

Студент гр. 104517 Гапуржонов Д.Г.

Научные руководители – Зык Н.В.

Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Апатитовые руды Кольского полуострова, как известно, представлены главным образом кальцийфторапатитом $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Установлено, что для апатитов характерно изоморфное замещение ионов кальция, образующих решетку кристаллов $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, ионами РЗЭ, которые имеют близкие кристаллохимические радиусы. Сложность химического состава апатитового концентрата и высокая кислотность в экстракторах при разложении фосфатов создают благоприятные условия для замещения ионов друг другом в процессе образования кристаллических осадков при преимущественном образовании сульфата кальция. В процессе сернокислотного разложения апатита образуется экстракционная фосфорная кислота концентрации 34-50 % мас., что создает благоприятные условия для образования фосфатов лантаноидов. Исходный апатитовый концентрат содержит соединения фтора, следовательно, в растворах, получаемых при его разложении в процессе обработки серной кислотой, присутствуют фториды и весьма вероятно образование фторидов лантаноидов.

С целью установления механизма включения РЗЭ в состав фосфогинса ПРУП "Гомельский химический завод" методом рентгенофазового анализа проведено исследование систем состава $\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LaF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Установление возможности сокристаллизации $\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LaF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ с $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проводилось следующим образом. Образцы получали в результате совместного осаждения соответствующих количеств сульфатов, фосфатов и фторидов лантана из 1,0 н. нитратных растворов состава $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ("ХЧ") при добавлении расчетных количеств серной, фосфорной и фтористоводородной кислот. Параллельно проводили осаждение из фосфорнокислых буферных растворов, содержащих 25-35 % мас. P_2O_5 (в пересчете), т.е. в присутствии значительного избытка P_2O_5 , в которые вводили стехиометрические количества нитратов лантана и кальция. Перемешивание растворов и осаждение проводили в термостатированном сосуде с обратным холодильником, снабженным мешалкой в течение 2-4 ч при температуре 70 °С. Осадки промывали горячей водой и спиртом до полного удаления следов фосфорной кислоты и воды. Фазовый состав и параметры элементарных ячеек полученных осадков контролировали рентгенографически. Исследование систем $\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LaF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ было выполнено в широком концентрационном интервале с шагом 10 % мас. по содержанию соединений РЗЭ. В результате исследования указанных систем не установлено наличия химического взаимодействия или образования твердых растворов при кристаллизации осадков из сульфатно-фосфатных растворов. Линии рентгенограмм исследуемых образцов не претерпевают никаких смещений, что свидетельствует об отсутствии любых замещений ионов Ca^{2+} на La^{3+} в структуре дигидрата сульфата кальция. Таким образом, в процессе производства экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном режиме редкоземельные элементы не входят непосредственно в структуру дигидрата сульфата кальция в виде изоморфной примеси.