

РАСТВОРИМОСТЬ ФОСФАТА ЦЕРИЯ (III) ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И КОНЦЕНТРАЦИЯХ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Изучена растворимость фосфата церия (III) в системе $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – растворы экстракционных фосфорных кислот (ЭФК) и в системе $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – модельные растворы H_3PO_4 в зависимости от температуры и концентрации ортофосфорной кислоты. Найдены значения показателя растворимости pS от величины pH раствора. Предложен механизм процессов кристаллизации и растворения $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

The solubility of cerium (III) phosphate in a system $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – solutions of extract phosphoric acids (EPA) and in a system $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – model solutions H_3PO_4 is studied in depending on temperature and concentration orthophosphate of an acid. The values of a parameter of oxygen solubility pS from value pH of solution are retrieved.

Целью наших работ является извлечение редкоземельных металлов (РЗМ) из экстракционных ортофосфорных кислот, продукционной (ПЭФК) и оборотной (ОЭФК), получаемых при серно-кислотном вскрытии кольских апатитов [2]. Растворы ПЭФК и ОЭФК содержат соответственно около 0,1 и 0,05-0,06 % по массе лантаноидов, элементарный состав которых по данным работы [2] следующий, % по массе от суммы Ln_2O_3 : La 19,9, Ce 43,2, Pr 5,0, Nd 19,2, Sm 2,9, Eu 0,9, Cd 2,3, Tb 0,5, Dy 1,3, Ho <0,1, Er 0,5, Tm <0,1, Yb 0,6, Lu 0,1, Y 3,7.

Предлагаемый нами способ извлечения РЗМ основан на кристаллизации их фосфатов или фторидов из растворов экстракционных ортофосфорных кислот на затравочных фазах, обладающих структурным подобием. Поскольку лантаноиды представлены, в основном, металлами цериевой подгруппы, в качестве затравочных фаз использовали фосфат церия (III), полученный осаждением из 0,1 М раствора нитрата церия (III), подкисленного HNO_3 0,1 М раствором ортофосфорной кислоты до pH = 3 и высушенный при 230 °С. По данным химического и рентгенофазового анализов полученный

ортофосфат церия (III) соответствовал формуле $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Растворимость фосфата церия (III) в ортофосфорной кислоте изучали в статических условиях путем фотометрического определения содержания церия в пробах анализируемого раствора. Пробы анализируемого раствора отбирали из герметичной термостатированной ячейки, в которой осуществлялось интенсивное перемешивание (около 1000 об./мин) жидкой и твердой фаз.

В первой серии экспериментов изучали растворимость фосфата церия $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в модельной фосфорной кислоте с концентрацией 5,78 моль/кг, соответствующей таковой в растворе ПЭФК, при температурах от 25 до 90 °С.

В модельном растворе при температуре 25 °С значения растворимости были получены двумя путями: насыщением раствора ортофосфорной кислоты фосфатом церия (III) и снятием пересыщения раствора за счет кристаллизации фосфата церия (III) на затравке. Экспериментальное определение растворимости в условиях насыщения раствора проводили в термостатированной полиэтиленовой ячейке объемом 250 см³ при непрерывном перемешивании и соотноше-

нии объема жидкой фазы V к массе твердой m , равном $100 \text{ см}^3/\text{г}$. Опыт проводили в течение 4-5 месяцев.

Опыты по изучению растворимости путем снятия пересыщения в модельном растворе с затравочной фазой продолжались от 6 до 8 ч. За равновесную концентрацию C_{eq} принималось ее неизменное значение после 10-12 ч термостатирования и перемешивания.

Пробы исследуемого раствора анализировали фотометрическим методом с арсеназо (III) [3]. Метод с арсеназо (III), образующим с соединениями РЗМ окрашенные комплексы фиолетового цвета, позволяет определить от 0,01 до 2 мг/л элемента. При концентрации элемента 0,01-0,04, 0,04-0,4 и 0,4-2 мг/л погрешность определения составляет соответственно 10-15, 5-7 и 2-3 %. Избирательность метода невысока: мешает присутствие Th, Zr, U, Bi, Cu и фторидов. На контрольных пробах было показано, что наличие в растворе до 1,5 % по массе фтора не отражается на результатах анализа. Железо и алюминий не мешают до отношения $\text{Me}:\text{РЗМ} = 300:1$. Железо (III) в процессе анализа маскируется аскорбиновой кислотой. Кальций и другие элементы, образующие в растворах одно- и двухзарядные катионы, практически не мешают. Фосфаты могут присутствовать в количествах до 20 мг на 25 мл исследуемого раствора, оксалаты – до 1 мг на 25 мл.

Навеску анализируемого раствора массой 2,5-5 г, взятую с точностью до $2 \cdot 10^{-4}$ г, количественно переносили в мерную колбу на 100 мл, куда предварительно наливали 20 мл воды и 2 мл концентрированной азотной кислоты, и разбавляли водой до метки. Аликвотную часть анализируемого раствора (5-10 мл с $\text{pH} = 2-3$), содержащую предположительно 10-80 мкг элемента, переносили в мерную колбу на 50 мл, добавляли 1 мл 1-процентного раствора аскорбиновой кислоты, 3-4 капли насыщенного водного

раствора α -динитрофенола (индикатор), затем по каплям раствор аммиака (1 : 10) до желтой окраски и раствор соляной кислоты (1 : 10) до полного обесцвечивания раствора. Затем приливали 20 мл ацетатной буферной смеси с $\text{pH} = 3,0$, 2 мл 0,1-процентного водного раствора арсеназо (III) и доводили раствор до метки водой.

Измерения проводили при длине волны $\lambda = 665 \text{ нм}$ в 10-миллиметровой кювете на приборе СФ-26 ЛОМО. Исследуемый раствор с определенным количеством арсеназо (III) сравнивали с водным раствором при том же значении pH ($\text{pH} = 3,0$) и таким же количеством добавленного раствора арсеназо (III) и всех вышеуказанных реактивов. Содержание РЗМ находили по калибровочной кривой, построенной с содержанием лантаноидов от 0,02 до 0,1 мг в аликвоте от 2 до 10 мл.

При выполнении аналитических работ по определению содержания церия или суммы лантаноидов использовали рекомендованные реактивы марки «чда».

В модельном растворе при температуре 25°C были получены значения растворимости S в условиях установления равновесия путем насыщения раствора и путем снятия насыщения на затравке. Полученные значения S в условиях установления равновесия путем насыщения раствора (5,62 ммоль/кг) оказались близкими к значениям растворимости путем снятия пересыщения на затравке (6,49 ммоль/кг). Таким образом, можно утверждать, что в системе $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_3\text{PO}_4$, установленное значение равновесия путем снятия насыщения на затравке при различных температурах, является истинным значением растворимости.

Экспериментальные значения растворимости $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при температурах от 298,15 до 363,15 К в сравнении с нашими расчетными данными следующие (см. также [рис.1](#)):

$T, \text{ K}$	298,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15	363,15
$S_{\text{эксп}}, \text{ ммоль/кг}$	6,49	4,36	3,47	2,57	2,01	1,68	1,28
$S_{\text{расч}}, \text{ ммоль/кг}$	6,79	4,28	3,22	2,48	1,94	1,54	1,25

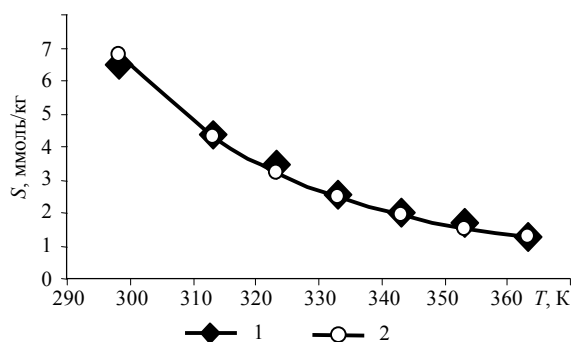


Рис.1. Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости растворимости S фосфата церия (III) от температуры при концентрации ортофосфорной кислоты 5,78 моль/кг

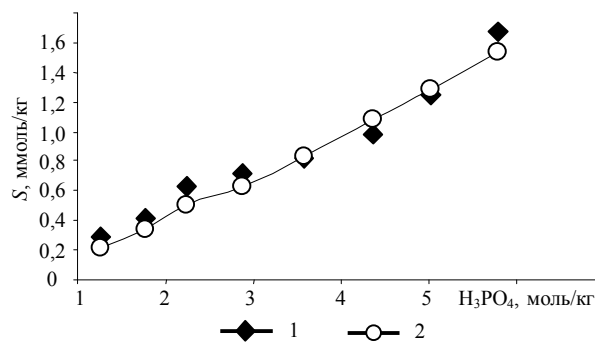


Рис.2. Экспериментальные (1) и расчетные (2) значения растворимости фосфата церия (III) в зависимости от концентрации H_3PO_4

Как видно, экспериментальные значения растворимости $S_{\text{экс}}$ хорошо согласуются с расчетами равновесной концентрации S_{eq} . Подтверждается и обратная пропорциональная зависимость S_{eq} от температуры.

Для исследования растворимости церия в модельной системе от концентрации фосфорной кислоты были получены растворы H_3PO_4 с концентрациями, соответствующими расчетным: 5,03; 4,37; 3,59; 2,88; 2,24; 1,77 и 1,26 моль/кг. Полученные экспериментальные значения равновесной концентрации фосфата церия (III) в модельном растворе при $T = 353,15$ К следующие (см. также рис.2):

Концентрация H_3PO_4 , моль/кг	5,78	5,03	4,37	3,58
$S_{\text{экс}}$, ммоль/кг	1,68	1,25	0,98	0,82
$S_{\text{расч}}$, ммоль/кг	1,54	1,29	1,08	0,83
Концентрация H_3PO_4 , моль/кг	2,88	2,24	1,77	1,26
$S_{\text{экс}}$, ммоль/кг	0,72	0,63	0,42	0,29
$S_{\text{расч}}$, ммоль/кг	0,63	0,50	0,34	0,22

Таким образом, термодинамический расчет значений растворимости и равновесных ионных форм фосфата церия (III) соответствует экспериментальным данным.

Для нахождения зависимости растворимости фосфата церия (III) от содержания в производственных растворах фосфорной кислоты провели экспериментальные исследования с использованием затравок $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$. Для эксперимента на затравке $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ (см. таблицу) были взяты промышленные растворы ЭФК (растворы 1, 3, 4), полученные разбавлением исходного промышленного раствора ПЭФК с концентрацией H_3PO_4 5,72 моль/кг (раствор 5), раствор ОЭФК с концентрацией H_3PO_4 2,46 моль/кг (раствор 2).

Как видно из рис.3, растворимость фосфата церия (III) в системе $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ – ЭФК повышается с ростом концентрации ЭФК. Следует отметить, что растворимость фосфата церия в системе $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ –

Равновесное содержание лантаноидов при кристаллизации на затравках из промышленных растворов ЭФК

Раствор	Содержание H_3PO_4 , моль/кг	pH раствора	Исходное содержание лантаноидов C_0 , ммоль/кг	Равновесное содержание лантаноидов C_{eq} , ммоль/кг	Показатель растворимости pS
1	1,99	0,92	3,46	1,42	2,850
2	2,46	0,88	4,03	1,77	2,750
3	3,06	0,83	5,19	2,39	2,620
4	4,10	0,77	6,99	3,93	2,406
5	5,72	0,70	10,27	5,90	2,230

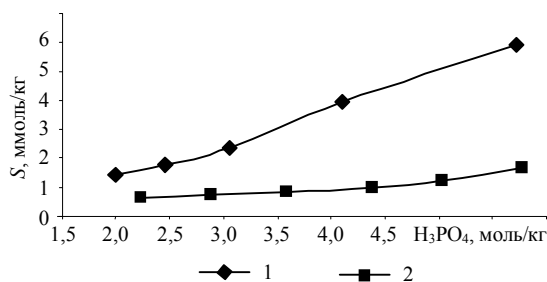


Рис.3. Экспериментальные значения растворимости фосфата церия (III) в системе $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ – ЭФК (1) и в системе $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ – модельные растворы H_3PO_4 (2) в зависимости от концентрации H_3PO_4

H_3PO_4 ниже таковой в системе $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ – ЭФК при одинаковых концентрациях фосфорных кислот. Количество примесей в ЭФК не настолько изменяет ионную силу, чтобы значительно влиять на растворимость $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$. С большей долей вероятности можно объяснить это явление снижением концентрации собственно церия (III) в растворе при переходе от модельной кислоты к ЭФК. Содержание суммы лантана, церия, празеодима, и неодима в семействе лантаноидов составляет 70 %.

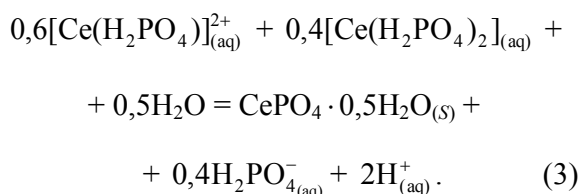
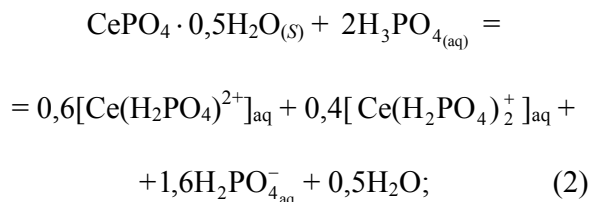
Кристаллизация из ЭФК происходит вследствие превышения произведения растворимости фосфатов этих элементов цериевой подгруппы. Известно, что растворимость фосфатов лантаноидов возрастает с уменьшением ионного радиуса в ряду от лантана к неодиму, что связано с усилением процесса комплексообразования в растворе ЭФК. В системах с Y, Eu, Gd, Th, Lu даже в слабой фосфорной кислоте установлено образование кислых фосфатных солей типа $Ln(H_2PO_4)_3 \cdot nH_2O$ и $H_3Ln(PO_4)_2 \cdot nH_2O$. Образование этих комплексов объясняется большей растворимостью фосфатов лантаноидов иттриевой группы [1].

Зависимость растворимости фосфатов суммы РЗМ от pH раствора описывается уравнением

$$pS = 2,09 pH + 0,21. \quad (1)$$

Растворимость фосфатов РЗМ пропорциональна квадрату концентрации ионов водорода $C_{eq} \approx [H^+]^2$, что согласуется с расчетными и экспериментальными данными для модельных растворов. Это подтверждает

предположение, что при переходе от модельных растворов к растворам ЭФК процессы кристаллизации и растворения суммы РЗМ описываются уравнениями



Выводы

1. Растворимость фосфата церия (III) в системе $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ – ЭФК и в системе $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ – модельные растворы H_3PO_4 повышается с ростом концентрации ЭФК. Однако растворимость фосфата церия в системе $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ – H_3PO_4 ниже таковой в системе $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ – ЭФК при одинаковых концентрациях фосфорных кислот, что объясняется снижением концентрации собственно церия (III) в растворе при переходе от модельной кислоты к ЭФК.

2. Экспериментальные значения растворимости хорошо согласуются с расчетными и подтверждают обратно пропорциональную зависимость растворимости от температуры.

3. Процессы кристаллизации и растворения $CePO_4 \cdot 0,5H_2O$ описаны реакциями (2) и (3).

4. Экспериментально определенные значения показателя растворимости pS находятся в линейной зависимости от величины pH раствора согласно уравнению (1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайличенко А.И. Редкоземельные металлы / А.И.Михайличенко, Е.Б.Михлин, Ю.Б.Патрикеев. М.: Металлургия, 1987. 230 с.
2. Победоносцев В.А. Анализ редкоземельного сырья Кольского полуострова и продукты его переработки. Апатиты: Изд-во АН СССР, 1987. С.52-59.
3. Савин С.Б. Арсеназо III. М.: Атомиздат, 1966. 256 с.