

*Балбаев М.К., Кожобекова Г.М.*

**О ГИДРОТРОПНОМ ВЛИЯНИИ АМИДОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
РАСТВОРЕНИЯ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ НЕОДИМА И ГОЛЬМИЯ  
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

УДК: 547.298:546.65:541.123.3

*Приводятся результаты исследования зависимости «состав-свойства» - растворимости двойных сульфатов неодима, гольмия в воде и в растворах нитрата аммония, карбамида и нитратаммонийно-карбамида (ЭС) при различных концентрациях и температуры. Обнаружено, что среди изученных реагентов-растворителей наиболее эффективным всаливающим свойством обладает ЭС, причем, наибольший эффект отмечено в 20-30%-ных его растворах. Дано научное объяснение этому факту. Показано, что вариации концентрациями ЭС и температурой позволяют подобрать условия для максимального извлечения РЗМ из трудноскрываемых концентратов.*

*Hereby are described the results of research on dependence of «structure and feature» - of dissolution of double neodymium sulfates, holmium in water and dissolution of nitrate ammonium, carbamide (ES) in various concentrations and temperatures. It was revealed that among studied reagents-dissolvent the equivalent mixture (EM) has the most efficient absorbing feature. The most efficient effect is marked in its 20-30% dissolvent. The scientific explanation to this fact is given. It is shown that variation of concentrations of (EM) and the temperature allow choosing the conditions for maximal extracting of seldom earthling metal SEM from hardly revealed concentrates.*

Известно, что при сульфатизации концентратов, содержащих РЗМ элементы помимо одинарных сульфатов, образуются их так называемые двойных и тройные сульфаты на основе щелочных металлов, аммония и кальция, имеющие крайне низкую растворимость в воде [1].

При используемом водном выщелачивании редкоземельных концентратов определенная часть РЗМ, извлекаемых из концентратов полностью не переходят в жидкую фазу и плохо выщелачиваются в ней. Это, в свою очередь, связано сложностью химико-минералогического

состава редкоземельного сырья, обусловленного существованием нескольких технологических типов руд [2,3] и требует разработки способа переработки с учетом всех особенностей компонентов.

Ранее, нами, в результате изучения взаимодействия сульфата церия [4,5] и двойных сульфатов церия [6], празеодима и диспрозия [7,8] с амидами в растворах была показана большая усаливающая способность растворов нитратаммонийно-карбамида [эквивалентная смесь (ЭС) нитрата аммония и карбамида ( $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CON}_2\text{H}_4$ ), азотнокислый карбамид].

В связи с этим, представляет определенный практический интерес изучение растворимости двойных сульфатов неодима и гольмия в воде, в растворах азотнокислого аммония, карбамида и в их ЭС, а также выявление влияния природы растворителей, концентрации, температуры на растворимости изучаемых солей.

В настоящей работе приводятся результаты исследований, направленных на выяснения возможностей использования растворов нитратаммонийно-карбамида в качестве эффективного выщелачивающего и обратного реагента при извлечении суммы РЗМ из трудноскрываемых концентратов.

Нами была исследована растворимость синтезированных натриевых двойных сульфатов  $\text{NaLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (La=Nd, Ho) в качестве представителей элементов цериевой и иттриевой подгруппы в широком диапазоне концентрации растворов азотнокислого аммония, карбамида и ЭС при 0°, 20° и 30°С (табл. 1,2 и рис.1,2). Для получения сравнительных данных дополнительно изучено растворимость их в воде.

Таблица 1

Растворимость двойного сульфата неодима в воде, в растворах карбамида, азотнокислого аммония и ЭС при различных температурах, г/л

*Концентрация, масс. %	В растворах карбамида			В растворах азотнокислого аммония			В ЭС		
	0°C	20°C	30°C	0°C	20°C	30°C	0°C	20°C	30°C
В воде	6,5	5,2	4,4	-	-	-	-	-	-
5	9,3	8,2	7,8	12,2	11,0	9,8	21,8	17,6	14,6
10	12,2	11,2	9,0	16,1	14,7	13,3	27,8	23,7	20,4
20	17,8	15,7	14,8	20,5	18,6	17,2	33,9	30,3	27,5
30	22,8	21,3	20,2	21,4	19,5	17,8	35,0	32,5	31,4
40	28,1	26,2	25,2	21,1	18,8	17,1	34,5	31,8	30,3
50	33,2	30,8	29,5	19,8	17,1	15,6	-	-	-
60	-	-	-	18,0	15,3	13,8	-	-	-

\*Концентрация ЭС в расчете на чистый карбамид

Как и следовало ожидать, ЭС значительно повышает растворимость двойного сульфата неодима относительно его растворимости в растворах азотнокислого аммония, карбамида, и особенно в воде. Причем, наибольший эффект обнаружено в 30%-ном растворе ЭС (табл.1, рис.1). Мы видим, что если растворимость натриевого двойного сульфата неодима в 30%-ном растворе ЭС при 30°C достигает 31,4 г/л, то при такой же концентрации азотнокислого аммония и карбамида она повышается на 17,8 и 20,2 г/л, а в воде лишь 4,4 г/л. Следовательно, растворимость неодима в ЭС увеличивается на 11,2, 13,6 и 27,0 г/л., т.е. более чем 1,5, 1,7, и 7 раз, чем в карбамиде, нитрата аммония и воды соответственно. Такое же различие наблюдается и при других концентрациях реагентов.

Следует подчеркнуть, что увеличение концентрации ЭС также оказывает значительного влияния на повышение растворимости двойного сульфата неодима относительно его растворимости в указанных растворителях. Так, если растворимость неодима в воде, в 5, 10 и 20%-ном ЭС при 20°C составляет 5,93, 17,6, 23,7 и 30,3 г/л, то в 30%-ном ЭС она достигает 32,5 г/л соответственно. Иначе, величина растворимости двойной соли в ЭС увеличивается на 26,6, 14,9, 8,8 и 2,2 г/л соответственно. Такая же картина обнаружена и в других значениях температуры.

Кроме того, характер кривых, полученных в результате исследования зависимости растворимости от концентрации амидов неодинаков, что, по-видимому, зависит от природы используемых реагентов.

В частности, растворимость двойного сульфата неодима в растворах карбамида постепенно повышается, достигает максимума в насыщенных растворах при заданной температуре и имеет линейную зависимости. Так, например, растворимость двойной соли в 10, 20 и 40%-ных растворах карбамида при 30°C равна 9,0, 14,8 и 25,2 г/л соответственно и имеет линейный характер (табл.1, рис.1).

В то время как для ЭС она имеет заметный сгиб в области концентрации 20-40%. Максимальное значение растворимости наблюдается в 30%-ном растворе ЭС. Дальнейшее же увеличение содержание карбамида в ЭС приводит к постепенному уменьшению растворимости соли, что, по-видимому, обусловлено вторичным превращением – образованием двойных аммониевых солей РЗМ из-за насыщенности растворов одноименными катионами натрия и аммония. Причина, возможно в росте концентрации аммония при постоянном содержании двойного сульфата неодима.

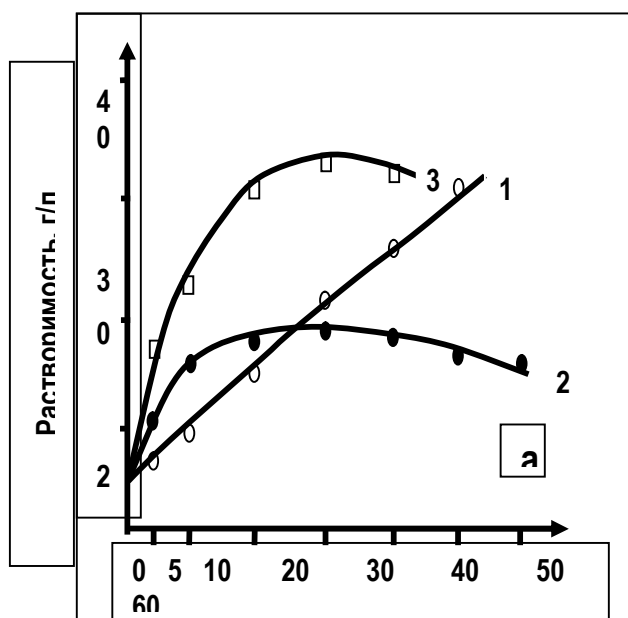


Рис.1. Зависимость растворимости  $\text{NaNd}(\text{SO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$  (а) от концентрации амидов при 20°C. ○ -  $\text{CON}_2\text{H}_4$ ; ● -  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; □ - ЭС

Отметим, что растворимость двойной соли неодима в 30%-ном растворе ЭС при 20<sup>0</sup>С увеличивается до 31,4, а далее к 40%-ному раствору уменьшается на 1,1 г/л (табл. 1, рис.1). Такой сгиб отмечается также при 0 и 30<sup>0</sup>С.

Несколько иначе выглядит кривая растворимости двойного сульфата неодима в воде и водных растворах амидов при различных температурах. Растворимость двойного сульфата неодима в воде, и 5, 10 и 30%-ном нитрата аммония при 30<sup>0</sup>С повышается на 9,8, 13,3 и 17,7% соответственно. Достигает максимума в 30%-ном его содержании в ЭС – 17,8%. Дальнейшее же повышение концентрации приводит к понижению растворимости и в 40, 50 и 60%-ных растворах нитрата аммония растворимость падает до 17,1, 15,6 и 13,8% соответственно.

Изучение растворимости двойного сульфата неодима в воде, в растворах азотнокислого аммония, карбамида и ЭС также показало, что во всех случаях растворимость двойной соли увеличивается с понижением температуры. Так, если растворимость в 30%-ных растворах азотнокислого аммония, карбамида и ЭС при 30<sup>0</sup>С составляет 17,2, 14,8 и 27,5 г/л, то при 20<sup>0</sup>С – 19,5, 21,3 и 32,5 г/л, а при 0<sup>0</sup>С – 20,5, 17,8 и 33,9 г/л соответственно. Иначе, величина растворимости повышается на 16,7, 19,1 и 6,4 г/л соответственно.

Таким образом, в результате изучения растворимости двойного сульфата неодима в воде и в растворах нитрата аммония, карбамида и нитратаммонийно-карбамида (ЭС) обнаружено всаливающее свойство выбранных растворителей относительно труднорастворимого сульфата неодима. Установлено, что среди изученных реагентов-растворителей наиболее эффективным всаливающим свойством обладает ЭС.

Аналогичные картины наблюдаются и у натриевого двойного сульфата гольмия (табл. 2, рис.2). Так, например, если растворимость в 20%-ном растворе ЭС при 20<sup>0</sup>С достигает 155,2 г/л, то такое всаливающее свойство проявляется относительно меньше в растворах нитрата аммония и карбамида и составляет 122,8 и 107,4 г/л соответственно, а еще хуже в воде - 6,82 г/л. Следовательно, растворимость двойной соли в ЭС повышается на 32,4, 47,8 и 148,4 г/л чем нитрата аммония, карбамида и воды. Иначе, растворимость его в ЭС выше более чем в 1,2-1,4 раза, чем в растворах карбамида и азотнокислого аммония, и в 22 раз, чем в воде. Такое же различие наблюдается и при других концентрациях реагентов - всаливателей.

Как видно на рис.2 растворимость двойного сульфата гольмия в 30%-ном растворе нитрата аммония при 30<sup>0</sup>С увеличивается до 161,8, далее к 40%-ному раствору уменьшается на 1,3 г/л.

Для выяснения этого факта нами была изучена растворимость двойного сульфата гольмия в растворах азотнокислого аммония при 20 и 0<sup>0</sup>С. И, действительно, как показали опыты, подобная картина наблюдается и здесь. Иначе говоря, кривая растворимости двойной соли в растворе азотнокислого аммония состоит как бы из трех участков: вначале, в пределах 5-30%-ных растворах постепенный рост, затем максимум при 30%-ном растворе, а в дальнейшем спад. Так, если растворимость в 5, 10 и 20%-ных его растворах при 20<sup>0</sup>С составляет 83,5, 100,4 и 122,8 г/л, то в 30%-ном – 135,5 г/л, а в более концентрированных растворах, например, в 60%-ном растворе растворимость снижается до 25,5 г/л.

Таблица 2

**Растворимость двойного сульфата гольмия в воде, в растворах карбамида, азотнокислого аммония и ЭС при различных температурах, г/л**

*Концентрация, масс. %	В растворах карбамида			В растворах азотнокислого аммония			В ЭС		
	0 <sup>0</sup> С	20 <sup>0</sup> С	30 <sup>0</sup> С	0 <sup>0</sup> С	20 <sup>0</sup> С	30 <sup>0</sup> С	0 <sup>0</sup> С	20 <sup>0</sup> С	30 <sup>0</sup> С
5	88,2	78,6	69,1	88,4	83,5	78,5	125,0	109,4	98,2
10	97,5	87,5	78,6	107,0	100,4	95,1	150,4	128,5	120,4
20	116,7	107,4	98,8	129,2	122,8	118,5	171,8	155,2	143,6
30	135,4	126,2	118,5	140,5	135,5	131,4	179,2	166,0	161,8
40	155,0	145,4	138,0	140,8	134,8	130,3	175,5	164,2	160,5
50	173,4	159,8	147,7	133,8	126,6	121,4	-	-	-
60	-	-	-	118,2	110,0	104,5	-	-	-
В воде	78,5	68,2	59,3	-	-	-	-	-	-

\*Концентрация ЭС в расчете на чистый карбамид

Показано, что на кривых «состав-свойства» наблюдается разница в растворимости неодима и гольмия как представители элементов цериевой и иттриевой подгруппы. Причем, во всех случаях наибольший эффект отмечено в 30%-ном растворе независимо от природы растворителей и температурного фактора. Так, величина растворимости в растворах карба-мида, нитрата аммония и ЭС при 20<sup>0</sup>С

составляет для неодима - 21,3, 19,5 и 32,5 г/л, и для гольмия - 126,2, 135,5 и 166 г/л. Следовательно, разница в растворимости в пользу гольмия составляет 104,9, 116 и 133,5 г/л.

Помимо этого, обнаружено значительное повышение растворимости двойных сульфатов РЗМ с увеличением концентрации реагентов-всаливателей. Например, если растворимость двойного сульфата неодима в 10, 20 и 30%-ных растворах ЭС при 0°C повышается до 27,8, 33,9 и 35 г/л, то для гольмия это значение имеет 150,4 171,8 и 179,2 г/л соответственно. Иначе, растворимость гольмия в ЭС выше в 5 раз, чем у неодима. Такое же различие наблюдается и при других температурах.

И, наконец, при одних и тех же значениях концентрации карбамида и азотнокислого аммония и ЭС наблюдается большая разница в растворимости изученных двойных сульфатов РЗМ. Отметим что, если растворимость двойных сульфатов неодима и гольмия в 20%-ном растворе ЭС при 20°C составляет 30,3 и 155,2 г/л, то для карбамида - 15,7 и 98,8 г/л, для азотнокислого аммония - 18,6 и 122,8 г/л соответственно. Следует заметить, что растворимость двойных сульфатов элементов цериевой и иттриевой группы в растворах ЭС значительно выше, чем карбамиде и нитрата аммония, причем, наблюдается некоторая разница в растворимости между неодимом и гольмием вышеуказанных растворителей. Иначе, растворимость неодима и гольмия в ЭС выше в 1,9 и 1,6 раз, чем в карбамиде и 1,6 и 1,3 раз - нитрата аммония соответственно.

На основе вышеизложенного можно предположить, что в присутствии в водном растворе органического реагента и одноименного катиона - аммония, а также ионов кальция и нитрата ведет к изменению большого числа факторов, определяющих повышению растворимости двойных сульфатов РЗМ: активности воды, структуры и диэлектрической проницаемости раствора. Очевидно, эти свойства ответственны в комплексобразования между компонентами, особенно образования хорошо растворимых в растворах амидов кислых солей РЗМ, и в проявлении значительного всаливающего действия нитратаммонийно-карбамида относительно труднорастворимых сульфатов РЗЭ.

Однако, все это, не позволяет выяснить вклад каждого из них в процессе растворения двойных сульфатов РЗМ, хотя на основании этих данных могут быть сделаны, на наш взгляд, определенные выводы.

Сопоставление результатов исследований по растворимости двойного сульфата неодима и гольмия в воде, в растворах нитрат аммония, карбамида и нитратаммонийно-карбамида показывает, что наибольшая растворимость происходит в растворах последнего. Это, по-видимому, объясняется значительным гидротропным свойством карбамида и синергетическим эффектом и всаливающим действием нитратаммонийно-карбамида по отношению к двойным сульфатам РЗМ, а также склонностью карбамида к образованию в растворах легкорастворимых комплексов.

Механизм последнего, вероятно, обусловлено за счет образовавшиеся «кислых ионов», что в свою очередь, является очагами (активными центрами) дальнейшего проявления химического средства вследствие наличия у них силового поля.

Таким образом, результаты исследования дополняют данные, полученных ранее, и дают определенные теоретические предпосылки возможности использования растворов нитратаммонийно-карбамида для повышения степени извлечения РЗМ из трудновскрываемых концентратов.

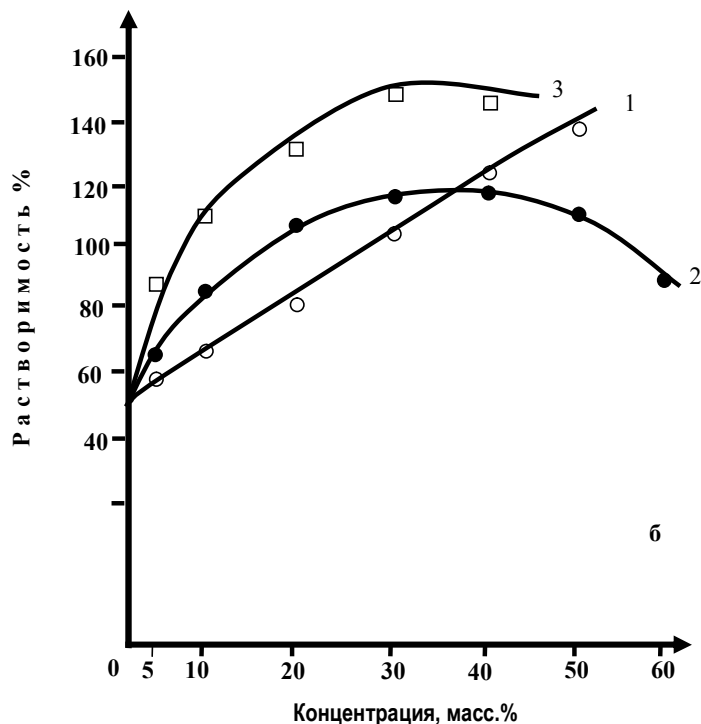


Рис.2. Зависимость растворимости  $\text{NaHo}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (б) от концентрации амидов при 20°C.  
 ○ -  $\text{CON}_2\text{H}_4$ ; ● -  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; □ - ЭС

**Литература:**

1. Шангин В.И. Исследование химизма вскрытия редкоземельных минералов Актюзских концентратов сернокислотным способом. - Автореф. дисс ... канд. хим. наук / ИНФХ АН Кирг. ССР, - Ф. -1971.
2. Чалова Е.П., Блешинский С.В., Качкимбаева и др. Способ вскрытия редкоземельных концентратов из руд типа "окварцованные породы" //Тез. докл. Всесоюз. конф. Химия и технология редких, цветных металлов и солей.-Ф.: Илим, 1982. - С.182.
3. Александрова И.Т., Петрова Н.В. и др. Минералогическое изучение технологических продуктов для разработки и усовершенствования гидromеталлургических схем вскрытия концентратов: Отчет /ВИМС; Инв. № 825, 1983.
4. Исследование взаимодействия гидронитрата карбамида с сульфатом церия и нитратом иттрия в водных растворах при 30<sup>0</sup>С.//Балбаев М.К.-Вестник ОшГУ.-2004.-№4.-С.97-99.
5. Растворимость, продолжительность растворения сульфата церия в растворах азотнокислого карбамида при различных температурах и рН среды// Балбаев М. К.- Вестник Ош ГУ. – 2004.- №4. – С.94-97.
6. Синтез натриевого двойного сульфата церия и изучение его растворимости в растворах гидронитрата карбамида при 20<sup>0</sup>С// Балбаев М.К., Аталыкова Э., Нарынбаев Р.,Жапаров С.М.//Тез. докл. всесоюзн. совещ. по физ.-хим. анализу. - Фрунзе. -1988. – С.257-258.
7. О влиянии природы, концентрации амидов и рН среды на растворимость двойного и тройного сульфата празеодима // Нарынбаев Р.А., Балбаев М.К., Сулайманкулов К.С.- Изв. АН Кирг.ССР.– 1991,–№3.–С.11–17.
8. Растворимость натриевых двойных сульфатов празеодима и диспрозия в растворах карбамида при различных рН среды //Балбаев М.К.- Вестник Ош ТУ.- 2005/1, ч.1,-С.73-77.

**Рецензент: к.хим.н. Литвиненко Т.А.**