

УДК 661.522.3:661.482:661.682

А.С. Гончаров, Е.Ю. Либерман, П.И. Иванов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Москва, Россия

ПОТЕНЦИАЛ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОТХОДНОГО ФОСФОГИПСА

Аннотация. В работе рассмотрены перспективы извлечения редкоземельных элементов из отвального фосфогипса АО «Воскресенские минеральные удобрения». Исследовались характеристики исходного фосфогипса, параметры и методы извлечения РЗЭ. Сформулированы рекомендации по переработке техногенного фосфогипса в сырьё для строительных материалов или его конверсии.

A.S. Goncharov, E.Y. Lieberman, P.I. Ivanov

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

PROSPECTS FOR THE EXTRACTION OF RARE EARTH ELEMENTS FROM WASTE PHOSPHOGYPSUM

Abstract. The article discusses the prospects for the extraction of rare earth metals from landfill phosphogypsum produced by the company "Voskresenskiye Mineral Fertilizers". The chemical and phase composition, textural characteristics of phosphogypsum were studied. Recommendations are formulated for the processing of technogenically dangerous phosphogypsum into raw materials for building materials or its conversion.

В наши дни всё острее встаёт вопрос истощения посевных площадей обосновывает актуальность применения удобрений NPK-триады, в частности фосфорных удобрений, для производства которых требуется необходима экстракционная фосфорная кислота (ЭФК).

Побочным продуктом производства ЭФК является сульфат кальция так называемый фосфогипс (ФГ). По статистике, при производстве ЭФК из апатитов и фосфоритов образуется до 6 тонн ФГ в расчёте на одну тонну ЭФК. На сегодняшний день в России складировано около 200 млн. тонн фосфогипса, что представляет существенную угрозу для окружающей среды. Однако фосфогипс – продукт, обладающий потенциалом для повторного использования в различных сферах хозяйственной деятельности. Например, в некоторых развитых странах объём перерабатываемого ФГ составляет около 30 %. Для сравнения, в РФ этот показатель не превышает 5 %. ФГ, тем временем, является источником редкоземельных элементов (РЗЭ), широко применяемых в различных отраслях промышленности

Как следствие, содержание редкоземельных элементов в фосфогипсе может представлять существенный интерес для их целенаправленного извлечения.

Согласно литературным данным, с целью максимизации извлечения РЗМ фосфогипс наиболее эффективно измельчать ударным или режуще-раскалывающим методами [1]. Рекомендовано диспергирование ФГ в измельчителе режуще-раскалывающего типа до однородности, т.к. при повышении дисперсности отвального фосфогипса наблюдали существенный прирост (порядка 26 %) эффективности извлечения РЗЭ при прочих равных.

Рентгенофазовый анализ исходного фосфогипса показал, что для исследованного образца характерна преимущественная ориентация частиц, что обусловлено наличием кристаллов анизотропной формы.

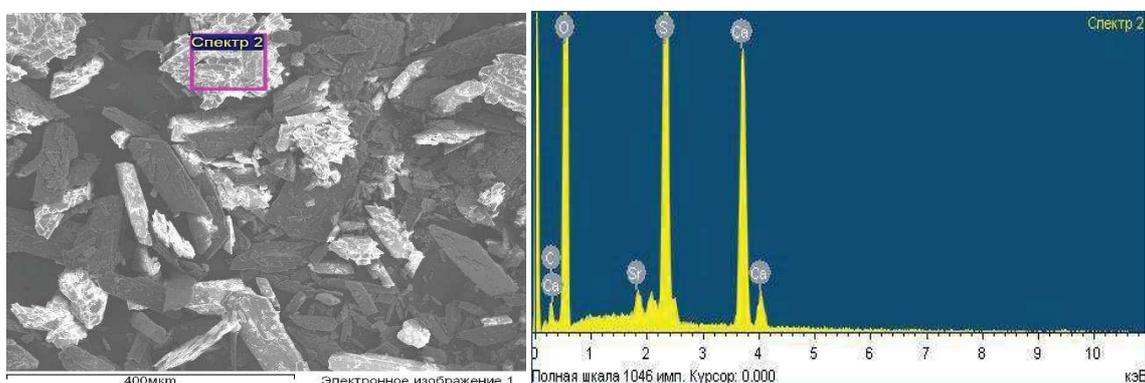


Рис. 1 - Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Частицы образца обладают ярко-выраженную пластинчатую форму. Длина пластинок составляет 100 мкм, ширина – 15 мкм (рис. 1).

Вероятно, что наряду с пластинками присутствуют частицы и других соединений, о чём свидетельствует наличие мелкодисперсных частиц размером порядка 1 мкм. По данным исследований, проведённых методом рентгеноструктурного микроанализа, это могут быть самостоятельные стронциевые фазы, обогащённые редкоземельными и щелочными металлами, образующиеся в результате соосаждения сульфатов РЗЭ с щелочными металлами, либо осаждения РЗЭ и стронция в их присутствии. Но также не исключается образование отдельных фаз фосфатов металлов. Исследование элементного состава образцов исходного фосфогипса методом рентгенофлуоресцентного анализа не позволило обнаружить присутствия редкоземельных элементов в образце, что, очевидно, обусловлено их недостаточно высоким содержанием для проведения анализа.

Элементный анализ проводили методом оптической

спектроскопии индуктивно связанной плазмы, благодаря которому удалось определить исходное содержание основных компонентов исследуемого ФГ: ключевых РЗЭ, количество которых достаточно велико для целенаправленного извлечения, и основных примесей, выделение которых в концентрат РЗЭ следует избегать.

В ходе работы исследовано влияние следующих параметров: дисперсность выщелачиваемого фосфогипса, температура процесса, продолжительность выщелачивания и концентрации серной кислоты – на степень выщелачивания РЗЭ из фосфогипса. Проведена оценка влияния концентрации выщелачивающего агента на процесс выщелачивания РЗМ. Целесообразность применения серной кислоты определяется принципиальной возможностью утилизации получающихся после выделения РЗМ сернокислых растворов в производстве удобрений, значительно более высоким отношением концентраций суммы лантаноидов и кальция в растворах выщелачивания, а также менее интенсивным накоплением лантаноидов в азотно- и солянокислых растворах при использовании одного раствора. [2-3]. Исследована зависимость степени выщелачивания РЗЭ от концентрации выщелачивающего раствора - серной кислоты (выщелачивание проводилось в течение 1-го часа) (рис. 2).

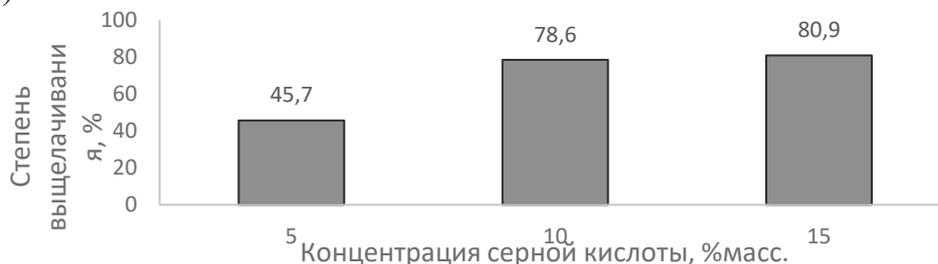


Рис. 2 - Зависимость степени выщелачивания от концентрации серной кислоты

При использовании выщелачивающих растворов серной кислоты концентрацией 5% и 10% наблюдается линейная корреляция, затем зависимость выходит на плато. Точке перелома кривой соответствует значение 10 %. Из этого следует, что для достижения высокой степени извлечения достаточно применения 10 %-й раствора серной кислоты. Необходимо отметить, что преимуществом применения данной концентрации является отсутствие дополнительных затрат реагентов для проведения донейтрализации стоков, что согласуется с литературными данными.

Также проведена оценка влияния продолжительности выщелачивания на эффективность процесса. Установлено, что степень выщелачивания растёт пропорционально примерно в течении 60

минут, после чего характер зависимости становится платообразным и дальнейшего увеличения степени извлечения не наблюдается (рис.3).

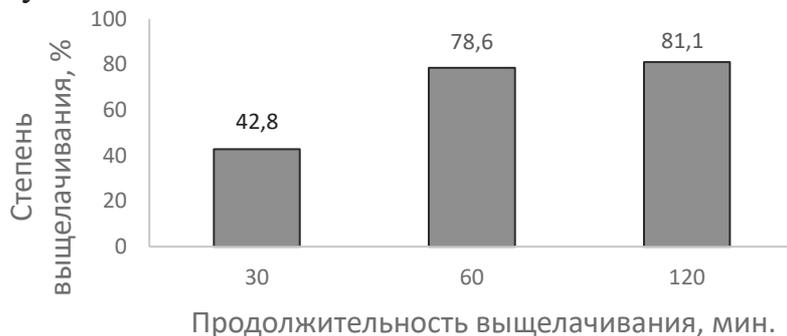


Рис. 3 - Зависимость степени выщелачивания РЗЭ от длительности процесса

Таким образом, рекомендуемое время выщелачивания составило около одного часа непрерывного перемешивания пульпы фосфогипса, при чём интенсивность перемешивания поддерживалась на одинаковом уровне (путём соблюдения режима работы мешалки и точностью геометрического расположения её вала в объёме сосуда).

Было проведено выделение РЗЭ из маточных растворов после выщелачивания. Из маточного раствора с целью выделения РЗЭ проводили осаждение растворами гидроксида аммония, перекиси водорода и щавелевой кислоты. В случае применения гидроксида аммония происходило образование гелеподобных труднофильтруемых осадков. При варьировании pH-осаждения было установлено, что наибольшее количество РЗЭ: Ce, Gd, La, Nd, Pr и Y из маточного раствора осаждаются в интервале pH от 4 до 6, что обосновывает экономическую нецелесообразность проведения процесса осаждения до значений свыше нейтральных (рис.4).

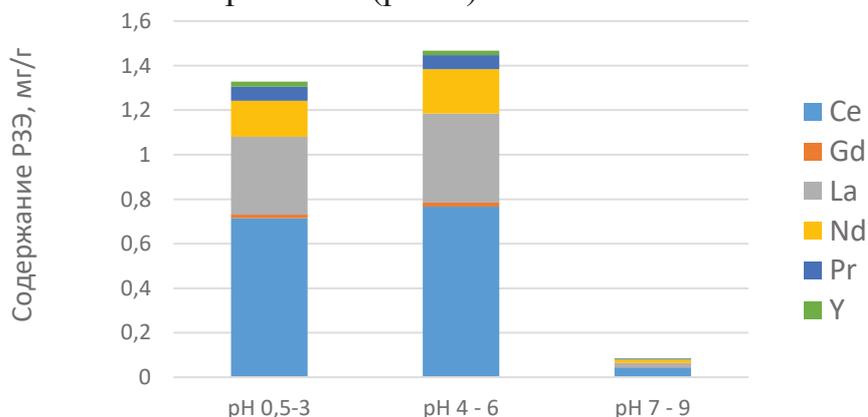


Рис. 4 - Распределение РЗЭ в осадке в зависимости от pH осаждения

При использовании перекиси водорода для выделения из

раствора диоксида церия в форме гидратированного оксида $\text{CeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдалось окрашивание раствора, что, по-видимому, обусловлено образованием высокодисперсных частиц.

В случае применения щавелевой кислоты образуется хорошо фильтруемый осадок, и удаётся избежать потерь при фильтровании.

Также была исследована сорбция РЗЭ из маточного раствора на катионите МТС-1600. Подготовленный сульфокатионит, взятый в массовом соотношении 1:10, в статическом режиме позволил извлечь широкий спектр РЗЭ. В первую очередь с процессом сорбции церия из маточного раствора конкурирует сорбция кальция в виду сорбционного сродства, однако данный способ, что видно из таблицы, практически исключает сорбцию примесного алюминия (ниже порога определения) и многих других ионов, способных препятствовать процессам дальнейшей переработки концентрата РЗЭ. В течение часа сорбции при комнатной температуре удалось выделить ~ 63 мг церия (63,155 мг) при содержании его в исходной пробе ~ 85 мг, что составляет 74%. Таким образом, степень извлечения РЗЭ по церию из раствора (с учётом степени выщелачивания) составила около 90,0 %, и 74,3 % в расчёте на исходную навеску (100 г ФГ). Потеря 25,7 % потенциальных РЗЭ обосновывается, очевидно, неполнотой их извлечения при выщелачивании и процессах сорбции-десорбции на катионите. Это, наряду с наибольшим спектром получаемых РЗЭ, делает метод сорбционного извлечения РЗЭ наиболее конкурентным.

Несмотря на малое содержание РЗЭ в сырье производства ЭФК и, как следствие, в ФГ, на сегодняшний день в России ежегодно перерабатывается свыше 10 млн. тонн фосфорсодержащего сырья. В этой связи нельзя списывать со счетов такой крупнотоннажный источник РЗЭ, ведь при грамотном технологическом оформлении эта технология может потеснить традиционные методы получения РЗЭ, т.к. затраты на добычу и обогащение руды с точки зрения их извлечения становятся практически нулевыми.

Список использованных источников

1. Манкеевич, Я. В. Влияние механоактивации фосфогипсовой сырьевой смеси на гидратацию и твердение ангидритового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – №8. – С. 62.
2. Маликов В. А. Извлечение РЗЭ из фосфогипса азотной и серной кислотами // Цветные металлы. – 2003. – № 4. – С. 64.
3. Эффективность выщелачивания лантаноидов

сернокислотными растворами в зависимости от качества полугидрата фосфора, получаемого из Хибинского апатитового концентрата / Е.П. Локшин, У.А. Вершкова, А.В. Вершков, О.А. Тареева // Российский Журнал Прикладной Химии. – 2002. – Выпуск 75. – № 10. – С. 1570-1576.

УДК 620.97(470)

Д.Д. Григорьева

Казанский инновационный университет имени В.Г. Тимирязова
Казань, Россия

ПЛЮСЫ И МИНУСЫ ЗЕЛеноЙ ЭНЕРГЕТИКИ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

***Аннотация.** В статье рассматривается сущность и виды «зеленой» или же, другими словами, альтернативной энергетики. Анализируются тенденции её развития в современных условиях. Поднимается вопрос о возможности замены традиционных видов энергетики альтернативными. Выявляются основные преимущества и недостатки их использования.*

D.D. Grigorieva

Kazan Innovative University named after V. G. Timiryasov
Kazan, Russia

PROS AND CONS OF GREEN ENERGY IN RUSSIAN FEDERATION

***Abstract.** The article discusses the essence and types of "green" or, in other words, alternative energy. The tendencies of its development in modern conditions are analyzed. The question is raised about the possibility of replacing traditional types of energy with alternative ones. The main advantages and disadvantages of their use are revealed.*

В настоящее время в условиях высокой зависимости человечества от энергетики, изучение возможностей дополнительных источников энергии играет очень важную роль. Как одна из базовых отраслей общества, электрическая энергия незаменима в промышленности для приведения в работу различных механизмов, на транспорте, в быту, в развитии космической и вычислительной техники и т.д. Важное отличительное свойство электрической энергии - это её способность с малыми потерями преобразовываться в различные виды энергии, а также передаваться на значительные расстояния.