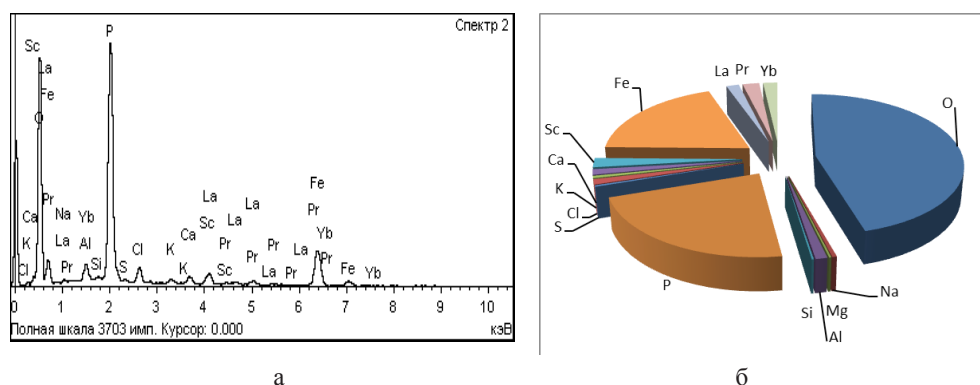


Рисунок 2 – Характерная спектрограмма (а) и диаграмма состава (б) целого образца при pH 1,7

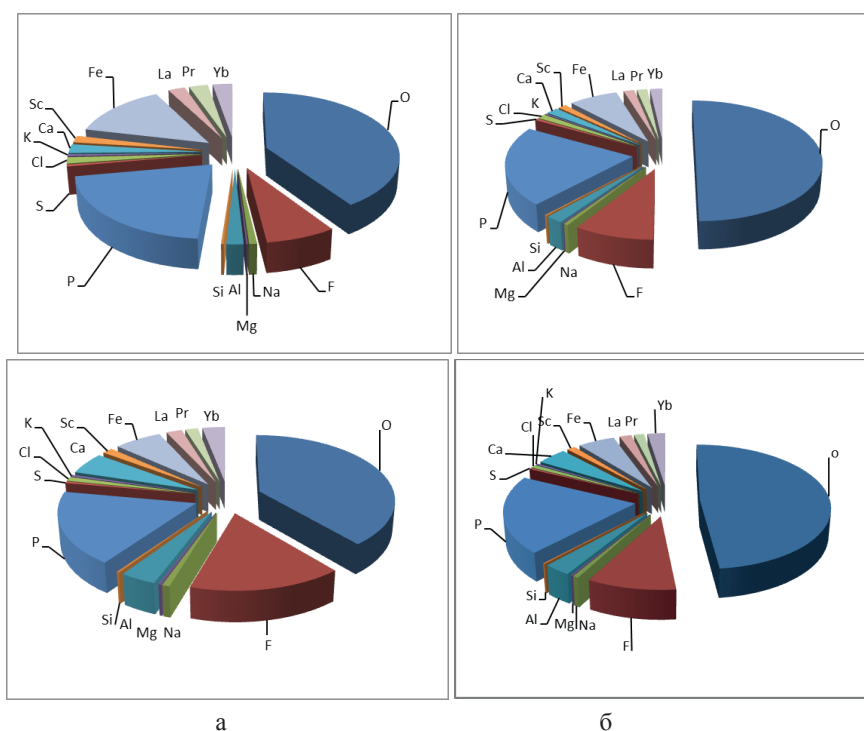


Рисунок 3 – Диаграммы состава осадка образца и выделенного фрагмента полученного при pH 1,9 (а) и 3,05 (б)

Диаграммы состава осадка образца и выделенных фрагментов полученного при pH 1,9 и 3,05 приведены на рисунке 3.

В выделенных фрагментах образцов можно отметить пониженное содержание железа и РЗМ по сравнению со средним содержанием в образце. Содержание фтора и фосфора практически такое же.

Внешний вид этих образцов различного увеличения при pH 3,05 заметно отличается от образцов осадка, полученных при более низких pH. На приведенных далее диаграммах состава осадка образца и выделенного фрагмента, полученного при pH 3,05, так же как и в предыдущем случае можно

отметить незначительное увеличение содержания кислорода и фосфора (рисунок 3).

Сравнивая составы осадка образцов полученных сериями последовательных ступенчатых осадений одного раствора при различных pH, можно отметить, что с ростом pH раствора происходит увеличение содержания фтора, кальция и частицы РЗМ. Увеличение содержания кальция в осадке, наблюдаемое при изменении pH от 1,9 до 3,05, вероятно, обусловлено образованием фторида кальция. Содержание железа в осадке уменьшается. Поскольку при pH 1,7 содержание железа в осадке максимально, а фтора практически нет, то мож-

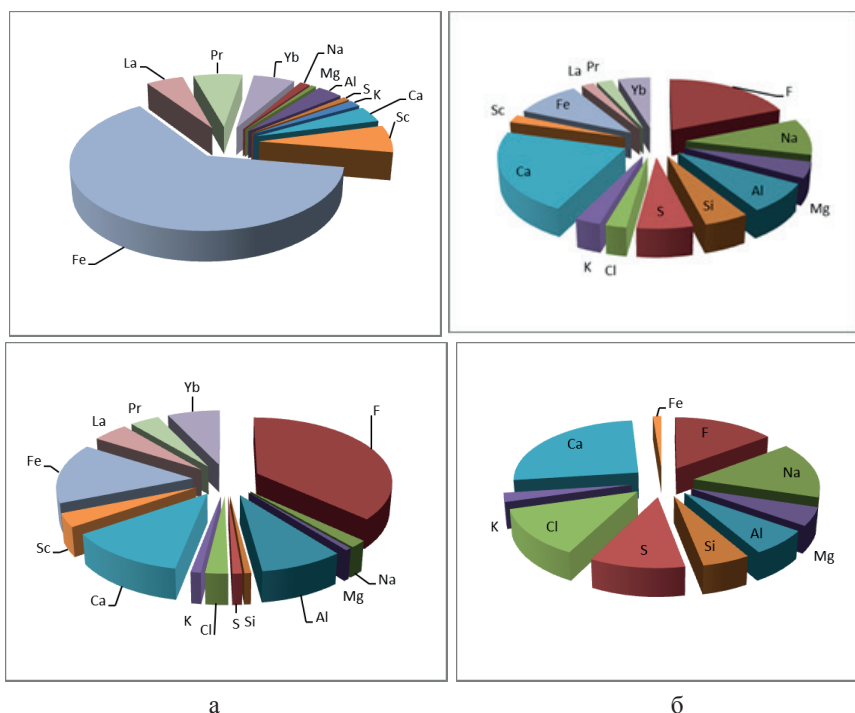


Рисунок 4 – Диаграммы состава редкоземельных элементов и их основных примесей в осадке (а) и фильтрате (б) при аммонизации, pH 1,7 верхние и pH 3,05 нижние

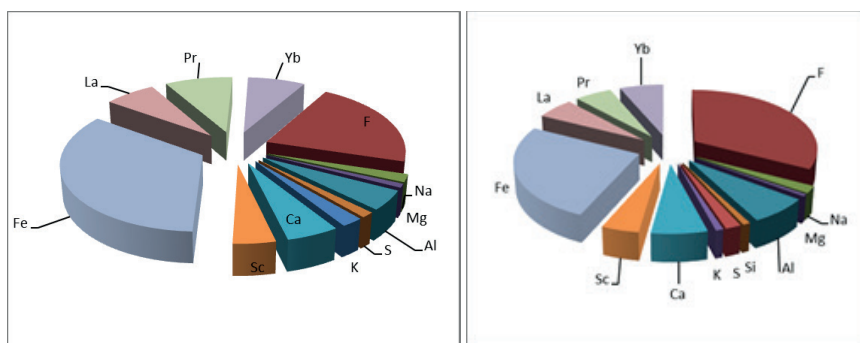


Рисунок 5 – Диаграммы распределения редкоземельных элементов и их основных примесей в осадке (а) и в выделенном фрагменте (б), полученные при аммонизации в области pH 1,9

но предположить, что железо оседает в основном в виде фосфатов.

Подобное поведение растворов РЗМ и сопутствующей полиметаллической группы можно объяснить образованием их фосфатных и сульфатных комплексов в водных растворах. Многие металлы, в том числе и редкоземельные элементы, образуют комплексные соединения с анионами ортофосфорной кислоты, ее гидратными формами, продуктами их полимеризации и органическими производными фосфорсодержащих кислот.

Фосфат-ион  $PO_4^{3-}$  с редкоземельными элементами взаимодействует с образованием электроней-

тральных молекул состава  $LnPO_4$ , и отрицательно заряженных комплексов предполагаемого состава  $[Ln(PO_4)_2]^{3-}$ . В избытке фосфорной кислоты растворимость ортофосфатов лантаноидов возрастает.

С сульфат-ионом трехзарядные ионы редкоземельных элементов образуют в водных растворах комплексные соединения состава  $La(SO_4)_2$ . При концентрации сульфат-ионов ниже 0,1-н в растворах преобладают положительно заряженные комплексы состава  $La(SO_4)^+$ , хотя в этих же условиях могут образоваться и анионные комплексы [4].

Несмотря на то, что фториды редкоземельных элементов относятся к самым нерастворимым гало-

идным соединениям [5, 6], связывание части ионов фтора ионами редкоземельных элементов приводит к образованию устойчивых комплексов типа  $\text{LnF}^{2+}$ , также допускается возможность возникновения смешанных комплексов состава  $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2\text{F}^{2-}$  [7].

При серноокислотном выщелачивании фосфоритов растворы загрязнены большим количеством примесных компонентов, поэтому для определения особенностей поведения РЗМ и сопутствующих элементов при сатураторном осаждении более подробно рассмотрена полиметаллическая составляющая осадков и фильтратов при рН 1,7 и 3,05 (рисунок 4).

Хорошо видно, что основную массу примесных элементов осадка составляет железо и редкоземельные элементы со скандием. Они вместе составляют более 80 % осадка, содержание кальция и алюминия незначительно. В фильтрате относительно содержание этих элементов значительно меньше, около 20 %. Следует отметить высокое содержание в растворе кальция и фтора. Вероятно, при этих рН фтор находится либо в составе фторида кремния, либо в виде растворимых комплексов.

Содержание основных компонентов также незначительно варьирует в различных частях образца, что хорошо видно на рисунке 5, где приведены диаграммы составов всего образца и выделенного фрагмента (рисунок 1, б).

Сравнивая эти диаграммы можно отметить, что содержание железа, РЗМ и алюминия незначительно варьирует в различных участках кека, а остальных элементов – примерно одинаковое.

Рост рН до 3,05 приводит к увеличению содержания в осадке кальция и фтора, а также алюминия. Количество РЗМ и скандия примерно на том же уровне. Поскольку при рН 3,05, в фильтрате РЗМ не обнаружены, можно предположить, что они полностью выпадают в осадок. Также почти полностью выпадает и железо, в фильтрате остаются следы.

Таким образом, в сложно солевой системе фосфатно-серноокислотных растворов экстракционной фосфорной кислоты возникают различные фосфатно-, сульфатно-, фторидные комплексы, которые препятствуют образованию осадка. При нейтрализации серно- фосфорнокислых растворов существующие комплексы начинают разрушаться, и при рН 1,7 выпадают в осадок в виде фосфатов и фторидов РЗЭ. Одновременно с ними выпадают в осадок соединения кальция, железа, алюминия. С ростом рН раствора в твердой фазе происходит увеличение содержания фтора и кальция и частично РЗМ. Основной прирост содержания кальция в осадке происходит при росте рН от 1,9 до 3,05, вероятно, в основном, в виде фторида. При рН 3,05 практически все РЗЭ совместно с железом и алюминием выпадают в осадок, а в растворе остаются сульфаты и фосфаты аммония, которые легко утилизируются в виде удобрений.

Поскольку все существующие технологии получения аммофоса сатурацией ЭФК происходят при более высоких рН, то можно предположить, что практически все РЗМ переходят в образующийся сатураторный осадок и могут быть легко переработаны.

#### Литература

1. Осипов П.А., Лепесов К.К., Тельбаев С.А., Шаяхметова Р.А. Поведение редкоземельных металлов при кислотном вскрытии фосфоритов / П.А. Осипов К.К. Лепесов, С.А. Тельбаев, Р.А. Шаяхметова // Матер. межд. научно-практич. конф. “Инновационные технологии и проекты в горно-металлургическом комплексе, их научное и кадровое сопровождение”. Алматы: КазНТУ им. К.И. Сатпаева, 2014. С. 215–220.
2. Локишин Э.П., Тареева О.А., Ивлев К.Г., Левин Б.В. Исследование растворимости гидратированных ортофосфатов иттрия, лантана, церия, неодима в серно-фосфорнокислых растворах при 20 °С / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, К.Г. Ивлев, Б.В. Левин // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78, № 12. С. 1947–1949.
3. Черемисина О.В., Чиркст Д.Э. Термодинамический расчет растворимости фосфатов редкоземельных металлов при различной температуре и концентрациях ортофосфорной кислоты / О.В. Черемисина, Д.Э. Чиркст // Записки Горного института. 2006. Т. 169. С. 219–227.
4. Белокосков В.Н., Мямлина Е.Н., Сквородская В.П. Исследование растворимости двойных сульфатов редкоземельных элементов в воде и водных растворах сульфата аммония / В.Н. Белокосков, Е.Н. Мямлина, В.П. Сквородская // Сб. трудов по химической технологии тугоплавких редких металлов. Апатиты: КФ АН СССР, 1973. С. 68–75.
5. Осипов П.А., Алыбаев Ж.А., Землянский А.А., Довбыш В.С. Осаждение фторидов редкоземельных элементов из солевой системы серноокислых растворов / П.А. Осипов, Ж.А. Алыбаев, А.А. Землянский, В.С. Довбыш // Тр. межд. форума “Наука и инженерное образование без границ”. Алматы: КазНТУ, 2009. Т. 1. С. 500–503.
6. Осипов П.А., Алыбаев Ж.А., Шаяхметова Р.А. Растворимость хлоридов лантана, церия и неодима в водных и кислых растворах / П.А. Осипов, Ж.А. Алыбаев, Р.А. Шаяхметова // Вестник КРСУ. 2011. № 11. С. 129–133.
7. Локишин Э.П., Вершкова Ю.А., Ивлев К.Г., Тареева О.А. Растворимость  $\text{LaF}_3$  и  $\text{YbF}_3$  в растворах, содержащих серную и фосфорную кислоты / Э.П. Локшин, Ю.А. Вершкова, К.Г. Ивлев, О.А. Тареева // Журн. неорганич. химии. 2004. Т. 49, № 4. С. 707–710.