

546
3-96

Учреждение образования
"БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ"

УДК 546.65

Зык Виктор Викторович

**СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКЕ
ФОСФОГИПСА**

02.00.01– Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 2005

Работа выполнена в учреждении образования "Белорусский государственный технологический университет"

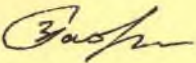
Научный руководитель	заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор химических наук, профессор Новиков Г.И.
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАЕН Баев А.К.;
	доктор химических наук, профессор Давыдов Ю.П.
Оппонирующая организация	Учреждение образования "Гомельский государственный университет"

Защита состоится 18 мая 2005 г. в 14.00 часов на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.08.03 при учреждении образования "Белорусский государственный технологический университет" (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел.: 227-43-08, e-mail: root@bstu.unibel.by).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования "Белорусский государственный технологический университет".

Автореферат разослан "5" апреля 2005 г.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент

 С.А. Гайлевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Интерес к изучению соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) характерен для современного этапа развития химии, что связано с широким практическим применением соединений лантана, церия и неодима, на долю которых приходится около 90 % общего объема производства редких земель, в различных отраслях народного хозяйства - в электронной, электротехнической промышленности, в металлургии и энергетике. Для производства редкоземельных элементов новой сырьевой базой могут стать природные фосфаты, в частности, апатитовый концентрат Хибинского месторождения, значительная часть которого перерабатывается сернокислотным способом с получением фосфорной кислоты. При этом в среднем 70 % мас. редкоземельных элементов, содержащихся в апатитовом концентрате, переходят в фосфогипс. Учитывая масштабы переработки апатитового концентрата и отсутствие сырьевых источников РЗЭ в Республике Беларусь, фосфогипс можно рассматривать как один из сырьевых источников получения редкоземельных элементов. В связи с расширением производства фосфорных удобрений в большинстве развитых стран возникла проблема утилизации фосфогипса, возможной областью применения которого является переработка его на гипсовое вяжущее и изделия из него. Однако основные технологические трудности методов утилизации фосфогипса во многом определяются содержанием в нем примесей соединений фтора и фосфора. Имеющихся в литературе сведений о процессах синтеза соединений редкоземельных элементов при кислотной обработке фосфогипса недостаточно для разработки технологии извлечения РЗЭ и получения очищенного фосфогипса, пригодного для производства вяжущих материалов. Многие фундаментальные характеристики этого класса соединений: термодинамические, константы растворимости, экстракционного извлечения и другие требуют проведения расширенных исследований.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Диссертационная работа выполнялась в соответствии с научными темами республиканского значения БС 95-039 "Разработка технологии утилизации фосфогипса с извлечением редкоземельных элементов и получение гипсовых вяжущих" (№ госрегистрации 1995795, 1995 г.) и БС 96-020 "Отработать технологический режим кислотной отмывки фосфогипса Гомельского химического завода от примесей с последующим извлечением редкоземельных элементов в концентрат" (№ госрегистрации 19963131, 1996 г.) по распоряжению Совета Министров Республики Беларусь № 568р от 10 июня 1994 г. и заданию Министерства образования Республики Беларусь.

Цель и задачи исследования. Цель настоящей работы - разработка методов целенаправленного синтеза соединений лантаноидного ряда редкоземельных элементов с заданным химическим составом при кислотной обработке фосфогипса на основе полученных данных по растворимости, экстракции и термоди-

692af



намических характеристик индивидуальных соединений редкоземельных элементов.

Поставленная цель потребовала решения следующих задач:

1. Определить химический состав растворов и твердых фаз равновесных систем $\text{LnA}_m - \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln}=\text{La, Ce, Nd}$, $\text{A}=\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{PO}_4^{3-}$) и $\text{LnA}_m - \text{H}_3\text{PO}_4$ (где $\text{A} = \text{F}^-, \text{PO}_4^{3-}$).

2. Установить растворимость фторидов и фосфатов La, Ce, Nd в фосфорной кислоте в диапазоне концентраций 34-50 % мас. при 70 °С, фторидов, фосфатов и гидроксидов La, Ce, Nd в воде при 25 и 50 °С. Определить произведения растворимости и установить закономерности их изменений в ряду редкоземельных элементов.

3. Определить химический состав и установить характер включения соединений редкоземельных элементов в состав фосфогипса.

4. Определить калориметрическим методом тепловые эффекты процессов синтеза гидроксидов, фторидов, фосфатов лантана, церия, неодима из нитратов лантаноидов и солей аммония. На их основе рассчитать численные значения $\Delta_f H_{298}^\circ$, $\Delta_f G_{298}^\circ$ и энтропии исследуемых соединений РЗЭ.

5. Провести термодинамический анализ процессов синтеза гидроксидов, фторидов, фосфатов РЗЭ из их нитратов и гидроксидов, фторидов, фосфатов щелочных, щелочноземельных металлов и аммония.

6. Установить зависимость коэффициента распределения РЗЭ от температуры, концентрации азотной кислоты, высаливателя (NH_4NO_3), ионов F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} при экстракции РЗЭ из азотнокислых растворов фосфорорганическими соединениями. Определить и обосновать параметры процесса экстракционного извлечения редкоземельных элементов.

7. Разработать метод синтеза соединений РЗЭ при кислотной обработке фосфогипса, предложить и апробировать принципиальную схему процесса извлечения РЗЭ из фосфогипса с получением концентрата заданного состава.

Объект и предмет исследования. Основными объектами исследования были фториды, фосфаты и гидроксиды лантана, церия, неодима и фосфогипс. Предметом исследования являлась взаимосвязь условий синтеза соединений РЗЭ при кислотной обработке фосфогипса с их растворимостью, термодинамическими характеристиками, характером включения соединений РЗЭ в состав фосфогипса, результатами исследования процессов экстракционного извлечения лантаноидов из нитратных растворов.

Методология и методы проведенного исследования. При выполнении работы использовали стандартные методы исследования равновесий растворимости, калориметрии и экстракции, стандартные и усовершенствованные методы химического, потенциометрического, микроскопического, лазерного масс-спектрометрического, ИК - спектроскопического, рентгенофазового и термогравиметрического анализов.

Научная новизна и значимость полученных результатов состоит в:

– определении растворимости фторидов и фосфатов La, Ce, Nd в растворах фосфорной кислоты в диапазоне концентраций 34–50 % мас. при 70 °С, фторидов, фосфатов и гидроксидов La, Ce, Nd в воде при температурах 25 и 50 °С, установлении произведений растворимости и закономерностей их изменения в ряду редкоземельных элементов;

– установлении состава и характера включения соединений РЗЭ в структуру фосфогипса;

– определении тепловых эффектов процессов синтеза соединений $\text{Ln}(\text{OH})_3$, $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (где Ln = La, Ce, Nd) по реакции обменного разложения нитратов РЗЭ и солей аммония при 25 °С, стандартных энтальпий образования из простых веществ девяти соединений: $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{LaF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{OH})_3$, $\text{CeF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{OH})_3$, $\text{NdF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, рассчитанных значениях изменения стандартной энергии Гиббса образования и абсолютной энтропии $\text{LaF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, оцененных термодинамических характеристиках $\text{Pr}(\text{OH})_3$, $\text{PrF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

– установлении констант экстракции нитратов лантана, церия, неодима в рядах закономерности экстракционной способности нейтральных фосфорорганических соединений (трибутилфосфата, диизооктилметилфосфоната, изоамилдibuтилфосфиноксида) в зависимости от различных факторов;

– предложенной и апробированной принципиальной схеме извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса.

Практическая значимость полученных результатов. Проведенные крупные лабораторные испытания предложенной принципиальной схемы процесса извлечения РЗЭ из фосфогипса ПРУП "Гомельский химический завод" подтвердили возможность выпуска в Республике Беларусь группового концентрата РЗЭ с содержанием не менее 96 % мас. основного вещества, пригодного для использования в производственных целях. Предложенная принципиальная схема процесса извлечения РЗЭ из фосфогипса позволит рационально использовать сырьевые ресурсы фосфора, редкоземельных элементов и снизить затраты на проведение природоохранных мероприятий при производстве экстракционной фосфорной кислоты, что является актуальным в условия Республики.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментальных исследований равновесий растворимости LnF_3 и LnPO_4 в фосфорной кислоте при 70 °С и LnF_3 , LnPO_4 , $\text{Ln}(\text{OH})_3$ в воде при 25 и 50 °С, константы и закономерности равновесия растворения, ценность которых определяется установлением химического поведения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке природных фосфатов, извлечении редкоземельных элементов из фосфогипса и азотнокислых растворов.

2. Химический состав и характер включения соединений редкоземельных элементов в состав фосфогипса, необходимые для проведения их селективного извлечения.

3. Система термодинамических характеристик процессов синтеза фторидов, фосфатов, гидроксидов лантана, церия, неодима из нитратов, стандартных

значений энтальпии образования, энергии Гиббса и абсолютной энтропии индивидуальных соединений, рассчитанных с использованием тепловых эффектов и растворимости соединений редкоземельных элементов в воде.

4. Результаты исследования и установленные закономерности процесса экстракции редкоземельных элементов из азотнокислых растворов фосфорорганическими соединениями: трибутилфосфатом, диизооктилметилфосфонатом, изоамилдибутилфосфиноксидом.

5. Принципиальная схема процесса извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса.

Личный вклад соискателя заключается в получении основных экспериментальных данных, их интерпретации и обсуждении.

Соискатель особенно благодарен своему учителю – Заслуженному деятелю науки Республики Беларусь, д.х.н., профессору Георгию Ивановичу Новикову, оказавшему большую помощь на разных этапах выполнения диссертационной работы.

Соискатель признателен д.х.н., профессору В.Н. Яглову за помощь в обсуждении экспериментов по установлению состава и характера включений соединений РЗЭ в структуру фосфогипса, начальнику лаборатории УП "Минский НИИ радиоматериалов" к.т.н. Ж.Н. Галиевой за обстоятельную помощь в постановке экспериментов по экстракционному извлечению РЗЭ и начальнику ГЭКЦ МВД Республики Беларусь В.И. Авсянникову за решение организационных вопросов в процессе выполнения диссертационной работы.

Во всех публикациях, отражающих основное содержание диссертации и выполненных в соавторстве, основные идеи, постановка задач и выполнение ключевых этапов интерпретации экспериментального материала относится к вкладу соискателя.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 1998 г.), II и III Международных научно – технических конференциях "Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии" (г. Гродно, 1996 г., 1998 г.), Международном научном конгрессе студентов, аспирантов и молодых ученых "Молодежь и наука – третье тысячелетие" (МГАХМ, г. Москва, 1997 г.), III Международной выставке-симпозиуме "Белхимия – 97" (г. Минск 1997 г.), Международной научно-технической конференции "Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химическом комплексе" (г. Минск, 1997 г.), I Международной научно – практической конференции "Экология и молодежь" (ГТУ, г. Гомель, 1998 г.), Международной научно-технической конференции "Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности" (БГТУ, г. Минск, 1998 г.), Международной научно-технической конференции "Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов" (г. Минск, 2000 г.), 60-ой, 61-ой и 63-ей научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных работников и

аспирантов Белорусского государственного технологического университета (1996, 1997, 1999 гг.).

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах; 5 тезисов докладов (один из них – на Менделеевском съезде по общей и прикладной химии) и материалов конференций (4 из них - международные); получено решение о выдаче патента Республики Беларусь (Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Зык В.В. – № а 20010902; Заявл. 26.10.2001; Решение 21.10.2004). Общее количество страниц опубликованных материалов – 36 с.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников (195 наименований) и приложений. Общий объем диссертации составляет 191 страницу, в том числе 51 рисунок (25 страниц), 34 таблицы (14), 5 приложений (19).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена изучению взаимосвязи известных из литературы физико-химических свойств соединений LnA_m (где $\text{Ln}=\text{La, Ce, Nd}$; $\text{A}=\text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$) с условиями их извлечения из фосфогипса при комплексной переработке природных фосфатов. Приведены данные о растворимости соединений РЗЭ, предположительно входящих в состав фосфогипса и образующихся в процессе извлечения РЗЭ из фосфогипса (сульфатов, нитратов, фторидов, гидроксидов, фосфатов, карбонатов РЗЭ) в различных средах и методах их синтеза. Проанализировано состояние проблемы извлечения соединений РЗЭ из фосфогипса. На основе анализа данных о кристаллической структуре сульфата кальция в составе фосфогипса и характере включения примесей в его структуру намечены пути исследований по установлению состава и характера включений соединений РЗЭ в структуру фосфогипса. Показана необходимость проведения дополнительных исследований по изучению растворимости в воде, в фосфорной кислоте гидроксидов, фосфатов и фторидов лантаноидов, их термодинамических характеристик, по экстракционному извлечению указанных соединений РЗЭ из азотнокислых растворов в области их малых концентраций. Исходя из вышесказанного, сформулирована цель и определены задачи исследования.

Во второй главе диссертационной работы описаны объекты и разработана методология их исследования. В качестве объектов исследования использованы соединения РЗЭ – $\text{Ln}(\text{OH})_3$, LnF_3 , LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd}$), синтезированные методом осаждения из растворов нитратов лантаноидов и имеющие реактивную квалификацию не ниже "ЧДА".

Полученные соединения идентифицировали методами ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрофотометр "FTIR-8601 PC" фирмы "SHIMADZU" с алмазной ювстой, анализ индивидуальных веществ без предварительного смешения с KBr), рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-4-13 с медным K_α -излучением), методом комплексного термогравиметрического анализа (дерива-

тограф типа ОД-103 фирмы "МОМ", стационарная воздушная атмосфера, скорость подъема температуры 5 °С/мин), оптическим микроскопическим методом (микроскоп типа Полам Л-213, видимый проходящий поляризованный свет). Определение показателей преломления исследуемых растворов РЗЭ проводили с использованием рефрактометра типа ИРФ-23 в монохроматическом свете в интервале показателей преломления 1,33-1,78 с точностью до 10^{-4} при заданной температуре. Анализ элементного состава порошкообразных образцов РЗЭ проводили методом лазерной масс-спектропии на энергомасс-анализаторе ЭМАЛ-2. Определение химического состава растворов и твердых фаз в исследуемых системах соединения РЗЭ – раствор сложного солевого состава проводили комплексно по известным и усовершенствованным методикам с использованием химических методов анализа (определение содержания редкоземельных элементов, нитратов, сульфатов, ионов железа, кальция, аммония), потенциометрического метода (определение общего фтора и кислотности растворов рН), микроскопического метода (определение содержания РЗЭ и кристаллографические определения). Тепловые эффекты процессов синтеза соединений РЗЭ из нитратов РЗЭ определяли методом калориметрии в калориметре с изотермической оболочкой по стандартной методике. В качестве результирующего значения определяемых экспериментально величин принимали среднее арифметическое трех-шести параллельных определений, абсолютное значение расхождения между которыми не превышало суммарной погрешности при доверительной вероятности 0,95. Все приведенные численные значения анализируемых величин получены в результате их статистической обработки и вычислений с использованием стандартных программных пакетов в ОС "Windows' 2000" и программного пакета Statistica.

Для установления состава и распределения соединений РЗЭ в фосфогипсе, необходимого для разработки метода их синтеза из фосфогипса (третья глава), с использованием указанных методов анализа был определен химический состав растворов и твердых фаз равновесных систем фториды лантаноидов – фосфорная кислота и фосфаты лантаноидов – фосфорная кислота в диапазоне 34-50 % мас., содержащая 3 % мас. серной кислоты, при 70 °С. Выбор исследуемых модельных систем определялся химическим составом систем фосфорнокислый раствор – фосфогипс, образующихся при производстве экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК).

Так как в фосфогипсе преимущественно содержатся легкие РЗЭ, то объектами исследования были соединения лантана, церия и неодима. Полученные данные по составу фаз исследуемых систем (рис. 1) обосновали низкую (менее 0,9 г/л) растворимость фторидов и фосфатов РЗЭ реактивной квалификации «ЧДА» в указанных растворах фосфорной и серной кислот во всем изученном диапазоне концентраций фосфорной кислоты и закономерное уменьшение растворимости фторидов и фосфатов РЗЭ по мере понижения концентрации кислоты и в ряду Nd – Ce – La.

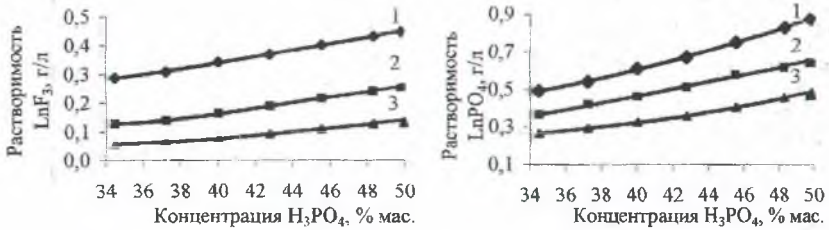


Рис. 1 Растворимость фторидов и фосфатов РЗЭ в фосфорной кислоте при 70 °С (1 – NdAm, 2 – CeAm, 3 – LaAm)

Результаты исследования процессов осаждения фосфатов и фторидов РЗЭ в данных системах свидетельствуют об их совместном осаждении во всем изученном интервале концентраций H_3PO_4 . Установлено, что по мере увеличения содержания РЗЭ происходит образование осадка фторидов лантаноидов и после достижения произведения растворимости фосфатов лантаноидов начинается их совместное осаждение с преимущественным осаждением фосфатов лантаноидов. Для моделирования условий промышленного производства экстракционной фосфорной кислоты было исследовано осаждение соединений РЗЭ в системе, исключающей наличие малорастворимой твердой фазы, при неизменной концентрации в ней основных компонентов (Ln^{3+} , F^- , PO_4^{3-}). Установлено, что содержание указанных компонентов в жидкой фазе реальных систем, образующихся в условиях разложения апатитового концентрата серной кислотой, практически не отличается от модельного. Комплексный термогравиметрический анализ синтезированных соединений РЗЭ обосновал наличие в осадке гидратированных фосфатов и фторидов лантаноидов, содержащих 0,5 – 2 моль молекул воды.

С целью установления характера включения лантаноидов в состав фосфогипса проведен рентгенофазовый анализ модельных систем фосфат лантана – дигидрат сульфата кальция, фторид лантана – дигидрат сульфата кальция. Линии рентгенограмм полученных образцов не претерпевают никаких смещений, что свидетельствует об отсутствии любых замещений ионов Ca^{2+} на La^{3+} в структуре дигидрата сульфата кальция. Следовательно, в процессе производства экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном режиме редкоземельные элементы не входят непосредственно в структуру дигидрата сульфата кальция в виде изоморфной примеси. Исследования фосфогипса методом растровой электронной микроскопии показали, что основная часть соединений РЗЭ содержится на торцевых гранях. При количественном анализе по профилям вдоль и поперек различных граней шлифов кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (в том числе после обработки фосфогипса азотной кислотой) установлено, что соединения РЗЭ в фосфогипсе распределены неоднородно – максимальное их количество наблюдается в поверхностном слое кристалла сульфата кальция (рис. 2).

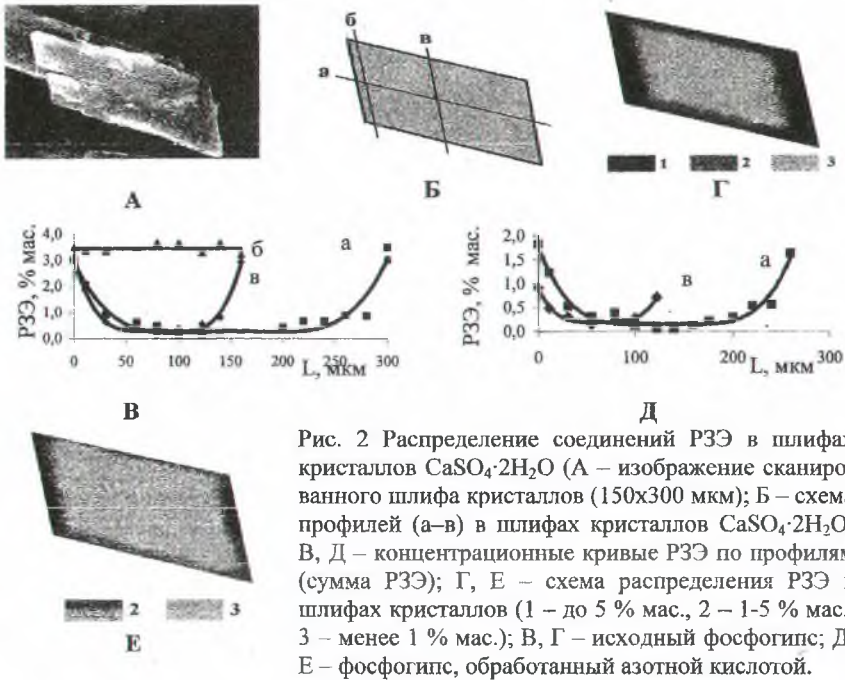


Рис. 2 Распределение соединений РЗЭ в шлифах кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (А – изображение сканированного шлифа кристаллов (150×300 мкм); Б – схема профилей (а–в) в шлифах кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; В, Д – концентрационные кривые РЗЭ по профилям (сумма РЗЭ); Г, Е – схема распределения РЗЭ в шлифах кристаллов (1 – до 5 % мас., 2 – 1-5 % мас., 3 – менее 1 % мас.); В, Г – исходный фосфогипс; Д, Е – фосфогипс, обработанный азотной кислотой.

Установлено закономерное повышение содержания соединений РЗЭ по мере увеличения размера кристалла фосфогипса (рис. 3). Таким образом, обоснован способ извлечения лантановидов из фосфогипса в раствор путем его обработки азотной кислотой.

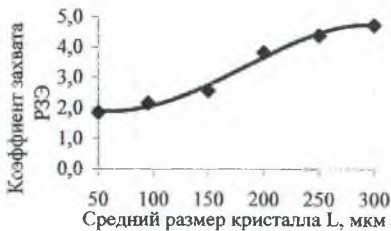


Рис. 3 Зависимость коэффициента захвата РЗЭ от размеров кристалла фосфогипса (по наибольшей оси) L

Для обоснования метода синтеза соединений РЗЭ при кислотной обработке фосфогипса проведены термодинамические исследования лантаноидов (четвертая глава).

Растворимость фосфатов, гидроксидов и фторидов лантаноидов в воде определяли методом измерения электропроводности в соответствующих равновесных растворах при температурах (Т) 25 и 50 °С. Полученная система согласующихся данных выгодно отличается от литературных точностью эксперимента и отражает закономерное уменьшение растворимости исследуемых соедине-

ний в рядах La<Ce<Nd и Ln(OH)₃<LnF₃<LnPO₄ (табл. 1, растворимость выражена в молях безводного вещества, приходящихся на 1 л насыщенного раствора).

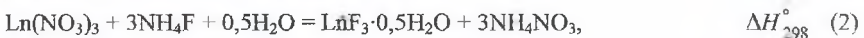
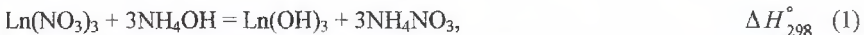
Таблица 1

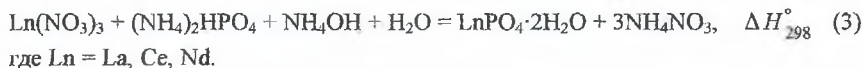
Растворимость и произведения растворимости (K_a) соединений РЗЭ в воде

Соединение	T, °C	Растворимость, моль/л		K _a
		Наши данные	Литература	
La(OH) ₃	25	(4,31±0,03)*10 ⁻⁶	1,23*10 ⁻⁶ -5,91*10 ⁻⁷	9,3*10 ⁻²¹
	50	(4,22±0,03)*10 ⁻⁶	—	8,6*10 ⁻²¹
Ce(OH) ₃	25	(2,89±0,02)*10 ⁻⁶	4,10*10 ⁻⁶ -2,95*10 ⁻⁸	1,9*10 ⁻²¹
	50	(2,83±0,02)*10 ⁻⁶	—	1,7*10 ⁻²¹
Nd(OH) ₃	25	(2,16±0,02)*10 ⁻⁶	2,45*10 ⁻⁶ -5,67*10 ⁻⁸	5,9*10 ⁻²²
	50	(2,09±0,02)*10 ⁻⁶	—	5,2*10 ⁻²²
LaF ₃ ·0,5H ₂ O	25	(1,11±0,01)*10 ⁻⁵	—	4,1*10 ⁻¹⁹
	50	(1,10±0,01)*10 ⁻⁵	—	4,0*10 ⁻¹⁹
CeF ₃ ·0,5H ₂ O	25	(1,04±0,01)*10 ⁻⁵	1,01*10 ⁻⁵ -2,50*10 ⁻⁶	3,2*10 ⁻¹⁹
	50	(1,03±0,01)*10 ⁻⁵	—	3,0*10 ⁻¹⁹
NdF ₃ ·0,5H ₂ O	25	(9,20±0,06)*10 ⁻⁶	1,46*10 ⁻⁶ -3,97*10 ⁻⁶	1,9*10 ⁻¹⁹
	50	(8,98±0,06)*10 ⁻⁶	—	1,8*10 ⁻¹⁹
LaPO ₄ ·2H ₂ O	25	(7,41±0,04)*10 ⁻⁵	4,10*10 ⁻⁴ -7,00*10 ⁻⁶	5,5*10 ⁻⁹
	50	(7,27±0,04)*10 ⁻⁵	—	5,3*10 ⁻⁹
CePO ₄ ·2H ₂ O	25	(6,83±0,04)*10 ⁻⁵	3,83*10 ⁻⁴ -8,11*10 ⁻⁵	4,7*10 ⁻⁹
	50	(6,67±0,04)*10 ⁻⁵	—	4,4*10 ⁻⁹
NdPO ₄ ·2H ₂ O	25	(6,26±0,04)*10 ⁻⁵	3,47*10 ⁻⁴ -9,25*10 ⁻⁵	3,9*10 ⁻⁹
	50	(6,05±0,04)*10 ⁻⁵	—	3,7*10 ⁻⁹

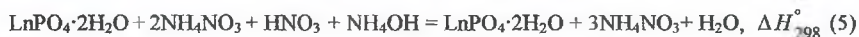
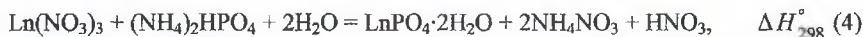
Полученные данные использовали для расчета произведений растворимости K_a соединений РЗЭ в воде (см. табл. 1). Значения K_a определяли с учетом коэффициентов активности ионов Ln³⁺ и A^{Z-} (где Ln=La, Ce, Nd; A=OH⁻, F⁻, PO₄³⁻) в растворах исследуемых солей (γ) по уравнению (на примере гидроксида лантана): K_a [La(OH)₃] = [γ(La³⁺)*C(La³⁺)]*[γ(OH⁻)*C(OH⁻)]³, где C(La³⁺) и C(OH⁻) – суммарные равновесные концентрации всех форм ионов La³⁺ и OH⁻, находящихся в исследуемых растворах, моль/л. Значения γ(Ln³⁺) и γ(A^{Z-}) были вычислены по формуле Дебая-Хьюккеля, которая справедлива для исследуемых растворов, имеющих значения величины ионной силы (I), не превышающие 0,01: lg γ_i = -0,509*Z_i²*I^{1/2}.

Теплоты образования индивидуальных гидратированных гидроксидов, фторидов и фосфатов La, Ce и Nd из простых веществ, необходимые для обоснования метода синтеза соединений РЗЭ при кислотной обработке фосфогипса, определяли по данным калориметрического определения тепловых эффектов процессов синтеза соединений РЗЭ из нитратов (уравнения реакций (1)-(3)):





Для калориметрического определения теплового эффекта реакции (3) был составлен следующий термохимический цикл



Сумма уравнений (4) и (5) дает уравнение (3), т. е., согласно данному термохимическому циклу, имеем $\Delta H_{298}^\circ (3) = \Delta H_{298}^\circ (4) + \Delta H_{298}^\circ (5)$. Тепловые эффекты процессов синтеза соединений РЗЭ из нитратов (уравнения 1, 2, 4, 5) определяли методом калориметрии в калориметре с изотермической оболочкой по стандартной методике при стандартных условиях ($p=1$ атм. и $T=298,0 \pm 0,5$ К). Экспериментальные кривые калориметрических опытов при синтезе исследуемых соединений имеют четко обозначенный интервал $\Delta t_{\text{соли}}$ в узком диапазоне времени, что позволило получить надежные значения стандартных изменений энтальпии образования из простых веществ и энтропии индивидуальных соединений РЗЭ. Экспериментальные значения тепловых эффектов реакций (1)-(5) с учетом суммарной ошибки определения (не более 2 % из 6 параллельных опытов) приведены в табл. 2. Обработкой первичных данных по изучению растворимости

Таблица 2

Экспериментальные значения тепловых эффектов реакций (1)-(5) ΔH_{298}°

Соединение	Уравнение реакции	ΔH_{298}° , кДж/моль	Соединение	Уравнение реакции	ΔH_{298}° , кДж/моль
La(OH) ₃	1	35,0±0,4	NdPO ₄ ·2H ₂ O	4	28,5±0,3
Ce(OH) ₃	1	34,6±0,4	LaPO ₄ ·2H ₂ O	5	95,5±0,3
Nd(OH) ₃	1	34,2±0,4	CePO ₄ ·2H ₂ O	5	95,5±0,3
LaF ₃ ·0,5H ₂ O	2	44,6±0,2	NdPO ₄ ·2H ₂ O	5	95,2±0,4
CeF ₃ ·0,5H ₂ O	2	41,2±0,2	LaPO ₄ ·2H ₂ O	3	136,4±0,6
NdF ₃ ·0,5H ₂ O	2	37,1±0,2	CePO ₄ ·2H ₂ O	3	127,0±0,7
LaPO ₄ ·2H ₂ O	4	40,8±0,3	NdPO ₄ ·2H ₂ O	3	123,7±0,7
CePO ₄ ·2H ₂ O	4	31,5±0,3			

соединений РЗЭ в воде (см. табл. 1) и термохимии (тепловые эффекты реакций (1)-(5), см. табл. 2), используя известные значения термодинамических характеристик соединений, участвующих в реакциях (1) – (5), по закону Гесса были определены значения стандартных энтальпий образования $\Delta_f H_{298}^\circ$ гидроксидов, кристаллогидратов фосфатов и фторидов лантана, церия и неодима из простых веществ, большая часть которых неизвестна. Используя уравнение изотермии реакции растворения исследуемого соединения РЗЭ в воде ($\Delta_{\text{раств.}} G_{298}^\circ =$

= $-R \cdot 298 \cdot \ln K_a$) и литературные данные по величинам стандартных энергий Гиббса образования соответствующих катионов Ln^{3+} , анионов OH^- , F^- и PO_4^{3-} , по закону Гесса были определены значения стандартных энергий Гиббса образования соответствующих соединений РЗЭ (табл. 3). Базовой реакцией для определения величин $\Delta_f G_{298}^\circ$ была реакция растворения исследуемых соединений РЗЭ в воде. По уравнению (6), используя полученные величины $\Delta_f H_{298}^\circ$ и $\Delta_f G_{298}^\circ$, были оценены значения изменения энтропии ΔS_{298}° (образ.) индивидуальных соединений РЗЭ

$$\Delta S_{298}^\circ = (\Delta_f H_{298}^\circ - \Delta_f G_{298}^\circ) / 298 \quad (6)$$

Значения стандартных энтропий указанных соединений S_{298}° были рассчитаны по величинам ΔS_{298}° (образ.) и по методу Киреева (из $[Ln_2O_3]$ и (H_2O) ; $[Ln_2O_3]$, $[P_2O_5]$ и $[H_2O]$; $[Ln_2O_3]$, (F_2) и $[H_2O]$), согласно которому в однотипных реакциях для однотипных соединений изменение энтропии варьируется в узких пределах. Тот же метод расчета энтропии был применен и в отношении кристаллогидратов солей ($LnPO_4 \cdot 2H_2O$, $LnF_3 \cdot 0,5H_2O$), энтропии которых, согласно исследованиям Киреева, мало отличаются от суммы энтропий соответствующей безводной соли и льда. Оцененные нами двумя различными методами значения S_{298}° совпадают в пределах погрешности вычислений (не более 5 отн. %) между собой. (см. табл. 3, в скобках приведены литературные данные).

Таблица 3

Термодинамические характеристики соединений РЗЭ

Соединение	$\Delta_{\text{раств.}} G_{298}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f H_{298}^\circ$	$-\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль*К) по урав.(6)/ по методу Киреева
La(OH) ₃	114	1413 (1415,4)	1304 (1283,7)	354 / (347)
Ce(OH) ₃	118	1407	1296	371 / 357
Nd(OH) ₃	121	1401	1289 (1278,6)	376 / 362
LaF ₃ ·0,5H ₂ O	105	1867	1745	407 / (396)
CeF ₃ ·0,5H ₂ O	106	1857	1731	420 / 406
NdF ₃ ·0,5H ₂ O	107	1847	1718	432 / 412
LaPO ₄ ·2H ₂ O	47	2614 (2618,7)	2458 (2358)	522 / (498)
CePO ₄ ·2H ₂ O	48	2599 (2520,1)	2441 (2284)	528 / 509
NdPO ₄ ·2H ₂ O	48	2590 (2606,2)	2431 (2368)	534 / 514
Pr(OH) ₃		1404 / (1417,0)	1293 (1284,6)	371 / (357)
PrF ₃ ·0,5H ₂ O		1852	1725	425 / 124
PrPO ₄ ·2H ₂ O		2590 (2618,7)	2438 (2385,3)	534 / 210

Используя правило термохимической корреляции величин $-\Delta_f H_{298}^\circ [Ln^{z^+}_n A_m]^{z^+}$ и логарифма порядкового номера элемента катиона $\lg N_{Ln}$ (правило А.Ф. Капус-

тинского) и метод сравнительного расчета физико-химических свойств в рядах сходных веществ, были оценены значения термодинамических параметров кристаллических $\text{Pr}(\text{OH})_3$, $\text{PrF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4, см. табл. 3). Установлено,

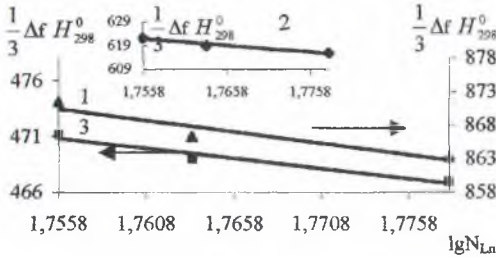


Рис. 4 Взаимосвязь $\Delta_f H_{298}^\circ$ [$\text{Ln}^{z'}_n \text{A}_m / z'$ и логарифма порядкового номера элемента катиона $\lg N_{L_n}$ (1 – фосфаты, 2 – фториды, 3 – гидроксиды РЗЭ)]

что взаимосвязь величин $\Delta_f H_{298}^\circ$ и $\lg N_{L_n}$ для исследуемых соединений отвечает линейной зависимости $\frac{1}{3} \Delta_f H_{298}^\circ = k * (\lg N_{L_n}) + b$, где коэффициенты k и b для фторидов, фосфатов и гидроксидов La, Ce и Nd равны -278 и 1110 ; -342 и 1471 ; -180 и 787 соответственно.

Экспериментально установленные и оцененные термодинамические характеристики исследуемых соединений РЗЭ использовали для расчета величин ΔH_{298}° , ΔS_{298}° , ΔG_{298}° процессов синтеза гидроксидов, фторидов, фосфатов лантаноидов из нитратов лантаноидов и гидроксидов, фторидов, фосфатов щелочных, щелочноземельных металлов и аммония. Установлено, что все рассматриваемые процессы синтеза экзотермичны и их осуществимость термодинамически вероятна ($\Delta G_{298}^\circ \ll 0$) в рассматриваемых условиях. Таким образом, исследуемые соединения РЗЭ могут быть синтезированы всеми рассмотренными способами. Наиболее экзотермичным является процесс синтеза соединений РЗЭ из их нитратов и гидроксида аммония, который использовали для синтеза концентрата соединений РЗЭ. С целью определения химического состава концентрата РЗЭ, полученного при нейтрализации растворов азотнокислотной обработки фосфогипса, было экспериментально установлено соотношение равновесных концентраций фторидов и фосфатов РЗЭ, при которых начинается их совместное осаждение. Лантаноиды осаждали нейтрализацией из модельного раствора, содержащего фосфат и фторид-ионы, а также из растворов азотнокислотной обработки фосфогипса. Было установлено, что основное количество лантана выпадает в виде гидроксида, при этом экспериментально определенное соотношение концентраций фосфата и фторида лантана в осадке близко к расчетному.

Для извлечения соединений РЗЭ из азотнокислотного раствора исследован процесс экстракционного извлечения соединений РЗЭ из азотнокислотных растворов обработки фосфогипса (пятая глава). В качестве экстрагентов использовали нейтральные фосфорорганические экстрагенты (изоамилидбутилфосфиноксид, бутиловый эфир фосфорной кислоты - трибутилфосфат и диизооктилметилфосфонат), обладающие значительной емкостью и селективностью при извлечении лантаноидов из растворов сложного солевого со-

става. Сольватное число в органической фазе при экстракции лантана из азотной кислоты при концентрациях до 15 % мас. было определено по методу разбавления органической фазы инертным разбавителем (керосином). Установлено, что зависимость коэффициента распределения лантана от концентрации экстрагента в логарифмических координатах являются прямолинейной, отвечают уравнению $3x+b$ (рис. 5) и коэффициенты распределения редкоземельных элементов изменяются пропорционально примерно третьей степени концентрации экстрагентов в неводной фазе (S), поэтому экстрагируемое соединение имеет состав $La(NO_3)_3 \cdot 3S$.

В работе определены константы экстракции La, Ce и Nd из 1n. раствора азотной кислоты и получены уравнения (7-9), описывающие взаимосвязь констант экстракции изученными фосфорорганическими экстрагентами и порядкового номера лантаноидов (рис. 6):

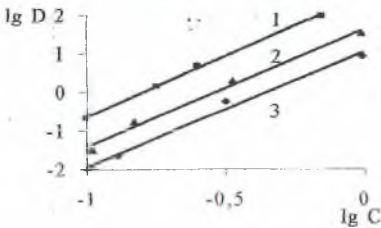


Рис. 5 Зависимость коэффициента распределения лантана D от концентрации экстрагента C

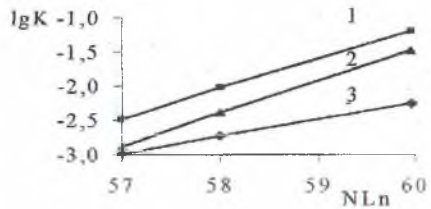


Рис. 6 Взаимосвязь константы экстракции РЗЭ K и порядкового номера элемента катиона N_{Ln} при экстракции 1 – ФОР, 2 – ДиОМФ, 3 – ТБФ

для ТБФ $lgK = 0,422N_{Ln} - 26,52$ (7); для ФОР $lgK = 0,365N_{Ln} - 23,3$ (8);

для ДиОМФ $lgK = 0,243N_{Ln} - 16,85$ (9).

Установлена зависимость константы экстракции при данном механизме экстрагирования от коэффициента распределения (см. рис. 5), концентрации экстрагента и нитрат-иона. Было установлено, что при разбавлении экстрагента керосином уменьшается коэффициент распределения лантаноидов и максимумы на кривых распределения сдвигаются в сторону больших равновесных концентраций РЗЭ в водной фазе с уменьшением концентрации экстрагентов в органической фазе (рис. 7). Таким образом, разбавление экстрагентов приводит к их насыщению при большей равновесной концентрации РЗЭ в водной фазе. Изучение влияния концентрации азотной кислоты на коэффициент распределения РЗЭ в исследуемых системах показало, что повышение ее концентрации приводит к снижению коэффициента распределения РЗЭ за счет конкурирующей экстракции азотной кислоты и снижения свободной концентрации экстрагента (рис. 8). При увеличении концентрации высаливателя (нитрат аммония) коэффициенты распределения соединений РЗЭ непрерывно возрастают за счет увеличения концентрации высаливающего катиона и общего нитрат-иона, в результате чего насыщение

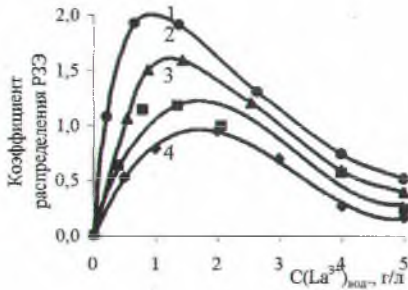


Рис. 7 Зависимость коэффициента распределения РЗЭ D от концентрации лантана в водной фазе $C(\text{La}^{3+})_{\text{водн.}}$ при различных концентрациях ДиОМФ: 1 – 50% ДиОМФ; 2 – 40% ДиОМФ; 3 – 25% ДиОМФ; 4 – 10% ДиОМФ

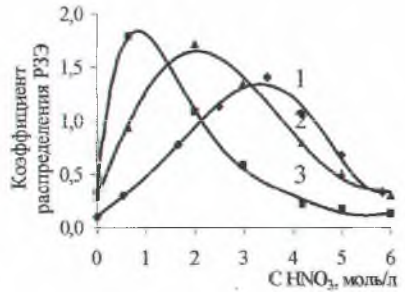


Рис. 8 Зависимость коэффициента распределения РЗЭ от концентрации азотной кислоты $C \text{HNO}_3$: 1 – для ТБФ; 2 – для ДиОМФ; 3 – для ФОР

органической фазы наступает при более низкой равновесной концентрации РЗЭ в водной фазе (рис. 9).

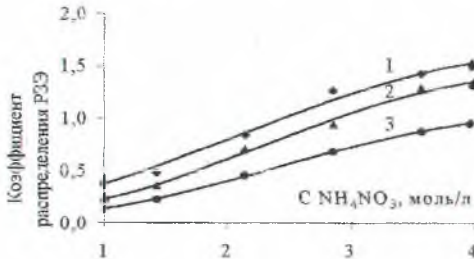


Рис. 9 Зависимость коэффициента распределения РЗЭ D от концентрации высаливателя NH_4NO_3 при экстракции: 1 – 30% ТБФ; 2 – 30% ДиОМФ; 3 – 30% ФОР

Установлено, что коэффициент распределения лантаноидов в присутствии ионов $\text{F}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-}$ в растворах, получаемых при обработке фосфогипса или концентрата РЗЭ азотной кислотой, снижается из-за образования устойчивых не экстрагируемых фосфатных, фторидных и сульфатных комплексов РЗЭ. Обоснованы параметры экстракционного извлечения редкоземельных элементов и закономерный ряд экстракционной способности $\text{ТБФ} < \text{ДиОМФ} < \text{ФОР}$.

В шестой главе на основании проведенных исследований предложен метод синтеза соединений РЗЭ при кислотной обработке фосфогипса, который положен в основу принципиальной схемы получения концентрата РЗЭ из фосфогипса. Схема состоит из ряда технологических операций, широко используемых в химической промышленности и при производстве соединений РЗЭ. При апробации предложенной схемы в УП "Минский НИИ радиоматериалов" в лабораторных условиях получен концентрат, содержащий не менее 96 % мас. оксидов РЗЭ. Предложенная схема процесса извлечения РЗЭ из фосфогипса может быть реа-

лизована на предприятиях по производству ЭФК дигидратным методом из апатитового концентрата, в частности, на ПРУП "Гомельский химический завод".

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методология целенаправленного использования химического, потенциометрического, микроскопического, лазерного масс-спектроскопического, рефрактометрического, ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов и калориметрического определения химического состава растворов и твердых фаз равновесных систем $LnA_m - H_2O$ (где $Ln=La, Ce, Nd$; $A=OH^-, F^-, PO_4^{3-}$) и $LnA_m - H_3PO_4$ (где $A = F^-, PO_4^{3-}$), сочетание которых обеспечило установление широкого спектра надежных и взаимосвязанных данных по растворимости фторидов, фосфатов La, Ce, Nd в смеси фосфорной и серной кислот при 70 °С, гидроксидов, фторидов, фосфатов La, Ce, Nd в воде при 25 и 50 °С, термохимических данных, закономерностей их изменения, результатов экстракционного извлечения соединений РЗЭ из азотнокислых растворов при определении условий извлечения соединений РЗЭ из фосфогипса, на основе которых были решены задачи и достигнута цель диссертационной работы [7, 8, 10, 11].

2. Определена химическим методом растворимость фторидов, фосфатов La, Ce, Nd в растворе смеси фосфорной и серной кислот при 70 °С, определена методом измерения электропроводности растворимость кристаллических $Ln(OH)_3$, $LnPO_4 \cdot 2H_2O$, $LnF_3 \cdot 0,5H_2O$ (где $Ln = La, Ce, Nd$) в воде при 25 и 50 °С, константы растворимости этих соединений в воде и в модельных смесях растворов фосфорной и серной кислот, соответствующих по составу производственным растворам при получении ЭФК, установлена корреляция растворимости и электронного строения исследуемых соединений [10].

3. Определены методом калориметрии тепловые эффекты процесса синтеза гидроксидов, фторидов, фосфатов лантанов из нитратов и соответствующих соединений аммония при температуре 25 °С. На основе полученных данных установлены взаимосогласующиеся (по сравнению с литературными данными) и надежные значения стандартных энтальпии образования, энергии Гиббса и энтропии исследуемых соединений ($La(OH)_3$, $Ce(OH)_3$, $Nd(OH)_3$, $LaF_3 \cdot 0,5H_2O$, $CeF_3 \cdot 0,5H_2O$, $NdF_3 \cdot 0,5H_2O$, $LaPO_4 \cdot 2H_2O$, $CePO_4 \cdot 2H_2O$, $NdPO_4 \cdot 2H_2O$). Используя метод сравнительного расчета физико-химических свойств в рядах сходных веществ, оценены те же термодинамические характеристики $Pr(OH)_3$, $PrF_3 \cdot 0,5H_2O$, $PrPO_4 \cdot 2H_2O$ [10].

4. Сочетанием химических и физико-химических методов установлено, что РЗЭ не входят непосредственно в структуру дигидрата сульфата кальция в виде изоморфной примеси, а присутствуют в фосфогипсе в виде гидратированных фосфатов и фторидов [10, 12].

5. Определены константы экстракции лантана, церия, неодима из кислотного раствора ($Ln \cdot HNO_3$) трибутилфосфатом, диизоктилметилфосфонатом, изо-

амилдибутилфосфиноксидом, подтверждено образование сольватов состава $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{S}$ при экстракции РЗЭ фосфорорганическими соединениями состава S, установлена зависимость коэффициента распределения РЗЭ от влияния различных факторов: разбавление экстрагента, повышение концентрации HNO_3 , ионов F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , понижение концентрации высаливателя (NH_4NO_3) приводит к понижению коэффициента распределения РЗЭ. Обоснован закономерный ряд экстракционной способности – ТБФ < ДиОМФ < ФОР, закономерный ряд влияния ионов SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < F⁻ на снижение эффективности экстракции РЗЭ, выбор оптимальных условий экстракционной способности из растворов азотно-кислотной обработки фосфогипса [8].

6. Методом планирования факторного эксперимента определено влияние ряда факторов (X_1 – продолжительность разложения; X_2 – избыток азотной кислоты от стехиометрического в пересчете на Ce_2O_3 ; X_3 – температура процесса) на степень извлечения РЗЭ в раствор, установлена полиномиальная взаимосвязь факторов X_1 – X_3 и контролируемой характеристики (степень извлечения РЗЭ в раствор): $Y = 82,51 + 1,69 \cdot X_1 + 10,66 \cdot X_2 + 3,26 \cdot X_3 + 1,86 \cdot X_1 \cdot X_3$. Предложена и апробирована в УП "Минский НИИ радиоматериалов" принципиальная схема получения концентрата, содержащего не менее 96 % мас. оксидов РЗЭ, методом его экстракционного извлечения из фосфогипса ПРУП "Гомельский химический завод", что позволило достичь 55%-ную степень извлечения РЗЭ при использовании 50 % об. диизооктилметилфосфоната и получить 140 г. оксидов РЗЭ [8, 11].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Воробьев Н.И., Тетеревков А.И., Зык В.В. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса с применением азотной кислоты // Труды БГТУ. Сер. III: Химия и химическая технология.-1997.- Вып. V.-С. 114–119.

2. Зык В.В., Воробьев Н.И. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса // Техника и технология экологически чистых производств. Тез. докл. II междунар. симп. мол. уч., асп. и студ. / МГУИЭ.-М., 1998.-С. 45.

3. Воробьев Н.И., Тетеревков А.И., Зык В.В. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса серной кислотой // Весці Акад. навук Беларусі. Сер. хімічных навук.-1998.-№ 2.-С. 103-106.

4. Воробьев Н.И., Зык В.В. Получение концентрата редкоземельных элементов из фосфогипса // Состояние и развитие производств химических продуктов: Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 1998г: М., 1998.- С. 29–30.

5. Зык В.В., Воробьев Н.И. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тез. докл. III науч.-техн. конф., Гродно, 25-26 июня 1998 г. / Нац. Акад. наук РБ. Мин. прир. рес. и охр. окр. среды. –Гродно, 1998.-С. 245-246.

6. Зык В.В., Воробьев Н.И. Подготовка фосфогипса для получения вяжущих материалов с извлечением РЗЭ // Экология и молодежь: Материалы МНПК / Мин. обр. РБ. ГГУ.-Гомель, 1998.-С. 28-29.

7. Зык В.В. Комплексная утилизация фосфогипса с извлечением РЗЭ // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы МНПК / Мин. обр. РБ. Концерн "Белнефтехим". БГТУ.-Минск, 2000.-С.31-33.

8. Зык В.В., Галиева Ж.Н. Получение оксидов редкоземельных элементов из растворов выщелачивания фосфогипса // Весці Акад. навук Беларусі. Сер. хімічных навук.-2001.-№ 1.-С. 12-14.

9. Зык В.В., Воробьев Н.И. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса // Природные ресурсы.- 2001.-№1.-С. 43-50.

10. Зык В.В., Новиков Г.И. Термодинамическое изучение процессов осаждения и растворимости $\text{Ln}(\text{OH})_3$, $\text{LnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где Ln – La, Ce, Nd) // Труды БГУ. Сер. III: Химия и технология неорганических материалов и веществ.-2004.-Вып. XI.-С. 74-77.

11. Заявка на выдачу патента Республики Беларусь МПК 7 С 01F 17/00. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Зык В.В. - № а 20010902; Заявл. 26.10.2001; Решение о выдаче патента на изобретение 21.10.2004 // Официальный бюллетень / Госуд. пат. ведомство Респ. Беларусь.- 2003.-№ 2. – С. 33.

12. Зык В.В., Новиков Г.И. Поведение редкоземельных элементов при сернокислотной переработке природных фосфатов // Весці Акад. навук Беларусі. Сер. хімічных навук.-2005.-№ 2.

РЗЭ

РЕЗЮМЕ

ЗЫК Виктор Викторович

**СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКЕ ФОСФОГИПСА**

СИНТЕЗ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ФОСФОГИПС, РАВНОВЕСИЕ,
РАСТВОРИМОСТЬ, СОСТАВ, ХАРАКТЕР ВКЛЮЧЕНИЯ,
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ЭКСТРАКЦИЯ,
ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА.

Основными объектами исследования были фториды, фосфаты и гидроксиды лантана, церия, неодима и фосфогипс. Предметом исследования являлась взаимосвязь условий синтеза соединений РЗЭ при кислотной обработке фосфогипса с их растворимостью, термодинамическими характеристиками, характером включения соединений РЗЭ в состав фосфогипса, результатами исследования процессов экстракционного извлечения лантаноидов из нитратных растворов.

Целью настоящей работы была разработка методов целенаправленного синтеза соединений лантаноидного ряда редкоземельных элементов с заданным химическим составом при кислотной обработке фосфогипса на основе полученных данных по растворимости, экстракции и термодинамических характеристик индивидуальных соединений редкоземельных элементов.

Проведено исследование равновесий растворимости LnF_3 и LnPO_4 в фосфорной кислоте при 70°C и LnF_3 , LnPO_4 , $\text{Ln}(\text{OH})_3$ в воде при 25 и 50°C , определены константы и установлены закономерности равновесия растворения исследуемых соединений в ряду лантаноидов.

Установлены химический состав и характер включения соединений РЗЭ в состав фосфогипса.

Рассчитана система термодинамических характеристик процессов синтеза фторидов, фосфатов, гидроксидов лантана, церия, неодима из нитратов, стандартные значения энтальпии образования, энергии Гиббса и абсолютной энтропии индивидуальных соединений редкоземельных элементов.

Исследованы процессы экстракции редкоземельных элементов из азотно-кислых растворов фосфорорганическими соединениями: трибутилфосфатом, диизооктилметилфосфонатом, изоамилдIBUTИЛфосфиноксидом.

Предложена и апробирована в УП "Минский НИИ радиоматериалов" принципиальная схема процесса извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса ПРУП "Гомельский химический завод" с получением группового концентрата РЗЭ с содержанием не менее 96 % мас. основного вещества.

РЭЗЮМЭ

ЗЫК Віктар Віктаравіч

СІНТЭЗ ЗЛУЧЭННЯЎ РЭДКАЗЯМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТАЎ
ПРЫ КІСЛОТНАЙ ПЕРАПРАЦОЎЦЫ ФАСФАГІПСУСІНТЭЗ, РЭДКАЗЯМЕЛЬНЫЯ ЭЛЕМЕНТЫ, ФАСФАГІПС, РАЎНАВАГА,
РАСТВОРАЛЬНАСЦЬ, СКЛАД, ХАРАКТАР УКЛЮЧЭННЯЎ,
ТЭРМАДЫНАМІЧНЫЯ ХАРАКТАРЫСТЫКІ, ЭКСТРАКЦЫЯ,
ПРЫНЦЫПОВАЯ СХЕМА.

Асноўнымі аб'ектамі даследавання былі фтарыды, фасфаты гідраксіды лантану, цэрыю, неадыму і фасфагіпс. Прадметам даследавання з'яўлялася ўзасмасувязь умоў сінтэзу злучэнняў РЗЭ пры кіслотнай перапрацоўцы фасфагіпсу з іх растваральнасцю, тэрмадынамічнымі характарыстыкамі, характарам уключэнняў злучэнняў РЗЭ ў склад фасфагіпсу, вынікі даследавання працэсаў экстракцыйнага вымання лантаноідаў з нітратных раствораў.

Мэтай дадзенай работы была распрацоўка мэтадаў мэганакраванага сінтэзу злучэнняў лантаноіднага рада рэдказемельных элементаў з дадзеным хімічным складам пры кіслотнай апрацоўцы на аснове атрыманых даных па растваральнасці, экстракцыі і тэрмадынамічных характарыстыках індывідуальных злучэнняў рэдказемельных элементаў.

Праведзена даследаванне раўнавагі растваральнасці LnF_3 , LnPO_4 у фосфарнай кіслаце пры 70°C і LnF_3 , LnPO_4 , $\text{Ln}(\text{OH})_3$, у вадзе пры 25 і 50°C , вызначаны канстанты і ўстаноўлены заканамернасці раўнавагі растваральнасці даследуемых злучэнняў у радзе лантаноідаў.

Устаноўлены хімічны склад і характар уключэнняў злучэнняў у складзе фасфагіпсу.

Разлічаны сістэма тэрмадынамічных характарыстык працэсаў сінтэзу фтарыдаў, фасфатаў, гідраксίδαў лантану, цэрыю, неадыму з нітратаў, стандартныя значэнні энтальпіі ўтварэння, энергіі Гібса і абсалютнай энтрапіі індывідуальных злучэнняў рэдказемельных элементаў.

Даследаваны працэсы экстракцыі рэдказемельных элементаў з азотнакіслых раствораў фосфарарганічнымі злучэннямі: трыбутилфасфатам, дыізаактылметылфасфанатам, ізаамілдыбутилфасфінаксідам.

Прапанавана і апрабавана ў УП "Мінскі НДЦ радыематэрыялаў" прынцыповая схема працэсу вымання рэдказемельных элементаў з фасфагіпсу ПРУП "Гомельскі хімічны завод" з атрыманнем групавога канцэнтрата РЗЭ, які змяшчае не менш за 96 % мас. асноўнага рэчыва.

SUMMARY

Zyk Viktor Viktorovich

**SYNTHESIS OF RARE EARTH COMPOUNDS
BY ACID TREATMENT OF PHOSPHOGYPSUM**

SYNTHESIS, RARE EARTH ELEMENTS, PHOSPHOGYPSUM, EQUILIBRIUM, SOLUBILITY, COMPOSITION, NATURE OF INCLUSION, THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS, EXTRACTION, SCHEMATIC DIAGRAM.

The main objects of the investigation were lanthanum, cerium and neodymium fluorides, phosphates and hydroxides, as well as phosphogypsum. The subject of the investigation was correlation between conditions of synthesis of rare earth elements (REE) compounds and their solubility, thermodynamic characteristics, nature of REE compounds inclusion into phosphogypsum, as well as results of studying processes of lanthanides extraction from nitrate solutions.

The purpose of this work was to develop methods for purposeful synthesis of lanthanide compounds with predetermined chemical composition during phosphogypsum acid treatment on the basis of data obtained on solubility, extraction and thermodynamic characteristics of individual REE compounds.

Solubility equilibriums for LnF_3 and LnPO_4 in phosphoric acid at 70 °C, as well as for LnF_3 , LnPO_4 and $\text{Ln}(\text{OH})_3$ in water at 25 °C and 50 °C have been studied. Solubility constants of these compounds have been determined; principles of dissolution equilibrium for the above lanthanide compounds have been established.

Chemical composition of these compounds and nature of their inclusion into phosphogypsum has been determined.

The complex of thermodynamic characteristics for processes of preparation of lanthanum, cerium, neodymium fluorides, phosphates and hydroxides from their nitrates, standard enthalpies of formation, Gibbs energies and absolute entropies for individual compounds have been calculated.

Processes for REE compounds extraction from solutions obtained through phosphogypsum treatment by nitric acid, using organophosphorus compounds, such as tributyl phosphate, di-*iso*-octyl methylphosphonate, *iso*-amyldibutylphosphine oxide, have been investigated.

The schematic process diagram for obtaining group REE concentrate containing no less than 96 % ww. of the main compound, from phosphogypsum produced at Gomel Chemical Plant, have been proposed and tested in Minsk Research Institute of Radio Materials.

Зык Виктор Викторович

**СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКЕ
ФОСФОГИПСА**

Подписано в печать 31.03.2005. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,3.
Тираж 60 экз. Заказ 179.

Учреждение образования
"Белорусский государственный технологический университет".
220050, Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
"Белорусский государственный технологический университет".
220050, Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.