

УДК 661.[634.222:488:865]

Д. С. Зинин, Г. С. Тюльбенджян, Н. Н. Бушуев*

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: nbushuev@muctr.ru

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА НАТРИЯ НА ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ РЗЭ В СТРУКТУРЕ ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии исследовано влияние примеси Na_2SiF_6 на гетеровалентное изоморфное замещение $\{\text{Na}^+ + \text{Ce}^{3+} = 2\text{Ca}^{2+}\}$ в осадках $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, выделенных из растворов фосфорной кислоты концентрацией 38 мас. % P_2O_5 . Введение примеси Na_2SiF_6 оказывает положительное влияние на процесс концентрирования РЗЭ в виде твердого раствора $[\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}]$, вызывая более полное извлечение РЗЭ в твердую фазу из раствора полугидратной экстракционной фосфорной кислоты.

Ключевые слова: изоморфное замещение; редкоземельные элементы; полугидрат сульфата кальция; экстракционная фосфорная кислота; гексафторсиликат натрия.

Кольский апатит, используемый в производстве экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), содержит до 1-1.5 мас. % примесей редкоземельных элементов (РЗЭ) преимущественно цериевой подгруппы. Значительное количество РЗЭ содержится в растворах ЭФК. Из ЭФК, полученной в полугидратном режиме, в результате отстаивания или незначительного упаривания до концентрации 40-42 мас. % P_2O_5 происходит выпадение осадка $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащего примеси РЗЭ вследствие изоморфного замещения $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}\}$. Присутствие солей натрия в растворе полугидратной ЭФК способствует образованию соответствующих осадков, содержащих изоморфно включенные РЗЭ. В работе [1] были приведены сведения о выделении РЗЭ из растворов ЭФК в виде осадка полугидрата сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, содержащего 4-5 мас. % РЗЭ. Полученный осадок содержал около 20 мас. % гексафторсиликата натрия в виде примесной фазы.

Осадки $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, получаемые при сернокислотной переработке Кольского апатита, обычно содержат не более 0.3-0.5 мас. % РЗЭ в присутствии примеси 2-3 мас. % Na_2SiF_6 . В работе [1] не обсуждались причины 10-кратного увеличения содержания РЗЭ в присутствии значительных количеств Na_2SiF_6 (20 мас.%). В работе [2] было отмечено, что повышенное содержание Na_2SiF_6 в фосфополугидрате приводит к снижению степени извлечения лантаноидов раствором серной кислоты в жидкую фазу. В тоже же время сильноокислая среда препятствует гидролитическому разложению Na_2SiF_6 , и образованию труднорастворимых фторидов РЗЭ. Как показано в работе [3] введение катионов натрия в растворы ЭФК приводит к уменьшению растворимости лантаноидов и выпадению осадков двойных сульфатов $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Поэтому следует ожидать, что кристаллизация малорастворимой фазы гексафторсиликатов щелочных металлов способствует более полному извлечению РЗЭ в виде сульфатных осадков из растворов ЭФК. В литературе отсутствуют

достоверные сведения о физико-химической природе влияния Na_2SiF_6 на процесс выделения РЗЭ из полугидратной экстракционной фосфорной кислоты.

В работах [4-5] исследовано влияние примесей на кристаллизацию $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ из растворов ЭФК, определены пределы изоморфных включений РЗЭ [6] в структуры CaSO_4 и $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, установлены основные типы изовалентного замещения $\{\text{Ca}^{2+} = \text{Sr}^{2+}\}$ [7] и гетеровалентного замещения $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}\}$ [8]. Установлено, что изоморфное замещение $\{2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}\}$ в структуре $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ способствует усилению связи катионов с кислородом кристаллогидратной воды, повышает термодинамическую устойчивость структуры полугидрата сульфата кальция и существенно замедляет фазовый переход $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} + 1.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

В качестве основного реактива были использованы растворы ортофосфорной кислоты марки "чда". Постоянная концентрация 38 мас.% P_2O_5 серии растворов, отвечающая полугидратной ЭФК, была установлена титрованием с использованием стандартного раствора NaOH (фиксанал марки "чда") по метиловому оранжевому и фенолфталеину. В 200 г раствора фосфорной кислоты было внесено 0.8 г $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ в виде эквимольных количеств безводных $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ марки "чда" и Na_2SO_4 марки "хч." при перемешивании до полного растворения внесенных солей. Навеска $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ марки "чда" массой 7.2 г была добавлена в раствор при непрерывном перемешивании с образование тонкой суспензии. В каждый образец приготовленных растворов было внесено 0-2 г Na_2SiF_6 марки "чда" для получения осадков, содержащих данную примесь в диапазоне концентраций 0-20 мас. %. Среднее отношение Ж:Т составило 20:1. Перемешивание растворов осуществляли при температуре 60-80 °С в течение 3 ч. Полученные осадки были отфильтрованы на фильтре Шотта и высушены при температуре 70 °С до постоянной массы.

Химический анализ полученных образцов осуществлен с помощью энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного спектрометра SkyRay EDXRF 3600 (Jiangsu Skyray Instrument Corporation Ltd., КНР) с родиевым анодом рентгеновской трубки и Si (Li) полупроводниковым детектором. Для проведения химического анализа твердые образцы были тщательно измельчены в агатовой ступке и спрессованы в таблетки массой 500 мг под давлением 4 т/см². Спектры каждого образца регистрировали в течение 200 с при напряжении рентгеновской трубки 40 кВ и силе тока 200 мА. При указанных параметрах спектрометра определено количественное содержание Ca и Ce в исследуемых образцах [9]. Анализ содержания Ca и Ce проводили в атмосфере окружающей среды при температуре около 20°C.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнили с использованием автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (CuK_{α1}-излучение, интервал углов 10° – 60°, напряжение 30 кВ, сила тока 30 мА). Микроскопическое исследование образцов выполнено с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6510LV (JEOL Ltd., Япония) (камера X-max 12 мм², напряжение 15 кВ, 1000-кратное увеличение) в лаборатории электронной микроскопии Центра Коллективного Пользования в РХТУ имени Д.И. Менделеева. Микроснимки образцов получены при 1000-кратном увеличении.

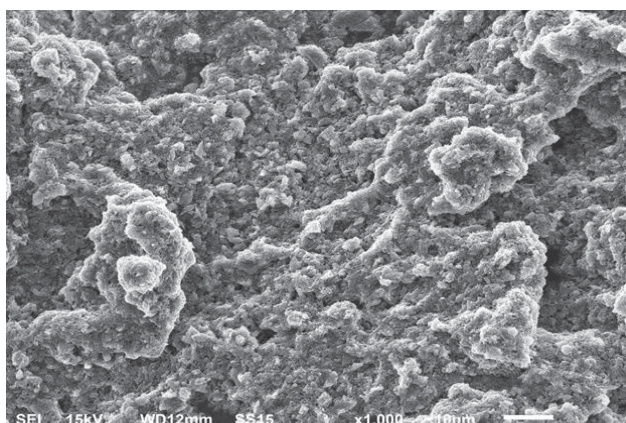
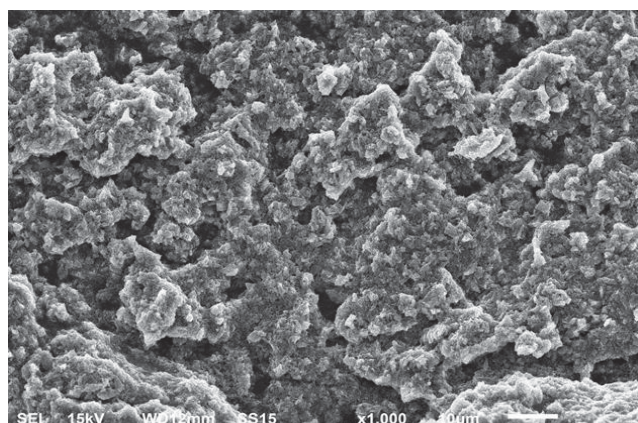
Гетеровалентное замещение {2Ca²⁺ = Na⁺ + Ln³⁺} в исследуемых образцах практически не сопровождается изменением параметров элементарной ячейки структуры CaSO₄×0.5H₂O при изоморфном замещении на NaCe(SO₄)₂×H₂O. Это объясняется близостью значений эффективных ионных радиусов Na⁺ – 1.02 Å, Ce³⁺ – 1.01 Å, Ca²⁺ – 1.00 Å [10]. Поэтому профили дифракционных линий на рентгенограммах образцов твердых растворов [CaSO₄×0.5H₂O – NaCe(SO₄)₂×H₂O] практически не смещаются. Рентгенофазовый анализ полученных осадков обнаружил присутствие основной фазы твердого раствора на основе

структуры CaSO₄×0.5H₂O ICDD 81-1848, а также соответствующей примесной фазы Na₂SiF₆ ICDD 78-0393. Введение гексафторсиликата натрия в раствор H₃PO₄ приводит к увеличению массовой доли церия в исследуемых образцах (таблица 1). Следует отметить, что NaCe(SO₄)₂×H₂O в количестве 0.8 г находится в исходном фосфорнокислом растворе в полностью растворенном состоянии. После внесения в полученный раствор 7.2 г CaSO₄×0.5H₂O следовало бы ожидать образование осадка твердого раствора ориентировочного состава [90 мас. % CaSO₄×0.5H₂O – 10 мас. % NaCe(SO₄)₂×H₂O]. Однако, в результате частичного извлечения церия из фосфорнокислого раствора образуется осадок твердого раствора состава [93.1 мас. % CaSO₄×0.5H₂O – 6.9 мас. % NaCe(SO₄)₂×H₂O]. Последующее введение 2.0 г Na₂SiF₆ приводит к увеличению массовой доли церия в осадке с образованием твердого раствора следующего состава [85.8 мас. % CaSO₄×0.5H₂O – 14.2 мас. % NaCe(SO₄)₂×H₂O]. Перераспределение церия между твердой и жидкой фазой в присутствии Na₂SiF₆ способствует более полному извлечению РЗЭ из фосфорнокислого раствора. При этом РЗЭ концентрируются в осадке CaSO₄×0.5H₂O при наличии избытка ионов натрия для гетеровалентного замещения {2Ca²⁺ = Na⁺ + Ce³⁺}. При использовании Na₂SiF₆, наличие избытка катионов Na⁺ оказывает конструктивное действие на процесс изоморфного захвата РЗЭ. При этом образуется осадок, содержащий твердый раствор [CaSO₄×0.5H₂O – NaCe(SO₄)₂×H₂O], а содержание РЗЭ в жидкой фазе значительно снижается.

На рисунках 1-2 показаны микрофотографии осадка полугидрата сульфата кальция без примеси гексафторсиликата и осадка, содержащего ~ 20 мас. % примеси Na₂SiF₆. Как показано на рисунке 1, кристаллы твердого раствора на основе структуры CaSO₄×0.5H₂O до внесения гексафторсиликата натрия имеют четкую огранку. Кристаллы твердого раствора [CaSO₄×0.5H₂O – NaCe(SO₄)₂×H₂O] хорошо сформированы и имеют размер около 0.9-1.1 мкм.

Таблица 1. Результаты химического анализа полученных образцов

Масса внесенной примеси Na ₂ SiF ₆ , г	0.0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0
Содержание кальция, мас. %	25.72	25.11	24.02	23.45	23.06	22.51
Содержание церия, мас. %	2.579	3.021	4.139	4.539	4.691	5.062

Рис 1-2. Микрофотографии образцов без примесей (слева) и с примесью Na₂SiF₆ (справа)

Введение примеси Na_2SiF_6 в раствор фосфорной кислоты приводит к изменению состава твердого раствора на поверхностных гранях кристаллов, что сопровождается нарушением четкой огранки внешних граней кристаллов, представленных на рисунке 2. Практически все кристаллы находятся в агломерированном состоянии. Размер отдельных кристаллов и агломератов немного увеличивается до 1.4-1.6 мкм. Отмеченные явления свидетельствуют о существенном взаимодействии малорастворимых фаз Na_2SiF_6 и твердого раствора $[\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}]$, которое способствует росту кристаллов $[\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}]$ с повышенным содержанием РЗЭ.

Особенностями осадка Na_2SiF_6 является высокая дисперсность и низкая растворимость в кислотах, значение плотности 2.71 г/см^3 , очень близкое к плотности $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ 2.75 г/см^3 . В связи с этим суспензия кристаллов Na_2SiF_6 в растворе H_3PO_4

вместе с $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ имеет одинаковую скорость соосаждения, повышая концентрацию катионов натрия на поверхностях граней сокращаемой фазы $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Гесафторсиликат натрия Na_2SiF_6 оказывает положительное влияние на процесс концентрирования РЗЭ в виде твердого раствора $[\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}]$. Использование растворов сточных или оборотных вод, содержащих значительные количества Na_2SiF_6 , может стимулировать более полное извлечение РЗЭ из растворов полугидратной ЭФК в виде осадков на основе структуры $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Последующая конверсия и очистка сульфатных осадков [11-13] с получением концентратов РЗЭ [14-16] может найти практическое применение в разработке технологии попутного извлечения РЗЭ в промышленных условиях производства полугидратной ЭФК.

Зинин Дмитрий Сергеевич, аспирант кафедры общей и неорганической химии, факультета естественных наук РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Тюльбенджян Гарик Саргисович, дипломник кафедры общей и неорганической химии, студент 4 курса факультета естественных наук РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Бушуев Николай Николаевич, д.т.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, факультета естественных наук РХТУ имени Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. // Хим. промышленность сегодня. – 2014. – № 5. – С. 16-25.
2. Локшин Е.П., Вершкова Ю.А., Вершков А.В. // ЖПХ. – 2002. – Т. 75. – № 10. – С. 1608-1611.
3. Локшин Е.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. // ЖПХ. – 2008. – Т. 81. – № 1. – С. 3-9.
4. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Классен П.В. Влияние примесей на кристаллизацию сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты. М: Сер. Минеральные удобрения и серная кислота, – 1990. – 38 С.
5. Бушуев Н.Н. Физико-химическое исследование структурных особенностей сульфата кальция. М: Сер. Минеральные удобрения и серная кислота, – 1990. – 30 С.
6. Бушуев Н.Н., Галактионов С.С., Майер А.А. // Неорг. материалы. – 1990. – Т. 26. – № 1. – С. 167-171.
7. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Тобелко К.И. и др. // ЖАХ. – 1985. – Т. 40. – № 11. – С. 1962-1970.
8. Бобрик В.М. // ЖАХ. – 1976. – Т. 31. – № 7. – С. 1262-1267.
9. Смирнова И.С., Бушуев Н.Н., Набиев А.Г. // Заводская лаборатория. – 1990. – Т. 56. – № 2. – С. 39-41.
10. Shannon R. D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751-767.
11. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. // Хим. промышленность сегодня. – 2015. – № 4. – С. 6-15.
12. Локшин Е.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. // ЖПХ. – 2006. – Т. 79. – № 4. – С. 546-550.
13. Локшин Е.П., Тареева О.А. // ЖПХ. – 2010. – Т. 83. – № 11. – С. 1787-1792.
14. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С., Левин Б.В. // Хим. технология. – 2014. – Т. 15. – № 9. – С. 549-555.
15. Зинин Д.С., Бушуев Н.Н. // ЖПХ. – 2014. – Т. 87. – № 11. – С. 1568-1576.
16. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. // ЖНХ. – 2016. – Т. 61. – № 2. – С. 173-179.

*Zinin Dmitry Sergeevich, Tiulbenzhian Garik Sargisovich, Bushuev Nikolay Nikolaevich**

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: nbushuev@muctr.ru

THE EFFECT OF SODIUM HEXAFLUOROSILICATE IMPURITY ON ISOMORPHIC REE-SUBSTITUTION INTO STRUCTURE OF CALCIUM SULFATE HEMI-HYDRATE

Abstract

The effect of Na_2SiF_6 impurity on heterovalent isomorphic substitution $\{\text{Na}^+ + \text{Ce}^{3+} = 2\text{Ca}^{2+}\}$ in the sediments $\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$, obtained from phosphoric acid solution with concentration 38 wt. % P_2O_5 , was studied by X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy. The addition of Na_2SiF_6 impurity has a positive effect on REE-concentration as a solid solution $[\text{CaSO}_4 \times 0.5\text{H}_2\text{O} - \text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}]$, causing a more complete REE-extraction into solid phase from hemihydrate phosphoric acid solution.

Key words: isomorphic substitution; rare earth elements; calcium sulfate hemi-hydrate; phosphoric acid; sodium hexafluorosilicate.