

Кожобекова Г.М.

**ЭКСТРАКЦИОННАЯ КОНВЕРСИЯ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

УДК: 553.3/4. 547

Приводятся результаты исследований по разработке методов выделения редкоземельных металлов (РЗМ) из трудноосвобождаемых минералов и солей, основанных на совмещении операций кислотного разложения, выщелачивания и конверсии труднорастворимых соединений РЗМ в одном процессе с жидкостной экстракцией, включая применение высаливателей. Такая комбинация методов уменьшает расход реагентов, сокращает число операций и позволяет получать водные растворы солей РЗМ.

При сернокислотном разложении минералов, содержащих цериевую подгруппу РЗМ, их выделение обычно проводят через двойные сульфаты со щелочными металлами или аммонием, которые образуются либо в процессе разложения при наличии в минерале соответствующих катионов, либо при введении сульфата натрия в раствор после кислотного вскрытия [1, 2]. Дальнейшая переработка двойных сульфатов с целью получения их растворимых солей, например нитратных растворов, пригодных для экстракционного разделения РЗМ, представляет сложный многостадийный процесс со значительным расходом реагентов. По традиционной технологии двойные сульфаты подвергаются конверсии в карбонаты или гидроксиды с последующим растворением их в азотной кислоте [3,4]. Авторами [5] предложена также схема переработки РЗМ экстракцией синтетическими жирными кислотами из пульпы двойных сульфатов. Количество переделов по этому способу уменьшается, однако расход на РЗМ

щелочного агента и кислоты также выше стехиометрического.

Нами были выполнены исследования в основном по расширению параметров конверсии, а также по экстракции из пульпы. Для этого были изучены двойные сульфаты, выделенные при сернокислотном разложении рудных минералов РЗМ, а также чистые двойные сульфаты. Полученный из минералов РЗМ продукт имел состав (масс.%):

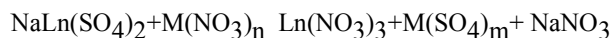
Ln_2O_3 - 33,1, SO_4 - 47,5,

CaO - 9,7, TiO_2 - 1,9,

Na_2O - 7,0, SiO_2 - 3,0.

Навеску двойных сульфатов обрабатывали при перемешивании в течение 3 ч нитратными растворами различной концентрации при изменении соотношения фаз. Время обработки выбрано из условия его приемлемости для технологии, хотя во многих опытах этого времени не хватало для установления равновесия. Температура обработки 20⁰С, так как двойные сульфаты обладают обратной температурной растворимостью.

Конверсия проходит по реакции:



Степень конверсию определяли по содержанию РЗМ в твердой и жидкой фазах. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Конверсия двойных сульфатов РЗМ нитратными растворами солей (навеска двойных сульфатов РЗМ – 4-5 г. время = 3 ч.)

Двойной сульфат РЗМ	Реагент	Концентрация, мг/мл	Т:Ж	% от стехиометрии	Осадок после конверсии		Концентрация РЗМ, г/л	Степень конверсии, %		
					Вес, г	Ln_2O_3 , %				
Из монацита	NH_4NO_3	2	1:10	360	3.6	27.2	8.8	32.0		
		4	1:5	360	4.2	29.5	9.8	17.0		
		4	1:20	1440	1.8	23.3	10.9	72.0		
		2	1:3	220	5.4	15.2	45.6	45.6		
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2	1:6	440	5.3	4.1	42.8	85.7		
		2	1:10	740	5.1	0.55	26.2	98.1		
		2	1:20	1480	5.0	0.62	13.6	98.0		
		3	1:10	1110	5.1	0.85	26.4	97.1		
		3	1:20	2220	5.0	0.45	13.8	98.5		
		4	1:10	1480	5.1	0.7	26.6	97.7		
		4	1:20	2960	5.1	0.5	13.6	98.3		
		Синтез	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	2	1:10	370	3.9	39.0	8.1	17.5
				2	1:10	740	3.8	39.0	8.9	19.3
				3	1:10	1110	3.7	39.0	9.0	19.9
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1		1:5	540	4.25	39.0	16.3	17.2		
	1		1:10	1080	3.6	39.0	10.9	28.6		
	1		1:20	2160	3.6	39.0	9.6	54.0		
		2	1:10	2160	2.3	39.0	10.9	28.6		
		2	1:20	4320	2.2	39.0	10.9	57.2		

Мы видим, что конверсия полностью проходит лишь с нитратом кальция в результате связывания сульфат иона кальцием в нерастворимый осадок, причем с небольшим избытком от стехиометрии. Растворимость лантанидов в присутствии нитратов аммония, магния, алюминия при Т:Ж1:10 примерно одинакова и наблюдается некоторое увеличение с повышением концентрации нитрат иона. При меньшем отношении фаз растворимость РЗМ меньше в растворах нитрата аммония, причем для двойных сульфатов РЗМ из минерала она выше, из-за примесей, входящих в осадок.

Таким образом, конверсия двойных сульфатов РЗМ можно проводить нитратом кальция, однако вследствие его большого избытка необходимо применять оборотные растворы. Как следует из уравнения реакции, в раствор переходит также нитрат

натрия. Если РЗМ из раствора нитрата кальция можно извлечь просто экстракцией, то нитрат натрия отделить сложнее.

При изучении его влияния на конверсию получены данные (табл. 2), из которых следует, что влияние натрия начинает сказываться при концентрации более 0,3 моль/л. Учитывая, что при соотношении фаз 1:10 концентрация NaNO_3 при полном растворении двойных сульфатов $\sim 0,27$ моль/л, конвертирующий раствор вторично использовать нельзя. Необходимо рассмотреть возможность отделения нитрата натрия кристаллизацией из насыщенных растворов, используя разницу в растворимости, которая составляет 46 масс.% для NaNO_3 и 57 масс.% для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при 20°C и 55 и 78%, соответственно, при 55°C .

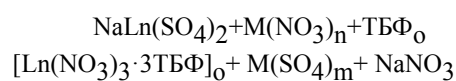
Таблица 2. Конверсия двойных сульфатов РЗМ из монацита раствором нитрата кальция в присутствии нитрата натрия (навеска $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 - 5 \text{ г}$, $t=3 \text{ ч}$, $t=20^\circ\text{C}$, $\text{Ж:С}=1:10$)

Концентрация, моль/л		Осадок		Раствор Ln_2O_3 , г/л	Степень извлечения, %
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NaNO_3	Вес, г	Ln_2O_3 , %		
2	0,3	4,5	9,7	44,0	90,9
2	0,6	4,4	9,7	35,0	80,0
2	1,25	4,3	19,7	25,6	54,2
2	2,5	4,5	30,3	12,6	27,2
3	0,6	4,4	2,9	42,0	86,8
3	1,25	4,5	14,1	30,0	63,6
3	2,5	4,4	14,5	30,0	59,0
4	-	4,4	12,4	31,9	68,6
4	0,3	4,5	29,0	18,1	37,5
4	0,6	4,8	32,7	9,3	19,6
4	1,25	4,8	38,5	4,2	8,8

В условиях многократного избытка нитрата кальция обменная реакция происходит за 2-2,5 ч на 97,5-99%. Во всех случаях в осадке остается не менее 0,5% Ln_2O_3 , изоморфно соосаждающихся с сульфатом кальция. Степень конверсии нитратом кальция выше, чем при карбонатной конверсии. Образующийся при конверсии осадок фильтруется хорошо. По данным ДТА и ИК спектроскопии он состоит из $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Сдвиг равновесия реакции конверсии нитратными растворами может быть усилен за счет перевода РЗМ в органическую фазу при совмещенной конверсии с экстракцией из пульпы. Условия не отличались от описанных выше, лишь в систему вводили экстрагент в количестве, достаточном для полного перевода РЗМ в органическую фазу за одну ступень. В качестве

экстрагента применяли 80%-ный раствор ТБФ в инертном углеводородном разбавителе (додекана), разбавленный для улучшения расслаивания и уменьшения потерь экстрагента с осадком. Реакцию конверсии можно записать следующим образом:



Для конверсии, совмещенной с экстракцией РЗМ в органическую фазу, нами были выбраны и исследованы нитраты аммония, магния, кальция и алюминия исходя из их доступности и применимости и в качестве высаливателей (табл. 3).

Таблица 3. Экстракция РЗМ 80%-ным раствором ТБФ в додекане из пульпы двойных сульфатов в растворе нитратов
($t = 3 \div, t = 20^{\circ}\text{C}$)

Реагент	Концентрация, моль/л	Т:В	О:В	Осадок после конверсии		Концентрация Ln_2O_3 , г/л		Степень конверсии, % (В+О)
				Вес, г	Ln_2O_3 , %	В	О	
NaNO_3	3,5	1:10	1:1	4:0	30,2	6,1	5,4	38,3
	5	1:5	1:1	Не обн.	Не обн.	0,5	7,4	17,5
	7	1:5	2:1	«»	«»	Не обн.	6,6	22,0
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1,5	1:15	1:3	«»	«»	4,0	23,3	58,6
	1,5	1:15	2:1	1,0	8,4	1,18	8,9	95,0
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1	1:3	2:1	3,6	27,9	4,2	11,3	26,6
	1	1:10	1:2	2,54	23,6	5,9	24,6	60,0
	1	1:15	1:3	-	«»	6,4	31,4	84,6
	1,5	1:10	1:2	-	«»	Не обн.	56,9	94,8
	1,5	1:10	1:1	1:8	3,1	«»	28,9	96,2
	2,0	1:10	1:1	1,7	2,6	«»	29,3	96,9
	2,3	1:10	1:1	-	«»	«»	43,8	100
	2	1:10	1:1	4,8	0,8	5,6	18,0	97,3
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	3	1:10	1:1	5,4	1,1	Не обн.	28,8	96,1
	3	1:10	1:1	5,2	1,2	«»	28,8	95,8
	4	1:10	1:1	4,5	0,65	«»	29,4	98,1
	4	1:10	1:1	6,0	1,5	«»	28,4	94,6
	4	1:10	1:2	5,8	0,8	0,15	58,2	97,4

В присутствии нитрата аммония конверсия РЗЭ в нитраты проходит лишь с большим избытком водного раствора и экстрагента. Конверсия с нитратом алюминия удовлетворительная, видимо, благодаря большому высаливающему эффекту и более прочным связям алюминия с сульфат - ионом. Конверсия проходит при большем избытке реагента, поэтому необходимо использование оборотных растворов. Уже вторичное использование растворов значительно снижает извлечение РЗМ. Необходима разработка способов отделения натрия и сульфат-иона из раствора нитрата алюминия с учетом того, что растворимость алюмонатриевых квасцов выше концентрации сульфата натрия, препятствующего конверсии; возможно отделение основных сульфатов алюминия с натрием термогидролизом [6].

Условия совмещения конверсии нитратов кальция с экстракцией выбирались из соображений хорошего расслаивания фаз и перевода всех РЗМ в органическую фазу за одну ступень. В табл. 3 приведены данные по четырехкратному и десятикратному использованию оборотных растворов после корректировки концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Содержание NaNO_3 в этих растворах повышалось до 1,5 и 2,5 моль/л, соответственно. Конверсия в нитраты с переводом РЗМ в органическую фазу заканчивается через 2,5-3 ч. Осадок сульфата кальция хорошо отделяется от органической и водной фаз. Содержание ТБФ в непромытом осадке - от 0,04 до 0,3%.

Таким образом, в работе предложен способ переработки двойных сульфатов (рис.3.) обработкой нитратами некоторых металлов, например алюминия или кальция, с одновременным переводом РЗМ в экстракт. В случае применения нитрата алюминия необходима очистка раствора от накопившихся примесей натрия и сульфат-иона. Для конверсии можно использовать нитрат кальция, полученный в производстве минеральных удобрений. Получаемый экстракт содержит лишь примесь кальция. Поскольку образующийся сульфат кальция может служить добавкой в строительные материалы, а нитрат натрия как удобрение, предлагаемая технология близка безотходной.

Литература:

1. А.с. 22004378 (СССР) (ДСП).
2. Патент № 52-134900 (Япония).
3. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов/ Томск. - Изд. Томск. гос. унив-та, -1969.-440 С.
4. Химия и технология редких и рассеянных элементов// Под ред. К.А. Большакова. - М.: Высшая школа, -1969.- 639 С.
5. Якубович Е.Н., Мальнацкая Е.Н. Влияние состава экстрагента на экстракцию катионов из сульфатных пульп.- В кн.: Химическая технология минерального сырья, - Апатиты, - Изд-во Кольского филиала АН СССР, -1980.- С.10-13.
6. Горбунова В.В. Автореф. канд. дис... Распределение редкоземельных элементов при серноокислотной переработке апатита на ЭФК и фосфорные удобрения. Л.: Изд-во ЛТИ, -1976.-20 С.