

Научная статья

УДК 661.865*843:66.061:549.753.11:546.226-325

DOI: 10.15372/KhUR2025628

EDN: WYRFSB

О поведении редкоземельных элементов и стронция при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата

Э. П. ЛОКШИН[✉], К. А. ЯКОВЛЕВ, О. А. ТАРЕЕВА

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия

E-mail: e.lokshin@ksc.ru[✉], k.iakovlev@ksc.ru, o.tareeva@ksc.ru

Аннотация

Проведено исследование особенностей поведения редкоземельных элементов (РЗЭ) и стронция в полу-гидратном и дигидратном процессах сернокислотной переработки хибинского апатитового концентрата на основе изучения остатков водного выщелачивания, полученных в условиях производства фосфогипсов. Показано, что повышенное содержание РЗЭ в фосфогипсе полугидратного процесса по сравнению с фосфогипсом дигидратного процесса обусловлено технологическими особенностями этих процессов: более высокими значениями температуры и концентрации РЗЭ в жидкой фазе пульпы полугидратного процесса по сравнению с жидкой фазой пульпы дигидратного процесса. В отличие от существующих представлений, теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что значительная часть РЗЭ в фосфогипсе полугидратного процесса присутствует в виде рабдофана. В фосфогипсе дигидратного процесса рабдофан не найден, и наиболее вероятно, что в данном процессе РЗЭ изоморфно сокристаллизованы с гипсом. Установлено, что часть стронция находится в фосфогипсах обоих процессов в виде целестина. Впервые показано, что присутствующий в фосфогипсе дигидратного процесса целестин содержит изоморфно сокристаллизованные РЗЭ. Сделано предположение, что изоморфно сокристаллизованные РЗЭ могут содержаться и в целестине фосфогипса полугидратного процесса. Обсуждается влияние формы РЗЭ, присутствующего в фосфогипсах, на возможность их сернокислотного выщелачивания. Полученные результаты представляют важное практическое значение, поскольку процесс сернокислотного выщелачивания широко рекомендуется для организации промышленного извлечения РЗЭ из фосфогипсов, получающихся при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата.

Ключевые слова: апатитовый концентрат, сернокислотная переработка, редкоземельные элементы, стронций, фосфогипсы

Для цитирования: Локшин Э. П., Яковлев К. А., Тарева О. А. О поведении редкоземельных элементов и стронция при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 1. С. 37–46. DOI: 10.15372/KhUR2025628. EDN: WYRFSB.

The behaviour of rare earth elements and strontium during the sulphuric acid processing of the Khibiny apatite concentrate

E. P. LOKSHIN[✉], K. A. YAKOVLEV, O. A. TAREEVA

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Research Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

E-mail: e.lokshin@ksc.ru[✉], k.iakovlev@ksc.ru, o.tareeva@ksc.ru

Abstract

The features of the behaviour of rare earth elements (REE) and strontium in hemihydrate and dihydrate processes of sulphuric acid processing of Khibiny apatite concentrate have been studied on the basis of investigation of the residues of aqueous leaching of phosphogypsum obtained under production conditions. It has been shown that the increased degree of REE ingress into phosphogypsum of the hemihydrate process, compared to phosphogypsum of the dihydrate process, is determined by the technological features of these processes: higher temperature and REE concentration in the liquid phase of the pulp of the hemihydrate process, compared to the liquid phase of the pulp of the dihydrate process. In contrast to existing ideas, it is theoretically justified and experimentally confirmed that a significant part of REE in phosphogypsum of the hemihydrate process is present in the form of rhabdophane. Rhabdophane was not found in phosphogypsum from the dihydrate process, and it is most likely that REE in phosphogypsum from the dihydrate process are isomorphically cocrystallised with gypsum. It has been established that strontium occurs partially in the form of celestine in phosphogypsum of both processes. It is shown for the first time that celestine, present in phosphogypsum of the dihydrate process, contains isomorphically cocrystallised REE. It has been suggested that isomorphically cocrystallised REE may be also present in celestine from phosphogypsum of the hemihydrate process. The influence of REE forms present in phosphogypsum on the possibility of its sulphuric acid leaching is discussed. The results obtained in the work are of high practical importance because sulphuric acid leaching is widely recommended for organising the industrial extraction of REE from phosphogypsum obtained during sulphuric acid processing of the Khibiny apatite concentrate.

Keywords: apatite concentrate, sulphuric acid processing, rare earth elements, strontium, phosphogypsum

ВВЕДЕНИЕ

Выпускаемый комбинатом Кировского филиала АО “Апатит” апатитовый концентрат (АК) является главным сырьем на рынке России для производства фосфатных удобрений. Его основную часть перерабатывают сернокислотным методом, используя дигидратный или полугидратный процессы. При этом получают экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) и фосфогипсы: при дигидратном процессе на основе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (техническое название – фосфодигидрат, ФДГ), при полугидратном процессе на основе $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (техническое название – фосфополугидрат, ФПГ).

В полугидратном процессе до 90 % содержащихся в АК редкоземельных элементов (РЗЭ) попадает в ФПГ, а в ЭФК остается лишь ~10 % РЗЭ. При дигидратном процессе в ЭФК переходит до 40 % РЗЭ, что определяет пониженную концентрацию РЗЭ в ФДГ по сравнению с ФПГ [1]. Стронций в обоих случаях попадает в фосфогипс.

Существуют разные точки зрения на формы нахождения РЗЭ в фосфогипсах. Сообщалось, что в ФПГ производства АО “Фосагро-Череповец” РЗЭ присутствуют в основном в виде микрокристаллов обогащенных РЗЭ и стронцием фаз [2]. Позже существование таких фаз подтверждено для ФПГ, полученного и длительно

хранившегося в отвале ООО “Балаковские минеральные удобрения” [3].

С другой стороны, утверждалось, что в гидрате сульфата кальция РЗЭ присутствуют в виде изоморфно сокристаллизованных примесей, а в дигидрате сульфата кальция – в виде отдельной фосфатной фазы [4].

Получающиеся из АК фосфогипсы считаются перспективным сырьем для получения РЗЭ [5]. Для разработки оптимальных технологий извлечения РЗЭ необходимо знание форм, в которых они присутствуют в фосфогипсах. Так, например, для извлечения изоморфно сокристаллизованных РЗЭ может потребоваться полное химическое разложение фосфогипса. Если РЗЭ образуют отдельную фазу, то возможен поиск условий их избирательного извлечения из основной массы сульфата кальция.

Цель работы – исследование особенностей поведения РЗЭ и стронция в различных процессах сернокислотной переработки АК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в экспериментах фосфогипсы были получены на специализированных предприятиях при переработке АК, состав которого приведен в табл. 1. Апатитовый концентрат также содержит 3 мас. % фтора, основные акцессорные минералы: нефелин, эгирин, сфен, титаномагнетит.

Образцы фосфогипсов выщелачивали водой. Предполагалось, что если в фосфогипсах РЗЭ находятся в виде отдельной фазы, то при водной обработке из-за очень низкой растворимости ряда возможных соединений РЗЭ (фосфа-

тов, фторидов) они будут концентрироваться в остатках водного выщелачивания и их можно идентифицировать методом рентгенофазового анализа (РФА). В то же время изоморфно сокристаллизованные с гидратированными сульфатами кальция РЗЭ при выщелачивании фосфогипсов должны вместе с сульфатом кальция переходить в водный раствор, так как сульфаты РЗЭ и их двойные сульфаты с натрием в воде растворимы.

Остатки водного выщелачивания, полученные при обработке “свежих” фосфогипсов: ФПГ производства ОАО “Воскресенские минеральные удобрения” (образец 1, содержащий только $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) и ФДГ производства ОАО “Фоссагро-Череповец” (образец 2), сушили при 80 °С до постоянной массы, которая составляла 1.0–1.5 мас. % от исходной пробы фосфогипса, и затем исследовали физико-химическими методами.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с помощью порошкового дифрактометра MiniFlex-600 (Rigaku, Япония) с CuK_α -излучением (1.5406 Å). Для обработки данных (качественный РФА) использовали программное обеспечение SmartLab Studio II и базы данных ICDD PDF-2 2021 г.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) осуществляли на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420 (Carl Zeiss, Германия) с использованием энергодисперсионного микроанализатора INCA Energy 450 (OXFORD Instruments, Великобритания). Валовый состав АК (см. табл. 1) и образцов 1 и 2 определяли масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой с помощью масс-спектрометра ELAN 9000 DRC-e (PerkinElmer, США).

ТАБЛИЦА 1

Содержание редкоземельных элементов и основных примесей (в пересчете на оксиды) в апатитовом концентрате

Оксид	Содержание, мас. %	Оксид	Содержание, мас. %	Оксид	Содержание, мас. %
Y_2O_3	0.0435	Tb_2O_3	0.00235	Na_2O	0.89
La_2O_3	0.30	Dy_2O_3	0.010	K_2O	0.33
Ce_2O_3	0.45	Ho_2O_3	0.00145	SrO	3.07
Pr_2O_3	0.045	Er_2O_3	0.0033	Al_2O_3	0.81
Nd_2O_3	0.148	Tm_2O_3	0.00032	Fe_2O_3	0.84
Sm_2O_3	0.021	Yb_2O_3	0.0015	TiO_2	0.39
Eu_2O_3	0.0059	Lu_2O_3	0.000155	ThO_2	0.0032
Gd_2O_3	0.0245	$\Sigma\text{Ln}_2\text{O}_3^*$	1.06	UO_2	0.00044

* $\Sigma\text{Ln}_2\text{O}_3$ – сумма оксидов РЗЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные дифрактограммы образцов 1 и 2 приведены на рис. 1 и 2 соответственно. По данным РФА, образец 1 состоит из целестина, рабдофана и эгирина, образец 2 – из целестина с примесями сфена и апатита.

Результаты РСМА ряда точек образцов приведены в табл. 2 и 3, валовый состав образцов – в табл. 4. По соотношению элементов оценивали фазовый состав в исследуемых точках (см. табл. 2 и 3) с учетом элементного состава: повышенные концентрации стронция и серы указывают на наличие целестина; лантана, церия и

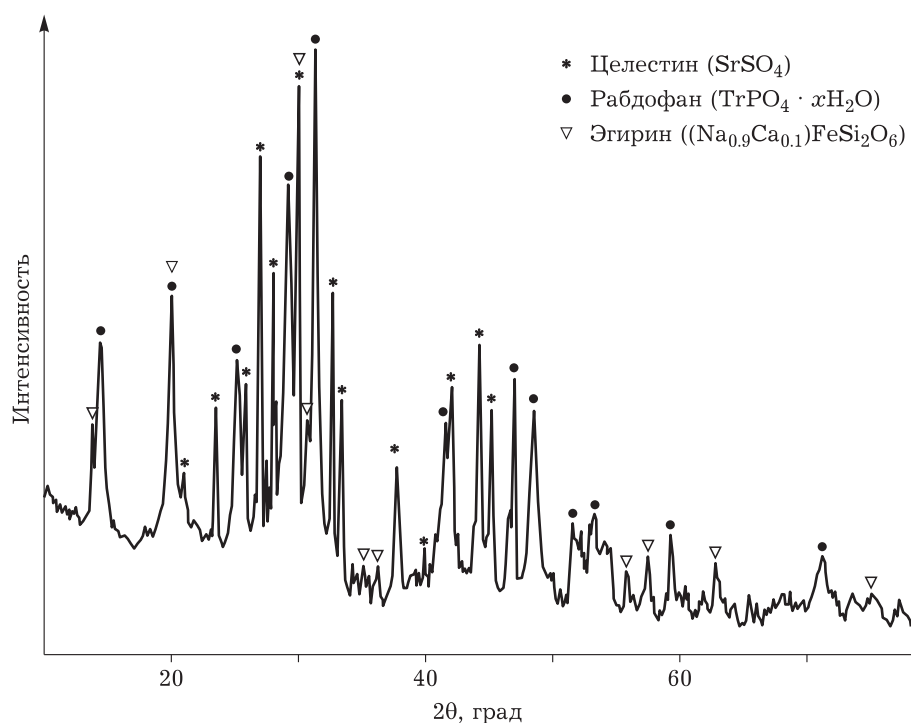


Рис. 1. Дифрактограмма образца 1 (остаток водного выщелачивания фосфополугидрата кальция).

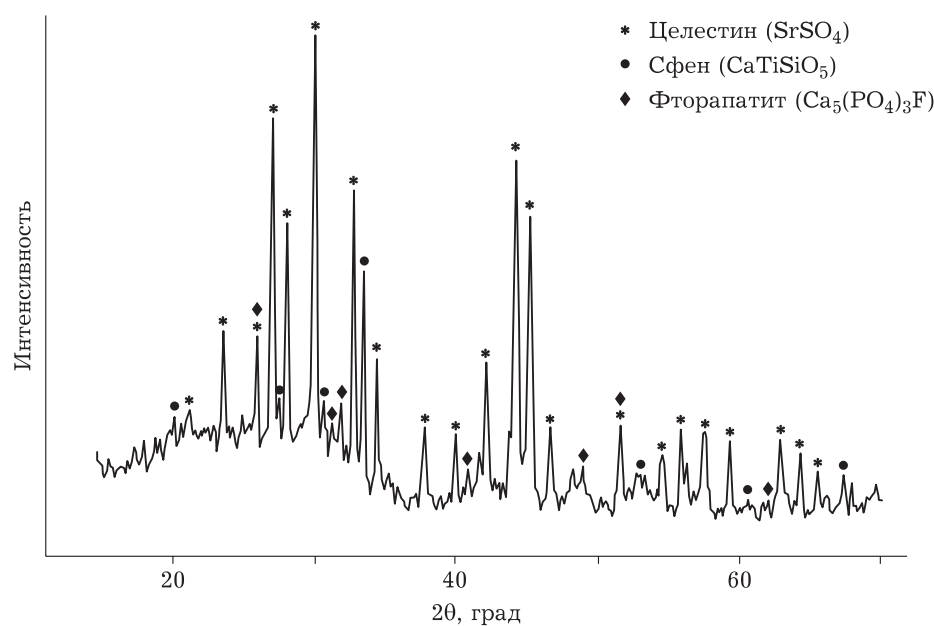


Рис. 2. Дифрактограмма образца 2 (остаток водного выщелачивания фосфодигидрата кальция).

ТАБЛИЦА 2

Относительное массовое содержание элементов в некоторых точках образца 1 (точки 1–7) по данным рентгеноспектрального микроанализа

Точка	Содержание*, мас. %													Фазы
	Na	Mg	Ca	Al	Si	Ti	Fe	Sr	S	La	Ce	P	Σ	
1	4.22	0.00	3.21	1.42	10.7	1.53	2.03	23.7	10.3	11.8	19.9	11.2	100.0	1 + 2
2	3.10	0.56	5.04	0.74	11.2	1.22	7.26	20.9	6.43	13.3	23.6	6.63	100.0	1 + 2
3	3.50	0.70	8.16	0.86	18.4	2.51	22.2	10.4	3.17	7.46	15.9	6.81	100.0	1 + 2 + 3
4	6.91	1.04	8.54	0.39	23.6	0.83	22.8	12.4	3.55	5.82	10.5	3.53	100.0	3 + 1 + 2
5	10.3	1.95	9.45	0.69	32.9	1.35	30.2	6.94	0.97	0.00	4.23	1.06	100.0	3 + 2 + 1
6	3.57	0.00	11.5	1.02	12.2	10.7	5.21	12.0	4.61	11.6	20.4	7.28	100.0	4 + 1 + 2
7	15.7	1.14	4.03	0.00	42.4	1.49	28.7	1.72	0.00	2.02	2.74	0.00	100.0	3

Примечание. Фазы: 1 – рабдофан, 2 – целестин, 3 – эгирин, 4 – сфен.

* Содержание кислорода и фтора не определялось.

ТАБЛИЦА 3

Относительное массовое содержание элементов в некоторых точках образца 2 (точки 1–5) по данным рентгеноспектрального микроанализа

Точка	Содержание*, мас. %													Фазы
	Na	Mg	Ca	Al	Si	Ti	Fe	Sr	S	La	Ce	P	Σ	
1	0.10	0.00	36.5	0.52	1.67	0.51	1.31	24.0	10.8	2.62	5.16	16.8	100.0	1 + 2
2	0.44	0.19	16.3	1.09	7.52	7.72	4.75	27.8	19.0	3.56	6.73	4.95	100.0	1 + 3
3	0.54	0.07	7.85	1.02	3.54	9.39	8.05	33.3	16.6	3.94	7.55	8.13	100.0	1 + 3
4	0.34	0.00	8.38	0.85	3.19	0.82	1.84	39.9	22.3	5.22	9.79	7.35	100.0	1
5	0.10	0.00	7.75	0.33	3.73	1.40	1.96	42.4	21.3	5.21	9.89	5.90	100.0	1

Примечание. Фазы: 1 – целестин, 2 – апатит, 3 – сфен.

* Содержание кислорода и фтора не определялось.

ТАБЛИЦА 4

Валовый состав образцов* 1 и 2

Образец	Содержание оксида, мас. %									
	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3	
1	0.65	4.61	7.18	0.73	2.43	0.351	0.095	0.36	0.029	
2	0.055	0.54	0.80	0.076	0.32	0.047	0.012	0.042	0.0032	
Образец	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	ΣLn_2O_3	Na_2O	CaO	
1	0.151	0.018	0.050	0.004	0.021	0.002	16.68	2.3	7.77	
2	0.015	0.0017	0.0044	0.0003	0.0018	0.0001	1.92	1.1	12.6	
Образец	SrO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	ThO_2	UO_2	P_2O_5		
1	15.1	0.31	4.61	11.7	2.95	0.038	0.0018	12.2		
2	29.8	0.087	4.11	10.0	3.43	0.0015	0.00011	7.99		

* Содержание сульфат-иона не определялось.

фосфора – рабдофана; железа и натрия – эгирин; кальция, кремния и титана – сфена.

На российских предприятиях при использовании дигидратного процесса АК обычно растворяют в фосфорно-сернокислых растворах (28–33 мас. % H_3PO_4) при температуре $\leq 77^\circ C$ и отношении массы жидкой фазы к массе АК ($\mathcal{K}/T$) = 10–12 с получением ЭФК ($C_{H_3PO_4} \approx 38$ мас. %) [6], а в полу-гидратном процессе в качестве растворителя

используют обратную концентрированную H_3PO_4 , содержащую серную кислоту, при $90–97^\circ C$ и $\mathcal{K}/T = 3.0$, с получением ЭФК ($C_{H_3PO_4} \approx 50$ мас. %) [7]. В жидкую фазу пульпы РЗЭ попадают при растворении апатитового концентрата и из обратной фосфорной кислоты.

С учетом приведенной выше информации о величине материальных потоков оценили максимально возможные концентрации РЗЭ (в пе-

ТАБЛИЦА 5

Максимально возможная концентрация редкоземельных элементов (в пересчете на оксиды) в жидкой фазе реакционной пульпы дигидратного процесса при $J/K/T = 10$

Продукт	Содержание, мг/л							
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
Оборотная ЭФК [8]	159.5	153	443	50.8	203	41.8	12.6	45.2
Концентрат	45	310	450	46	144	20	5.8	22
Всего	204.5	463	893	96.8	347	61.8	18.4	67.2
Продукт	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	ΣLn ₂ O ₃
Оборотная ЭФК [8]	5.27	23.4	2.9	9.0	1.1	5.0	0.7	1156
Концентрат	2.5	10	1.5	3.2	0.34	1.5	0.15	1066
Всего	7.77	33.4	4.4	12.2	1.44	6.5	0.85	2222

ТАБЛИЦА 6

Максимально возможная концентрация редкоземельных элементов (в пересчете на оксиды) в жидкой фазе реакционной пульпы полугидратного процесса при $J/K/T = 3.0$

Продукт	Содержание, мг/л							
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
Оборотная ЭФК [1]	61	16.3	23	12.8	13.6	2.5	2.0	1.6
Концентрат	150	1033	1500	153.3	480	66.7	19.3	73.3
Всего	211	1049	1523	166.1	493.6	69.2	21.3	74.9
Продукт	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	ΣLn ₂ O ₃
Оборотная ЭФК [1]	1.6	2.8	Н. а.	Н. а.	Н. а.	Н. а.	Н. а.	156
Концентрат	8.3	33.3	≥5.0	≥10.7	≥1.1	≥5.0	≥0.5	≥3553
Всего	9.9	36.1	≥5.0	≥10.7	≥1.1	≥5.0	≥0.5	≥3690

Примечания. 1. Здесь и в табл. 7: ЭФК – экстракционная фосфорная кислота. 2. Н. а. – не анализировали.

ТАБЛИЦА 7

Содержание редкоземельных элементов (в пересчете на оксиды) в оборотной ЭФК (32 мас. %) дигидратного процесса производства “Фосагро-Череповец”

Оксид	Содержание, мг/л	Оксид	Содержание, мг/л	Оксид	Содержание, мг/л
Y ₂ O ₃	135.20	Eu ₂ O ₃	12.60	Tm ₂ O ₃	0.62
La ₂ O ₃	103.20	Gd ₂ O ₃	37.30	Yb ₂ O ₃	4.00
Ce ₂ O ₃	325.10	Tb ₂ O ₃	3.83	Lu ₂ O ₃	0.23
Pr ₂ O ₃	65.60	Dy ₂ O ₃	21.10	ΣLn ₂ O ₃	1010
Nd ₂ O ₃	243.00	Ho ₂ O ₃	4.14		
Sm ₂ O ₃	46.50	Er ₂ O ₃	7.74		

речете на оксиды) в жидкой фазе реакционной пульпы дигидратного (табл. 5) и полугидратного процессов (табл. 6).

В табл. 7 приведены расчетные концентрации РЗЭ для оборотной ЭФК (32 мас. % H₃PO₄) на основе известных концентраций РЗЭ в 38 мас. % ЭФК дигидратного процесса производства “Фосагро-Череповец”.

Из данных (см. табл. 5 и 6) видно, что максимально возможные концентрации РЗЭ в жидкой фазе пульпы полугидратного процесса примерно в 1.65 раза больше, чем в пульпе ди-

гидратного процесса. Сравнение теоретически возможных концентраций РЗЭ в жидкой фазе реакционных пульп и реальных концентраций в ЭФК показывает, что из АК в фосфогипсы может попадать в дигидратном процессе до: $(2222 - 1010)/2222 = 54.5\%$ РЗЭ, а в полугидратном процессе до: $(3690 - 156)/3690 = 95.8\%$ РЗЭ.

Хотя в ЭФК содержится много фтора, мало-растворимые фториды РЗЭ не образуются, поскольку фтор в ЭФК присутствует не в виде фтор-иона, а преимущественно в виде кремнефторидного комплекса SiF₆²⁻. Действительно,

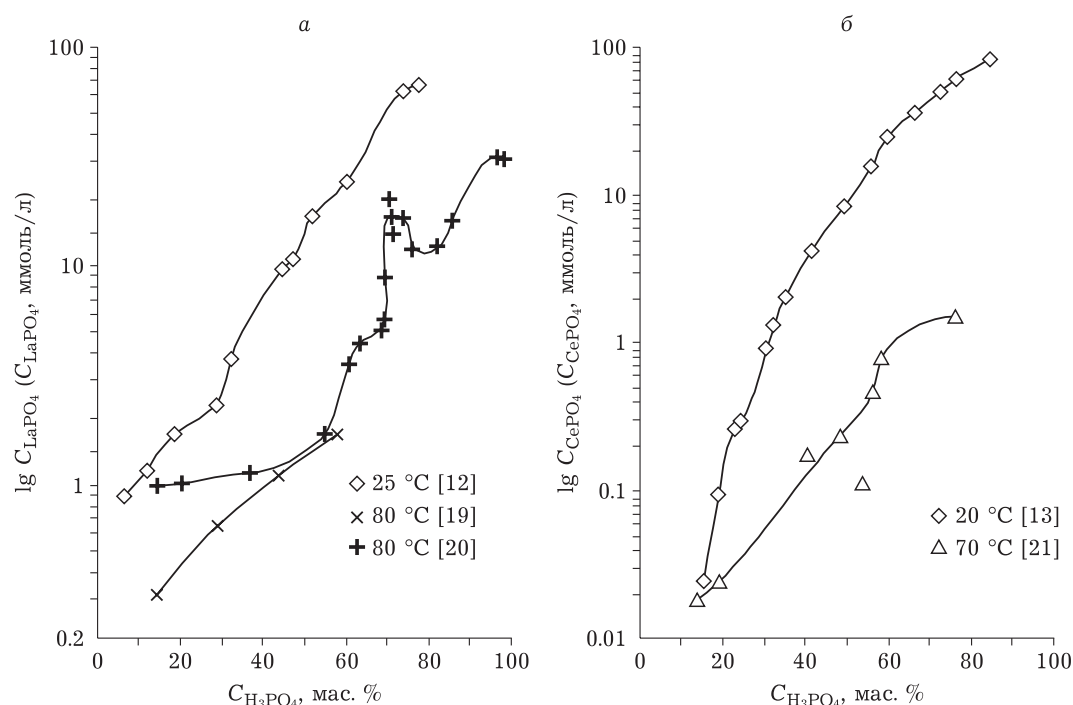


Рис. 3. Растворимость фосфатов (в пересчете на оксиды) лантана (а) и церия (б) в фосфорной кислоте в зависимости от ее концентрации (С) при разных температурах.

при введении в экстракционную кислоту солей натрия большая часть фтора осаждается в виде мало растворимого Na_2SiF_6 [9].

Растворимость РЗЭ в фосфорнокислых растворах зависит от концентрации фосфорной кислоты, температуры, а также содержания свободной серной кислоты и натрия. Не исключено также взаимное высаливание РЗЭ. Из данных [10–18] и рис. 3 следует:

- растворимость фосфатов РЗЭ цериевой группы, составляющих более 90 % РЗЭ апатитового концентрата, значительно меньше, чем иттрия и РЗЭ средней и иттриевой групп;

- с увеличением концентрации фосфорной кислоты растворимость фосфатов РЗЭ увеличивается, возрастая в интервале $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 38\text{--}50$ мас. % в ~1.5 раза;

- при увеличении температуры с 20–25 до 70–80 °С растворимость фосфатов лантана и церия резко уменьшается (см. рис. 3, а и б); так же ведут себя и другие РЗЭ, например: растворимость фосфата европия в 2 М H_3PO_4 в интервале температур 40–90 °С уменьшается на несколько порядков [22].

В обоих процессах ЭФК содержит свободную серную кислоту и натрий. Если из фосфорнокислых растворов РЗЭ кристаллизуются преимущественно в виде кислых фосфатов, то в присутствии серной кислоты и натрия большин-

ство РЗЭ из фосфорнокислых растворов может кристаллизоваться в виде двойных сульфатов $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$), и лишь иттрий, эрбий и диспрозий образуют смесь двойных сульфатов и сульфатов РЗЭ. Растворимость двойных сульфатов РЗЭ и натрия увеличивается при повышении концентрации H_2SO_4 и уменьшается при повышении концентрации натрия [23].

По нашим данным, в ЭФК дигидратного процесса разных российских производителей содержится 0.85–1.2 г/л Na_2O и 2.8–2.9 мас. % H_2SO_4 . В табл. 8 приведены зависимости раство-

ТАБЛИЦА 8

Зависимость растворимости двойных сульфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) и натрия (в пересчете на оксиды РЗЭ) в растворе 38 мас. % H_3PO_4 от концентрации H_2SO_4 (температура 70 °С, $C_{\text{Na}_2\text{O}} = 1.0$ г/л)

РЗЭ	Растворимость РЗЭ, г/л				
	Концентрация H_2SO_4 , мас. %				
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Лантан	0.62	2.50	5.60	9.98	15.6
Церий(III)	0.55	2.20	4.95	8.80	13.7
Празеодим	0.68	2.70	6.08	10.8	12.3
Неодим	0.88	3.55	7.92	14.1	22.0
Самарий	1.95	7.80	17.5	31.2	48.8
Европий	4.70	18.8	42.0	74.8	85.0

римости в 38 мас. % H_3PO_4 двойных сульфатов РЗЭ с натрием от концентрации H_2SO_4 ($\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) при концентрации Na_2O , равной 1.0 г/л. Они рассчитаны на основе величин произведений растворимости этих соединений [23].

Сравнение данных табл. 8 и табл. 5, 6 показывает, что в ЭФК, содержащей ≥ 1 мас. % H_2SO_4 , растворимость РЗЭ в виде их двойных сульфатов с натрием высока и должна бы приводить к значительно бóльшим концентрациям РЗЭ, чем максимально возможные их концентрации в жидкой фазе пульпы обоих процессов. Однако следует учитывать, что в производственном процессе концентрация серной кислоты в различных зонах образующего пульпу фосфорнокислого раствора может изменяться в широких пределах. Поэтому возможны локальные отклонения, когда концентрация H_2SO_4 будет менее 1 мас. % и увеличится вероятность кристаллизации двойных сульфатов РЗЭ цериевой группы и натрия.

Таким образом, попадание в фосфогипс РЗЭ (особенно цериевой группы) определяется низкой растворимостью их фосфатов в фосфорнокислых растворах. В жидкой фазе пульпы полугидратного процесса исходная концентрация РЗЭ больше, а их равновесная растворимость меньше из-за более высокой температуры, чем в жидкой фазе пульпы дигидратного процесса. Это определяет более высокую степень перехода РЗЭ в фосфополугидрат по сравнению с фосфодигидратом.

Из растворов, где концентрация H_3PO_4 соответствует ЭФК, при температуре 80 °С иттрий и лантан кристаллизуются в виде гидратированных фосфатов – рабдофанов [10, 20]. Вероятно, что в этих условиях и другие РЗЭ также кристаллизуются в виде рабдофанов (для Pr, Nd, Tb, Dy и Ho кристаллизация в структуре рабдофана подтверждена при 25 °С [11, 14, 16–18]). Соль $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ образует кристаллы тригональной сингонии, а рабдофаны составов

$\text{CePO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются в гексагональной сингонии. Это исключает возможность изоморфной кристаллизации РЗЭ с $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, получающимся в процессе сернокислотной переработки АК. В ФПГ присутствие РЗЭ в виде рабдофана подтверждается РФА (см. рис. 2) и РСМА (см. табл. 2).

Рассчитанное по экспериментальным данным (см. табл. 4) извлечение РЗЭ в остаток водного выщелачивания ФПГ составило 42.8 %. Следовательно, часть РЗЭ может попадать в ФПГ не только в виде рабдофана, но и в другой форме.

Присутствие значительной части РЗЭ в виде отдельной фазы определяет возможность их повышенного извлечения при сернокислотном выщелачивании ФПГ, что подтверждается многочисленными исследованиями.

В дигидратном процессе в отличие от полугидратного процесса из-за меньших концентраций РЗЭ в жидкой фазе пульпы и ее температуры образование рабдофана не наблюдается. Этим объясняется низкое извлечение РЗЭ в остаток водного выщелачивания, составившее лишь 4.6 %.

Присутствие в ФДГ двойных сульфатов РЗЭ и натрия маловероятно, так как они не структурны ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в моноклинной, а двойные сульфаты РЗЭ цериевой группы и сульфаты натрия – в тригональной сингонии). Кроме того, если бы РЗЭ присутствовали в ФДГ в виде двойных сульфатов с натрием из-за их более высокой по сравнению с $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворимости [24, 25], РЗЭ можно было бы избирательно выщелачивать водой. Однако в отличие от ФПГ значительная часть РЗЭ из ФДГ даже сернокислотными растворами выщелачивается с большим трудом [5]. По-видимому, в ФДГ они попадают в результате изоморфной сокристаллизации по схеме: $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ln}^{3+} + \text{V}_k$, где V_k – вакансии в катионной подрешетке [26]. На сокристаллизацию РЗЭ с целестином указывает симбатное увеличение содержания РЗЭ при увеличении концентрации стронция в различных точках образца 2 (табл. 9).

Из-за отсутствия рабдофана в остатке водного выщелачивания фосфодигидрата содержание (см. табл. 4) и извлечение РЗЭ намного меньше, чем в остатке водного выщелачивания фосфополугидрата.

В отличие от гипса выщелачивание изоморфно сокристаллизованных РЗЭ из целестина серной кислотой невозможно ввиду существенных различий их кристаллической структуры [27].

ТАБЛИЦА 9

Сопоставление концентраций стронция и редкоземельных элементов в различных точках (1–5) образца 2

Компонент	Относительное содержание компонента в точке, мас. %				
	1	2	3	4	5
Sr	24.0	27.8	33.3	39.9	42.4
La	2.62	3.56	3.94	5.22	5.21
Ce	5.16	6.73	7.55	9.79	9.89
La + Ce	7.78	10.29	11.49	15.01	15.10

Серной кислотой в получающейся фосфорнокислотной пульпе осаждаются сульфаты кальция и стронция. При 90 °С в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}-\text{SrSO}_4$ могут существовать твердые растворы, содержащие 12–14 мол. % SrSO_4 [28]. Тем не менее, при сернокислотной переработке АК имеет место наблюдавшееся прежде [2] и подтвержденное в настоящей работе частичное присутствие стронция в ФПГ в виде целестина. Более того, из фосфорнокислых растворов стронций может быть количественно (на 95–97 %) осажден в виде сульфата введением стехиометрического для образования сульфата стронция количества сульфат-иона [29]. Это возможно потому, что изоморфная сокристаллизация стронция с кальцием затруднена из-за заметного различия радиусов ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} (0.099 и 0.113 нм соответственно) и кристаллы сульфата стронция (ромбическая сингония) не изоструктурны ни с бассантитом (тригональная сингония), ни с гипсом (моноклинная сингония) [30].

В заключение отметим, что данные о присутствии РЗЭ в полугидрате сульфата кальция в виде изоморфно сокристаллизованных примесей, а в дигидрате сульфата кальция – в виде отдельной фазы [4], были получены при исследовании образцов, синтезированных в условиях, принципиально отличающихся от условий получения фосфогипсов: в присутствии высоких концентраций нитрат-иона (при использовании азотнокислых прекурсоров) и молярном соотношении $\text{Ca}/\text{РЗЭ} = 0.07\text{--}17$, в то время как в АК это соотношение равно ~118.

ВЫВОДЫ

1. Повышенная степень попадания РЗЭ в фосфогипс полугидратного процесса по сравнению с фосфогипсом дигидратного процесса определяется более высокими значениями температуры и концентраций РЗЭ в жидкой фазе пульпы полугидратного процесса по сравнению с дигидратным процессом.

2. В отличие от широко распространенных представлений в фосфогипсе полугидратного процесса значительная часть РЗЭ присутствует в виде рабдофана. В фосфогипсе дигидратного процесса рабдофан не найден. Наиболее вероятно, что основная часть РЗЭ в фосфогипсе дигидратного процесса изоморфно сокристаллизована с гипсом.

3. Часть стронция в фосфогипсах полугидратного и дигидратного процессов находится в

виде целестина. В дигидратном и, вероятно, полугидратном процессах часть РЗЭ изоморфно сокристаллизована с целестином.

4. Присутствие в фосфогипсе полугидратного процесса значительной части РЗЭ в виде рабдофана определяет их повышенное по сравнению с фосфогипсом дигидратного процесса извлечение в раствор при сернокислотном выщелачивании.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Лебедев В. Н., Маслобоев В. А., Попова Л. А., Серкова Р. П. Распределение РЗЭ в продуктах производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) из хибинского апатита // Проблемы эффективного использования минерального сырья Кольского полуострова: сб. ст. Апатиты: Кольский науч. центр РАН, 1993. С. 43–49.
2. Локшин Э. П., Лебедев В. Н., Маслобоев В. А., Вершков А. В., Вершкова Ю. А. Фосфогипс из хибинского апатитового концентрата – реальный источник редких металлов // Минерал. сырье. 2000. № 7. С. 122–126.
3. Самонов А. Е., Грачева М. К. Формы концентрации стронция и редкоземельных металлов в фосфогипсовых отходах промышленной переработки хибинского апатита // Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений: материалы междунар. науч.-практ. семинара, Москва, НИУИФ, 24 мая 2011 г. М.: НИУИФ, 2011. С. 206–210.
4. Бушуев Н. Н., Набиев А. Г., Петропавловский И. А., Смирнова И. С. Характер включения РЗЭ цериевой подгруппы в структуру кристаллогидратов сульфата кальция // Журн. приклад. химии. 1988. Т. 61, № 10. С. 2153–2158.
5. Локшин Э. П., Тареева О. А. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения. Апатиты: КНЦ РАН, 2015. 268 с.
6. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1981. 224 с.
7. Ворошин В. А. Производство экстракционной фосфорной кислоты / под ред. С. К. Миловановой. М.: Химия, 1967. 92 с.
8. Фирсов А. В., Артамонов А. В., Смирнова Д. Н., Ильин А. П., Кочетков С. П. Сорбция редкоземельных металлов из неупаренной дигидратной экстракционной фосфорной кислоты на сильнокислотном макропористом катионите // Изв. высш. учеб. заведений. Сер. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59, № 4. С. 50–54.
9. Локшин Э. П., Тареева О. А. Выделение лантаноидов из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса // Журн. приклад. химии. 2010. Т. 83, № 6. С. 899–905.
10. Тананаев И. В., Давиташвили Е. Г., Джабишвили Н. А., Ландия М. В. Кислые фосфаты и пирофосфаты иттрия // Изв. Акад. наук СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9, № 12. С. 2174–2177.
11. Тананаев И. В., Джабишвили Н. А. Взаимодействие фосфатов неодима и иттрия с фосфорной кислотой // Изв. Акад. наук СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5, № 8. С. 1402–1405.
12. Тананаев И. В., Васильева В. П. О растворимости фосфата лантана в растворах фосфорной кислоты // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9, № 1. С. 213–214.

13. Ульянов А. И., Казакова Т. И. Изучение системы $\text{CePO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 25° // Изв. Акад. наук СССР. Сер. хим. 1963. № 7. С. 1157–1164.
14. Джабишвили Н. А., Каргаретели Л. Н. Взаимодействие фосфата празеодима с фосфорной кислотой // Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов: сб. ст. Вып. 3. Тбилиси: Мецниереба, 1978. С. 110–115.
15. Тананаев И. В., Петушкова С. М. Взаимодействие фосфата гадолиния с фосфорной кислотой // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9, № 5. С. 1094–1098.
16. Давиташвили Е. Г., Мзареулишвили Н. В., Джабишвили Н. А., Ландия М. В. О некоторых фосфатных и карбонатных соединениях тербия // Изв. Акад. наук СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 6. С. 1112–1115.
17. Джабишвили Н. А., Давиташвили Е. Г. Взаимодействие фосфата диспрозия с фосфорной кислотой // Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов: сб. ст. Тбилиси: Мецниереба, 1970. С. 109–121.
18. Джабишвили Н. А., Ландия М. В. Растворимость фосфата гольмия в растворах фосфорной кислоты // Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов: сб. ст. Вып. 3. Тбилиси: Мецниереба, 1978. С. 116–120.
19. Василенко Н. А., Чепелевецкий М. Л. Растворимость фосфата лантана в водных растворах фосфорной кислоты при 80° // Журн. неорган. химии. 1957. Т. 2, № 10. С. 2486–2489.
20. Сергеева Н. М., Кузьменков М. И. Исследование системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28, № 8. С. 2157–2159.
21. Свешникова В. Н., Гинзбург В. Л. Изучение тройной системы фосфат церия – фосфорная кислота – вода при 70° // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7, № 5. С. 1169–1173.
22. Kijkowska R. Preparation of lanthanide orthophosphates by crystallisation from phosphoric acid solution // J. Mater. Sci. 2003. Vol. 38, No. 2. P. 229–233.
23. Локшин Э. П., Тареева О. А., Кашулина Т. Г. Влияние серной кислоты и натрия на растворимость лантаноидов в фосфорной кислоте // Журн. приклад. химии. 2008. Т. 81, № 1. С. 3–9.
24. Локшин Э. П., Тареева О. А., Ивлев К. Г., Кашулина Т. Г. Исследование растворимости двойных сульфатов натрия и калия с лантаном и церием в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C // Журн. приклад. химии. 2005. Т. 78, № 7. С. 1080–1084.
25. Локшин Э. П., Тареева О. А., Кашулина Т. Г. Исследование растворимости сульфатов иттрия, празеодима, неодима и гадолиния в присутствии натрия и калия в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C // Журн. приклад. химии. 2007. Т. 80, № 8. С. 1237–1242.
26. Цизин Г. И., Малофеева Г. И., Тобелко К. И., Урусов В. С., Калинин Н. Б., Маров И. Н., Золотов Ю. А. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Влияние щелочных элементов на сокристаллизацию редкоземельных элементов с сульфатами щелочноземельных металлов // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39, № 3. С. 389–396.
27. Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Исследование сернокислотного выщелачивания редкоземельных элементов, фосфора и щелочных металлов из фосфодигидрата // Журн. приклад. химии. 2010. Т. 83, № 6. С. 906–912.
28. Бушуев Н. Н., Набиев А. Г. Пределы изоморфного замещения Са и Sr в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4$ // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33, № 11. С. 2962–2964.
29. Маслобоев В. А., Лебедев В. Н. Редкоземельное сырье Кольского полуострова и проблемы его комплексной переработки. Апатиты: Кольский науч. центр АН СССР, 1991. 151 с.
30. Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.

Поступила в редакцию 16.01.2024

Одобрена после рецензирования 02.05.2024

Принята к публикации 20.05.2024