

РЕСПУБЛИКА УЗБЕКИСТАН
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
НАВОЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ
НАВОЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 622.765.063

Хасанова Юлдуз Шакировна

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОПУТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АЗОТНОКИСЛОТНЫХ
РАСТВОРОВ ФОСФАТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Специальность 5А311603 - «Обогащение полезных ископаемых»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель

к.т.н., доц. **Абдурахмонов Э.А.**

Содержание

Введение.....	3
Introduction	7
Глава 1. Аналитический обзор литературы.....	10
1.1. Редкоземельные элементы и их распространение	10
1.2. Разложение фосфоритов азотной кислотой.....	15
1.3. Минералы, руды РЗЭ и их обогащение	25
1.4. Технология получения соединений редкоземельных элементов....	33
Глава 2. Объект и методы исследований.....	37
2.1. Характеристика исходного сырья.....	37
2.2. Методы исследований.....	39
2.3. Техника безопасности	47
Глава 3. Результаты исследований и их анализ.....	51
3.1. Обесфторивание с отделением нерастворимых остатков из азотнокислотных пульп	54
3.2. Исследование процесса нейтрализации азотнокислотного раствора фосфатов	63
3.3. Выделение редкоземельных элементов из АКВ в виде фосфатных соединений	66
Заключение.....	69
Литература.....	70
Опубликованные материалы по теме диссертации	78
Приложение	79

Введение

Постоянное увеличение спроса на редкоземельные элементы связано с разнообразными областями их применения. Редкоземельные элементы играют ключевую роль в производстве материалов для высокотехнологичных сфер потребления, таких как электронная и электрооптическая отрасли, информационные технологии, биомедицина, охрана окружающей среды, энергосбережение. Они используются в производстве люминофоров, промышленной керамики, катализаторов для нефтеперерабатывающей и автомобильной промышленности, сверхпроводников, постоянных магнитов, высококачественного стекла, волоконной оптики, кислородных сенсоров, лазеров, аккумуляторных батарей с длительным сроком эксплуатации для электромобилей, кино- и фотоаппаратуры. Кроме того, РЗЭ находят широкое применение в традиционных сферах потребления, в частности металлургии.

При существующем широком спектре сфер потребления редкоземельных металлов, в условиях наблюдаемой тенденции к повышению их производства, вполне вероятно появление новых отраслевых рынков сбыта. Средняя импортная цена редкоземельных металлов, например в Японии, за последний год повысилась более чем вдвое. В долгосрочной перспективе прогнозируется дальнейшее увеличение спроса на редкоземельные элементы, а, следовательно, и повышение цен.

Основными источниками РЗЭ являются минералы бастнезит, монацит, лопарит, фосфорит, апатит. В мире имеются лишь небольшое число месторождений этих минералов, рентабельных для разработки. Крупные месторождения монацита расположены в Китае, Австралии, Бразилии, Индии, Малайзии, ЮАР, Шри-Ланке, Таиланде и США. Китай обладает крупнейшими в мире ресурсами редкоземельных элементов. Согласно оценке специалистов в стране сконцентрировано более 40% всех

мировых запасов РЗЭ. По сведениям Industrial Minerals на втором месте в мире по запасам редкоземельного сырья находится СНГ. В России РЗЭ залегают на лопаритовом месторождении Кольского полуострова. Достаточно богато редкоземельными элементами, в частности, иттрием, российское Катугинское месторождение. Запасы редких земель имеются в Киргизии на месторождении Ак-Тюз. США занимают третье место в мире по природным запасам редкоземельных элементов. Крупным месторождением бастнезита, не разрабатываемым в настоящее время, является Mountain Pass.

В Узбекистане проведены работы по изучению элементного состава и оценке геохимического спектра более 30 месторождений, а также рекомендованы различные способы извлечения РЗЭ.

Учитывая, что природные рудные скопления любых металлов не воспроизводятся, остро встает проблема эффективного и экономичного использования накопленных техногенных отходов горно-металлургического и химического комплекса, которые отличаются высоким содержанием недоизвлеченных основных и сопутствующих ценных компонентов. Широкое использование техногенных минеральных образований в Узбекистане позволит повысить ресурсосбережение в огромных масштабах за счет экономии эксплуатационных и капитальных затрат на разведку и добычу минерального сырья, а также отчасти решить экологическую проблему. Среди техногенных отходов, богатых редкоземельными элементами, следует отметить фосфогипс – продукт переработки фосфоритов и апатитов на минеральные удобрения, отвальные кеки вольфрамового производства, а также промпродукты переработки урановых руд. Содержание редкоземельных элементов в данных техногенных отходах составляет 0,5-0,6 %, что соответствует некоторому рудному сырью. Техногенное сырье, в отличие от минерального, вскрывается легче в связи с измененным фазовым составом, поэтому технология получения концентрата РЗЭ из промышленных

отходов не требует больших капитальных затрат и сравнительно проста в осуществлении.

В настоящее время в Узбекистане практически отсутствует собственное производство редкоземельных элементов, хотя имеются все необходимые предпосылки для его создания и развития. В республике активно разрабатываются технологии получения редкоземельных концентратов из рудного и техногенного сырья.

Актуальность темы. Разработка эффективной ресурсосберегающей технологии попутного извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) при азотнокислотной переработке низкосортных фосфоритов Центральные Кызылкумов является весьма актуальной задачей.

Идея работы: попутное извлечение редкоземельных элементов (РЗЭ) при азотнокислотной переработке низкосортных фосфоритов.

Целью работы является исследование возможности попутного извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) при переработке низкосортных фосфоритов азотной кислотой. Для достижения указанной цели были решены следующие задачи:

- исследование процесса обесфторивания азотнокислотных растворов фосфатов (АКВ) с углубленным изучением скорости разделения фаз из фосфоритов Центральные Кызылкумов с установлением оптимальных технологических параметров;
- исследование процесса нейтрализации азотнокислотного раствора фосфатов с установлением оптимальных параметров;
- исследование выделения редких элементов из АКВ в виде фосфатных соединений.

Научная новизна работы состоит в том что:

- впервые установлены оптимальные параметры обесфторивания АКВ с применением сульфата натрия при переработке фосфоритового сырья с азотной кислотой, дающей возможность дальнейшего эффективного извлечения РЗЭ.

- определены температурные пределы аммонизации АКВ и оптимальные рН среды;

- установлены оптимальные параметры осаждения фосфатных солей редкоземельных элементов из АКВ.

Практическая (ценность) значимость работы.

Результаты выполненных исследований являются научной основой для создания рациональной и эффективной технологии извлечения редкоземельных элементов при переработке низкосортных фосфоритов с получением фосфорсодержащих удобрений с применением азотной кислоты.

Апробация.

По теме диссертации опубликовано 4 тезиса докладов на Международной, Республиканской и региональной научно-технических конференциях.

Структура диссертации. Диссертация состоит из 79 страниц машинописного текста, включая введение, три главы, 10 таблиц, 9 рисунков, заключение и списка литературы.

Introduction

According to world priority directions of a science and technics this project is directed on perfection the system of rational use of phosphatic resources and maintenance of ecological safety, and on the other hand, serves creation of high technologies of their deep processing.

One of the most perspective directions of phosphorite processing is extraction from them rare-earth elements. Depending on concentration of microcomponents (Ge, Ga, V, Ti, Sr, Li, Mo, Be, Co, Zr, Cr, Ni, Au, Ag, rare-earth elements (Sc, La, Y, Yb, Nd, Tb)) it is possible is profitable to take at their low content, than in industrial ores. The cost price on 60 % more low of reception of rare-earth metals from phosphorites, than their extraction from industrial ores.

Taking into account the above-stated it is possible to ascertain that detailed studying of structure and properties of phosphorites shows possibility of high degree of extraction of the specified valuable components. Besides, considerable economic benefit is reached and will solve environmental problems. Therefore abundantly clear necessity of carrying out of investigation on complex studying of phosphorite processing with simultaneous reception of rare-earth elements with creation of ecologically safe technology.

The offered project is directed on a scientific substantiation of system of actions for the prevention of adverse influence of phosphorites on environment and population health that will lead to improvement of ecological conditions in regions where processing phosphatic raw materials and application of the received products. Within the limits of research the special attention is given to the physical and chemical characteristic of phosphorites on structure and quantity of macrocomponents and microimpurity. Structure of phosphorite depending on a deposit and a geological origin has non-uniform character which is interconnected with granulometric structure and the maintenance of microcells.

The proposed research project will allow develop a new technology for extraction of fluorine and Rare earth elements based on acidic processing and thus would solve economical and ecological issues.

Stocks of fluorine, Rare earth elements in phosphates are huge. Entry of these elements in plants and their accumulation in fertile soils lead to environmental contamination. The value of fluorine, Rare earth elements for some of the branches of a national economy is very high.

Scopes of Rare earth elements cover metallurgy, nuclear techniques, electronics, medicine, agriculture, etc. However, a modern level of their consumption is considerably below possible scales of application basically because of difficulties in their extraction from rocks.

Urgency of the thesis subject. The Development efficient resource saving technologies of the extraction Rare earth elements (REE) at nitrogen acid decomposition of the low-grade Central Kyzylkumov's phosphorites is one of the actual issues.

The main Idea of the work: passing extraction of Rare earth elements (REE) at nitrogen acid decomposition of phosphorites.

Main Objectives of the work is a development to efficient technology of the passing extraction of Rare earth elements (REE) at nitrogen acid decomposition of phosphorites.

For achievement specified purposes were solved following problems:

- a study of the process fluorides extraction as silicon-fluoride sodium nitrogen and phase distribution of fluorine phosphate solution, determination optimum technological parameters, study the REE extraction throughout all stages of the technological process;

- a study of the process to neutralizations nitrogen acid solution phosphate and determination optimum parameters;

- a study of the extraction phosphate solutions of rare earths from nitrogen acid solution.

Scientific novelty of the thesis:

- optimum parameters of fluorine extraction from nitrogen acid solution by sodium sulphate at nitric acid decomposition and further efficient extraction rare earth elements.

- temperature parameters of ammonia neutralization of nitrogen acid solution and pH optimum parameters;

- optimum parameters of rare earth elements sedimentation from nitrogen acid solution.

Practical importance of thesis.

The process itself is simple and most importantly ecologically clean and favorable. The above described method of processing of phosphates enables applications of any kinds of highly carbonized non-enriched poor phosphorites. The purpose of the current project is the development of a competitive technology for the extraction of pure salts of nitrite and/or nitrate of calcium, phosphates and fluorides of sodium, calcium and ammonium simultaneously with the extraction the rare-earth elements (REE) at processing low-grade phosphorites on phosphorus containing fertilizers.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Редкоземельные элементы и их распространение

Развитие цивилизации невозможно без постоянного расширения использования минерально-сырьевых ресурсов, вовлечения в технологический процесс всё новых и новых видов минерального сырья. Одним из примеров такого сырья могут быть редкоземельные элементы (РЗЭ), к которым относят лантаноиды и подобный им по свойствам иттрий, иногда – скандий. Они долгое время не находили широкого практического применения, хотя уже в конце XIX в. началось их практическое использование, а в 1885 г. – разработка монацитовых россыпей Бразилии с целью получения из монацита тория и церия, в небольшом количестве применяемых для увеличения яркости свечения в газокалильных сетках, колпачках горелок газовых фонарей, керосиновых и спиртовых ламп.

Ситуация резко изменилась во второй половине XX в., когда появление новых промышленных технологий обусловило необходимость широкого использования РЗЭ в самых разнообразных областях: атомной и реактивной технике, металлургии, стеклоделии, электронике, радиотехнике, электротехнике, что, в свою очередь, вызвало резкую интенсификацию геологоразведочных работ по редкоземельному сырью и привело к открытию ряда новых крупных месторождений (Маунтин-Пасс, Грин-Кав-Спрингс в США, Баян-Обо, Гвангдонг, Хунту, Лонгнан в Китае, Стрейндж-Лейк в Канаде, Буэна-Норте в Бразилии, Фонг-Тхо во Вьетнаме, Стинкемпскрааль в ЮАР, Конголон, Мобаз, Келеман в Мозамбике и др.). Это позволило укрепить мировую минерально-сырьевую базу РЗЭ, которая в данный момент способна обеспечить нужды промышленности, однако уже в ближайшее время может потребовать существенного расширения в связи с интенсификацией использования редких земель.

Иначе обстоит дело со скандием. До последнего времени скандий не был широко востребован промышленным производством, его годовая потребность очень незначительна и удовлетворяется за счёт попутной добычи из урановых, ильменитовых и других руд в Австралии, Великобритании, Канаде, Китае, Казахстане, России. Возможно, именно поэтому до сих пор не известны собственные более или менее значительные месторождения скандия, который как сопутствующий элемент присутствует в редкоземельных, урановых и других рудах. В относительно незначительных количествах скандий попутно извлекают при переработке урановых, вольфрамовых, оловянных, титановых руд, бокситов, однако его уникальные свойства (высокая теплостойкость, лёгкость, прочность, коррозионная стойкость и др.) обуславливают постоянное расширение сфер практического применения (ядерная техника, химическая промышленность, авиация, ракетостроение, металлургия и т. д.), что, в свою очередь, стимулирует постоянный рост добычи, а значит, и расширение его минерально-сырьевой базы.

Во второй половине XX в. появилось значительное количество научной литературы, посвящённой минералогии, геохимии, типам месторождений редких элементов [3, 15, 16]. Последним крупным обобщением по редкоземельной минерализации является монография Е.И. Семёнова [12]. Однако вопросы экономической геологии руд редких земель освещены явно не достаточно, что, возможно, связано с деликатностью предмета исследований, информация по которому, как правило, конфиденциальна. В этой книге на основе открытых источников сделана попытка геолого-экономического анализа мировой минерально-сырьевой базы РЗЭ (включая скандий) с учётом геологических, ресурсных и экономических аспектов с целью прогнозной оценки перспектив её развития. Приводятся общие сведения о РЗЭ как химических элементах, описываются их минералогия и геохимическое поведение в разных геологических процессах, области применения и требования к сырью,

главные технологические типы руд, особенности их добычи и переработки, детально рассматриваются экономические аспекты – запасы, производство, экспорт и импорт, динамика ценообразования, генетические и геолого-промышленные типы месторождений РЗЭ, характеризуется минерально-сырьевая база мира и ведущих добывающих стран. Та же информация приводится для скандия.

К группе РЗЭ обычно относят 15 лантаноидов (№ 57–71): лантан (La) – 57, церий (Ce) – 58, празеодим (Pr) – 59, неодим (Nd) – 60, прометий (Pm) – 61, самарий (Sm) – 62, европий (Eu) – 63, гадолиний (Gd) – 64, тербий (Tb) – 65, диспрозий (Dy) – 66, гольмий (Ho) – 67, эрбий (Er) – 68, тулий (Tm) – 69, иттербий (Yb) – 70, лютеций (Lu) – 71, а также подобный им по свойствам иттрий (Y) – 39. Лантаноиды имеют близкие химические и кристаллохимические свойства. Последнее обстоятельство обусловлено тем, что, хотя по мере возрастания атомного номера лантаноидов молекулярные объёмы их оксидов уменьшаются, однако радиус ионов не увеличивается как у всех остальных элементов вертикальных групп периодической системы, а остаётся примерно постоянным (0.99–1.22 Å). Это объясняется явлением лантаноидного сжатия, открытого в 1923 г. В. Гольдшмидтом.

Иногда к РЗЭ относят и скандий, который также находится в третьей группе периодической системы, однако отличается значительно меньшим ионным радиусом (0.83 Å), имеет специфические геохимические особенности и, как правило, рассматривается отдельно от редких земель [3, 6, 7].

Первый элемент этой группы (иттрий) в 1794 г. был открыт финским учёным Ю. Гадолином, а последний (прометий) – в 1945 г. американскими исследователями Дж. Маринским, Л. Гленденином и Ч. Кориеллом. Прометий в природе не встречается и получается только искусственным путём.

Лантаноиды расположены в восьмом ряду (между барием и гафнием) в третьей группе (между индием и галлием) периодической системы Менделеева (рис. 1), имеют по несколько природных изотопов. Пять из них (La138, Ce142, Nd144, Sm147, Lu176) обладают большими периодами полураспада (1010–1016 лет), что позволяет использовать их как геохронометры, в частности, широко используется отношение Sm147/Nd144.

1A 1 H Hydrogen 1.00794	2A 2 He Helium 4.00260	3A 13 B Boron 10.811	4A 14 C Carbon 12.011	5A 15 N Nitrogen 14.0067	6A 16 O Oxygen 15.9994	7A 17 F Fluorine 18.998403	8A 18 Ne Neon 20.1797										
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.01218	5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.0067	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.998403	10 Ne Neon 20.1797										
11 Na Sodium 22.98977	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.98154	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.97376	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948										
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.9559	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.9380	26 Fe Iron 55.847	27 Co Cobalt 58.9332	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.9216	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.9059	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.9064	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.9055	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.757	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.9045	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.9054	56 Ba Barium 137.327	57 *La Lanthanum 138.9055	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.22	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.9665	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.9804	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium 226.0254	89 †Ac Actinium 227.0278	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (268)	110 (269)	111 (272)	112 (277)						
*Lanthanide Series		58 Ce Cerium 140.115	59 Pr Praseodymium 140.9077	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.965	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.9254	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.9303	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.9342	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967		
† Actinide Series		90 Th Thorium 232.0381	91 Pa Protactinium 231.0359	92 U Uranium 238.0289	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (260)		

Рис. 1. Периодическая таблица Менделеева с выделением редкоземельных элементов

По особенностям строения атомов редкие элементы разделяются на две группы: 1) цериевую (легкие лантаноиды), в которой выделяют лантановую (La, Ce, Pr) и неодимовую (Nd, Sm, Eu, Gd) подгруппы; 2) иттриевую (тяжёлые лантаноиды) с подгруппами диспрозиевой (Tb, Dy, Y, Ho) и иттербиевой (Er, Tu, Yb, Lu). Лантаноиды цериевой группы являются

более сильными основаниями и по этим свойствам приближаются к кальцию, иттриевой – примерно соответствуют магнию. Элементы первой группы не растворяются в насыщенных растворах сульфата калия или натрия, второй – растворяются в избытке сульфатов щелочных элементов.

Существуют и другие классификации РЗЭ, в частности ряд авторов разделяют РЗЭ на три группы: лёгкие (лантан, церий, празеодим, неодим), средние (прометий, самарий, европий, гадолиний) и тяжёлые (тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций, иттрий, скандий). Характерная особенность РЗЭ – изоморфизм, обусловленный близостью их ионных радиусов (0.99–1.22 Å).

В свободном состоянии это типичные металлы. Они легко окисляются на воздухе (особенно La, Ce, Pr) с образованием стойких оксидов, разлагают воду с образованием гидроксидов, которые прокаливанием можно превратить в оксиды, растворяются в минеральных кислотах, взаимодействуют с водой с выделением водорода и образованием оксидов, могут поглощать водород. Тяжёлые лантаноиды иттриевой группы более устойчивы.

Характерна степень окисления +3, хотя для некоторых элементов известны и другие степени. В частности, Ce, а иногда Pr, Tb могут переходить в четырёхвалентное состояние; Eu, а также Sm и Yb – в двухвалентное. La, Gd, Lu имеют наиболее устойчивые электронные конфигурации.

РЗЭ очень активны, легко взаимодействуют с кислородом (при обычной температуре), при нагревании – с галогенами, водородом (> 200 °C), азотом (800 °C), серой, бромом, фосфором, другими неметаллами, легко сплавляются с металлами. Их сплавы имеют пирофорные свойства, благодаря чему используются в трассирующих снарядах и шарах, зажигалках и пр. Простые фториды, оксалаты, фосфаты и карбонаты лантаноидов плохо растворимы в воде, в то время как комплексные карбонаты, сульфаты и фториды хорошо растворяются.

Кларки РЗЭ колеблются от 2–4Ч 10⁻³ (Y, La, Ce, Nd) до 1–7Ч 10⁻⁴ % (Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), их среднее суммарное содержание превышает 0.01 %, что больше среднего содержания таких элементов, как бор, медь, кобальт. Даже самый малораспространённый из РЗЭ – тулий (1Ч 10⁻⁴ %) – встречается чаще, чем сурьма (4Ч 10⁻⁵), висмут (2Ч 10⁻⁵), ртуть (7Ч 10⁻⁶ %) и др. По относительному распространению редкие земли образуют ряд (% суммы РЗЭ): Tm (0.5), Lu (0.6), Ho (0.8), Eu (0.8), Tb (1.0), Yb (1.9), Er (2.6), Dy (2.9), Sm (4.4), Pr (4.4), Gd (6.4), La (11.4), Nd (15.9), Y (17.8), Ce (28.6). Элементы цериевой группы распространены гораздо шире, чем иттриевой. Pm в стабильном состоянии не известен, его получают лишь как радиоактивный изотоп. Содержание РЗЭ в горных породах и соотношение между разными элементами, в частности иттриевой и цериевой группами, является важной геохимической характеристикой, помогающей изучать ход естественных процессов, в первую очередь – магматической дифференциации.

1.2. Разложение фосфоритов азотной кислотой

Природные фосфаты наряду с фосфором содержат и другие ценные компоненты, например, фтор, редкоземельные элементы. При кислотной переработки фосфатов указанные примеси могут быть частично утилизированы. При термической переработке фосфатов или же при возгонке из них элементарного фосфора эти микропримеси не извлекаются и остаются в основных или побочных продуктах производства.

Получение фосфорных муки измельчением природных фосфатов – самый простой способ их переработки. Фосфоритная мука является дешевым, но малоэффективным удобрением, так как содержит фосфор в форме, трудно извлекаемой растениями. Все же на кислых почвах тонкоизмельченные фосфориты применяют в качестве медленнодействующих удобрений; фосфоритную муку используют также

для получения двойного суперфосфата и как нейтрализующую добавку к простому суперфосфату.

При разложении природных фосфатов азотной кислотой образуются так называемая азотнокислотная вытяжка-раствор, содержащий нитрат кальция и свободную фосфорную кислоту. В зависимости от метода последующей переработки вытяжки можно получать как однокомпонентные азотные и фосфорные, так и сложные, двойные (N-P) или тройные (N-P-K) удобрения с самым широким диапазоном соотношения питательных веществ. В отличие от сернокислотного метода при азотнокислотном разложении фосфорного сырья используется не только химическая энергия кислоты, но и азот, который переходит в состав удобрения. Такое комбинированное использование кислоты экономически весьма выгодно. Недостатком этого способа является необходимость удалять из азотнокислотной вытяжки часть кальция или связывать его в нерастворимые соли – в последнем случае приходится выпускать удобрения с пониженной концентрацией питательных веществ из-за присутствия большого количества балласта. Кроме того, наличие в вытяжке кальция не позволяет получать, по крайней мере, простыми путями, удобрения, в которых фосфор был бы полностью в водорастворимой форме.

Несмотря на это азотнокислотная переработка фосфатов применяется в широких масштабах.

Переработка азотнокислотной вытяжки можно осуществлять с отдельным получением фосфатов (дикальцийфосфата, монокальцийфосфата) и нитратов (кальциевой или аммиачной селитры) или с получением сложных удобрений.

Однокомпонентные удобрения могут быть получены, например, путем нейтрализации фосфорной кислоты в азотнокислотной вытяжке известняком. При этом образуется осадок дикальцийфосфата, который отделяют от раствора фильтрацией и высушивают. Остающийся раствор

нитрата кальция выпаривают и кристаллизуют. Получение из вытяжки однокомпонентных удобрений требует больших капитальных и эксплуатационных затрат. Поэтому способы отдельного получения фосфоритных и азотных удобрений из азотнокислотной вытяжки не нашли широкого применения.

При производстве сложных удобрений из азотнокислотной вытяжки ее обычно нейтрализуют и полученную суспензию обезвоживают без разделения на компоненты. В применяемых в н.в. способах вытяжку нейтрализуют аммиаком. Получаемые таким образом сложные удобрения содержат два питательных элемента - азот и фосфор, их называют нитрофосами. Чаще перед гранулированием к ней добавляют соль калия и получают тройное удобрение - нитрофоску, содержащую азот, фосфор, калия.

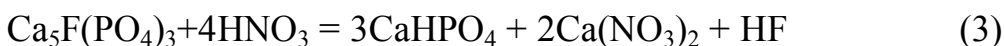
В природных фосфатах массовое соотношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ находится в пределах 1,3-1,8 т.е. значительно выше, чем в дикальцийфосфате - 0,79. Поэтому при нейтрализации вытяжки аммиаком, после того как вся фосфорная кислота израсходуется на образование дикальцийфосфата, в растворе останется избыточный кальций в виде $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. При высушивании суспензии полученный продукт будет содержать нитрат кальция; что нежелательно ввиду его гигроскопичности. Этого можно избежать, если удалить из раствора часть кальция, достигнув соотношения $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 0,79$. В этом случае весь фосфор будет находиться в продукте в цитратнорастворимой форме, в виде дикальцийфосфата. Применяют следующие способы уменьшения соотношения $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в перерабатываемой системе: вымораживание нитрата кальция; введение дополнительного количества фосфорной кислоты; осаждение избытка кальция серной кислотой. В зависимости от способа связывания или удаления кальция из азотнокислотной вытяжки получают удобрения разного состава. В нитрофосках, содержащих балласт-сульфат или карбонат кальция - концентрации питательных веществ ($\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$)

составляет 33-36%, в нитроаммофосках же получаемых с вымораживанием части нитрата кальция или с введением в процесс фосфорной кислоты, концентрация питательных веществ достигает 45-50%.

Химизм процесса аотнокислотной переработки фосфатов вследствие многокомпонентности системы весьма сложен. Полное разложение главных компонентов апатита азотной кислотой протекает по реакции:



При уменьшении количества азотной кислоты разложение апатита может происходить с образованием моно или дикальцийфосфата, нитрата кальция и фтористого водорода.



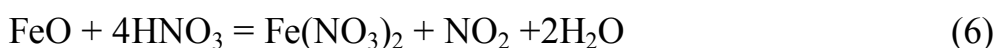
Реакция (1) при стехиометрическом соотношении (или избытке азотной кислоты) протекает почти полностью. При недостатке азотной кислоты реакция не проходит строго по уравнениям (2) или (3), в продуктах разложения одновременно с фосфатами кальция может присутствовать и свободная фосфорная кислота. Обычно при разложении фосфатов азотной кислотой (47-55%) в количестве 40-100% от стехиометрической нормы по реакции (1) степень извлечения P_2O_5 из исходного сырья практически равна норме кислоты.

Имеющиеся в сырье карбонаты кальция и магния разлагаются азотной кислотой с образованием нитратов и выделением CO_2



Выделяющаяся CO_2 приводит к пенообразованию раствора и способствует ускорению процесса разложения фосфата.

Соединения полоторных окислов, а также редкоземельных элементов (РЗЭ) переходят в раствор

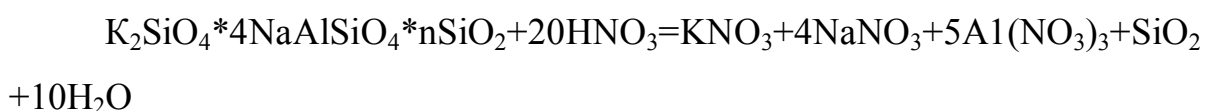


Полуторные окислы железа и алюминия могут взаимодействовать с выделяющейся фосфорной кислотой с образованием нерастворимых в воде фосфатов, что приводит к потере фосфора.



Поэтому фосфаты, содержащие $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 12\%$ по отношению к P_2O_5 , считаются пригодными для химической переработки только после их обогащения.

В азотнокислотном растворе фосфатов фтор находится в виде кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 , которая может оказывать отрицательное влияние при дальнейшей переработке продукта. Нефелин и эгерин, имеющиеся в апатите, разлагаются азотной кислотой



Таким образом, азотнокислотный раствор фосфатов представляет собой сложную систему, содержащую в основном фосфорную кислоту, нитрат кальция, а также нитраты магния и полуторных окислов, кремниевую кислоту, кремнефтористо водородную кислоту и другие соединения.

Поскольку разложение фосфатов осуществляется с избытком азотной кислоты, в растворе присутствует и свободная кислота. При нейтрализации данных растворов высокое содержание в них нитрата кальция способствует образованию более основных фосфатов. Часть нитрата кальция конвертируется в фосфаты, в т.ч. неусвояемые, часть остается в готовой продукции, ухудшая его физические свойства. Снижение соотношения кальция и фосфора достигается вымораживанием нитрата кальция. [1]

На степень разложения фосфатов азотной кислотой оказывают влияние следующие факторы:

С увеличением времени взаимодействия апатита и азотной кислоты степень извлечения основного компонента в раствор увеличивается независимо от концентрации и нормы азотной кислоты (таблица 1).

Таблица 1.

Степень извлечения P_2O_5 и CaO в раствор (мас. %)

Время взаимодействия, мин		30	60	90	120
Степень извлечения при 50°C	CaO	94.7	96.4	99.3	99.5
	P_2O_5	95.8	98.3	99.8	100

Оптимальное время разложения - 1.5 ч.

Обычно разложение ведут при температуре 45-50°C. При уменьшении температуры менее 45°C разложение замедляется; с повышением температуры увеличивается, так как при этом уменьшается вязкость раствора, и улучшаются условия массообмена. Повышение температуры более 60°C нецелесообразно, так как при этом увеличиваются потери азотной кислоты, и усиливается коррозия оборудования. Для снятия инкрустации с поверхности кристаллизаторов температуру раствора разложения поддерживают на уровне 60-65 °C, что обеспечивает поступление его в отделение кристаллизации с температурой не ниже 50°C. Требуемая температура разложения поддерживается главным образом благодаря тепловому эффекту реакции и регулированию температуры свежей азотной кислоты, поступающей на разложение, которая должна соответствовать 30-40°C.

Разложение фосфатов азотной кислотой является гетерогенным процессом, и скорость этого процесса в значительной степени определяется площадью поверхности соприкосновения реагентов. Степень измельчения фосфатов установлена согласно ГОСТ. Существенное влияние на скорость разложения фосфатов оказывает консистенция азотнокислотной вытяжки и концентрации реагирующих компонентов.

Оптимальную концентрацию раствора разложения характеризует его плотность, которая не должна превышать 1.55 g/sm. Чтобы избежать изменения установившихся концентраций раствор хорошо перемешивают. По окончании разложения апатита остается некоторое количество твердой фазы-шлама, состоящего в основном из безводного нитрата стронция и нерастворимого остатка, количество которого определяется качеством исходного сырья. [2]

В процессе разложения апатита в газовую фазу кроме H_2SiF_6 , CO_2 и паров воды, выделяются оксиды азота, образующиеся при частичном восстановлении азотной кислоты органическими примесями, содержащимися в апатите. Кроме того, техническая азотная кислота всегда содержит некоторое количество растворенных оксидов азота. С целью уменьшения выделяющихся оксидов азота на стадию разложения апатитового концентрата добавляют карбамид. Добавление 4-5 kg карбамида на 1 t апатита позволяет снизить выделение оксидов азота более чем в 2 раза.

В Кольском апатитовом концентрате отношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ составляет 1.32. С таким же соотношением этих компонентов получается из него АКВ. Для получения нитроаммофоски с хорошими физическими свойствами и высоким содержанием фосфора в водорастворимой форме необходимо максимально уменьшить соотношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ в реакционной массе. Уменьшение этого соотношения по методу с вымораживанием нитрата кальция основано на уменьшении растворимости его кристаллогидратов с понижением температуры. [3]

Степень выделения нитрата кальция (L_{CN}) зависит от нормы и концентрации исходной кислоты и температуры охлаждения АКВ и может быть рассчитана:

$$L_{\text{CN}} = [1.32 - (C_{\text{CaO}} : C_{\text{P}_2\text{O}_5}) / 1.32] - 100.$$

где 1.32 - отношение $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ в апатите,

$C_{CaO} : C_{P_2O_5}$ - соотношение компонентов в маточном растворе, полученном после отделения кристаллов.

С повышением степени выделения нитрата кальция значительно улучшается качество удобрения. Так, при ее увеличении от 80 до 90% содержание водорастворимого P_2O_5 в продукте повышается от 66 до 83.3%. Установлено, что максимальный выход тетрагидрата нитрата кальция, независимо от температуры охлаждения, соответствует 10% (в случае использования 47% HNO_3) и 20% -ному избытку при применении для разложения азотной кислоты 56.9%. При использовании азотной кислоты концентрацией. 60% и выше скорость кристаллизации нитрата кальция уменьшается. До 60% с увеличением концентрации скорость кристаллизации возрастает. [4]

С понижением температуры растет степень выделения нитрата кальция (CN), однако, чтобы охладить АКВ до температуры менее $10^{\circ}C$, требуются специальные холодильные установки, а также дополнительный расход электроэнергии.

Если концентрация исходной кислоты снижается на 0.2%, то для достижения того же соотношения $CaO:P_2O_5$ в маточном растворе, необходимо охладить суспензию на $1^{\circ}C$ ниже.

Размеры кристаллов CN определяются условиями проведения кристаллизации: скоростью охлаждения, интенсивностью перемешивания и др. Скорость образования зародышей зависит от степени переохлаждения раствора. Если степень переохлаждения возрастает таким образом, что скорость образования зародышей кристаллов значительно превышает скорость их роста, то в этом случае получаются мелкие.

Аммонизация азотнофосфорнокислых растворов. После отделения фильтрацией выделившегося в процессе кристаллизации нитрата кальция остается маточный раствор, который нейтрализуется газообразным аммиаком. Маточный раствор представляет собой смесь фосфорной и азотной кислот, содержащую кремнефториды и остаточное количество

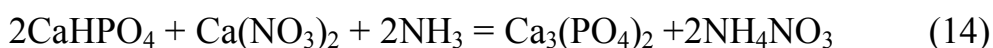
нитрата кальция. При нейтрализации аммиак, прежде всего, взаимодействует с азотной кислотой и 1-ым ионом водорода фосфорной кислоты с образованием аммиачной селитры и прежде всего взаимодействует с азотной кислотой и 1-ым ионом водорода фосфорной кислоты с образованием аммиачной селитры и моноаммонийфосфата (МАФ) - жидкая фаза:



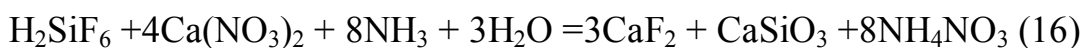
Дальнейшая нейтрализация аммиаком приводит к образованию дикальцийфосфата (ДКФ) и диаммонийфосфата (ДАФ)



При достижении пульпой значений pH 5 и выше ДКФ частично переходит в трикальцийфосфат (ТКФ) - происходит ретроградация фосфорного ангидрида, которая приводит, в конечном счете, к уменьшению содержания фосфора в удобрении в усвояемой форме и резкому снижению качества продукта.



Кремнефтористоводородная кислота при нейтрализации аммиаком переходит в кремнефторид аммония, а также фторид и силикат кальция.



CaSiO_3 мало растворим в воде, но в кислой среде растворяется с образованием H_2SiO_3



При определенных условиях H_2SiO_3 находится в растворе в коллоидном состоянии. Ее присутствие сильно повышает вязкость реакционной среды и приводит к значительному уменьшению подвижности пульпы. В процессе аммонизации основная масса ее

выделяется в твердую фазу при $pH=2.6$. Присутствующие в маточном растворе нитраты железа и алюминия при аммонизации до $pH=3$ образуют средние фосфаты



Средние фосфаты железа и алюминия нерастворимы в воде, поэтому соединения оксида фосфора, связанные с железом и алюминием, усваиваются растениями на 40-50%.

В процессе дальнейшей аммонизации маточного раствора наряду с ДКФ, фосфатами железа и алюминия, соединениями кремния и магния в твердую фазу могут выделяться кристаллы МАФ. Кристаллизация МАФ значительно зависит от pH раствора. Предотвратить выделение МАФ можно путем разбавления раствором аммиачной селитры, который добавляют и для достижения нужного значения соотношения $N: P_2O_5$ в удобрении. [5]

Эффективной мерой предотвращения загустевания пульпы является повышение температуры до $120^\circ C$ и выше. Чтобы нежелательные отклонения в составе и свойствах пульпы свести к минимуму, аммонизацию маточного раствора в производстве сложных удобрений проводят в две ступени. В аппаратах 1-й ступени поддерживают $pH = 2.6-3.0$, 2-й ступени $5.6-6.0$. Температура пульпы $120-130^\circ C$ за счет тепла реакции нейтрализации и подогрева раствора аммиачной селитры. Добавление раствора аммиачной селитры при аммонизации маточного раствора предотвращает выделение в твердую фазу кристаллов МКФ и МАФ. На 1-й стадии нейтрализации при $pH = 2.8$ переводятся в твердую фазу фосфаты железа, алюминия, соединения фтора кремния, во 2-й стадии - ДКФ и 50% МАФ переходят в ДАФ и получается пульпа с отношением МАФ:ДАФ=1:1. Аммонизированная пульпа с $pH = 5.8$ поступает на упаривание. [6]

1.3. Минералы, руды РЗЭ и их обогащение

Среднее суммарное содержание лантаноидов в земной коре 0,01%, т. е. они более распространены, чем, скажем, В, Си, Со. Даже такого элемента, как Ту, больше, чем Sb, Bi, I, Cd и др.

В природе наблюдается чрезвычайно большое число типов редкоземельной минерализации. Однако значительные концентрации в земной коре образуют только некоторые собственные редкоземельные минералы (монацит, ксенотим, бастнезит, эвксенит и др.). Процессы концентрирования обычно очень редко приводят к образованию крупных и богатых месторождений РЗЭ, содержащих до 3-7% Ln_2O_3 . Эти месторождения возникают в результате таких процессов минералообразования, для которых характерна незначительная степень рассеяния лантаноидов. Такие условия достигаются обычно в образованиях, бедных кальцием, поскольку широко распространенные кальциевые минералы содержат наибольшую изоморфную примесь лантаноидов. В значительной степени концентрации лантаноидов в природных условиях способствуют также летучие минерализаторы (фтор), принимающие большое участие в их переносе.

Месторождения лантаноидов обычно образуются на поздних этапах дифференциации эндогенных образований и связаны преимущественно с щелочными и гранитными породами. Редкоземельные элементы концентрируются в различных типах магматогенных, осадочных и метаморфогенных месторождений. В небольших количествах они содержатся в углях, золе растений, почвах и в организме животных и человека.

Известно более 200 минералов, содержащих РЗЭ в количествах $>0,01\%$. Однако собственных минералов, содержание в которых $\text{Ln}_2\text{O}_3 > 5-8\%$, всего около 60 (3 фторида, 11 окислов, 13 карбонатов, 1 сульфат, 6 фосфатов, 20 силикатов, 1 вольфрамат, 1 арсенат) [7]. В большинстве

своим редкоземельные минералы содержат некоторое количество тория, иногда урана. В породах и пегматитах преимущественно находятся минералы групп силикатов и сложных окислов, в гидротермалитах и корках выветривания - карбонаты, фосфаты, фториды. [8]

Обычно в редкоземельных минералах наблюдается преобладание элементов одной из подгрупп (цериевой или иттриевой), хотя в небольших количествах присутствуют и остальные редкоземельные элементы. Подобные минералы относят к селективным. Примером селективных цериевых минералов могут служить: монацит $(Ce, La)PO_4$ - фосфат РЗЭ и Th, содержащий 50-68% $Ce_2O_3 + La_2O_3$; бастнезит $(Ce, La, Pr)(CO_3)F$ - фторокарбонат, содержащий 36,9-40,5% Ce_2O_3 и ~ 36% $(La, Nd, Pr)_2O_3$; лопарит $(Na, Ca, Ce...) (Ti, Nb)O_3$ - титано-танталониобат, содержащий 32-34% $Ce_2O_3 + La_2O_3$. К селективным иттриевым минералам относят: эвксеншип $(Y, Er, Ce, U, Pb, Ca) (Nb, Ta, Ti)_2(O, OH)_6$ - титано-танталониобат, содержащий 16,3-28,8% $(Y, Er)_2O_3$, 0,4-9,5 Ce_2O_3 ; ксенотим YPO_4 -фосфат, содержащий 52-62% Y_2O_3 .

Образование селективных минералов связано с различием в свойствах РЗЭ, что обусловлено уменьшением ионного радиуса от La к Lu. Благодаря этому в указанном ряду меняется прочность комплексных соединений, и в природных условиях происходит перераспределение редкоземельных элементов и избирательная концентрация их в минералах. Кроме того, влияние размеров ионных радиусов сказывается и в избирательности изоморфного замещения ионами РЗЭ ионов других элементов. Так, в минералах с крупными катионами (Sr, Ba, Th) последние замещаются элементами преимущественно цериевой подгруппы, в минералах с небольшими катионами (Mn, Fe, U, Zr) происходит замещение катионами элементов иттриевой подгруппы.

Известно лишь очень небольшое число минералов, в которых содержатся все редкоземельные элементы без резкого преобладания одной из подгрупп. К таким «комплексным» минералам можно отнести:

гадолинит $Y_2FeBe_2[SiO_4]_2O_2$, содержащий 30,7-46,5% Y_2O_3 , 5-23% $(Ce, La)_2O_3$; ортит $(Ca, Ce, Mn)_2(Fe^{II}, Fe^{III}, Mg)Al_2[Si_2O_7][SiO_4](O, OH)$, содержащий до 6% Ce_2O_3 , до 7% La_2O_3 и до 8% Y_2O_3 .

Химический состав основных рудных минералов, из которых извлекают РЗЭ, показан в табл. 2.

В подавляющем большинстве случаев месторождения РЗЭ являются комплексными и разрабатываются с целью извлечения других ценных компонентов (Ta, Nb, Zr, Th, U). Редкоземельные элементы извлекаются попутно [9].

Среди зарубежных стран наиболее богаты ресурсами РЗЭ США (около 48%), затем Индия, Кения, Канада, Бразилия, Южно-Африканская Республика. На долю остальных стран приходится всего около 0,6% [10].

Таблица 2.

Состав наиболее важных промышленных минералов РЗЭ

Минерал	Состав
Монацит (Ce La...) PO ₄	50-68% Ln ₂ O ₃ , 22-31,5% P ₂ O ₅ , до 5% Y ₂ O ₃ , до 7% ZrO ₂ , до 6% SiO ₂ , до 35% ThO ₂ , 0,1-0,3 % U
Бастнезит (Ce, La, Pr) CO ₃ F	36,9-40,5% Ce ₂ O ₃ , 36,3% (La, Nd, Pr) ₂ O ₃ , 19,8-20,2% CO ₂ , 2,2-8,5% F
Эвксенит (Y, Er, Ce, U, Pb, Ca) Nb, Ta, Ti ₂ (O, OH) ₆	18,3-33% Nb ₂ O ₅ , 1,0-25,0% Ta ₂ O ₅ , 17-26,4% TiO ₂ , 2,6-16,0 UO ₂ , следы – 12,0 UO ₃ , 1,5-4,7 % ThO ₂ , 16,3-28,8% (Y, Er) ₂ O ₃ , 0,4-9,5% Ce ₂ O ₃ , 0,1-2,3% CaO, 1,4-4,0% H ₂ O
Лопарит (Na, Ca, Ce ..) (Ti, Nb)O ₃	39,2-40% TiO ₂ , 32-34% Ce ₂ O ₃ и La ₂ O ₃ , 8-10% Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅ , 4,2-5,2% CaO, 7-9% NaO, примеси Sr, K, Si, 0,5-0,6% Th

Подавляющая масса (99,9%) всех учтенных запасов РЗЭ сосредоточена в монаците и бастнезите. Известно лишь одно месторождение эвксенита, имеющее значение: его запасы составляют 0,1% от общих ресурсов РЗЭ. В 1958-1960 гг. из общего количества добываемого редкоземельного сырья на долю монацита приходилось 83,4%, на долю

бастнезита - 15%, эвксенита - 0,4% [11]. Потенциальным сырьем РЗЭ можно считать циркон и сфен, а также апатиты, если учесть их огромные запасы, несмотря на малое содержание в них РЗЭ (обычно 0,2-0,3%, иногда до 5%) [11].

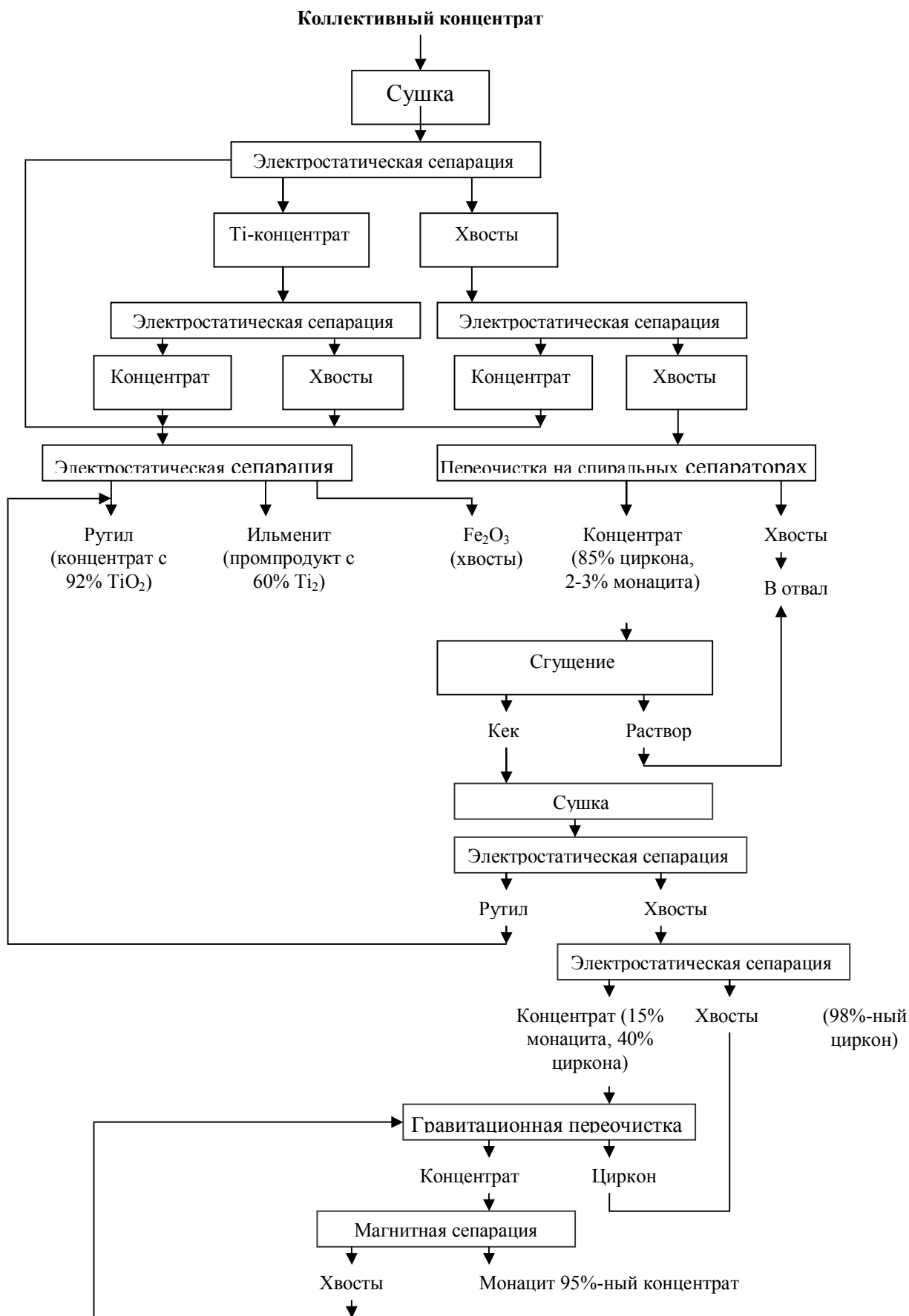


Рис.2. Схема переработки коллективного концентрата (США, Флорида)

В настоящее время основными источниками монацита являются прибрежно-морские и аллювиальные россыпи, широко распространенные в США, Индии, Канаде, Конго, на о. Цейлон, Мадагаскаре, Уругвае, Восточной Сибири [9]. Чаще всего монацит встречается совместно с ильменитом, рутилом, цирконом, гранатом, магнетитом и турмалином [12].

Методом грохочения тяжелые минералы (циркон, ильменит, монацит и др.) отделяются от пустой породы. Полученный таким способом коллективный концентрат подвергается дальнейшему обогащению с получением в конце процесса нескольких ценных концентратов.

Для отделения рутила и ильменита коллективный концентрат подвергается электростатической сепарации [12]. Основу метода составляет разница в способности частиц минералов, попадающих в электрическое поле, приобретать заряд.

Необходимым условием для проведения электростатической сепарации является предварительное высушивание материала [13]. При электростатической сепарации неэлектропроводные циркон и монацит отделяются от электропроводных титановых минералов, концентрируясь в «хвостах».

Хвосты, содержащие монацит и циркон, переочищаются на спиральных сепараторах, где происходит дополнительное отделение (по плотности) от пустой породы, и затем подвергаются повторной электростатической сепарации для дополнительного отделения рутила.

Монацит и циркон разделяются электромагнитной сепарацией, основанной на различной магнитной восприимчивости указанных минералов. Слабомагнитный монацит, попадая в магнитное поле, создаваемое электромагнитом, намагничивается и отделяется от немагнитного циркона, остающегося в хвостах. Для улучшения обогащения (доводки концентратов) в некоторых случаях применяется гравитационный метод или метод флотации.

На рис. 2. представлена схема обогащения, осуществляемая на одной из обогатительных фабрик в США [9].

В табл. 3 приведен типичный состав товарного монацитового концентрата [9].

Таблица 3

Состав товарного монацитового концентрата (США)

Состав	%	Состав	%
La ₂ O ₃	17,0	ThO ₂	3,5
Ce ₂ O ₃	29,9	MgO	0,1
Pr ₂ O ₃	3,9	CaO	0,3
Nd ₂ O ₃	11,0	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	0,6
Sm ₂ O ₃	1,3	TiO ₂	0,2
Eu ₂ O ₃	0,001	ZrO ₂	0,1
Gd ₂ O ₃	0,5	P ₂ O ₅	28
Окислы РЭЗ иттриевой подгруппы	0,3	SiO ₂	1,0
Y ₂ O ₃	0,9		
Ln ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃	64,8		

Промышленные месторождения бастнезита находятся в США (Маунтин Пасс), Швеции, Руанда-Урунди [9].

Бастнезитовую руду, содержащую 7-10% Ln₂O₃, обогащают комбинированным способом с применением как физических, так и химических способов. Руда, измельченная до 19 мм, подвергается флотации с применением коллектора на основе нафтеновой кислоты и депрессора - лигнинсульфата аммония. Полученный концентрат, содержащий до 60% Ln₂O₃, обрабатывается соляной кислотой. После сгущения, фильтрации, сушки и обжига концентрат содержит ~ 90% Ln₂O₃ [11].

Предложено руды, содержащие карбонаты РЗЭ, после измельчения нагревать до 1000-1200° С, а затем обрабатывать водой. Полученная таким методом суспензия, содержащая 5-10% Ln₂O₃, должна быть затем уже

подвергнута мокрому гравитационному обогащению для отделения более тяжелых окислов РЗЭ от сопутствующих ему элементов [14].

Типичный состав технического бастнезитового концентрата представлен в табл. 4.

Таблица 4

Типичный состав технического бастнезитового концентрата

Состав	%	Состав	%
La ₂ O ₃	24,6	ThO ₂	0,1
Ce ₂ O ₃	47,1	MgO	
Pr ₂ O ₃	4,4	CaO	
Nd ₂ O ₃	12,6	BaO	
Sm ₂ O ₃	0,7	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	
Окислы остальных РЗЭ	0,5	TiO ₂ ZrO ₂ F P ₂ O ₅ SiO ₂ SO ₃	10,0
Ln ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃	89,9		

Как уже указывалось, в настоящее время разрабатывается лишь одно месторождение эвксенита в США, хотя известны его месторождения в Южно-Африканской Республике и др.

Эвксенит залегает совместно с монацитом и колумбитом. При обогащении на начальных стадиях, включая первую магнитную сепарацию, вместе с указанными минералами он объединяется в одну слабомагнитную фракцию. Разделение на две фракции - монацитовую и эвксенито-колумбитовую происходит только при электростатической сепарации. Эвксенито-колумбитовая фракция доводится сначала на электровибрационном грохоте, затем на магнитном ленточном сепараторе.

Среднее содержание в таком концентрате окислов иттрия и РЗЭ 15-17% , $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ - 32%, $UO_2 + UO_3$ - 10% , ThO_2 - 2%, TiO_2 - 21 % .

Общие запасы редкоземельного сырья в капиталистических странах составляют 12-20 млн. t; на долю США в 1956 г. приходилось до 90% всего добываемого сырья, включая собственную добычу и импорт [9]. Общая добыча редкоземельного сырья (в пересчете на монацитовый концентрат, содержащий 60% Ln_2O_3) в 1957 г. была 3500 t в год. Ежегодно капиталистические страны имеют возможность производить редкоземельные продукты с общим содержанием в них Ln_2O_3 около 15 тыс. т.

1.4. Технология получения соединений редкоземельных элементов

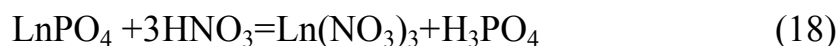
Методы вскрытия редкоземельного сырья характеризуются большим разнообразием и определяются, прежде всего, составом исходного сырья. Основным источником получения РЗЭ наряду с торием в настоящее время является монацит.

Извлечение РЗЭ из апатита. В связи с большими масштабами переработки апатитов на фосфорные удобрения представляет интерес попутное извлечение из них РЗЭ, содержание которых в некоторых случаях составляет 0,8-0,9% (иногда до 5%).

Для переработки апатитов и фосфоритов предложен ряд кислотных методов разложения: серной, фосфорной и азотной кислотами. Наиболее рациональным для извлечения РЗЭ является разложение азотной кислотой. Это дает возможность одновременно с концентратом РЗЭ получать фосфорные и азотные удобрения [13].

Апатиты можно разлагать 50%-ной азотной кислотой в реакторе из специальной стали. При этом протекают реакции

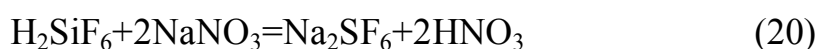




Выделяющаяся HF взаимодействует с присутствующей всегда в растворе (в большем или меньшем количестве) SiO_2



Это может отрицательно сказаться на полноте перехода в раствор РЗЭ вследствие возможного образования плохо растворимых фторидов. В связи с этим для увеличения степени извлечения РЗЭ в раствор вводится 2-кратный избыток NaNO_3 или Na_2CO_3 , дающий возможность выделить ион F^- на 60-70% в виде плохо растворимого кремнефторида натрия



Более полно удалить фтор можно введением в раствор нитрата калия благодаря меньшей (в 6 раз) растворимости образующегося K_2SiF_6 по сравнению с Na_2SiF_6 (рис.3.)

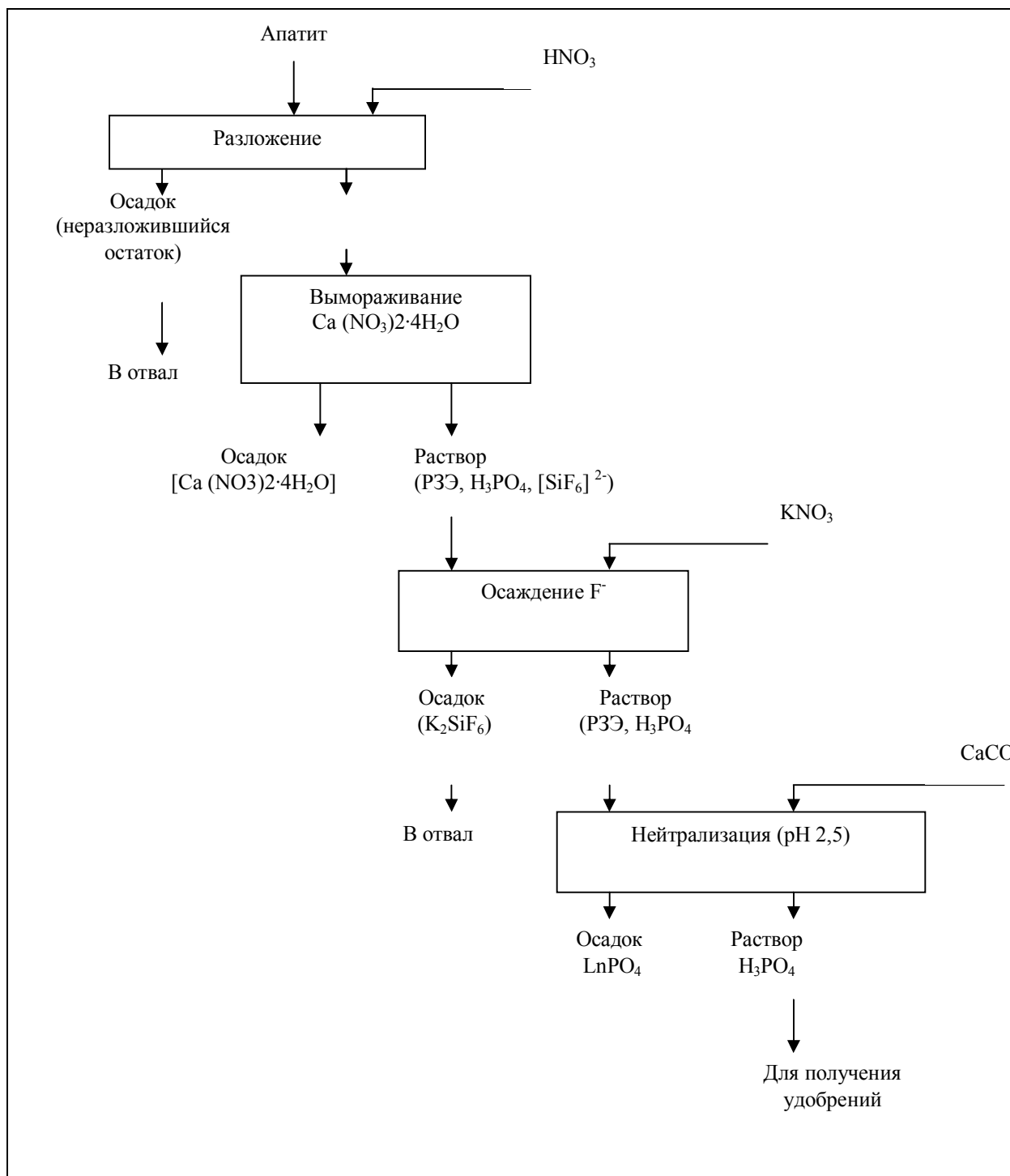
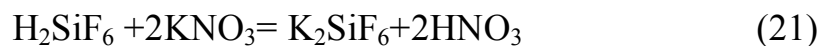


Рис. 3. Схема переработки апатита с извлечением РЗЭ

Для устранения возможного образования двойной соли $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, препятствующей реакции



рекомендуется до введения KNO_3 удалять вымораживанием $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Затем вводится KNO_3 и осаждается K_2SiF_6 . Указанным методом удается выделить в осадок до 92-95% фтора [14].

Из раствора после осаждения K_2SiF_6 нейтрализацией до pH 2,5 суспензией CaCO_3 , аммиаком или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выделяют фосфаты РЗЭ. Выделенные фосфаты после многократной промывки водой декантацией представляют собой технический продукт состава: 25-30% Ln_2O_3 , 30% P_2O_5 , 10% SiO_2 , 5-8% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3% Fe_2O_3 , 1,5% и менее F и 5-10% H_2O . Дальнейшая очистка может быть осуществлена путем растворения в HNO_3 и осаждения РЗЭ щавелевой кислотой. В промытом осадке после прокаливания содержится 93-95% Ln_2O_3 (в том числе 50-52% CeO_2).

Из 1 т апатита с содержанием 0,8-0,85% РЗЭ удалось получить 25 kg концентрата РЗЭ указанной чистоты [15]. Схема одного из вариантов азотнокислой переработки апатитов с извлечением РЗЭ приведена на рис. 2 [16].

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Характеристика исходного сырья

Объектом исследования служит фосфоритовая руда Джерой-Сардаринского месторождения следующим химическим составом (таблица-5) [67]:

Таблица 5

Химический состав фосфоритов руды Джерой-Сардаринского месторождения

№ п\п	Наименование соединений	содержание элементов, %	№ п\п	Наименование соединений	содержание элементов, %
1.	P ₂ O ₅	16-24,2	8.	CO ₂	8-15
2.	Al ₂ O ₃	1,5-3,0	9.	Фтор	1,8-3,2
3.	SiO ₂	6,0-8,0	10.	SO ₃	2,5- 3,5
4.	CaO	42-48,1	11.	U	0,003-0,008
5.	MgO	2,5-3,5	12.	Сумма РЗЭ	0,03-0,06
6.	Fe ₂ O ₃	0,6-0,8	13.	H ₂ O	10,0
7.	SO ₃	2,8-3,0	14.	Нераств. остаток	8,0-8,2

Кызылкумский фосфоритоносный бассейн занимает площадь около 65 тыс. km². Если считать, что промышленная фосфоритоносность охватывает только 5 % этой площади, то прогнозные запасы фосфоритов при средней суммарной мощности их пластов 2,5 m составят 16,25 млрд. t или 1,95 млрд. t P₂O₅ (при среднем содержании P₂O₅ - 12 %) [4].

Поисковыми работами мергелистые зернистые фосфоритовые руды выявлены и изучены в Кызылкумах на площади 3000 kg². Подсчитанные ресурсы фосфоритов до глубины 300 m составляют 10 млрд. t, примерно 2 млрд. t P₂O₅, в том числе на глубинах, доступных для открытой отработки

(до 60 м), 1000-1200 млн. т руды, 200-240 млн. т пятиокси фосфора [5].

Джерой-Сардаринское месторождение, прогнозные ресурсы которого оцениваются в 2,9-3 млрд. т руды (550 млн. т P_2O_5), является наиболее изученным. Утвержденные Государственным комитетом запасов СССР (протокол № 9863 от 27 ноября 1985 г.) ресурсы этого месторождения составляют 223,9 млн. т руды со средним содержанием 19,42 % P_2O_5 или 43,5 млн. т P_2O_5 . Этих запасов достаточно для удовлетворения потребности нашего сельского хозяйства в фосфорных удобрениях в течение 62 лет. Именно на базе этого месторождения построен Кызылкумский фосфоритовый комбинат.

На Ташкуринском месторождении выявлены два пласта зернистых фосфоритов мощностью 0,3-1,2 м с содержанием 13-24 % P_2O_5 . Прогнозные ресурсы месторождения составляют 1100 млн. т руды (200-250 млн. т P_2O_5).

Фосфориты Кызылкума сложены в основном фосфатизированными фаунистическими остатками, скрепленными тонкозернистым кальцитовым цементом [8]. Среди фосфатизированных остатков фауны преобладают фораминиферы с размерами раковин от 0,04 до 0,5 мм. Изотропный и слабокристаллизованный фосфат с точечными включениями кальцита заполняет внутренние полости их раковин. Реликтовый кальцит, сохранившийся от замещения фосфатом, иногда слагает также оболочку и внутренние перегородки раковин. В научно-технической литературе такой кальцит, находящийся внутри фосфатных образований, называют «эндокальцитом», а слагающий цемент породы «экзокальцитом». Третья форма карбоната кальция встречается в виде изоморфно входящей в кристаллическую решетку фосфатного минерала [9].

Подчиненную роль играют фосфатизированные остатки других групп организмов: створки и ядра пелецито, раковины гастропод размером до 5 мм, составляющие местами до 5-10 % породы; удлиненные

конусовидные птероподы до 4-5 mm в длину и до 1,5 mm в диаметре, иглы морских ежей, чешуя рыб и т.д. Цементация часто непрочная, многие фосфориты легко дезинтегрируются при механическом воздействии, особенно после размачивания в воде. Среди органических остатков в небольшом количестве присутствует первичнофосфатный материал – зубы акул, позвонки и мелкие (несколько миллиметров) обломки костей морских животных.

Цементом фосфоритов служит мелкозернистый кальцит с примесью глинистого и фосфатно-глинистого материала. В приподошвенной части второго пласта цемент крепкий кристаллический, представлен кальцитом и гипсом, иногда с кремнистой составляющей [7].

Результаты минералогического изучения зернистых фосфоритовых руд свидетельствуют об однообразии их состава. Главный фосфатный минерал - франколит (фторкарбонатапатит) и кальцит слагают руды на 80-90%. Франколит в среднем содержит около 42,1% P_2O_5 , 55,4% CaO, 1,2% F, 2,3% Cl, 0,6% H_2O , сумма редких элементов (TR) достигает 0,03%. Руды месторождения имеют следующий средний минеральный состав, (вес, %): франколит – 56,0; кальцит – 26,5; кварц – 7,5 – 8,0; гидрослюдистые минералы и полевые шпаты – 4,0 – 4,5; гипс – 3,5; гетит – 1,0; цеолит < 1,0; органическое вещество – около 0,5 [10].

Для эксперимента были использованы оптимальная концентрация азотной кислоты 55 % при стехиометрической норме из расчета на CaO-110%.

2.2. Методики исследования

Фотоколориметрический метод определения P_2O_5

Фотоколориметрический метод основан на том, что ортофосфаты образуют с солями ванадия и молибдена соединения состава

$P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22MoO_3 \cdot nH_2O$, окрашенное в желтый цвет. Причем интенсивность окраски изменяется в зависимости от содержания фосфора. Оптическую плотность полученного соединения на фотоколориметре КФК-2МП измеряют с синим светофильтром (длина волны $\lambda = 450 \text{ nm}$). На основании измеренного значения оптической плотности по калибровочному графику определяют количество P_2O_5 в аликвотной части раствора.

Ход анализа. В мерные колбы вместимостью 100 ml помещают точно отмеренную аликвоту фильтрата, полученного согласно пп. 2.2.1.–2.2.3., которая содержит P_2O_5 в пределах построенной градуировочной прямой. Объем раствора в каждой колбе доводят приблизительно до 25 ml водой, добавляют 25 ml молибденованадиевого реактива, доливают водой до метки и перемешивают. Через 15 min замеряют оптическую плотность полученных растворов относительно раствора сравнения (вода).

Содержание P_2O_5 в % вычисляют по формуле

$$C_{P_2O_5} = (A \cdot V \cdot 100) / (V_1 \cdot m \cdot 1000),$$

где A – количество P_2O_5 , найденное по градуировочному графику, mg; V – общий объем раствора, ml; V_1 – объем анализируемого раствора (объем аликвоты), ml; m – масса навески удобрения, g.

Построение калибровочного графика. В пять мерных колб вместимостью 100 ml вводят поочередно 1, 2, 3, 4, 5 ml раствора калия фосфорнокислого однозамещенного, содержащего 1 mg P_2O_5 в 1 ml. Затем приливают воду приблизительно до объема 25 ml. После этого приливают 25 ml молибденованадиевого реактива. Растворы доводят водой до метки при комнатной температуре и перемешивают. Через 15 min (но не более чем через 60 min) измеряют оптическую плотность окрашенных рабочих растворов относительно раствора сравнения (вода) и строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию P_2O_5 в 100 ml раствора в mg, а на оси ординат – соответствующие им величины оптической плотности.

Определение общего азота

В колбу для отгонки помещают 3,00 г порошка сплава Декарда и навеску удобрения, содержащую 10-60 мг общего азота, взвешенную с точностью до 0,0002 г. Приливают 150 ml дистиллированной воды и перемешивают для лучшего растворения навески. Затем быстро приливают 50 ml 40%-ного раствора едкого натра. Колбу плотно закрывают резиновой пробкой, в которую вставлен каплеуловитель с отводной трубкой. Раствор в колбе нагревают до кипения.

Для поглощения аммиака в приемник наливают из бюретки 50 ml 0,1н. раствора серной кислоты и столько дистиллированной воды, чтобы трубка с шариковым расширителем была погружена в кислоту на 5-10 mm. Для полной отгонки аммиака обычно достаточно перегнать половину всей жидкости, на что требуется 1-2 h. Перед прекращением отгонки трубку с шариковым расширителем поднимают над жидкостью и в таком положении оставляют её на 1-1,5 min. для того, чтобы внутренние стенки трубки обмылись дистиллятом. Наружные стенки трубки обмывают водой из промывалки. После этого проверяют полноту отгонки при помощи лакмусовой бумаги или пробой с реактивом Несслера. Во втором случае к небольшому объему дистиллята в пробирке добавляют несколько капель реактива, исчезновение желтой окраски раствора указывает на полноту отгонки.

Нагревание прекращают, трубку отъединяют от холодильника и промывают водой, К раствору в приемнике добавляют 4-5 капель

индикатора и титруют избыток серной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра до перехода фиолетовой окраски раствора в зеленую. Ежедневно проводят холостой опыт в условиях анализа.

Содержание азота (N) в процентах вычисляют по формуле:

$$N = ((a-b)*0,0014*100)/g$$

где а - объем точно 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного на титрование в холостом опыте, ml;

в - объем точно 0.1н. раствора NaOH, израсходованного на титрование избытка кислоты в образце, ml;

0,0014 -титр точно 0.1н. раствора H₂SO₄ по азоту, g/ml;

g - навеска образца, g.

Определение аммонийного азота

Аммонийный азот определяют методом отгонки из щелочного раствора, так называемым методом Кьельдаля. К раствору удобрения добавляют концентрированный раствор щелочи и отгоняют аммиак в титрованный раствор серной кислоты. Навеску удобрения 1,0 g, взятую с точностью до 0,001 g, переносят в мерную колбу емкостью 250 ml, прибавляют 10 ml соляной кислоты, 20 ml дистиллированной воды и кипятят 5 минут. После охлаждения доводят содержимое колбы водой до метки и тщательно перемешивают. В колбу для отгонки емкостью 500 ml переносят 50 ml анализируемого раствора, приливают 150 ml дистиллированной воды и 40 ml 40%-ного раствора едкого натрия.

Одновременно для поглощения аммиака в приемник наливают 25 ml 0.1н. раствора серной кислоты, далее проводят отгонку.

Содержание азота (N) в процентах в пересчете на NH₃ вычисляют по формуле:

$$N = ((a-b) * 0,0017 * 250 * 100) / g * 50$$

где 0,0017 - титр точно 0.1н. раствора H₂SO₄ по NH₃, g/ml.

Остальные обозначения смотрите в предыдущей методике.

Определение общего кальция и магния

Комплексометрический метод определения суммы кальция и магния основан на реакции их взаимодействия с двузамещенной натриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). ЭДТА образует с солями щелочноземельных металлов хорошо растворимые в воде бесцветные внутрикомплексные соединения [55-69].

Кальций и магний определяют комплексометрическим методом; в присутствии хром темно-синего. Железо и алюминий, мешающие определению, маскируют триэтаноламином.

Точность метода составляет 2 отн. % при содержании CaO и MgO 1—5% и 0,5—0,8 отн. % при содержании 20—50% определяемых компонентов

Реактивы

Соляная кислота, плотностью 1,19 g/cm³, 20%-ный раствор.

Уксусная кислота ледяная, 1 н. раствор. Разбавляют 60 ml ледяной уксусной кислоты водой до 1 л.

Едкий натрий 1 н. раствор.

Едкий калий, 2 н. раствор.

Цинк металлический.

Хлорид или нитрат калия.

Хлорид аммония.

Аммиак 25%-ный раствор.

Хлорид железа, 5%-ный раствор. Растворяют 5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде и разбавляют водой до 100 ml.

Индикаторная бумага универсальная, Рифан, Конго. Метиловый красный, 0,1%-ный раствор в 60%-ном спирте.

Аммиачный буферный раствор, pH = 10,5. Растворяют 67 g NH_4Cl в 200 ml воды в мерной колбе емкостью 1 l, к раствору добавляют 570 ml 25%-ного раствора аммиака, объем раствора доводят до метки водой и перемешивают. Ацетатный буферный раствор, pH = 4,6. Смешивают 500 ml 1 н. раствора NaOH с 1 l 1 н. раствора CH_3COOH .

Триэтаноламин или гидрохлорид триэтанолamina, 25%-ный раствор. Если раствор триэтанолamina сильно окрашен, проводят его очистку. Для этого вмешивают триэтаноламин с этиловым спиртом в соотношении 1 : 1 и нейтрализуют раствор соляной кислотой плотностью 1,19 g/cm³ до кислой реакции по индикаторной бумаге Конго. После охлаждения отфильтровывают гидрохлорид триэтанолamina и промывают на воронке Бюхнера этиловым спиртом. Полученные белые кристаллы высушивают на воздухе.

Флуорексон, сухая смесь индикатора с KCl или KNO_3 в соотношении 1 : 100, растертая в ступке.

Кислотный хром темно-синий. Растворяют 0,5 g индикатора в 2 ml аммиачного буферного раствора и доводят объем раствора до 100 ml водой.

ЭДТА (комплексон), 0,05 н. раствор. Растворяют 930 g ЭДТА в 500— 700 ml дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 l, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Если раствор мутный, его фильтруют. Титр раствора ЭДТА устанавливают по хлориду

цинка. Для этого 1,5 - 1,6 г металлического цинка помещают в коническую колбу емкостью 250 ml, закрывают колбу воронкой и осторожно, небольшими порциями, приливают 10 ml 20%-ного раствора соляной кислоты, слегка подогревая колбу. Раствор хлорида цинка переводят в мерную колбу емкостью 1 л, разбавляют водой до - метки и тщательно перемешивают. В коническую колбу емкостью 250 ml переносят пипеткой 20 ml раствора ЭДТА, прибавляют 60-70 ml дистиллированной воды, 5 ml аммиачного буферного раствора, 6-8 капель хром темно-синего и при интенсивном помешивании медленно титруют раствором хлорида цинка до перехода окраски раствора из синей в малиновую. Поправку к титру раствора ЭДТА вычисляют по формуле:

$$K = (a \cdot b) / 20 \cdot 1,6342$$

где a — объем 0,05 н. раствора $ZnCl_2$, израсходованного на титрование 20 ml раствора ЭДТА, мл;

g — навеска цинка, г;

1,6342 — расчетная навеска металлического цинка, требуемая для приготовления 1 л точно 0,05 н. раствора, г.

Ход определения. В стакан емкостью 250 ml отбирают 50 ml раствора, приготовленного для определения общего содержания фосфатов (см. методики фосфора), добавляют 5%-ный раствор хлорида железа в зависимости от содержания фосфора (5% P_2O_5 - 2 ml, 5-10% - 5-8 ml, 10-20% - 8-12 ml, 20-50% - 12-15 ml) и нейтрализуют 1 н. раствором едкого натра до $pH = 2-3$ (появление мути) по индикаторной бумаге. Добавляют 20 ml ацетатного буферного раствора для создания $pH = 4,6$. Разбавляют горячей водой до объема 170 ml и выдерживают на кипящей водяной бане 15 min. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 250 ml, разбавляют до метки водой, перемешивают и фильтруют через фильтр белая лента, отбрасывая первые порции фильтрата.

Определение кальция. В коническую колбу емкостью 250 ml отбирают 25-50 ml фильтрата, добавляют 5 ml раствора триэтанолamina,

50 ml воды, 10 ml 2 н. раствора едкого кали, перемешивают. Добавляют на кончике шпателя флуорексон и титруют на черном фоне 0,05 н. раствором ЭДТА до перехода от флуоресцирующего салатно-зеленоватого до оранжевого оттенка. После добавления каждой капли ЭДТА раствор тщательно перемешивают.

Определение суммы кальция и магния. Отбирают 25-50 ml фильтрата, прибавляют 5 ml триэтанолamina, 50 ml воды, 10 ml аммиачного буферного раствора, 7 капель хром темно-синего и титруют 0,05 н. раствором ЭДТА до перехода малиновой окраски в синюю.

Расчет. Содержание CaO (x_1) и MgO (x_2) в процентах вычисляют по формулам:

$$\text{CaO} = (a \cdot 0,0014 \cdot 250 \cdot 100) / g \cdot V \cdot 50$$

$$\text{MgO} = (a-b) \cdot 0,001 \cdot 250 \cdot 250 \cdot 100 / g \cdot V \cdot 50$$

где a - объем точно 0,05 н. раствора ЭДТА, израсходованного на титрование кальция, ml;

0,0014 - титр точно 0,05 н. раствора ЭДТА по CaO, g/ml;

g - навеска анализируемого вещества, g;

V - объем раствора, взятого для анализа, ml;

b - объем точно 0,05 н. раствора ЭДТА, израсходованного на титрование суммы кальция и магния, ml;

0,001 - титр точно 0,05 н. раствора ЭДТА по MgO, g/ml.

Исходная руда, кислота и продукты её нейтрализации газообразным аммиаком анализировались прежде всего химическими методами на содержание в них P_2O_5 , CaO, TR_2O_3 , MgO, F, SO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , N по известным методикам [68]. Различные формы фосфора определялись фотометрическим методом по желтому ванадиево-молибденовому комплексу с использованием фотоколориметра КФК-3 при длине волны 440 нм.

Определение кальция и магния проводили объемным комплексонометрическим методом путем титрования трилоном Б в присутствии индикаторов флуорексона и хром темно-синего.

Сумма полуторных окислов определялась весовым методом с осаждением фосфатов. Содержание железа находилось фотоколориметрическим методом. Разность между этими двумя величинами давала нам содержание оксида алюминия.

Фтор определялся методом отгонки, а также с помощью фторселективного электрода на иономере ЭВ-74.

Сульфат-ион определялся весовым методом путем осаждения его в виде сульфата бария.

Количество взвешенных твердых примесей в кислоте находилось весовым методом.

Аммиачный азот в фосфатах аммония определялся методом отгонки по Кельдалю.

Содержание влаги в продуктах находилось методом сушки в термостате при определенной температуре до постоянной массы.

Дисперсионный анализ твердой фазы пульп проводили методом седиментации с помощью торсионных весов [69-71].

Плотность растворов и пульп определяли с помощью пикнометров, вязкость с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2, а удельную электропроводность с помощью моста Р-577 [71-75].

2.3. Техника безопасности

Техника безопасности при работе с кислотами

По быстроте действия и по скорости разрушения тканей тела кислоты располагаются в следующем порядке, начиная с наиболее сильных: царская водка (смесь азотной и соляной кислот), азотная кислота, серная кислота, плавиковая кислота, соляная кислота, уксусная кислота (90-

100%), молочная кислота, щавелевая кислота и т.д. Очень опасны ожоги хромовой смесью. Сильное раздражающее действие на слизистые оболочки дыхательных путей и глаз оказывают дымящие кислоты (концентрированные соляная и азотная кислоты). Кислоты вызывают локальный химический ожог. Исключение составляет циановодород HCN и некоторые другие, обладающие общеядовитым действием.

Степень тяжести химического ожога зависит от силы и концентрации кислоты. Даже уксусная и щавелевая кислоты способны вызвать некроз кожи при концентрации 60—70% и выше. Наиболее сильные, долго не заживающие ожоги происходят от: царской водки, соляной и азотной кислот в отдельности, хромовой, серной, плавиковой, хлорной кислот.

Концентрированные кислоты опасны еще и тем, что могут выделять едкие пары. Например, азотная кислота с концентрацией выше 63% выделяет физиологически активные оксиды азота. От концентрированной серной кислоты воздух загрязняется оксидами серы. Ледяная уксусная и муравьиная кислоты сильно раздражают дыхательные пути и слизистые оболочки глаз, являются легко воспламеняющимися жидкостями.

Концентрированные кислоты хранят под тягой. Переливают их также под тягой, пользуясь индивидуальными средствами защиты (очки или защитная маска, резиновые перчатки, халат, резиновый фартук).

При пользовании склянкой с кислотой необходимо следить, чтобы на каждой склянке было четкое название кислоты. Наливать кислоту надо так, чтобы при наклоне склянки этикетка, во избежание ее порчи оказывалась сверху.

Опыты с концентрированными кислотами должны демонстрироваться учителем или лаборантом (без допуска учащихся к реактивам) в защитной спецодежде и очках (маске).

При разбавлении или укреплении растворов кислот льют кислоту большей концентрации в сосуд с кислотой меньшей концентрации; при изготовлении смеси кислот необходимо вливать жидкость большей плотности в жидкость с меньшей плотностью.

Приливают кислоту по стеклянной палочке с предохранительным резиновым кольцом внизу. Налив определенную порцию кислоты, размешивают содержимое сосуда, в котором готовят раствор. Первые порции обычно делают небольшими. Во время растворения следят за температурой жидкости и не допускают перегрева, иначе сосуд может лопнуть.

В случае пролива кислоты ее необходимо убрать. Лучший способ уборки — засыпать лужу сухим кварцевым песком. Его перемешивают на месте разлива, а затем, собрав в совок, выбрасывают или зарывают в землю. После уборки песка место разлива обрабатывают 10—15%-ным раствором соды, а затем моют водой.

Только в крайних случаях можно воспользоваться тряпками для уборки, т.к. некоторые кислоты (хлорная, азотная) активно взаимодействуют с органическими веществами, и в процессе реакции выделяется такое количество теплоты, что возможно воспламенение.

Необходимо быть предельно внимательными при транспортировке сосудов с кислотами. Слянку с кислотой нельзя прижимать руками к груди, т.к. возможно расплескивание и ожоги. Наливать кислоту нужно в сосуды объемом не более 1 л.

Первая помощь. Пораженный участок кожи промывают сильно скользящей струёй холодной воды в течение 10—15 min. После промывки на обожженное место накладывают пропитанную водным 2%-м раствором питьевой соды марлевую повязку или ватный тампон. Через 10 min. повязку снимают, кожу обмывают, осторожно удаляют влагу фильтровальной бумагой или мягкой тканью и смазывают глицерином для уменьшения болевых ощущений.

При попадании капель кислоты в глаза их промывают проточной водой в течение 15 min. и после этого — 2%-ным водным раствором пищевой соды. После этого пострадавшего отправляют в лечебное учреждение.

Отработанные кислоты собирают в отдельные сосуды и сливают в канализацию только после их нейтрализации (эту операцию проводит лаборант). В крайнем случае, можно, предварительно открыв кран, медленно вылить реактив по стенке раковины. После этого вода должна литься еще 1—2 минуты.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Эксперименты показали, что содержание TR_2O_3 в микрозернистых фосфоритах Каратау колеблется от 0,01 до 0,2% (ср.0,078%); представлены они элементами иттриевой группы. В зернистых фосфоритах Кызылкумского бассейна примеси РЗЭ цериевой группы установлены в количестве 0,024-0,055% (ср.0,04%). В таблице для сравнения приведены содержания РЗЭ в хибинских апатитах, фосфоритах Каратауского и Кызылкумского бассейнов, отобранных в различных участках месторождений (таблица 6).

Таблица 6

Содержание лантанидов в фосфатах, %

РЗЭ	Хибинские апатиты	Фосфориты Каратау	Фосфориты Кызылкумов
La	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$(1,8-10,1) \cdot 10^{-3}$
Ce	$3,6 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$(3,1-21,0) \cdot 10^{-3}$
Nd	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$(1,8-13,6) \cdot 10^{-3}$
Sm	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$(0,51-3,6) \cdot 10^{-3}$
Eu	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$(0,06-0,33) \cdot 10^{-3}$
Tb	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$(0,63-5,4) \cdot 10^{-3}$
Dy	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$(0,11-0,77) \cdot 10^{-3}$
Yb	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$(0,29-2,3) \cdot 10^{-3}$
Сумма	0,697	0,083	$(8,3-55,2) \cdot 10^{-3}$

Общее содержание редких земель в хибинских апатитах в 2,6 раза выше, чем в фосфоритах Каратау и в 22 раза – по сравнению с фосфоритами Кызылкумов. Разница в содержании редких земель цериевой группы («легких» РЗЭ) выше, чем элементов иттриевой («тяжелые» РЗЭ). Во всех трех указанных типах фосфатных руд максимальные количества приходятся на Ce, La и Nd при различии содержаний на порядок и более [72, 73].

Определение корреляции содержаний РЗЭ в фосфатном сырье в зависимости от содержания P_2O_5 . Для этого используются различные виды фосфоритов ЦК с содержанием P_2O_5 – 9%, 18%, 24% и 27% полученных различными методами обогащений.

Фосфориты ЦК при температуре 40-45 °С разлагают азотной кислотой при 110 % от стехиометрической нормы относительно СаО в течении 60 min. Азотно-кислотная вытяжка полученная после разложения фосфоритов ЦК представляет собой суспензию с соотношением Т:Ж 1:45÷50. Твердая фаза из азотнокислотной вытяжки выделяется путем (отстаивания) сгущения при $t^0 = 30\div 40$ °С в течении 2-3 h, с последующей фильтрацией сгущенного продукта в вакуум-фильтре.

Далее осветленный раствор поступает в реактор для осаждения кремнисто-фторида натрия путем обработки раствором сульфата натрия в соотношении 1:1. Это соотношение подобрана тем, что содержание окиси кремния в фосфоритах ЦК меньше, чем других фосфоритах. При кислотном разложении фосфоритов ЦК большая часть фтора выделяется в виде HF, что при добавке солей щелочных металлов превращается в хорошо растворимый фтористые соли. Поэтому при обесфторивании АКВ сульфатами натрия образуется малорастворимый гексафторсиликаты натрия. Осадок кремнефторида натрия отделяется в отстойнике, с последующим центрифугированием сгущенной части. После чего обесфторированный раствор направляется в узел осаждения редкоземельного концентрата. Метод выделения редких земель основана сравнительно малой растворимости их фосфатов в слабокислых растворах при рН 0,9 ÷ 2,5, а также снижение их растворимости с повышением t^0 .

Поэтому впервые нами предпринимается изучение влияния рН в интервале 0,9 ÷ 2,5 и t^0 - 40÷80° С на степень осаждения РЗЭ при повышенном содержании СаО в жидкой фазе АКВ.

Мы свои исследование проводили по следующей схеме (рис.4.):

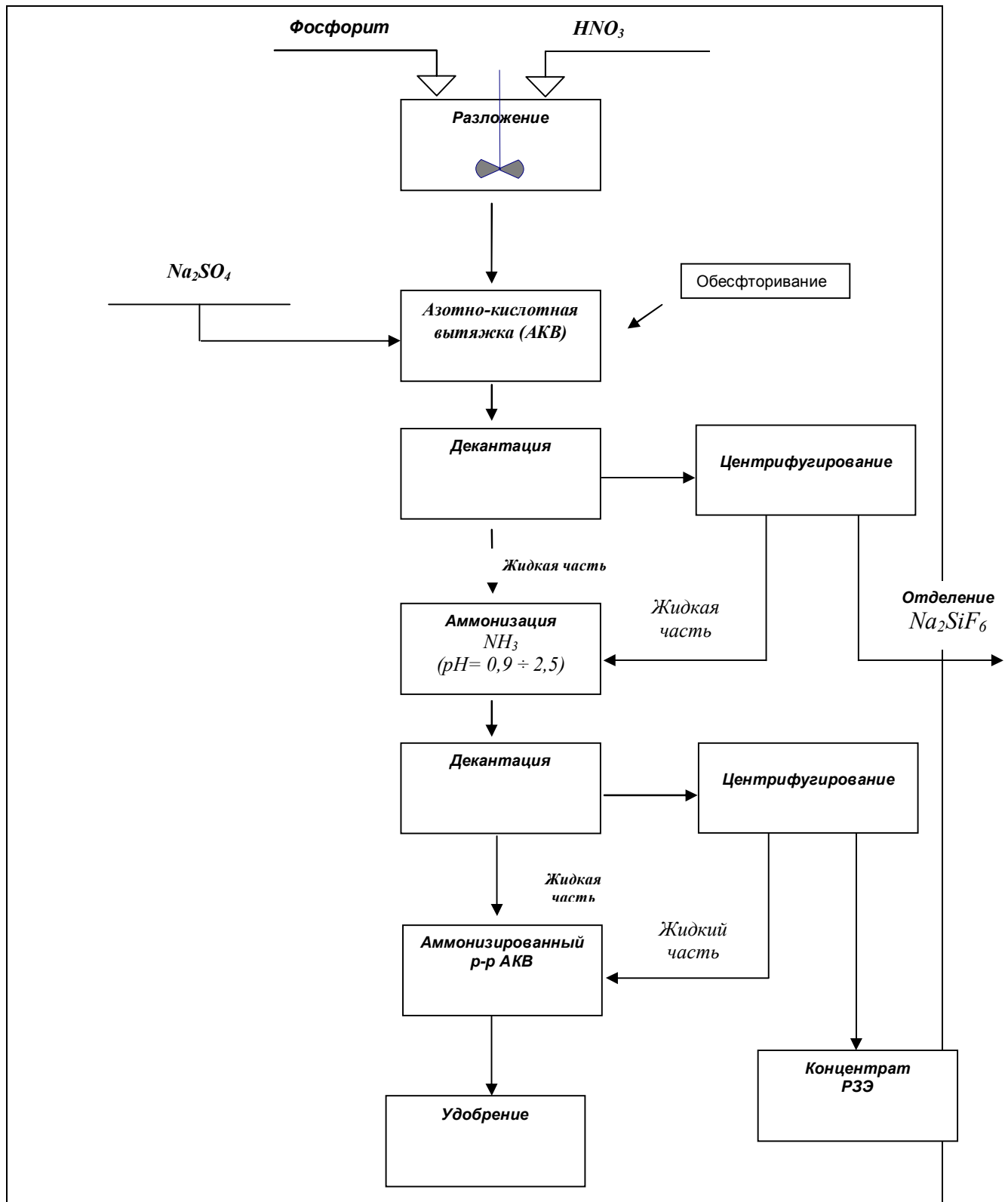


Рис. 4. Схема азотнокислотной переработки фосфоритов ЦК с попутным извлечением концентрата РЗЭ

3.1. Обесфторивание с отделением нерастворимых остатков из азотнокислотных пульп

Отделение нерастворимого остатка из азотнокислотных растворов фосфоритов вызывает серьезные затруднения вследствие резкой неоднородности дисперсной фазы, наличия большого числа частиц, близких по размерам к коллоидным, забивающих поры фильтрующих материалов и препятствующих фильтрации пульпы. При отделении нерастворимых остатков из азотнокислотных пульп фосфоритов Центральных Кызылкумов (ЦК) фильтрованием через лавсановую ткань по ГОСТ 931506, ТУ 176801-74 при вакууме $(70-75) \cdot 10^3$ Па во всех опытах показатели фильтрации при использовании для разложения 45-55 %-ной кислоты были чрезвычайно низкими - не более $135 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ раствора, преимущественно составляли $55 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$. Эти показатели в несколько раз ниже, чем для труднофильтруемых азотнокислотных пульп из фосфоритов Каратау, для которых скорости фильтрации при разложении фосфоритов 55 %-ной HNO_3 достигают $150-270 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ раствора, а при обработке фосфоритов 50 %-ной HNO_3 - более $600 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$. (таб.2)

Низкая фильтруемость пульп из кызылкумских фосфоритов (химический состав которые представлен в таб. 7.) обусловлена, наряду с другими факторами, наличием в их составе глинистых минералов и пептизирующим влиянием органических веществ.

Решение задачи отделения твердой фазы значительно облегчается при введении в процесс сульфат-ионов, образующих с ионами кальция кристаллы сульфата кальция, не только создающих фильтрующую "подушку", но и способствующих гетерокоагуляции тонкодисперсных частиц шлама на поверхности кристаллов сульфата кальция вследствие разных значений знаков электрокинетического потенциала твердых фаз.

Таблица 7.

Наименование проб	Содержание компонентов, мас.%												
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	CO ₂	F	FeO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O ₃	SO ₃	H.O.	R ₂ O	H ₂ O	Σ Окисляемых
Термоконцентрат Фосфорита ЦК (1)	20,8	53,5	0,74	1,26	1,92	нет	3,56	6,4	3,6	10	-	0,9	Нет
Фосфорит ЦК (2)	26,2	49,7	0,54	11,4	2,24	-	0,10	0,4	2,1	1,1	1,41	0,9	0,22
Термоконцентрат (Пром. усл.) (3)	26,8	51,6	0,70	1,40	2,60	нет	0,61	1,4	2,8	8,0	-	0,9	нет
Фосфорит Каратау (4)	25,6	41,2	2,26	-	2,23	-	-	2,5	-	20,	-	-	-

С введением в процесс азотнокислотного разложения фосфоритов фосфогипса положительный заряд частиц сульфата кальция вызывает гетерокоагуляцию тонкодисперсных частиц шлама, электрокинетический потенциал которых отрицателен, на поверхности кристаллов сульфата кальция, что приводит к улучшению условий отделения твердой фазы из азотнокислотной пульпы. При этом образуются устойчивые агрегаты из кристаллов фосфогипса и нерастворимых остатков размерами $70-40 \times 30-17$ мкм, приводящие к повышению скорости фильтрации пульпы в несколько раз. Аналогичные результаты по улучшению фильтрации получены при частичной замене азотной кислоты от 5 до 15 % на серную.

Введение в азотнокислотную пульпу наряду с сульфат-ионами ионов натрия позволит одновременно осуществить обесфторивание растворов. Необходимость утилизации фтора при кислотной переработке фосфатов диктуется как экономическими, так и экологическими факторами в связи с вредным воздействием фтора на окружающую среду при систематическом внесении его соединений в составе удобрений в почву.

Нами проведены сопоставительные опыты по влиянию на процесс фильтрации вида фоссырья - фосфоритов Каратау и фосфорита ЦК. Исследования проводили с фосфоритом Каратау следующего состава, мас. %: представленный в таб.7. обр.4 ,состав фосфорита ЦК приведен табл. 8. обр. 2. Фосфориты разлагали 50 % и 55 %-ной азотной кислотой при норме 120 % при температуре 50° в течение 1 h и 0,5 h (фосфорит ЦК), количество сульфата натрия рассчитывали на осаждение фтора в виде кремнефторида натрия. Норму Na_2SO_4 варьировали от 100 % до 400 %, Подачу реагентов в реактор осуществляли одновременно. Полученную пульпу фильтровали на воронке Бюхнера с площадью фильтрации $0,005 \text{ m}^2$ через лавсановую ткань при вакууме $73,3 \cdot 10^3$ Па. Результаты опытов показаны ниже и на рис.5.

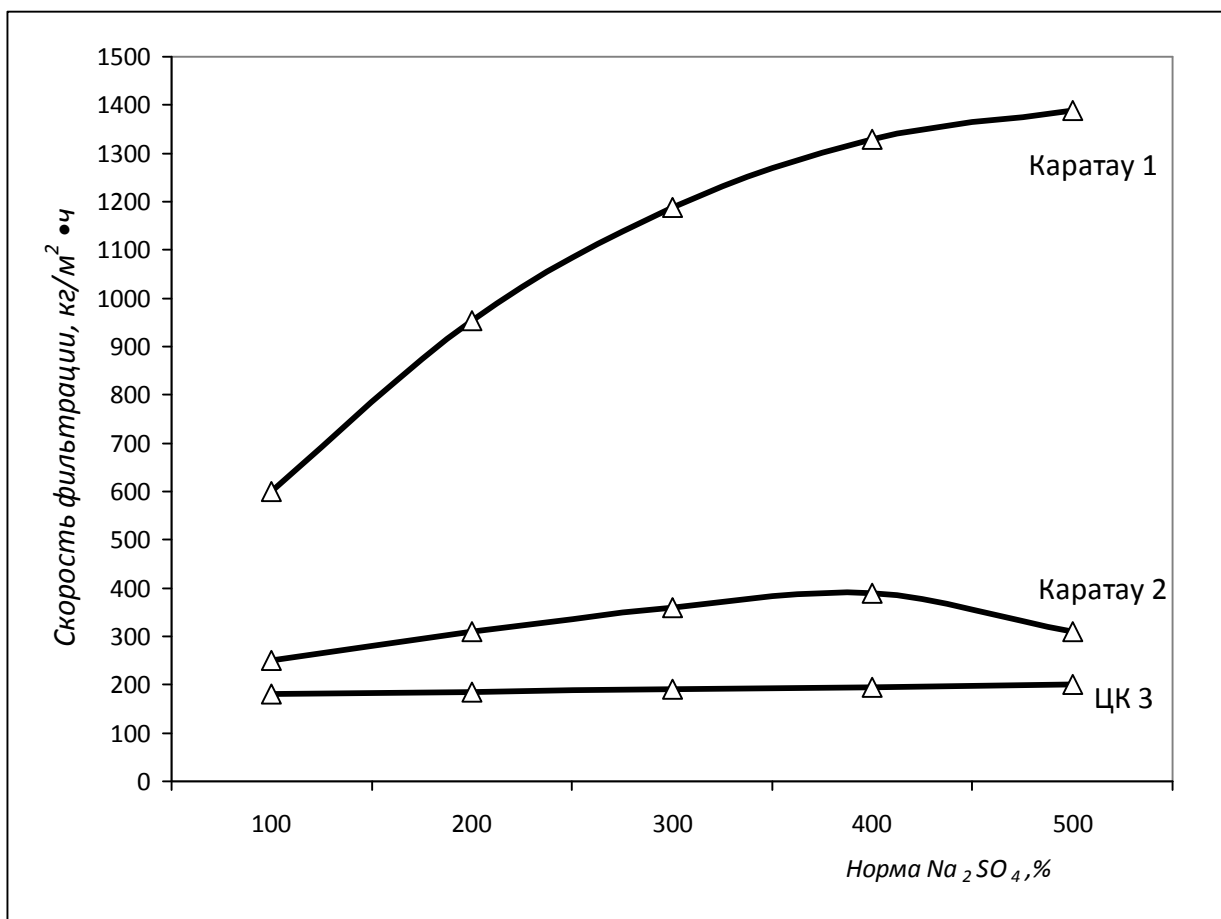


Рис.5. Влияние сульфата натрия на скорость фильтрации азотнокислотной пульпы. Концентрация азотной кислоты на разложение: 1 – 50%; 2,3 – 55%, Фосфорит : 1, 2 – Каратау, 3 – ЦК.

Таблица 8

Количество Na ₂ SO ₄ , %	Скорость фильтрации раствора (kg/m ² *h) при концентрации азотной кислоты, %		
	50	55	55
	ф-т Каратау		ф-т ЦК
-	570-660	250-270	130-135
100	840-960	330-360	-
200	1220-1260	450-480	-
300	1340-1350	515-525	141-144
400	1550-1630	365-370	163-165

С введением сульфата натрия скорость фильтрации пульпы из фосфоритов Каратау максимально возросла в 2 раза (для 55 %-ной $\text{HN}\cdot_3$), а для фосфорита ЦК всего в 1,2 раза. Наблюдения за образующимися кристаллами под микроскопом МИН-8 при увеличении 5x40 не показали существенного отличия в их размерах и форме. Форма кристаллов преимущественно игольчатая, длина от 8 до 40 мкм, ширина от 2 до 8 мкм, просматриваются отдельные сростки. С увеличением количества сульфата натрия отмечена тенденция к не большому росту кристаллов. Характер кристаллов при использовании 50 %-ной азотной кислоты отличается наличием наряду с игольчатой формой пластинчатых частиц.

Результаты исследования показали, что хотя применение сульфата натрия и позволяет повысить скорость фильтрации пульпы, полученные показатели не являются эффективными. Причиной этого, очевидно, является характер получаемых кристаллов сульфата кальция, образующихся в условиях высоких концентраций СаО в растворах. Известно, что при образовании малорастворимых соединений избыток того или иного компонента снижает растворимость образующегося соединения и приводит к образованию труднофильтруемых мелких частиц, в данном случае кристаллов игольчатой формы. Наиболее хорошо фильтрующие кристаллы образуются при эквивалентном содержании, компонентов или небольшом избытке ионов в растворе.

В связи с этим был изменен порядок подачи компонентов в процесс путем организации двухступенчатого разложения с подачей на первую ступень разложения азотной кислоты, сульфата натрия и фосфорита в количестве, эквивалентном по содержанию СаО вводимой массе сульфат иона на образование гипса. После 10 мин разложения вводили оставшееся количество фосфорита и процесс вели в течение 20-25 min, после чего пульпу фильтровали.

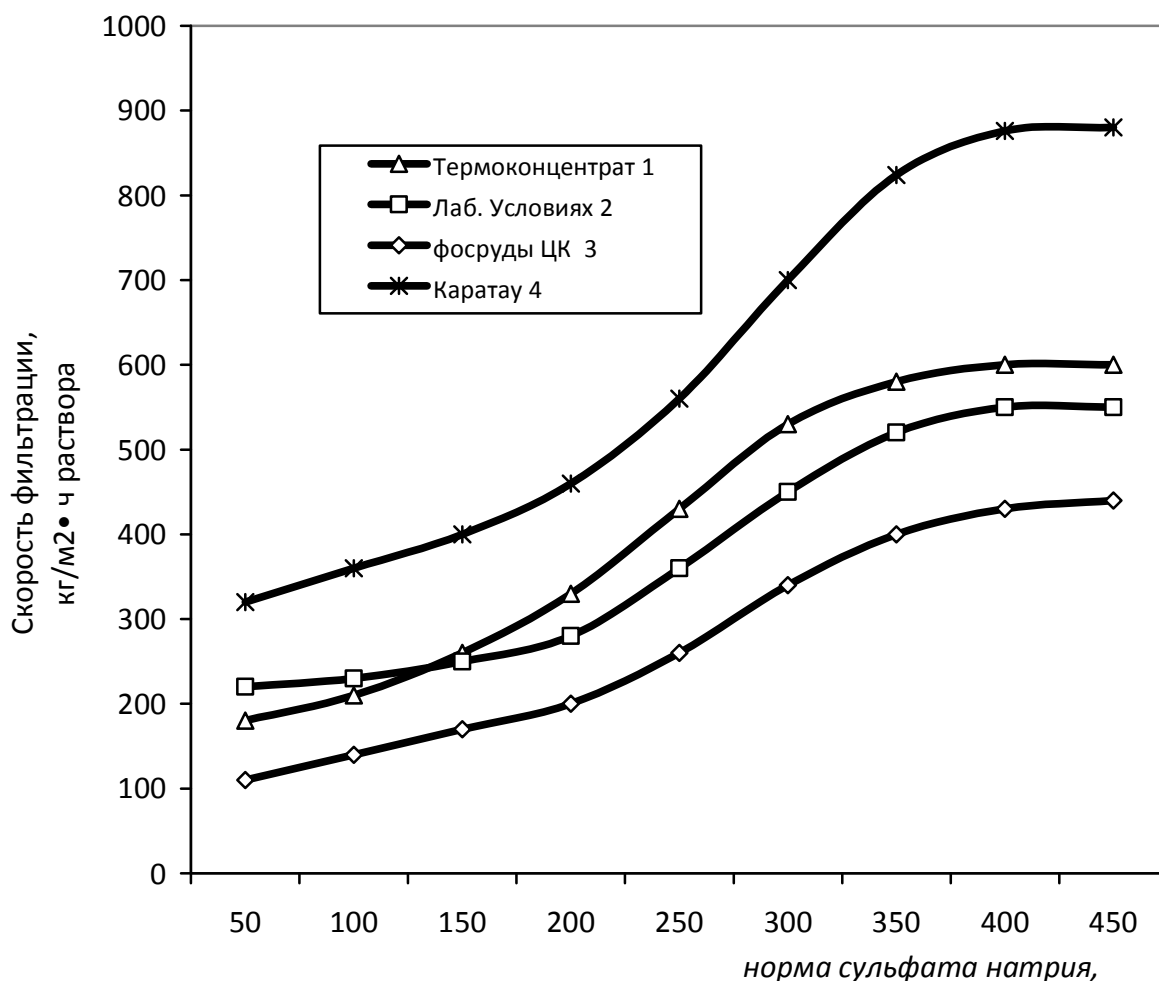


Рис. 6. Влияние нормы сульфата натрия на скорость фильтрации степень обесфторивания азотнокислотных растворов при ступенчатом разложении термоконцентратов, табл.7, обр.2 и фосфорита Каратау (4) табл.7, обр.4.

При эквивалентном соотношении вводимых на первой стадии компонентов образующиеся кристаллы гипса имеют преимущественно форму сростков, друз и значительно меньшее количество игольчатых кристаллов, чем при одновременной подаче всех компонентов. Сульфат натрия можно вводить как в виде сухой соли, так и путем предварительного растворения в азотной кислоте.

Ниже (рис. 6.) приведены результаты исследований скорости фильтрации азотнокислотных пульп из термически обогащенных фосфоритной руды ЦК и фосфорита Каратау при двухступенчатой подаче

фоссырья на разложение. Состав Кызылкумских фосфоритов приведен в табл. 7 (1 - термоконцентрат, обр. 3, 2 - термоконцентрат, обр. 1, 3 - фосфорит ЦК, обр. 2, 4 - фосфорит Каратау обр.4).

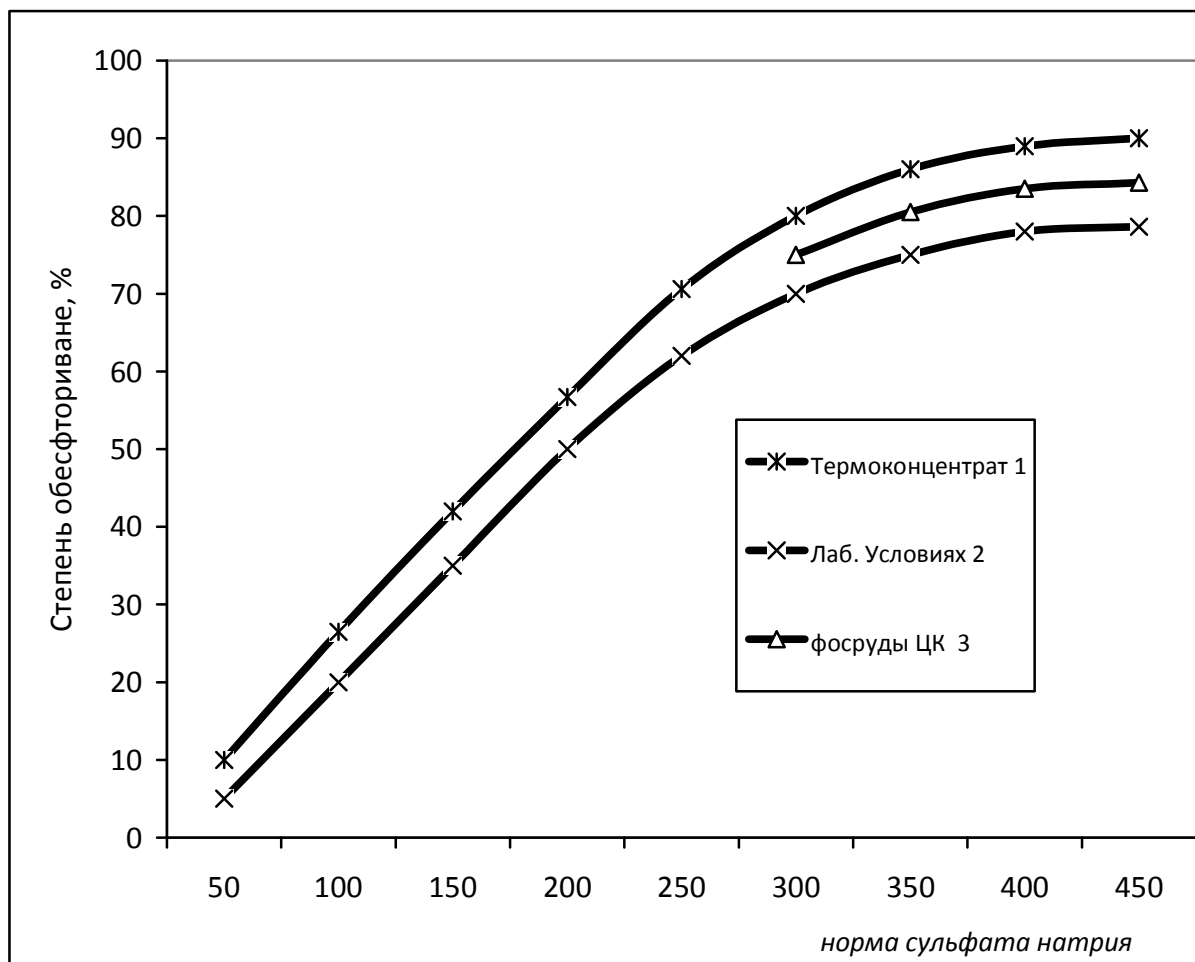


Рис. 7. Влияние нормы сульфата натрия на скорость фильтрации степень обесфторивания азотнокислотных растворов при ступенчатом разложении термоконцентратов (1) табл.7, обр.3, нами в лабораторных условиях (2) табл.7 обр.1, фоссруды ЦК (3) табл 7.

Фильтрация пульпы из термообогащенных концентратов осуществляется с большей скоростью, т.к. при обжиге органические примеси выгорают и их пептизирующее влияние на дисперсную фазу исключается. Однако влияние обжига незначительно - максимальный прирост скорости

фильтрации как без добавки, так и с введением сульфата натрия не превышает $120 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$.

При изменении порядка введения компонентов, при котором на первую стадию вводятся 7,7-10,3 % фосмуки (количество соответствует норме сульфата натрия на осаждение фтора 300-400 %) скорость отделения нерастворимого остатка из азотнокислотных пульп Кызылкумских фосфоритов (рис. 7.) возрастает в среднем в 4-5 раз, достигая $700 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$ раствора.

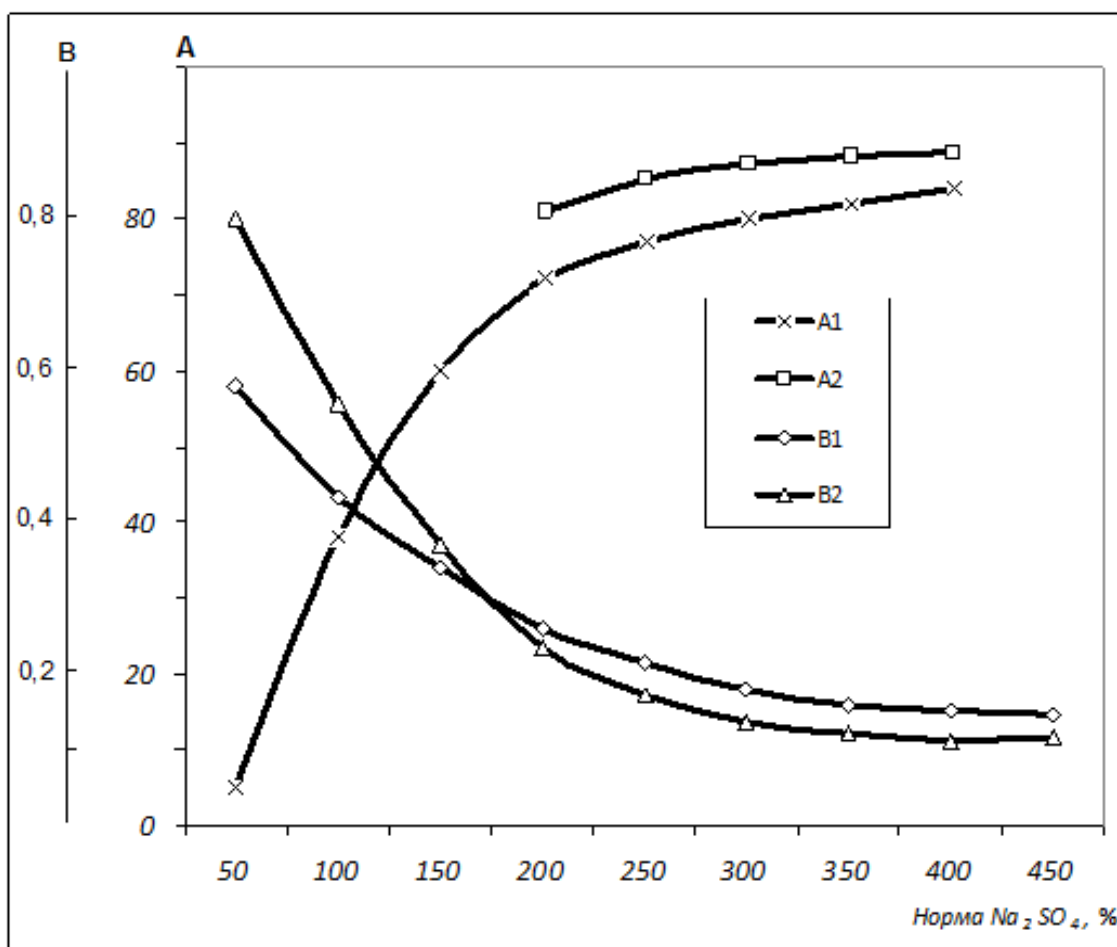


Рис.8. Влияние сульфата, натрия на степень осаждения фтора (A%) и содержание фтора в жидкой фазе (B%) из фосфоритов Каратау (A₁B₁) и фосфорита ЦК (A₂B₂).

Степень обесфторивания азотнокислотных растворов при нормах сульфата натрия 300-400 % достигает 85,5-87,5 % (рис.8). Степень

осаждения кремнефторида натрия зависит от содержания ионов кальция в растворе и при одном и том же расходе осадителя тем выше, чем ниже их содержание в растворе. Для одного и того же вида сырья использование сульфата натрия позволяет одновременно уменьшить содержание нитрата кальция в растворе и при одинаковом расходе ионов натрия (например, по сравнению с NaNO_3) достичь более высокой степени осаждения фтора.

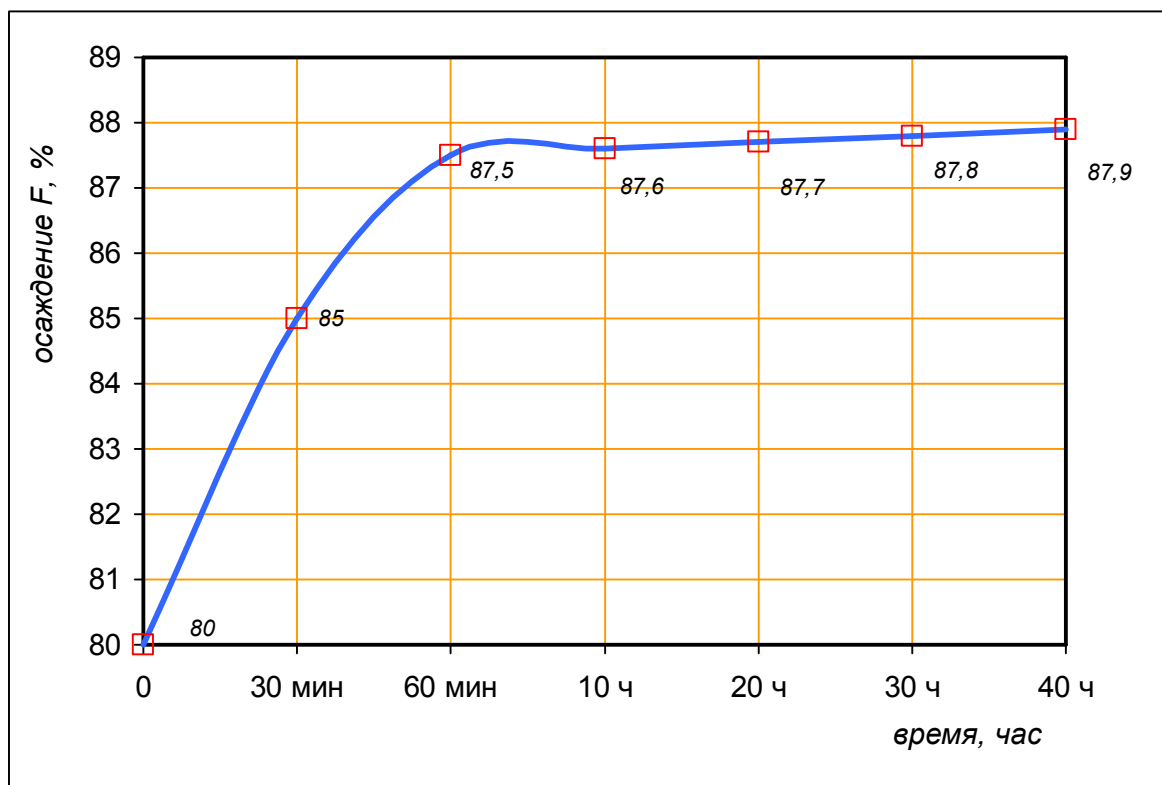


Рис.9. Скорость осаждения фтора в виде Na_2SiF_6 из азотнокислотного раствора фосфоритов ЦК

Степень обесфторивания азотнокислотных растворов при нормах сульфата натрия 300-400 % достигает 85,5-87,5 %. Степень осаждения кремнефторида натрия зависит от содержания ионов кальция в растворе и при одном и том же расходе осадителя тем выше, чем ниже их содержание в растворе. Для одного и того же вида сырья использование сульфата натрия позволяет одновременно уменьшить содержание нитрата кальция в

растворе и при одинаковом расходе ионов натрия достичь более высокой степени осаждения фтора [78-82].

Нами также получены результаты по скорости осаждения Na_2SiF_6 , показывает, что время осаждения 60 минут для практических целей вполне достаточно. Дальнейшее увеличение времени оказывает небольшое влияние на степень осаждения кремнефтористого натрия (рис. 9.)

3.2 Исследование процесса нейтрализации азотнокислотного раствора фосфатов

После чего обесфторированный раствор направляется в узел осаждения редкоземельного концентрата. Метод выделения редких земель основана сравнительно малой растворимости их фосфатов в слабокислых растворах при $\text{pH } 0,9 \div 2,5$, а также снижение их растворимости с повышением t^0 .

Поэтому предпринимается изучение влияния pH в интервале $0,9 \div 2,5$ и $t^0 - 40 \div 80^\circ \text{C}$ на степень осаждения РЗЭ при повышенном содержании CaO в жидкой фазе АКВ.

В фосфоритах ЦК кальциевый модуль ($\frac{\text{CaO}}{\text{P}_2\text{O}_5}$) достигает до 2,3 и более. При аммонизации АКВ могут выпадать фосфатные соли кальция, что приводит к снижению осаждаемости РЗЭ из раствора в осадок. Поэтому нами исследуется влияние содержания CaO на степень осаждения РЗЭ из азотнокислотной вытяжки. В этом случае ионы Ca^{+2} выделяется из раствора в виде нитрата кальция путем вымораживания. Остальные стадии осуществляется как в предыдущем методе.

На основании полученных данных изучения влияния t^0 , pH и модуля $\frac{\text{CaO}}{\text{P}_2\text{O}_5}$ на степень осаждения РЗЭ из азотнокислотной вытяжки устанавливаются оптимальные параметры процесса извлечения редкоземельных элементов из фосфоритов ЦК.

При нейтрализации азотнокислотного раствора фосфатов аммиаком основным процессом является нейтрализация фосфорной кислоты. Поэтому остановимся на теоретических основах этого процесса.

По значению первой константы диссоциации фосфорная кислота является кислотой средней силы. Ион H_2PO_4 можно рассматривать как слабую кислоту, а ион HPO_4^{2-} - крайне слабую, настолько слабую, что степень ее диссоциации может быть вообще определена с трудом.

Основываясь на различии свойств каждого из водородных ионов фосфорной кислоты, суммарную кривую титрования фосфорной кислоты можно рассматривать как состоящую из кривых трех отдельных одноосновных кислот весьма различной силы.

При нейтрализации раствора H_3PO_4 основанием, прежде всего, происходит реакция замещения первого водородного иона с образованием кислой соли.

Зная константы диссоциации фосфорной кислоты и общую концентрацию водородных ионов в растворе, можно определить pH раствора в точке нейтрализации. Концентрации водородных ионов смесей вычисляются согласно классической теории электролитической диссоциации. Рассматривая фосфорную кислоту как одноосновную, можно считать ее сильно диссоциированной. Однако, как следует из теоретических предпосылок, диссоциация кислоты подавляется, если в растворе присутствует какая-либо из ее солей.

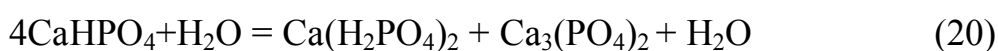
Задержка в осаждении и высокое первоначальное значение pH обуславливаются различием скоростей реакции нейтрализации, происходящей мгновенно, с образованием пересыщенного раствора и выпадением осадка, протекающим во времени.

Состав полученных фосфатов зависит не только от глубины нейтрализации, но и от концентрации ионов в жидкой фазе: при одинаковой степени нейтрализации в одних случаях отношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в осадке отвечает двухзамещенному фосфату, а в других- повышенное

содержание СаО указывает на наличие наряду с СаНРО₄ более основных фосфатов. Фосфаты как соли слабой кислоты легко подвергаются гидролизу. Монокальцийфосфат без разложения может быть растворен только в очень большом количестве воды, в противном случае он разлагается, освобождая фосфорную кислоту и выделяя в твердую фазу более основной фосфат- дикальцийфосфат.

Максимальная концентрация монокальцийфосфата, по их данным, достигает 1%, когда соль растворяется в воде без разложения. Установлено, что степень разложения монокальцийфосфата значительно увеличивается с повышением температуры. Например, при соотношении соль/вода = 0,1 степень разложения Са(Н₂РО₄)₂*Н₂О при 20⁰С составляет 23%, при 25°-23,63%, а при 80°-62,56%.

Присутствие фосфорной кислоты в этих растворах уменьшает степень разложения монофосфата кальция при прочих равных условиях. Дикальцийфосфат разлагается водой по реакции



При нагревании полученные соли взаимодействуют и образуют гидроксилapatит, реакция протекает очень медленно и зависит от количества воды.

Разложение водой трикальцийфосфата приводит к обогащению осадка гидроксилapatитом, в то же время в жидкой фазе соотношение СаО : Р₂О₅ отвечает отношению их в монокальцийфосфате.

При быстром смешении кислоты со щелочью, что обычно и происходит, наблюдается тенденция к выпадению смежных фаз в метастабильном состоянии; осадки выпадают в высокодисперсной форме.

Медленное смешение позволяет получить хорошо выраженные однородные кристаллические осадки; диапазон метастабильного состояния смежных фаз сужается и приближается к предельным значениям монофазных осадков.

На примере обменных реакций между тринатрийфосфатом и растворами ряда солей ($MgSO_4$, $CaCl_2$, $MgCl$, $Al_2(SO_4)_3$ и др.)

Разница между значением pH при осаждении фосфата кальция путем обменной реакции и значением pH во время осаждения его из фосфорной кислоты объясняется тем, что во втором случае в растворе всегда присутствует некоторое количество частично нейтрализованной фосфорной кислоты, которая подавляет гидролиз. При обменном разложении фосфата кальция этого не происходит.

3.3 Выделение редкоземельных элементов из АКВ в виде фосфатных соединений

В фосфоритовом концентрате содержится около 0,9% редких земель цериевой группы (лантан, церий, ниобий, иттрий и др.)

Удельный вес лантана в общей сумме редких земель равен приблизительно 30%.

Опыты по растворимости при 80 °С фосфата лантана в фосфорной кислоте дали следующие результаты (таблица 9):

Таблица 9

Растворимость при 80° фосфата лантана в фосфорной кислоте

Жидкая фаза, %		$La_2O_3/P_2O_5 \cdot 100\%$
P_2O_5	La_2O_3	
10,39	0.0102	0,090
21,02	0.0207	0.098
31,72	0,0349	0,110
42,05	0,0525	0,125

Как видно, растворимость фосфата лантана в фосфорной кислоте весьма низкая.

В основу метода выделения редких земель положена сравнительно малая растворимость их фосфатов в слабокислых растворах при pH 2-2,5.

При полной нейтрализации HNO_3 и нейтрализации первого водородного иона H_3PO_4 приблизительно на 20-15% редкие земли начинают выпадать в осадок, причем усреднение растворов возможно производить известняком, известью, аммиаком, содой или другой щелочью.

Исследуя растворимость и степень осаждения фосфатов редких земель из растворов в зависимости от степени нейтрализации и температуры установлена, что с повышением температуры при одной и той же степени нейтрализации растворимость фосфатов редких земель понижается. Так, при температуре $35-40^\circ$ и степени нейтрализации фосфорной кислоты 40% содержание окислов редких земель в растворе равно 0,12-0,13%, при той же степени нейтрализации, но при температуре 60 и 80° не выше 0,07-0,09%. Таким образом, с повышением температуры до $60-80^\circ$ выпадение фосфатов редких земель в осадок начинается из более кислых растворов.

Согласно данным М.Н.Набиева, при азотнокислотном разложении фосфоритов независимо от концентрации кислоты извлечение редких земель из раствора составляет около 88-99%). Он установил следующие оптимальные условия процесса выделения фосфатов редких земель: а) концентрация жидкой фазы - 35%) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и соответственно 9,5% P_2O_5 ; б) температура процесса выделения $60-80^\circ$; в) нейтрализация аммиаком свободной азотной кислоты и около 50% первого водородного иона фосфорной кислоты; г) выделение фосфатов редких земель из раствора целесообразно проводить декантацией. В этих условиях степень осаждения редких земель составляет около 70-80% от общего количества в апатите.

Процент осаждения редких земель можно увеличить при более высокой степени нейтрализации кислоты с последующей промывкой осадков раствором фосфорной кислоты.

Изучая возможные оптимальные условия выделения редкоземельных элементов при азотнокислотной переработке фосфоритов ЦК, установили,

что содержание суммы редкоземельных элементов в образце фосфорита составляло в среднем 0,04%. Кроме того, определено влияние концентрации и нормы азотной кислоты, температуры процесса на степень извлечения редких земель в растворе. При норме кислоты 110% от стехиометрии на CaO фосфата и температуре 30°C изменение концентрации кислоты практически не влияет на степень перехода редких земель в раствор, что видно из нижеприведенных данных (табл. 10):

Таблица 10

Влияние концентрации азотной кислоты на на степень извлечения РЗЭ в раствор

Концентрация кислоты, %	Содержание TR в жидкой фазе, %	Степень извлечения в раствор, %
35	0,018	76,0
45	0,028	76,66
55	0,032	78,83

Влияние нормы 55%-ной азотной кислоты при 30° С на извлечение в раствор редких земель изучалось при следующих количествах кислот: 90, 120 и 200% от стехиометрии. Степень перехода в жидкую фазу редких земель при норме кислоты на 5% ниже стехиометрической составляет 45%. Повышение избытка кислоты до 10% сверх стехиометрии резко увеличивает извлечение редких элементов в раствор (до 78,33%). Дальнейшее увеличение нормы кислоты почти не влияет на процесс (81,60%).

Изменение температуры от 10 до 30°C (55%-ная HNO₃, норма 110%) повышает переход редких земель в раствор от 61,66 до 78,83%.

Таким образом, степень извлечения редкоземельных элементов при разложении фосфоритов Каратау в среднем составляет 75-80% и практически не зависит от концентрации азотной кислоты в пределах 35-55% и нормы кислоты от 110 до 120%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что в жидкой фазе фтор образует в основном кремнефтористоводородную кислоту, а в газовую фазу он выделяется главным образом в виде SiF_4 . При этом установлено, что вариацией отдельных факторов, исходя из необходимости, можно оказать влияние на фазовое распределение фтора;

2. Установлено, что степень обесфторивания азотнокислотных растворов при нормах сульфата натрия 300-400 % в пересчете на фтор достигает 85,5-87,5 %. Увеличение расхода осадителя более 400 % от стехиометрического практически не влияет на осаждение фтора. Степень осаждения кремнефторида натрия зависит от содержания ионов кальция в растворе, чем ниже содержание кальция в растворе, тем выше степень осаждения. Для одного и того же вида сырья использование сульфата натрия позволяет одновременно уменьшить содержание нитрата кальция в растворе и при одинаковом расходе ионов натрия достичь более высокой степени осаждения фтора;

3. Фосфатное сырье содержит значительное количество редкоземельных элементов, причем в составе фосфоритов представлены почти все редкоземельные элементы.

4. В результате полученных данных о поведении РЗЭ в процессе азотнокислотного разложения фосфатов, определено влияние концентрации и нормы расхода азотной кислоты, температуры процесса на степень извлечения редких земель в осадок в виде фосфатных соединений при переработке азотнокислотных растворов на удобрение.

5. Установлено, что при нейтрализации обесфторенного АКВ газообразным аммиаком до pH 2,5 редкоземельные элементы осаждаются в виде фосфатов до 78 % от общего содержания в исходном сырье.

Литература

1. В.В.Серебренников. Химия редкоземельных элементов, т.1.Томск, 1979.
2. Беглов Б.М. Исследование процесса отделения нерастворимого остатка при азотнокислотной переработке фосфоритов Каратау. Автореф. дисс. канд. техн. наук. – Ташкент. Б.И. 1967 – 19 с.
3. Кутфитдинов Р.Н. Исследование некоторых коллоидно-химических и фильтрующих свойств тонкодисперсного осадка (шлама), выделяющийся при кислотной переработке фосфоритов Каратау. Автореф.дисс.на соид.уч.степ.канд.техн.наук. – Л., 1972 – 21 с.
4. Касимова М.А., Убайдуллаева К. Скорость фильтрации азотнокислотной пульпы фосфоритов Каратау в присутствии фосфогипса. Узб. хим. ж., №4, 1982, с. 38 – 41
5. Проскурин М.П., Ли М.Г., Камалов К.М., Раджабов Р., Гриненко Г.Г. Скорость фильтрации нерастворимого остатка азотнокислотной вытяжки фосфоритов Каратау в присутствии фосфогипса. Узб.хим.ж., №6, 1979, с. 60 – 63
6. Кутфитдинов Р.Н., Джуманазаров Т.Н., Каменецкая Р.Н. Исследование фильтрующих свойств нерастворимого остатка из азотнокислотной вытяжки фосфоритов Каратау в присутствии фосфогипса. – Сб.: Физико-химические исследования синтетических и природных соединений. Труды СамГУ, Самарканд, вып.367, 1978, с. 71 – 77.
7. Убайдуллаева К.Р., Якубджанова С.А., Амирова А.М., Абдурахманов Э., Дайчи Р.И. Влияния сульфата натрия на фильтрацию азотнокислотной пульпы. Рукопись. Деп. в УзНИИТИ 3 мая 1984 г. № 163. РЖхим.19 Л 178, 1984.
8. А.с. 1249005 (СССР) Способ получения сложного удобрения / Набиев М.Н., Амирова А.М., Якубджанова С.А., Таджиев С.М.,

- Абдурахманов Э. и др./ - Оpubл.в Б.И. №29, 1986.
9. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. 2-е изд., перераб, - Л.: Химия, 1981. – 224 с.
 10. Набиев М.Н. Азотнокислотная переработка фосфатов. – Ташкент, изд.фан, т.1-2, 1976. – 820 с.
 11. Редкоземельные элементы. Сборник переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В.Е.Плющева. ИЛ, 1977, стр. 5-19.
 12. Chem. and Engineering News, XII, 39, M? 50, 75 (1961). Angew. Chemie 73. № 9, 143 (1981).
 13. Д.Н. Трифионов. Проблемы редких земель. Атомиздат, 1979.
 14. Применение редкоземельных металлов иттриевой подгруппы, иттрия, самария в технике. Обзор литературы. ГОСИНТИ, 1974.
 15. E.Machelburg. Chem. Rundschau, 13, № 18, 471 (1980).
 16. Technische News Bull, 45, № 5, 80 (1981).
 17. Атомная энергия, 15, № 1, 84 (1983).
 18. В.Ф.Терехова, И.В.Буров. Физико-химические свойства и применение редкоземельных металлов. ГОСИНТИ, 1982.
 19. Р.А.Минтерн. Новые исследования редкоземельных металлов. Сборник переводов под ред. Е.М.Савицкого, 2, 212—220. Изд-во «Мир», 1984.
 20. Riske Foster F., Allison Rindc. J.Chem. Phys., 37, 12, 3011 (1982).
 21. К.А. Гемпел. Справочник по редким металлам. Изд-во «Мир», 1985.
 22. Редкие элементы № 12, 6, 1982. Сборник рефератов, переводов и аннотаций Гиредмета.
 23. E.V.Kleber, V.Love. Technology of Scandium, Yttrium and the Rare Earth Metals. Pergamon Press, 1983.
 24. Японский патент 10111, 28.07.60. РЖ. «Химия», 74К1, 1983.
 25. Г.Е.Каплан, Т.А.Успенская, Ю.И.Зарембо, И.В.Чирков. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология. Атомиздат, 1980.
 26. А.Н.Зеликман. Metallургия редкоземельных металлов тория и

- урана. Металлургиздат, 1980.
27. А.Н.Зеликман, З.М.Лапина Изв. ВУЗ. Цветная металлургия, №1, 115 (1982).
 28. И.Н.Заозерский, З.Ф.Андреева Химическая наука промышленность, 1, № 5, 512 (1976).
 29. Д.И.Рябчиков, Е.А.Терентьева. Успехи химии 29, № К 1285 (1980).
 30. Е.Онстотт. Редкоземельные металлы Сборник переводов под ре; Л.Н.Комиссаровой, В.Е.Плющева. ИЛ, 1957, стр. 291—29'
 31. Chem. and Engng News, 39, № 15, 48 (1981).
 32. Бойко В.С., Каменский В.И., Журавлев Ю.П. Поисковые признаки и прогнозная оценка на фосфориты меловых и палеогеновых отложений Западного Узбекистана. В кн. Геология и вещественный состав неметаллических полезных ископаемых Средней Азии. Ташкент, М-во геологии УзССР САИГИМС, 1984 -С.30-40.
 33. Тамбиев С.Б., Батурин Г.Н. Редкоземельные элементы в процессе океанского фосфоритообразования. Литология и полезные ископаемые, 1982.-С.3-15.
 34. Р.Виккери. Редкоземельные металлы. Сборник переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой, В.Е.Плющева. ИЛ, 1995 стр. 21—31.
 35. С.М.Чернобров. Применение ионообменной хроматографии в технологии редких металлов, 1981.
 36. Д.Пеппард. Ж.Мейсон. Дж.Мейер, В.Дрисколл Методы разделения редкоземельных металлов. Сборник переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой, В. Е.Плющева. ИЛ, 1981 стр. 287—296.
 37. Ю.С.Кузнецов. Редкоземельные элементы. Под ред. Д.И.Рябчикова Изд-во «Наука», 1983, стр. 251-253.
 38. N.E.Topp, J.Less. Kommon Metals, 7, № 6, 411 (1964). Экспресс информация. Цветные металлы № 13, 8 (1985).
 39. В.Ф.Ескевич, П.П.Серденко. Экстракция, вып.2. Атомиздат, 1982, стр.112-116.

40. Г.В.Корпусов, Г.В.Цыганков, Е.Г.Горячева. Цветные металлы, №7, 63 (1984).
41. Дж.Фриман. Методы разделения редкоземельных металлов. Сборник переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В.Е.Плющева ИЛ, 1981, стр. 324-325.
42. В.Ноддак, И.Ноддак, Е.Вихт. Методы разделения редкоземельных металлов. Сборник переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой, В. Е. Плющева. ИЛ, 1981, стр. 326-341
43. К.Клузиус, Е.Рамирец. Редкоземельные металлы. Сборник переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой, В.Е.Плющева ИЛ, 1977, стр. 282-287.
44. М.Х.Карапетьянц, М.Л.Карапетьянц. Таблицы некоторых термодинамических свойств. МХТИ им. Д. И. Менделеева М.. 1981.
45. The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials Thermodynamics 1980.
46. Т.Э.Кремер. Металлургия редкоземельных металлов. Сборник переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой, В.Е.Плющева. ИЛ, 1982, стр. 7-34.
47. Г.Е.Каплан, Г.Ф.Силина, Ю.И.Остроушко. Электролиз в металлургии редких металлов. Металлургиздат, 1983.
48. E.V.Kleber, B.Love. Technology of Scandium, Yttrium and the Rare Earth Metals. Pergamon Press, 1983.
49. З.Ф.Андреева, П.Н.Паткин. Редкоземельные элемент Сборник статей под ред. Д.И.Рябчикова. Изд-во АН СССР, 1950 стр. 76-79.
50. Н.А.Костромина. Химия растворов РЗЭ. Под ред. К.Б.Яцимирского. Изд-во АН УССР, 1982, стр. 136-147.
51. Дж.Ашар. Редкие элементы. Сборник рефератов, переводов и аннотаций Гиредмета, 1982
52. Дж.Бочинский, М.Сматц, Ф.Спеддинг. Методы разделения редкоземельных металлов Сборник переводов под ред.

- Л.Н.Комиссаровой, В.Е.Плющева. ИЛ, 1981, стр. 305—315.
53. Г.В.Корпусов, Ю.С.Крылов, Е.П.Жиров. Редкоземельные элементы. Под ред. Д.И.Рябчикова, Изд-во «Наука», 1983 стр. 211—223.
 54. Г.В.Корпусов, Е.Н.Патрушева Там же, стр. 195-210
 55. З.А.Шека, Е.Е.Кресе, Э.И.Сенявская Там же, стр. 240-245.
 56. Д.Пеппард, В.Дрисколл, Р.Сиронен, С.Маккарти Методы разделения редкоземельных металлов. Сборник переводов по; ред. Л.Н. Комиссаровой, В.Е. Плющева, ИЛ, 1981 стр. 279—286.
 57. E.Hestford, E.Jackson, H.Y.Mскау. J.Inorg. Nucl Chem., 9, 3-4, 273 (1979).
 58. А.В.Николаев. ДАН ССР, 157, № 5, 1156 (1984).
 59. N.E.Topp, J.Less. Common Metals, 7, № 6, 411 (1984). Экспресс информация. Цветные металлы № 13, 8 (1965).
 60. Г.В.Корпусов, Г.В.Цыганков, Е.Г.Горячева. Цветные металлы, №7, 63 1984).
 61. Дж. Фриман. Методы разделения редкоземельных металлов. Сборник
 62. Т.Э.Кремерс. Металлургия редкоземельных металлов. Сборник переводов под ред. Л.Н. Комиссаровой, В.Е.Плющева. 1962, стр. 7-34.
 63. Г.Е.Каплан, Г.Ф.Силина, Ю.И.Остроушко. Электролиз в металлургии редких металлов. Металлургиздат, 1983.
 64. Г.Е.Каплан, С.Д.Моисеев, В.М.Гаврилин, Г.И.Семенов, В.П.Воротили н. Экстракция, вып. 2. Атомиздат, М. 1962, стр. 154-159.
 65. Г.В.Корпусов, И.В.Ескевич, Е.П.Жиров. Экстракция вып. 1 Атомиздат, 1982, стр. 125-141.
 66. Д.Пеппард. Ж.Мейсон. Дж.Мейер, В.Дрисколл Методы разделения редкоземельных металлов. Сборник переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой, В. Е.Плющева. ИЛ, 1981 стр. 287-296.

67. Ю.С.Кузнецов. Редкоземельные элементы. Под ред. Д.И.Рябчикова Изд-во «Наука», 1983, стр. 251-253.
68. Ф.Спеддинг, А.Даане. Редкоземельные металлы. Сборник переводов под ред Л.Н. Комиссаровой, В.Е. Плющева ИЛ 1957, стр. 298-314.
69. Дж.Ашар. Методы разделения редкоземельных металлов. Сборник переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой, В.Е.Плющева ИЛ, 1961, стр. 357-358.
70. Е.Н.Гапон, Г.Б.Гапон Хроматографический метод разделения ионов. Сборник статей под ред. Е.Н.Гапон, ИЛ, 1949, стр. 9-4
71. С.Мейер, Е.Фрейлинг. Редкоземельные металлы. Сборник переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой, В.Е.Плющева. ИЛ, 1977, стр. 171-175.
72. Ф.Тромб, Дж. Лорье. Там же, стр. 166—167.
73. Л.Вольф, Дж. Массонн. Методы разделения редкоземельных металлов. Сборник переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой, В.Е.Плющева. ИЛ, 1981, стр. 21-227.
74. М.М.Сенявин Редкоземельные элементы. Под ред. Д. И. Рябчикова. Изд-во «Наука», 1983, стр. 254—262.
75. Р.Джеймс, В.Брайен. Редкоземельные металлы. Сборник переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой, В.Е.Плющева. ИЛ, 1977, стр. 222—227.
76. Г.С.Саттаров, А.А.Кист, С.М.Таджиев, К вопросу изучения возможности получения фосфорных удобрений высоко качества из фосфоритов Кызылкумов, Материалы Республиканской научно-технической конференции «Актуальные проблемы химической переработке фосфоритов ЦК», 23 ноября, г.Ташкент, 2006, стр-29-32.
77. Д.И.Рябчиков, Е.А.Терентьева. Редкоземельные элементы. Под ред И.Рябчикова. Изд-во «Наука», 1983, стр. 134— 140.
78. Г.Шварценбах, Р.Гут, Г.Андерэгг. Методы разделения редкоземельных металлов. Сборник переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой, В.Е.Плющева. ИЛ, 1981, стр. 101-118.
79. Дж.Марш. Методы разделения редкоземельных металлов. Сборник

- переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой, В.Е.Плющева. ИЛ, 1981, стр. 204-210.
80. Ф.Спеддинг, Дж.Поуэлл. Патент США 2956858, 18.10.80.
 81. М.Н.Набиев, Азотнокислотная переработка фосфатов. В двух томах, Издательство «ФАН», Узбекистан. Ташкент-1976.
 82. Е.П.Чернева, Н.Н.Туницкий, В.В.Некрасов. Редкоземельные элементы. Под ред. Д.И.Рябчикова. Изд-во АН СССР, 1979, стр. 129—137.
 83. Блисковкий В.З., Минеев Д.А., Холодов В.Н. Акцессорные лантаноиды в фосфоритах. Геохимия, 1960, №11, -с. 1348-1361.
 84. Бойко В.С., Каменский В.И., Журавлев Ю.П. Поисковые признаки и прогнозная оценка на фосфориты меловых и палеогеновых отложений Западного Узбекистана. В кн. Геология и вещественный состав неметаллических полезных ископаемых Средней Азии. Ташкент, М-во геологии УзССР, САИГИМС, 1984, -с. 30-40.
 85. Нигматова Х., Орестова И.И. Нейтронно-активационное определение редкоземельных и других сопутствующих элементов в фосфатном сырье и удобрениях. Узб. хим.ж., 1979, №2, -с. 15-21.
 86. Тамбиев С.Б., Батурин Г.Н. Редкоземельные элементы в процессе океанского фосфоритообразования. Литология и полезные ископаемые, 1982, № 2, с. 3-15.
 87. В.И.Горшков, Л.И.Мартыненко, В.А.Чумаков, ЖПХ, 37, 6, 1183 (1984).
 88. Г.Андерэгг. Методы разделения редкоземельных металлов. Сборник переводов под ред. Л.Н.Комиссаровой, В.Е.Плющева. ИЛ, 1981, стр. 149-154.
 89. W.Nodak, G.Oertel. Z.anorg. und allg. Chem., 318 № 3-4, 122 (1982).
 90. Л.И.Мартыненко. Редкоземельные элементы. Сборник статей под ред. Д. И. Рябчиков а. Изд-во АН СССР, 1979, стр. 112-120.
 91. С.М.Чернобров. Применение ионообменной хроматографии в

технологии редких металлов, 1971.

92. З.Ф.Андреева, Т.В.Лищенко, Н.В.Бреденфельд, О.И.Рождественская.
Редкоземельные элементы. Под ред. Д.И.Рябчикова. Изд-во АН
СССР, 1979, стр. 100—107.

Опубликованные материалы по теме диссертации

1. Э.А.Абдурахмонов., Т.И.Нурмуродов., Ю.Ш.Хасанова, Ф.Юсупова, Ч.К.Хайруллаев, К вопросу извлечения редкоземельных элементов при азотнокислотной переработке фосфоритов Центральных Кызылкумов. Материалы VI-международной научно-технической конференции «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития». 14-16 мая, 2013 г. НГГИ. С.136.
2. T.Nurmurodov, J.Komilov, Abdurakhmanov, M.Umrzakova, F.Yusupova, Yu.Hasanova. Extraction of fluorine and REE by nitric acid processing low-grade Central Kyzylkum's phosphorites. Материалы VI-международной научно-технической конференции «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития». 14-16 мая, 2013 г. НГГИ. С.541.
3. Э.Абдурахмонов, Т.Нурмуродов, Ю.Хасанова, Ф.Юсупова. Изучение процесса обесфторивания из азотнокислотных пульп фосфоритов. Материалы республиканской научно-технической конференции «Перспективы науки и производства химической технологии в Узбекистане». 23-24 май, 2014 г. НГГИ. С.47.
4. Хасанова Ю.Ш., Юсупова Ф.У. Обесфторивание с отделением нерастворимых остатков из азотнокислотных пульп. Материалы региональной конференции «XXI век – век интеллектуальной молодежи». 13-14 июн, 2014 г. НГГИ. С. 204-209.

1. Приложение