

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

С. И. ВОЛЬФКОВИЧ, член-корреспондент Академии Наук СССР
и А. И. ЛОГИНОВА

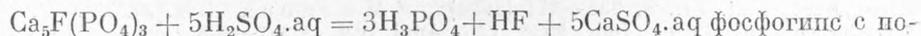
**ВЫДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ ИЗ АПАТИТА ПРИ ЕГО
КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ**

Важный с технологической точки зрения вопрос о том, входят ли редкие земли в состав апатита или других минералов, составляющих хибинские апатито-нефелиновые породы, к настоящему времени можно считать окончательно решенным—редкие земли изоморфно замещают в апатитовой решетке кальций (1). Следовательно при любом технологическом процессе, будь то кислотный, термический или щелочно-термический процесс разложения апатита, редкие земли также подвергаются соответствующим изменениям.

Как известно, в хибинском апатитовом концентрате содержатся редкие земли, значительную часть которых составляет церий. Следовательно при переработке хибинского апатита на удобрения и соли ежегодно не используются весьма ценные и дефицитные у нас редкие земли.

Наиболее целесообразным с точки зрения полноты извлечения редких земель и экономического эффекта является комплексный процесс разложения апатита азотной кислотой с использованием фосфорной кислоты, кальция, фтора и редких земель. Этот детально разработанный процесс (2) однако еще не реализован в промышленности; в настоящее время по этой схеме намечено строительство первого завода.

Распространенные в химической промышленности процессы сернокислотного разложения апатита не удовлетворяют требованиям комплексного использования сырья, так как значительная часть ценных составных частей апатита, а также затраченная на его разложение серная кислота вовсе не используются или используются недостаточно эффективно. При производстве фосфорной кислоты по уравнению:



фосфогипс с последующей переработкой ее на концентрированные удобрения и различные соли (путем усреднения основанием) редкие земли попадают частью в так наз. фосфогипс (до сих пор еще отход), частью же в конечный продукт, где они также не используются.

Физико-химические данные о отдельной и совместной растворимости окислов редких земель в H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF и их солях (1, отсутствуют.

(1) Физико-химический анализ растворимости редких земель, как в перечисленных кислотах, так и в HNO_3 и HCl—первоочередная задача дальнейших исследовательских работ.

Поэтому мы произвели ряд лабораторных опытов и анализов, показавших, что при извлечении фосфорной кислоты из апатита посредством серной кислоты в раствор переходит от 20 до 40% редких земель; остальные же 80—60% редких земель переходят в осадок—фосфогипс, изоморфно замещающий кальций в CaSO_4 ¹.

До нашего исследования (на основании 2—3 анализов) существовало мнение, будто в фосфорную кислоту переходит столь незначительная часть редких земель, что ее практическое использование а priori не реально или не экономично.

Наши анализы фосфорной кислоты различной концентрации и степени чистоты, полученной в лабораторных и заводских условиях, показали содержание в ней от 0.03—0.06 до 0.14% окислов редких земель при соответственном содержании P_2O_5 —10—11% и 22%.

Так как редкие земли при усреднении фосфорной кислоты каким-либо основанием выпадают в осадок гораздо раньше, чем фосфаты кальция, то у нас возникла мысль осуществить в производственных условиях схему ступенчатого усреднения кислоты с тем, чтобы в первой ступени осадить главным образом редкие земли. В интересах более рационального использования сырья на наших действующих заводах преципитата, аммофоса и тринатрийфосфата мы изучили в лаборатории ступенчатое усреднение фосфорной кислоты известью и известняком, аммиаком и содой.

При усреднении предварительно обезфторенной фосфорной кислоты известковым молоком или известняком до степени, соответствующей содержанию в растворе 70—90% $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, в осадок переходит от 50 до 75% окислов редких земель от содержания их в кислоте. При этом в сухом осадке содержалось соответственно—от 15 до 6% окислов редких земель. Общее количество осадка первой ступени составляло 0.15—2.0% от объема исходной фосфорной кислоты.

Кроме фосфатов редких земель в осадке содержится сульфат кальция, небольшое количество фосфатов кальция, полуторных окислов и других примесей. Этот осадок является полупродуктом для дальнейшей переработки его во фториды редких земель путем дальнейших операций растворения в соляной кислоте и осаждения плавиковой кислотой (эти операции осуществляются на заводах редких элементов). Лабораторные опыты указывают на целесообразность обогащения наших осадков химическими, а, возможно, и механическими способами. Осадок, обогащенный растворением его в соляной кислоте (слабой—отбросе суперфосфатного производства) и последующим осаждением аммиаком, содой или NaOH , содержал до 25% окислов редких земель. Осадок хорошо фильтруется и промывается. Декантация осадка из 22%-й (по P_2O_5) кислоты протекает со скоростью 0.5 м/час.

В работе установлена зависимость степени осаждения редких земель от концентрации фосфорной кислоты и от степени ее нейтрализации.

На основе проведенных нами лабораторных работ возможна следующая простая схема получения концентратов редких земель на действующих преципитатных заводах. После выделения фтора в виде кремнефторида посредством хлорнатрия или другой щелочной соли, фосфорную кислоту усредняют посредством $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 80—90% или CaCO_3 до 70—80% первого водорода H_3PO_4 . При этом осаждаются фосфаты редких земель, которые декантацией (возможно, и фильтрованием) отделяют от раствора.

Предварительные технико-экономические расчеты указывают на экономическую целесообразность этого способа, сулящего не только покрыть

¹ Некоторые исследователи считают, что часть редких земель в твердой фазе может содержаться в виде фосфатов и фторидов.

значительную часть потребности страны в редких землях по сравнительно дешевой цене, но и несколько удешевить преципитат.

Усреднение фосфорной кислоты аммиаком (в производстве аммофоса) дает лучший результат, чем усреднение известью или известняком. При этом степень осаждения редких земель достигает 80—85%; содержание их в осадке составляет соответственно 24—20%.

Практически возможно выделить в осадок и 100% редких земель; при этом однако сильно понижается их концентрация в осадке (до 3—5%).

В результате усреднения фосфорной кислоты содой (в производстве фосфатов натрия) осадки получаются тоже более высокопроцентными в отношении редких земель (содержат 24%), чем в производстве преципитата. Степень осаждения редких земель достигала 75—80%.

Что касается выделения редких земель из фосфогипса, то наиболее реально предложение И. Н. Заозерского (Гиредмет)—выделить редкие земли попутно с получением сульфата аммония конверсией фосфогипса раствором карбоната аммония или газообразными CO_2 и NH_3 по известной реакции¹: $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3$.

Редкие земли при этом переходят в карбонатный осадок, из которого их можно перевести в раствор разложением осадка азотной кислотой, с получением нитрата кальция. Автор предлагает для получения более богатого редкоземельного концентрата подвергать нерастворившийся в азотной кислоте остаток механическому обогащению. Этот путь в будущем может оказаться представляющим практический интерес, однако его значение ограничено условиями, при которых окажется целесообразной переработка фосфогипса на сульфат аммония и последующая переработка известкового шлама на нитрат кальция или растворение известкового шлама в соляной кислоте.

Наши лабораторные опыты по выделению редких земель при солянокислотном разложении апатита показали результаты, весьма близкие к результатам, полученным при азотнокислотном разложении (работа продолжается).

Таким образом, современное состояние исследовательских работ позволяет разрешить задачу комплексного использования сырья при азотнокислотном, сернокислотном и, возможно, солянокислотном разложении апатита, т. е. позволяет использовать P_2O_5 , CaO , F , TR_2O_3 , а также HNO_3 или H_2SO_4 . Использование редких земель при суперфосфатном производстве и при термических способах переработки апатита представляет собой задачу, содержащую очень большие трудности техно-экономического порядка.

На основании проведенных нами работ необходима скорейшая проверка и освоение предложенных схем извлечения редких земель из апатита в заводских условиях.

Научный институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. Я. Самойлова

Поступило
10 VIII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Д. Старынкевич-Борнеман, ДАН, XIX, № 4 (1938); ее же статья в сборнике, посвященном В. И. Вернадскому, 1, 735 (1936); ДАН, XXIII, № 2 и 3 (1939); см. также книгу Хевеш и «Редкие земли с точки зрения строения атома» (1929). ² С. Вольфович, А. Логинова и А. Поляк, Изв. Акад. Наук № 1 (1938); Журн. хим. пром, № 10 (1937) и № 1 (1938).

¹ Процесс конверсии фосфогипса в сульфат аммония детально изучен работами Научного института по удобрениям и инсектофунгицидам.