

ХАРАКТЕР ВЛИЯНИЯ Na_2SiF_6 НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗЭ ИЗ РАСТВОРОВ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

© Д. С. Зинин, Н. Н. Бушуев*

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

* E-mail: nbushuev@muctr.ru

Поступило в Редакцию 20 марта 2017 г.

Методами химического и рентгенофазового анализа исследовано влияние Na_2SiF_6 на изоморфное включение церия в структуру осадков $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, полученных из растворов полугидратной фосфорной кислоты (38 мас% P_2O_5). Малорастворимые взвеси осадков $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ могут выступать в качестве абсорбента соединений церия с образованием твердых растворов $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Введение Na_2SiF_6 улучшает сорбционные свойства $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в несколько раз, поскольку фаза Na_2SiF_6 является источником катионов натрия и создает необходимое соотношение $\text{Na}:\text{Ce} = 1:1$ для выделения церия из жидкой фазы в осадок в виде твердого раствора $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - [\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$. В промышленных условиях производства экстракционной фосфорной кислоты аналогичный изоморфный захват РЗЭ цериевой подгруппы (La–Sm) может иметь место при совместном осаждении $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и Na_2SiF_6 .

Хибинский апатит, используемый в производстве экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), содержит 1–1.5 мас% примесей редкоземельных элементов (РЗЭ) преимущественно подгруппы церия (La–Sm). Основная часть 80–90 отн% примесей РЗЭ содержится в отходах производства ЭФК (фосфогипс или фосфополугидрат). Остальное количество РЗЭ остается в растворах ЭФК.

В полугидратном режиме производства ЭФК в результате отстаивания или упаривания растворов ортофосфорной кислоты до концентрации 35–40 мас% P_2O_5 происходит выделение осадка $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащего примеси РЗЭ. В работе [1] предложен новый альтернативный метод извлечения РЗЭ не из жидкой фазы растворов ЭФК, а из твердой фазы промышленных осадков полугидрата сульфата кальция, содержащих повышенное в 10 раз количество 3–5 мас% РЗЭ. Это существенно сокращает расходы и упрощает процесс дальнейшей переработки на чистые оксалат-

ные и оксидные концентраты РЗЭ [2]. Исследуемый сульфатный осадок содержит 20–25 мас% гексафторосиликата натрия в виде примесной фазы. Образцы фосфополугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, получаемые при сернокислотной переработке хибинского апатита, обычно содержат не более 0.3–0.5 мас% РЗЭ и не более 2–3 мас% Na_2SiF_6 . В литературе отсутствуют работы, посвященные исследованию причин и характера многократного увеличения содержания РЗЭ в фосфополугидратных осадках сульфата кальция в присутствии значительных количеств Na_2SiF_6 . Вместе с тем в работах [3, 4] отмечено, что повышенное содержание Na_2SiF_6 в фосфополугидрате приводит к снижению степени извлечения лантаноидов в жидкую фазу, т. е. способствует повышению содержания редкоземельных элементов в твердой фазе полугидрата сульфата кальция.

Представленная работа посвящена физико-химическому исследованию влияния Na_2SiF_6 на процесс

извлечения редкоземельных элементов из растворов ортофосфорной кислоты в виде малорастворимых осадков, имеющих структуру полугидрата сульфата кальция.

В работе [5] исследованы структурные особенности $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, определены пределы изоморфных замещений РЗЭ в структурах CaSO_4 и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, установлены типы гетеровалентного замещения $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}\}$ и $\{3\text{Ca}^{2+} = 2\text{Ce}^{3+}\}$. При изоморфном замещении соединений в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ происходит одновременная компенсация зарядов в катионной $\{3\text{Ca}^{2+} = 2\text{Ce}^{3+}\}$ и анионной $\{3[\text{SO}_4]^{2-} = 2[\text{PO}_4]^{3-}\}$ подрешетках структуры. Этот процесс требует более длительного времени достижения равновесия в отличие от системы $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Структура $\text{LnPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ наиболее устойчива для лантаноидов цериевой группы (La–Sm) [6]. В полугидратной фосфорной кислоте (38 мас% P_2O_5) реализуется структурная форма $\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, изоморфная $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ [7, 8].

Более высокую скорость достижения равновесия в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно объяснить механизмом замещения $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ce}^{3+}\}$ на основе единой сульфатной анионной подрешетки в отличие от системы $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Близость значений ионных радиусов Ca^{2+} 1.04 Å, Na^+ 0.98 Å и Ce^{3+} 1.02 Å способствует этому процессу. Гетеровалентное замещение Ca^{2+} на Ln^{3+} в структуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ усиливает связь катионов с кислородом кристаллогидратной воды, повышает термоди-

намическую устойчивость структуры полугидрата сульфата кальция и существенно замедляет фазовый переход $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В табл. 1 представлены основные кристаллографические свойства близких по структуре соединений $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Данные вещества образуют широкую область твердых растворов на основе структуры $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. При этом происходит формирование состава твердых растворов $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с промежуточными значениями параметров элементарных ячеек a , c и V .

Структурное родство $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и указанных соединений РЗЭ дает возможность использовать полугидрат сульфата кальция в качестве затравочного материала для сорбционного извлечения лантаноидов из растворов ЭФК с образованием твердых растворов на основе структуры $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Поиск дешевых адсорбентов РЗЭ из ЭФК без использования дорогостоящих ионообменных смол [9] и органических экстрагентов [10], в том числе и на основе широко известного $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, имеет важное научное и практическое значение.

Как показано в работе [11], присутствие солей натрия в растворах ЭФК, например гексафторосиликата натрия, приводит к уменьшению концентрации лантаноидов в жидкой фазе и образованию осадков $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где Ln — La–Sm. Кристаллическая структура Na_2SiF_6 существенно отличается от $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1). Однако данные соединения имеют близкие значения плотностей и растворимо-

Таблица 1

Сравнение кристаллографических свойств соединений

Параметр	Соединение			
	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	Na_2SiF_6
Молярная масса, г·моль ⁻¹	145.15	373.25	244.10	188.06
Кристаллическая система	Тригональная	Тригональная	Тригональная	Тригональная
Пространственная группа	P3_121	P3_121	P3_121	P321
a , Å	6.946	7.018	7.101	8.859
c , Å	12.692	12.931	12.981	5.038
V , Å ³	530.31	551.56	566.86	342.42
Z	3	3	3	3
D_x , г·см ⁻³	2.727	3.371	4.290	2.736

стей в ортофосфорной кислоте. В связи с этим суспензия кристаллов Na_2SiF_6 и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в растворе H_3PO_4 имеет практически одинаковую скорость соосаждения. Повышенная концентрация соединений натрия в виде Na_2SiF_6 на поверхностях граней кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ может способствовать включению РЗЭ в структуру $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ из растворов ЭФК на основе изоморфного замещения $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}\}$.

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие реактивы: ортофосфорную кислоту марки ос.ч. (38 мас% P_2O_5), а также соединения $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2SiF_6 марки х.ч. Синтез $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осуществляли из эквимольных растворов Na_2SO_4 и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ марки х.ч. с последующей фильтрацией и высушиванием малорастворимой двойной соли $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в течение 3 ч при температуре 140°C .

С целью исследования влияния Na_2SiF_6 на механизм перехода РЗЭ из растворов полугидратной ЭФК и их включения в структуру $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ были приготовлены серии растворов ортофосфорной кислоты (38 мас% P_2O_5), содержащие примеси РЗЭ в виде $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Растворимости использованных соединений определены согласно методике, представленной в работе [12]. Состав полученных насыщенных фосфорнокислых растворов приведен в табл. 2.

Первоначально было исследовано самопроизвольное извлечение церия в структуру соединения $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, которое использовали в качестве затравочного материала-абсорбента. Для этого в насыщенные фосфорнокислые растворы $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вносили образцы полугидрата сульфата кальция с последующим перемешивани-

ем полученной тонкой суспензии в течение 3 ч при температуре 25°C . С целью создания достаточно высокого уровня содержания Ce^{3+} в жидкой фазе было выбрано соотношение ж:т = 50:1 с учетом предельной растворимости $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в ортофосфорной кислоте (табл. 2). После фильтрации малорастворимых осадков проводили их высушивание в течение 3 ч при температуре 140°C .

Дальнейшее исследование было посвящено установлению характера влияния Na_2SiF_6 на процесс извлечения церия из растворов H_3PO_4 , содержащих малорастворимые взвеси осадков $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. В насыщенные фосфорнокислые растворы $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно вносили образцы $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащие расчетное количество примесной фазы Na_2SiF_6 (10, 20, 30 и 40 отн% от массы осадков, полученных в первом эксперименте) с учетом растворимости Na_2SiF_6 в H_3PO_4 (табл. 2). Далее аналогичным методом из приготовленных суспензий были выделены осадки, содержащие церий.

Количественное содержание церия в образцах установлено методами масс-спектрометрии с использованием индуктивно связанной плазмы (XSeries2 ICP-MS) и энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного анализа (SkyRay EDXRF 3600) согласно методике, представленной в работе [13]. Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием камеры-монокроматора Гинье (G670, $\text{Cu}_{K\alpha-1}$ -излучение).

Обсуждение результатов

В табл. 3 приведены результаты химического анализа содержания церия в полученных осадках полугидрата сульфата кальция. На основе полученных и исходных

Таблица 2

Растворимость соединений в растворе ортофосфорной кислоты (38 мас% P_2O_5) при температуре 25°C

Соединение	Содержание в насыщенном растворе, мас%	P_2O_5	H_2O
		мас%	
$\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.861	36.726	62.413
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	3.125	35.887	60.988
$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	0.857	36.728	62.415
Na_2SiF_6	0.297	36.935	62.768