

ПОЛУЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ

Адамович Е.И.

Научный руководитель асс. Козловская И.Ю.

УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)

Наибольшая часть мировых ресурсов редкоземельных элементов (РЗЭ) сосредоточена на бастанезитовых месторождениях КНР. Китай обладает самыми большими разведанными запасами РЗЭ – 89000 тыс. т и является лидером по добыче – 120 тыс. т в год. В странах СНГ разведанные запасы РЗЭ составляют около 21000 тыс. т. Второе место по запасам РЗЭ принадлежит России, почти 75 % из них сконцентрировано в Мурманской области, еще около 16 % – в Якутии, некоторое количество в Коми, Красноярском крае, Тыве. Крупные месторождения монацита сосредоточены в Австралии, Бразилии, КНР, Индии, Малайзии, ЮАР, Шри-Ланке, Таиланде и США. Спрос на РЗЭ постоянно растет, что связано с развитием высокотехнологичных отраслей промышленности [1, 2].

Актуальным является поиск альтернативных источников редкоземельных элементов, в качестве которых могут рассматриваться отходы производства: фосфогипс (содержание РЗЭ 0,3–0,6 %), красные шламы глиноземных производств (менее 0,1 %), золошлаковые отходы (0,5–0,9 %), отходы постоянных магнитов, отработанный катализатор крекинга (1,7–2 %). Однако получение из этого сырья продуктов высокой степени чистоты представляет сложную задачу по причине многокомпонентного состава и образования большого количества вторичных отходов.

1. Переработка фосфогипса. Как отмечено в [3], фосфогипс, кроме РЗЭ, содержит тяжелые металлы, такие как кадмий, хром, кобальт, ртуть, медь, свинец, никель, цинк и стронций. Большинство фосфатных руд обогащено ураном, соединения которого, растворяясь в кислоте, переходят в экстракционную фосфорную кислоту, а в фосфогипсе остается радий. Существует достаточно большое количество известных и новых методов по извлечению солей редкоземельных элементов из фосфогипса. Например, все компоненты могут быть извлечены из фосфогипса с получением гашеной извести или безводного гипса. Если фосфогипс последовательно обрабатывать хлоридом и сульфатом аммония, то в результате можно получить безводный гипс. Если заменить сульфат аммония на щелочь, то получается гашеная известь. В обоих случаях получают концентраты редкоземельных элементов и тяжелых металлов. Так фосфогипс из фосфоритов содержит до 20 % нерастворимого остатка, в котором находится около 5,4 % оксида лантана, что составляет примерно 10,8 кг на 1 т фосфогипса. По предложенной схеме лантаноиды извлекаются в виде хлоридов, что даст около 7 кг хлорида лантана.

Известна схема комплексной переработки фосфогипса в сульфат аммония и карбонат кальция с извлечением редкоземельных элементов [3]. Этот способ известен достаточно давно и его главным недостатком является трудность операции фильтрования карбоната кальция, так как последний образует мелкие кристаллы, и отмывка осадка затруднена. Редкоземельные элементы выделяются в осадок при перекристаллизации карбоната кальция и подлежат дальнейшей переработке.

2. Переработка красных шламов глиноземных производств.

Пробу красного шлама, полученного при переработке бокситов по методу Байера и содержащего 12% Al_2O_3 , 14% CaO , 36% Fe_2O_3 , 9% SiO_2 , 4% TiO_2 и 0,0007% Sc, подвергают восстановительной плавке при 1400 °С с известняком и коксом в течение 80 мин. При плавке образовывается саморассыпающийся алюмокальциевый шлак примерного состава: 20% Al_2O_3 , 51% CaO , 6% TiO_2 , 15% SiO_2 , содержащий примерно 0,001% Sc, и чугуна, в котором содержится менее 0,00005% Sc. Шлак

вищелачивается 30%-ным раствором серной кислоты с последующей фильтрацией раствора, в результате чего получается раствор, содержащий сульфаты алюминия и редкоземельных металлов, в частности скандия, а также твердый остаток, включающий сульфат кальция. Редкоземельные элементы из сульфатного раствора, полученного в результате фильтрации, извлекаются в органическую фазу путем экстракции 5%-ным раствором ДиЭГФК (ди-2-этилгексилфосфорная кислота) в керосине. Затем органическая фаза обрабатывается 10%-ным раствором соды и получается осадок гидроксидов редкоземельных металлов и раствор карбоната кальция. При экстракции алюминий в виде сульфата остается в водном растворе [4].

3. Переработка золошлаковых отходов от их сжигания.

Зола от сжигания угля бассейна, содержащая: 0,11% иттрия, 0,25% – лантана, 0,52% – церия, 0,022% – диспрозия, 0,008% – иттербия и других РЗЭ нагревается при перемешивании с 17% раствором азотной кислоты при $T : Ж = 1 : 8$, температуре 90 °С в течение 1 часа. Выход чека составляет 61%. В раствор извлекается: 91% иттрия, 75% лантана, 72% церия, 90% диспрозия и 93% иттербия. Раствор упаривается в 1,5–2 раза и эмульгируется с 80% трибутилфосфатом в керосине при $O : B = 1 : 1$. Коэффициенты распределения в органическую фазу составляют соответственно: 40 для иттрия, свыше 5 для лантана и церия, более 30 для диспрозия и иттербия. При контакте экстракта с водой в соотношении $O : B = 5 : 1$ достигается полная экстракция редкоземельных элементов. Рафинат далее упаривается, а осадок прокаливается при температуре 700 °С в течение 1 часа. Степень разложения солей составляет более 98% [5].

4. Переработка отходов производства и применения постоянных магнитов.

Отходы постоянных магнитов, которые могут содержать Fe 0,1–60%; В 0,2–2%; Co до 36%, сумма РЗЭ до 20%, в т.ч. Nd 3–90% (от суммы РЗЭ); Sm 0,13% (от суммы РЗЭ); Al 1–12%; Si 0,2–7%; водорастворимая органика до 15% подвергают термообработке при температуре 80–700 °С. При этом удаляется влага, выжигаются органические примеси, часть железа переходит в нерастворимую форму, и при последующем растворении в азотной кислоте уменьшается количество выделяющихся окислов азота, исключается выделение водорода. Прокаленные отходы растворяют в 4–16 н азотной кислоте при нагревании 60–90 °С. Раствор фильтруют, отделяя нерастворимый остаток, который содержит примеси. Ультратонкий раствор, содержащий 0,4–3,0 М свободной азотной кислоты направляют на первую стадию экстракции. В качестве экстрагента используют трибутиловый эфир фосфорной кислоты (ТБФ). В рафинате остаются содержащиеся в отходах редкоземельные примеси (Fe, Al, Si, В и др.), а все РЗЭ переходят в органическую фазу. Насыщенную РЗЭ органическую фазу промывают азотной кислотой, концентрацией 20 г/л и без экстракции из нее РЗЭ направляют на вторую стадию экстракции для извлечения из нее неодима. Экстракцию проводят ТБФ. Неодим, в виде нитрата, остается в рафинате. Извлечение его составляет не менее 5%. Содержание других РЗЭ в рафинате менее 0,05%. Органическую фазу, насыщенную РЗЭ, промывают азотной кислотой концентрацией 20 г/л и проводят экстракцию подкисленной водой (20 г/л HNO_3). В экстракте концентрируется 60–90% самариевый концентрат [6].

5. Переработка отработанного катализатора крекинга (ОКК).

Сравнивая состав катализатора крекинга с другими отходами, которые исследовали в качестве сырья для получения лантана, можно ожидать, что использование ОКК для получения РЗЭ может проводиться по упрощенной схеме, в частности не требуется его измельчение, многостадийное разделение растворов выщелачивания, т.к. ОКК не является многокомпонентным материалом.

Косвенное отношение к использованию ОКК, как сырья для получения РЗЭ, имеет работа авторов Гербера, Фрайа, Бовмана и др., в которой были изучены процессы растворения ОКК в растворах кислот. Извлечение РЗЭ при этом рассматривалось как сопутствующий процесс. Обработку ОКК проводили в различных режимах: раствором с концентрацией Ce^{4+} 0,5 моль/дм³, азотной кислоты – 2 моль/дм³, а также концентрированной азотной кислотой и ее раствором (8,0 моль/дм³) без добавления церия при температуре 70 °С в течение 10, 20,5 и 21 ч, что способствовало переводу в раствор до 87,0 % РЗЭ.

Указанными авторами предложен вариант извлечения церия из ОКК электрохимическим окислением ($\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+} + e$, $E^0 = -1,61\text{В}$) в растворе азотной кислоты с последующим разделением при помощи полупроницаемой мембраны [7].

Первые публикации, в которых отмечена перспективность использования ОКК в качестве вторичного сырья для получения РЗЭ, появились в 2011 г. В работах Панайотовой и Печета показано, что в настоящее время отработанные катализаторы широко используются для получения металлов платиновой группы, но нарастает необходимость использования данного вида вторичного сырья для получения РЗЭ.

В патенте [8] (США), предложен способ извлечения металлов, в т.ч. РЗЭ, из отработанных цеолитсодержащих катализаторов или алюмосиликатных сорбентов. В качестве выщелачивающих агентов использовали азотную кислоту (концентрация 1–16 моль/дм³), соляную кислоту (концентрация – 10 моль/дм³, 12 моль/дм³), цитрат аммония (1 моль/дм³), температура процесса варьировалась от 29 °С до 120 °С, время – от 10 мин до 16 часов. Степень выщелачивания РЗЭ изменялась от 5,0 % до 97,0 %.

Литература

1. Рынок редкоземельных металлов 2011 / Группа аналитиков по изучению рынков металлов [Электронный ресурс]. – 2014. Режим доступа: <http://www.metalresearch.ru/page204.html>, – Дата доступа: 01.03.2014.
2. Состояние рынка редкоземельных металлов Российской Федерации / Информационно-аналитический центр Минерал [Электронный ресурс]. – 2014. Режим доступа: <http://do.gendocs.ru/docs/index-54531.html?page=9>, – Дата доступа: 01.03.2014.
3. Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Хавин Г.Л. Комплексная переработка фосфогипса с извлечением редкоземельных элементов // Интегрированные технологии промышленности, 2008. №2.
4. Способ извлечения алюминия, кальция и редкоземельных металлов из красных шламов: пат. 2048556 Россия, / Комаров П.В., Поляков М.С., Шильников А.Ю.; заявитель Производственно-коммерческая фирма «ТНП-Индастри». Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/203/2034066/html>. – Дата доступа: 04.03.2014.
5. Извлечение редкоземельных элементов из золошлаковых отходов от их сжигания: пат. 2293134 Россия. Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/229/2293134.html>. – Дата доступа: 04.03.2014.
6. Получение РЗЭ из отходов производства постоянных магнитов [Электронный ресурс]. – 2014. Режим доступа: http://www.ntpo.com/patents_electronics/electronics_10/electronics_98/shtml. – Дата доступа: 04.03.2014.
7. Regeneration of Hydrotreating and FCC Catalyst: report / Pacific Northwest National Laboratory Richland; M.A. Gerber. – Washington, 1999. – 59 p. – №DE-AC06-76RLO 1830.
8. Methods of recovering rare earth elements: pat. 8216532 B1 US, US8263028, US20120318713, WO2011217445A1 / Vierheilig A1.; applicant Vierheilig A.. – № US 13/163,325; app. 17.06.2011; pub. 10.07.2012. – Mode of access: http://www.fags.org.ru/patent/20120318713_03.html. – Date of access: 09.03.2014.