

Р. Р. Даминев (д.т.н., проф.), М. Х. Курбангалеева (к.т.н., доц.)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОГИПСА

Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Sterlitamak,
кафедра общей химической технологии
453100, г. Sterlitamak, пр. Октября, 2; e-mail: mhk2014@bk.ru

R. R. Daminev, M. Kh. Kurbangaleeva

EXTRACTION OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOGYPSUM

Ufa State Petroleum Technological University, Branch in the Sterlitamak
2, Prospekt Oktyabrya Str., 453100, Sterlitamak, Russia; e-mail: mhk2014@bk.ru

Фосфогипс является крупнотоннажным отходом производства фосфорной кислоты серно-кислотным способом. Данный отход содержит ряд ценных компонентов, таких, как кальций, стронций, редкоземельные элементы (РЗЭ). Авторами предложен метод переработки фосфогипса, позволяющий извлечь ценные продукты и при этом уменьшить количество отходов при производстве фосфорной кислоты, что является весьма актуальной задачей. Авторами исследована возможность извлечения редкоземельных металлов путем обработки фосфогипса разбавленной серной кислотой, нейтрализации экстракта и последующего осаждения целевого продукта насыщенным раствором щавелевой кислоты. По данным анализа, содержание редкоземельных элементов в полученном экстракте составляет 32.2%.

Ключевые слова: гипсовое вяжущее; редкоземельные элементы; серная кислота; фосфогипс; щавелевая кислота.

В передовых странах роль техногенного сырья становится все более значимой. Так, например, в Японии 90% отходов перерабатывается в полезные продукты, в Западной Европе — около 70%. Переработка хвостов и отвалов в химической промышленности становится во всем мире первостепенной задачей, поскольку их скопления достигли определенных критических величин. Известно, что сырьевая база для многих отраслей химической промышленности истощается и все актуальнее становится вопрос вовлечения в производство как сырья с низким содержанием полезных компонентов,

Phosphogypsum is a large-tonnage waste from the production of phosphoric acid by the sulfuric acid method. This waste contains a number of valuable components, such as calcium, strontium, rare earth elements (REE). When processing this waste, in which it is possible to extract the target products and at the same time reduce the amount of waste in the production of phosphoric acid, is a very urgent task. The authors investigated the method of extraction of rare earth metals. According to the results of laboratory studies, the content of rare earth elements in samples after acid treatment of phosphogypsum is 32.2%.

Key words: gypsum binder; oxalic acid; phosphogypsum; rare earth elements; sulphuric acid.

так и отходов производств. Следует принять во внимание, что отходы производства ложатся мертвым грузом на себестоимость продукции предприятий и рожают часто ряд трудно решаемых проблем. Все вышесказанное касается и фосфогипса — крупнотоннажного отхода производства фосфорной кислоты серно-кислотным способом.

В настоящее время в мире накоплено значительное количество фосфогипса (сульфат кальция с примесями), который является отходом производства фосфорной кислоты и фосфорных удобрений по так называемой «мокрой» технологии¹. Фосфогипс, прежде всего, вследствие загрязненности фосфатными, фто-

Дата поступления 27.08.21

ристыми и другими соединениями, не находит непосредственной полной утилизации путем переработки в необходимые продукты и накапливается в значительных количествах на специальных полигонах складирования. Большая часть фосфогипса размещается в отвалах на долгосрочное хранение из-за слабой радиоактивности.

Влияние отвалов на загрязнение водной среды обусловлено выщелачиванием компонентов фосфогипса в процессе хранения на открытых площадках ². Формирование стоков на сухих отвалах связано как с выпадением атмосферных осадков, так и с потерей воды под действием гидравлических сил. Сточные воды, образующиеся на склонах отвалов, при выпадении атмосферных осадков, содержат до 3–4 г/л P_2O_5 , что в сотни раз выше естественного содержания фосфорного аниона в поверхностных водах.

Фосфогипс — это практически неиспользуемый побочный продукт производства фосфорной кислоты сернокислотным методом содержит ряд ценных компонентов, таких, как кальций, стронций, редкоземельные элементы (РЗЭ). Кальций в виде карбоната кальция в больших количествах применяется в бумажной промышленности, в виде оксида — в нефтехимии, сахарной промышленности. Стронций используется для получения ферритов, огнеупоров. В России в настоящее время отсутствуют эксплуатируемые месторождения стронциевых руд, соли стронция в небольших количествах получают при азотнокислотной переработке апатита.

В настоящее время основными поставщиками редкоземельной продукции в Россию являются Китай и Казахстан. После распада СССР единственным источником РЗЭ остался лопаритовый концентрат, служащий сырьем при получении ниобия и тантала. Однако мощности по переработке лопаритового концентрата могут удовлетворить потенциальные потребности в редкоземельных элементах наполовину. Кроме того, следует принимать во внимание, что используемый в настоящее время лопаритовый концентрат из-за радиоактивности (содержит в своем составе уран, радий), требует при его переработке повышенных мер радиологической безопасности. Это требует

дополнительных расходов, и как следствие, приводит к увеличению себестоимости редкоземельной продукции.

Согласно проекту ТУ, разработанному НИУИФом, содержание всех экологически контролируемых элементов в фосфогипсе, в том числе и радиоактивных, не превышает кларкового значения, то есть общий уровень радиоактивности сопоставим с фоном. Следует также отметить, что в сумме редкоземельных элементов, выделенных из фосфогипса, содержатся наиболее ценные редкоземельные элементы средней группы (тербий, иттербий, эрбий, диспрозий), которых нет в лопаритовом концентрате. Традиционные области использования неразделенных смесей редкоземельных элементов: металлургия (производство высокопрочного чугуна, низколегированных сталей), нефтехимия (катализаторы крекинга нефти), производство специального стекла и керамики.

Поэтому обоснование возможности использования фосфогипса (отхода производства фосфорных удобрений) для извлечения редкоземельных элементов является актуальной задачей.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовали отход производства фосфорных удобрений ОАО «Мелеузовские минеральные удобрения» следующего состава (табл. 1).

Опыты по извлечению редкоземельных элементов из отходов производства фосфорных удобрений ОАО «Мелеузовские минеральные удобрения» проводили в лабораторных условиях. Для этого в стакан емкостью 500 мл, помещали 50 г фосфогипса, высушенного при температуре 110–120 °С, добавляли 200 мл раствора серной кислоты марки х.ч., разбавленного 1:15 по объему и перемешивали магнитной мешалкой в течение 15 мин. Отмывку серной кислотой пробу отфильтровывали и несколько раз промывали дистиллированной водой.

Полученный фильтрат объединяли, нейтрализовали 15%-ным раствором аммиака с массовой долей до pH 1–2,5 и РЗЭ осаждали насыщенным раствором щавелевой кислоты.

Таблица 1

Химический состав отхода производства фосфорных удобрений

Компоненты	CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	SrO	ΣРЗЭ	H ₂ O
Массовая доля, % мас.	28.7	39.8	0.011	0.28	0.53	0.64	2.2	0.56	27.8

Полученную суспензию перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин, затем осадок отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой, сушили при температуре 120 °С и прокаливали при температуре 850 °С. Полученный в количестве 5.0–5.5 г осадок анализировали на содержание редкоземельных элементов. Содержание редкоземельных элементов в полученном осадке определяли на энергодисперсионном флуоресцентном рентгеновском спектрометре EDX-720.

Результаты анализов приведены в табл. 2.

Результаты и обсуждение

Таблица 2
Содержание РЗЭ в усредненной пробе из трех анализируемых образцов

№ п/п	Компоненты	Содержание, % мас.
1	Sc ₂ O ₃	11.665
2	Y ₂ O ₃	-
3	La ₂ O ₃	2.349
4	CeO ₂	5.787
5	Pr ₆ O ₁₁	0.787
6	Nd ₂ O ₃	7.880
7	Sm ₂ O ₃	2.473
8	Eu ₂ O ₃	0.018
9	Gd ₂ O ₃	1.148
10	Dy ₂ O ₃	-
11	Ho ₂ O ₃	0.023
12	Er ₂ O ₃	0.034
13	Tm ₂ O ₃	0.005
14	Yb ₂ O ₃	0.018
15	Lu ₂ O ₃	0.001
Σ оксидов РЗЭ		32.188

Как видно из результатов анализа, в результате сернокислотной экстракции происходит практически полное извлечение содержащихся в фосфогипсе РЗЭ.

Редкоземельную продукцию переработки отхода производства фосфорных удобрений следует рассматривать как полупродукт и сырье для дальнейшей переработки на предприятиях МинАтома (Чепецкий механический завод, Сибирский химический комбинат, Пышминский опытный завод (Уралредмет), Подольский опытный химико-металлургический завод.

Отмытый раствором серной кислоты отход производства фосфорных удобрений нейтрализовали суспензией гидроксида кальция до pH=8, и высушивали в сушильном шкафу при температуре 170°С.

После отделения редкоземельных элементов отход производства фосфорных удобрений предлагается использовать в качестве строительных материалов.

Литература

1. Мещеряков Ю.Г., Федоров С.В. Промышленная переработка фосфогипса.— СПб: Стройиздат, 2007.— 104 с.
2. Шершнева О.В. Оценка воздействия отходов фосфогипса на компоненты окружающей среды // Экологический вестник.— 2016.— №2 (36).— С.97-103.

References

1. Meshcheryakov Yu. G., Fedorov S. V. *Promyshlennaya pererabotka fosfogipsa* [Industrial processing of phosphogypsum]. St. Petersburg, Stroyizdat Publ., 2007, 104 p.
2. Shershnev O. V. *Otsenka vozdeystviya otkhodov fosfogipsa na komponenty okruzhayushchey sredy* [Assessment of the impact of phosphogypsum waste on environmental components]. *Ekologicheskiy vestnik* [Ecological Bulletin], 2016, no.2 (36), pp.97-103.