

УДК 661.8

Н.И. Воробьев, профессор;
А. И. Тетеревков, вед. н. с.;
В.В. Зык, аспирант

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОГИПСА С ПРИМЕНЕНИЕМ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Influence of temperature, concentration and circulation rate of a solution on a degree of extraction of RGE, fluoride and phosphorus from phosphogypsum by a nitric acid is investigated. Optimum conditions of extraction of RGE from phosphogypsum by a nitric acid are determined.

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, редкоземельные металлы нашли широкое применение в таких отраслях промышленности, как нефтехимия, металлургия, производство стекла, керамики, мощных магнитов, люминофоров, поглощающих материалов, рабочих тел лазеров и других.

Новой сырьевой базой для производства редкоземельных элементов может стать Кольский апатит, содержащий около 1 % РЗЭ. Значительная часть Кольского апатита перерабатывается сернокислотным способом, при этом основное количество РЗЭ – 60–80 % – сокристаллизуется с фосфогипсом [1].

Азотная кислота в достаточно широких масштабах используется в мировой практике для разложения природных фосфатов при производстве сложных удобрений. При разложении природных фосфатов азотной кислотой основная часть редких земель – до 95 % – переходит в раствор [2,3] и может быть выделена на различных стадиях получения удобрений. Технологические схемы, предусматривающие попутное извлечение РЗЭ, были разработаны еще в 30 годах, и позднее они были проверены на опытных установках.

Однако в Республике Беларусь на Гомельском химическом заводе переработка апатитового концентрата на фосфорную кислоту осуществляется сернокислотным методом, в связи с чем единственным сырьевым источником для получения редкоземельных элементов может служить только фосфогипс.

Целесообразность использования азотной кислоты для выщелачивания примесей, в том числе и лантаноидов, из фосфогипса обусловлена большей растворимостью нитратов РЗЭ [4] в воде и возможностью получения более концентрированных растворов редких земель, чем при использовании серной кислоты.

В работе [5] утверждается, что из фосфогипса редкоземельные элементы азотной кислотой извлекаются на 70–90%.

Авторами [6] исследовано извлечение РЗЭ из фосфогипса в результате выщелачивания лантаноидов слабыми растворами азотной кислоты в присутствии щелочных и щелочноземельных металлов. Достигнута степень извлечения 80 %.

Показано [7,8], что при обработке фосфогипса азотной кислотой возможно получение фильтрата с концентрацией РЗЭ более 3 г/л при степени извлечения 80 %; концентрат после осаждения РЗЭ содержит 7 % РЗЭ.

Целью настоящей работы является изучение условий выщелачивания РЗЭ, фтора и фосфора из фосфогипса путем обработки азотной кислотой.

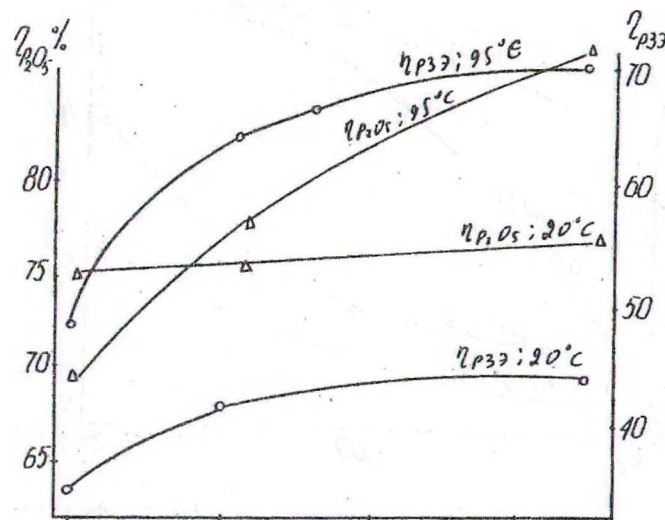


Рис.1 Зависимость степени извлечения РЗЭ и фосфора из фосфогипса от концентрации азотной кислоты.

Зависимость степени выщелачивания РЗЭ и примесей из фосфогипса изучали при концентрации кислоты 5 и 20 % HNO₃, длительность опыта составляла 45 мин, массовое соотношение Ж:Т= 4,4. Для экспериментов использовали фосфогипс с содержанием РЗЭ (в пересчете на Ce₂O₃) — 0,67 %; P₂O₅— 3,2 %; F—0,55 % и влажностью 41,8 %. Результаты опытов представлены на рис. 1.

С ростом температуры от 20 до 95 °С степень извлечения РЗЭ и P₂O₅ в раствор увеличивается. Существенно, что повышение температуры более эффективно при концентрации кислоты в исходном растворе 20 % HNO₃: степень выщелачивания РЗЭ возрастает с 35 до 70 %. Относительно небольшое увеличение скорости процесса с повышением температуры указывает, что процесс лимитируется стадией диффузии в твердой фазе.

По значениям концентрации лантаноидов в растворе и достигаемой степени отмывки видно, что при использовании 20 % HNO₃ достаточна температура 60 °С: дальнейшее ее повышение до 95 °С дает незначитель-

ный эффект. Степень выщелачивания фосфатов и фторидов по анализу раствора составляет в среднем около 70 % и мало зависит от температуры и концентрации кислоты.

Влияние температуры кислоты в пределах от 5 до 40 % HNO_3 на эффективность отмывки изучали при температурах 20 и 95 °С, длительности выщелачивания 45 мин и массовом соотношении Ж:Т= 4. Результаты опытов представлены на рис.2.

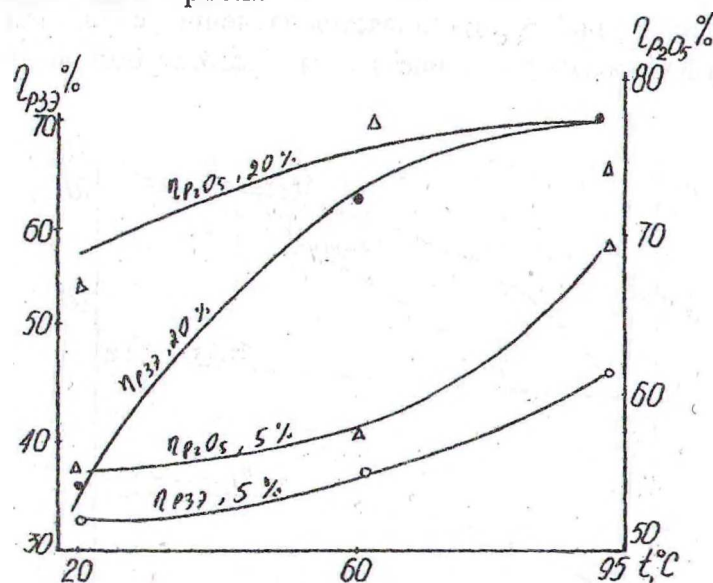


Рис. 2 Зависимость степени извлечения P3Э и фосфора из фосфогипса от температуры.

При всех температурах степень извлечения в раствор контролируемых компонентов (P3Э, P₂O₅ и F) увеличивается с повышением концентрации азотной кислоты, однако необходимо отметить, что с повышением температуры до 95 °С увеличение содержания кислоты в растворе дает больший эффект, чем при 20 °С. Важно отметить, что результаты выщелачивания, достигаемые при концентрации 20 % HNO_3 , лишь немногим меньше, чем при 40 % HNO_3 .

На основании проведенных исследований можно рекомендовать следующий режим извлечения P3Э из фосфогипса азотной кислотой: концентрация HNO_3 —20 %; Ж:Т=3–4; температура 60–80°С; время выщелачивания 30–45 мин. При указанных условиях извлечение P3Э составляет 65–70 % , а концентрация P3Э в растворе 0,4 г/л.

Для увеличения концентрации лантаноидов в жидкой фазе проведены циклические опыты, имитирующие заводскую технологию.

Опыты проведены при следующих условиях: на 250 г фосфогипса подавали 750 мл кислоты с концентрацией 20 % HNO_3 , длительность вы-

щелачивания 45 мин, температура 95 °С; массовое соотношение Ж:Т составляло 4,5; отбор основного фильтрата после каждого опыта 300–330 мл и кратность циркуляции раствора равнялась 2,4. Постоянство концентрации азотной кислоты поддерживалось за счет подачи в цикл концентрированной азотной кислоты, содержащей 60% HNO_3 . Данные опытов представлены на рис. 3.

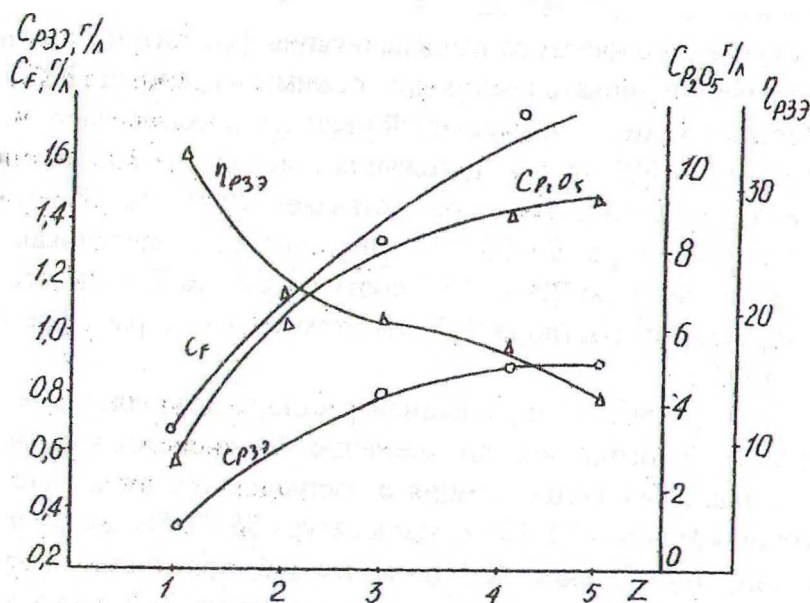


Рис. 3 Зависимость степени извлечения РЗЭ, концентрации РЗЭ, фтора и фосфора в растворе от числа циклов.

К третьему циклу концентрация РЗЭ достигает максимального значения 1,24 г/л, а степень выщелачивания лантаноидов в раствор снижается от 75 % для первого опыта, до 45 % для третьего опыта; дальнейшее увеличение числа циклов приводит к уменьшению степени извлечения РЗЭ до 17,5 %. Среднее за серию из пяти опытов извлечение в раствор составило : РЗЭ – 43,7 и P_2O_5 – 87 %. В то же время содержание фтора и P_2O_5 в растворе по мере увеличения числа циклов возрастает.

Наиболее вероятной причиной понижения степени извлечения РЗЭ при многократной циркуляции раствора является накопление фтора в растворе и образование труднорастворимых фторидов лантаноидов. Для подтверждения этого факта был проведен опыт с добавкой к азотной кислоте гексафторкремниевой кислоты до концентрации 3 г/л. При этом концентрация азотной кислоты составляла 20 %, длительность 45 мин, Ж:Т=4, температура 95 °С. Степень извлечения в данных условиях составила 45 %. В эксперименте проведенных при тех же условиях, но без добавки гексафторкремниевой кислоты степень выщелачивания составляет

70 %. Отсюда следует, что присутствие фтора отрицательно влияет на выщелачивание лантаноидов и подтверждает высказанное предположение об образовании малорастворимых фторидов лантаноидов.

Выполненные исследования свидетельствуют о возможности выщелачивания РЗЭ из фосфогипса азотной кислотой. Максимальная степень извлечения в раствор при единичных опытах лантаноидов составляет 75%, фосфатов и фторидов 70–90 %.

В случае циклического выщелачивания фосфогипса азотной кислотой можно рекомендовать следующие режимы извлечения РЗЭ.

Жесткий режим с циркуляцией раствора обеспечивает извлечение в раствор 40–50 % РЗЭ от их содержания в исходном фосфогипсе, степень отмывки от фосфатов и фторидов составляет 70–90 %. Условия выщелачивания: температура 90–95 °С, длительность выщелачивания 45 мин, концентрация кислоты 20–25 %; соотношение Ж:Т по массе 3–4; кратность циркуляции раствора 2–3. В этом случае в растворе содержится 0,9–1,3 г/л РЗЭ.

Мягкий режим с циркуляцией раствора позволяет уменьшить расход тепловой энергии, но одновременно уменьшается извлечение лантаноидов и падает их концентрация в растворе. Условия выщелачивания: концентрация HNO_3 – 10–15 %, температура 55–70 °С, время выщелачивания 45 мин, соотношение Ж:Т по массе 3–5, кратность циркуляции раствора 2–3. При указанных условиях извлечение РЗЭ составляет 40 %, а концентрация РЗЭ в растворе 0,6–1,0 г/л.

При кислотной обработке фосфогипса наряду с извлечением РЗЭ происходит извлечение фтора и фосфора, в результате чего их содержание в отмытом фосфогипсе снижается до 0,1 % F и 0,5 % P_2O_5 . Это позволяет использовать отмытый фосфогипс без дополнительной очистки в производстве вяжущих материалов, в т. ч. и в качестве медицинского гипса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольфович С. И., Логинова А. И. – Хим. пром., 1939, № 12, с. 32,35.
2. Логинова А. И. Азотнокислотная переработка апатита. ЖПХ, 1938. – Т.15 – №1 – С. 28–38.
3. Вольфович С.И., Логинова А.И. Выделение редких земель из апатита при его кислотной переработке. ДАН СССР, 1939. – Т.25 – №2 – С.124–126.
4. Справочник по растворимости. Т.III, кн.1. – Л.:Наука, 1969.
5. Kijkowska Regina, Pawlowska – Kozinska Danuta. Izolowanie pierwiastkow ziem rzadkich z fosfogipsu – produktu odpodowego w technologii kwasu fosforowego produkowanego z koncentratu

- apatytowego kola. / Czece II. // Zesz. nauk. Chem./PSI. –1988. – №119. – С. 305–313.
6. Анутье С.А. и др. / Обезвреживание и утилизация твердых отходов. Тез. докл. конф. 16–17 мая 1991 /Моск. хим–технол. ин–т, 1991.
 7. Ануров С. А. и др. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса // Исслед. по хим. и технол. минеральных удобрений и сырья для их производства. М.: МХТИ, 1990. – С.139–141.
 8. Ануров С.А. и др. Утилизация отходов производства фосфорной кислоты с целью извлечения редкоземельных элементов// Обезвреживание и утилизация твердых отходов произв.: Тезисы докл. конф.

УДК 647.817-41

В.Б.Снопков, доцент;
 В.Я.Литаров, соискатель;
 И.А.Хмызов, ассистент;
 И.М.Насевич, студентка

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

The foamy properties of the surface active substacies is investigated. It is shown that soap tablet and sulfonol NP-1 are the better foaming agentes.

Качество древесностружечных плит и древесных композиционных материалов во многом зависит от равномерности распределения связующего по поверхности древесных частиц. Добиться этого непросто, т.к. связующее, приготовленное на основе карбамидоформальдегидных смол, отличается высокими вязкостью и плотностью. Перспективным направлением решения этой проблемы может быть вспенивание связующего перед подачей в смеситель. Увеличение его объема и снижение плотности создаст предпосылки для более равномерного осмоления древесных частиц.

Для того, чтобы вспененное связующее можно было использовать в производстве древесностружечных плит и композиционных материалов, оно должно обладать комплексом свойств, гарантирующих технологичность его применения. Наиболее важным из них являются кратность и устойчивость пен во времени. Большинство жидкостей не способны образовывать устойчивые пены. Необходимым условием, обеспечивающим пенообразование, является наличие в растворе хотя бы одного вещества, обладающего поверхностно-активными свойствами. В этом случае на границе раздела жидкой и газовой фаз образуется адсорбционный слой из ориентированных молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ), что создаёт предпосылки для возникновения прочного плёночного каркаса пены.