

УДК 661.179

НАЗАРЕНКО О.В., ІВАНЧЕНКО А.В., КОЛЕСНИКОВА О.Ю.

Дніпровський державний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ НІТРАТНОКИСЛОТНОЇ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОГІПСУ З ОДЕРЖАННЯМ КОНЦЕНТРАТУ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Мета. Дослідити процес вилучення рідкісноземельних елементів із фосфогіпсу шляхом взаємодії його із розчином нітратної кислоти, концентрацією 25, 30 і 35 % при співвідношенні «фосфогіпс:кислота» 1:2 та температурі 70⁰С з одержанням очищеного кальцій сульфату.

Методика. Створено лабораторну установку нітратнокислотної переробки фосфогіпсу з одержанням концентрату рідкісноземельних елементів. Експериментальні дослідження проводили із застосуванням титриметричного методу із використанням трилону Б для визначення концентрації рідкісноземельних елементів в отриманих фільтратах.

Результати. Зроблено огляд науково-технічної літератури у області перспективних способів переробки фосфогіпсу. Найбільш альтернативним методом переробки фосфогіпсу є отримання рідкісноземельних елементів шляхом кислотного вилугування, що забезпечується використанням мінеральних кислот. На основі отриманих даних встановлено, що при підвищенні концентрації нітратної кислоти з 25 до 35%, вміст рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у фільтратах зразків підвищується з 0,21 до 1,68 г/дм³ відповідно. З'ясовано, що ступінь вилучення концентрату РЗЕ із фосфогіпсу найвищий при концентрації кислоти 25% і становить 22,8%, а з підвищенням концентрації HNO₃ він зменшується майже у 2,5 рази. Визначено оптимальну концентрацію розчину нітратної кислоти, яка становить 25% та взаємодіє з фосфогіпсом для подальшого вилучення осаду рідкісноземельних елементів. Виявлено оптимальну температуру нітратнокислотної переробки фосфогіпсу, що становить 70⁰С.

Наукова новизна. Одержано закономірності процесу вилучення концентрату рідкісноземельних елементів із фосфогіпсу кислотним вилугуванням. Науково обґрунтовано використання нітратної кислоти для одержання рідкісноземельних елементів із фосфогіпсу та отримання осаду очищеного фосфогіпсу від розчинних домішок.

Практична значимість. Визначено вміст рідкісноземельних елементів у фільтраті при різній концентрації кислоти. Встановлено ефективність вилучення осаду рідкісноземельних елементів з фосфогіпсу шляхом взаємодії з розчином нітратної кислоти концентрацією 25, 30 та 35% відповідно. Очищений фосфогіпс надалі може бути використаний для отримання гіпсового в'язучого в будівельній промисловості та у технології отримання добрив у сільському господарстві. Концентрат рідкісноземельних елементів може бути застосованим в медицині, металургії та в інших галузях як з виділенням окремих елементів так і в цілому.

Ключові слова: фосфогіпс, концентрат рідкісноземельних елементів, нітратнокислотна обробка, температура, фільтрат, концентрація.

Вступ. У наш час без застосування добрив розвиток агропромислового комплексу стає неможливим [1]. У середині 90-х років екстракційну фосфатну кислоту одержували у кількості близько 20 млн. т у перерахунку на Р₂О₅, при цьому утворилось близько 90 млн. т фосфогіпсу. На сьогоднішній день щороку об'єми нагромадження його у світі складають 120-130 млн. т, при чому масова частка утилізації не перевищує 10-15% [2].

Існує ряд прикладів прямого використання фосфогіпсу у сільському господарстві без принципових технологій його підготовки, наприклад, фосфогіпс ефективний для меліорації заболочених і солончакових ґрунтів [3].

В останні роки освоєно технологію одержання гіпсового в'язучого із відвального фосфогіпсу [4]. У ході розробки даної технології встановлено, що із відвального фосфогіпсу,

який одержано під час переробки апатитового концентрату, можливо одержувати в'язуче марки Г-5 і вище, а характеристики міцності якого не поступаються β -в'язучому із природного гіпсового каменю. Численні дослідження присвячені використанню фосфогіпсу у виробництві наповнювачів для гуми та паперу, а також для одержання пігментів [5].

Одним із перспективних шляхів утилізації фосфогіпсу є використання його як сировини для одержання рідкісноземельних елементів (РЗЕ). Рідкісноземельні елементи – це група із 17 елементів, що включає лантан, скандій, ітрій та лантанойди. Вони використовуються при створенні електроніки, лазерів, супермагнітів, надпровідників, а також затребувані в металургії та медицині [6]. Рідкісноземельні метали використовують при виготовленні сталей, оскільки вони відіграють три основних функції: модифікація включень, глибоке очищення сталі і легування [7].

Рідкісноземельні елементи, завдяки своїм унікальним властивостям, є основними необхідними матеріалами для розвитку високотехнологічних галузей, таких як космонавтика, атомна промисловість, радіоелектроніка. Попит на рідкісноземельні елементи зростає з кожним роком, на сьогоднішній день спостерігається їх дефіцит у світі. Розрахунковий розподіл рідкісноземельних елементів за кінцевим використанням у світі за 2019 рік показано на рис. 1[8].

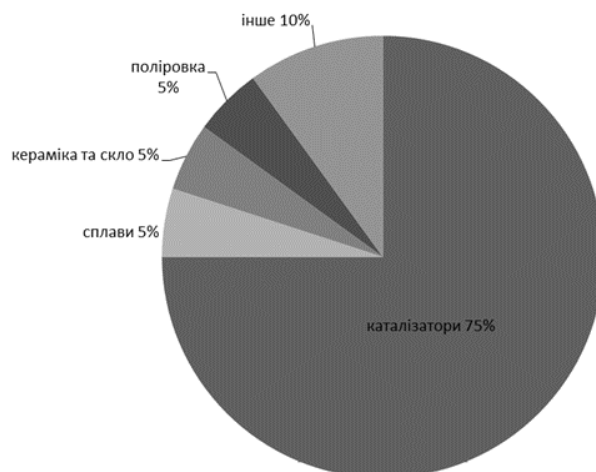


Рис. 1. Розрахунковий розподіл використання рідкісноземельних елементів у світі

Отже, зростаючий попит на рідкісноземельні елементи, викликає все більший видобуток їх та розробку нових процесів для вилучення РЗЕ з вторинних ресурсів, одним з яких є фосфогіпс. Фосфогіпс в своєму складі має низьку концентрацію рідкісноземельних елементів, але доступний у великих обсягах в Україні та в світі, що дає підстави для вилучення з нього цих цінних металів [9]. Нижче наведено дані видобутку рідкісноземельних елементів у світі за 2019 рік (рис.2)[8].

Проаналізувавши отриману діаграму, спостерігаємо найбільший видобуток рідкісноземельних елементів в Китаї, який є на сьогодні імпортером цих елементів в інші країни світу.

Для створення економічного і екологічно чистого процесу вилучення РЗЕ із фосфогіпсу необхідні оптимізовані технологічні схеми [6]. Найбільш альтернативним методом отримання рідкісноземельних елементів із фосфогіпсу є кислотне вилуговування,

що забезпечується використанням сульфатної, нітратної та хлоридної кислот. В даній роботі для одержання концентрату рідкісноземельних елементів використано кислотне вилуговування з додаванням нітратної кислоти різної концентрації.

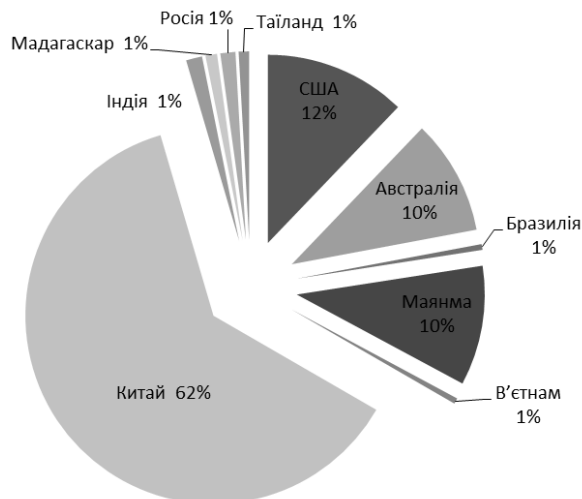


Рис. 2. Видобуток рідкісноземельних елементів у світі за 2019 рік

Постановка завдання. Мета статті - дослідити процес вилучення рідкісноземельних елементів із фосфогіпсу шляхом взаємодії його із нітратною кислотою концентрацією 25, 30 і 35 %, при співвідношенні «фосфогіпс:кислота» 1:2 та температурі 70⁰С з одержанням очищеного кальцій сульфату з подальшим використанням його в будівельній промисловості та у сільському господарстві, а також вилучення з отриманого фільтрату осаду, що містить рідкісноземельні елементи.

Результати дослідження. Для проведення експериментальних досліджень складено лабораторну установку нітратнокислотної переробки фосфогіпсу з одержанням концентрату рідкісноземельних елементів (рис. 3)[10].

Дослідження проводили при співвідношенні «фосфогіпс:нітратна кислота» 1:2 наступним чином. В реактор 3, додавали 250 г фосфогіпсу, одержаного на підприємстві «Дніпровський завод мінеральних добрив» (м.Кам'янське) і заповнювали 500 см³ розчином нітратної кислоти концентрацією 25%, 30% та 35% відповідно. Після цього ємність з пульпою встановлювали на піч 4 та нагрівали протягом 30 хвилин при температурі 70⁰С з перемішуванням і барботажем повітря.

Через відведений час відкривали кран 6 і по трубці 5 через фільтр 7 відфільтровували осад і промивали водою. Рідкий фільтрат направляли на виділення з нього РЗЕ. Промиті осади виводили як готовий продукт – очищений кальцій сульфат. По закінченні експериментів визначали концентрацію рідкісноземельних елементів в фільтратах за допомогою титриметричного методу, а саме титруванням трилоном Б.

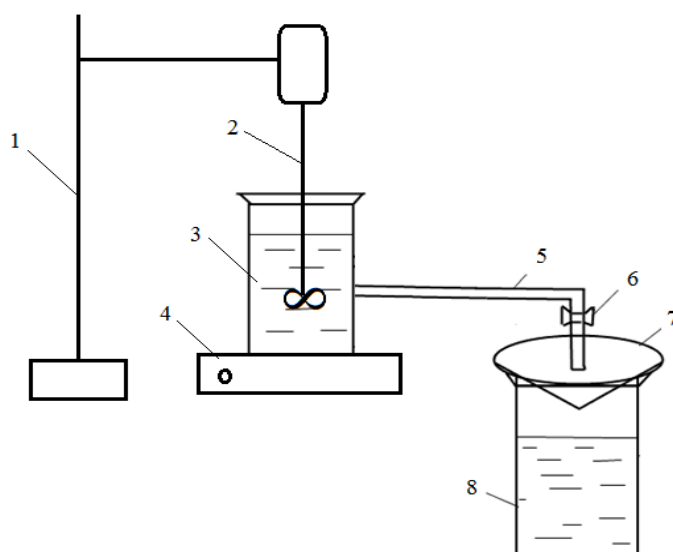


Рис. 3. Схема лабораторної установки нітратнокислотної переробки фосфогіпсу з одержанням концентрату рідкісноземельних елементів: 1 – штатив; 2 – вертикальна мішалка; 3 – реактор з пульпою; 4 – піч; 5 – з'єднувальна трубка; 6 – кран; 7 – фільтр; 8 – ємність з фільтратом

Для визначення концентрації РЗЕ у фільтратах до 20 см³ проби додавали 1 краплю розчину тимулового блакитного і розчин амоніаку до появи жовтого кольору [11]. Потім додавали буферний розчин рН = 6 та індикаторну суміш і титрували трилоном Б 0,05N до зміни забарвлення розчину з червоного на жовте.

Концентрації рідкісноземельних елементів (С) знаходили за формулою 1 [11]:

$$C = \frac{V_1 * 3,5}{V_2}, \quad (1)$$

де V_1 – об'єм трилону Б, що пішов на проби; V_2 – об'єм проби взятої для титрування.

Надалі до фільтратів, що містять рідкісноземельні елементи додавали амоній гідроксид до рН = 7,5-8. Осад, що містив концентрат РЗЕ промивали водою та виводили із системи як готову продукцію. Ступінь вилучення концентрату РЗЕ ε із зразків фосфогіпсу розраховували за формулою 2 [12]:

$$\varepsilon = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де m_1 – маса висушеного осаду, що містить РЗЕ, г; m_2 – маса взятого для експерименту фосфогіпсу, г.

Визначення концентрації рідкісноземельних елементів у фільтратах здійснювали із використанням формули 1:

$$\begin{aligned} 25\% \text{HNO}_3 &= \frac{1,2 * 3,5}{20} = 0,21 \text{ г/дм}^3 \\ 30\% \text{HNO}_3 &= \frac{8,5 * 3,5}{20} = 1,49 \text{ г/дм}^3 \\ 35\% \text{HNO}_3 &= \frac{9,6 * 3,5}{20} = 1,68 \text{ г/дм}^3 \end{aligned}$$

Нижче наведено графік залежності вмісту РЗЕ у фільтратах від концентрації нітратної кислоти (рис.4).

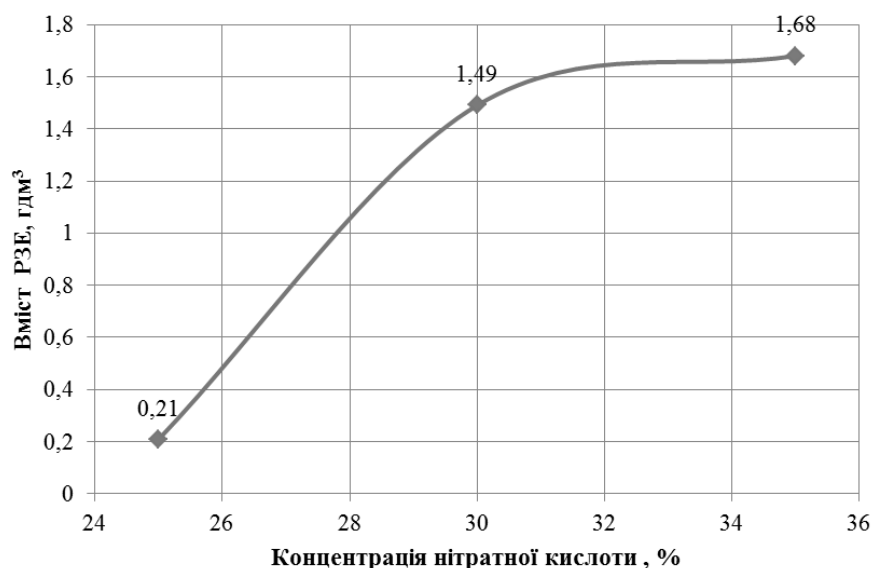


Рис. 4. Залежність вмісту РЗЕ у фільтратах від концентрації нітратної кислоти при температурі 70°C та співвідношенні «фосфогіпс : кислота» 1:2

Встановлено, що при підвищенні концентрації кислоти з 25 до 35 %, вміст рідкісноземельних елементів у фільтратах зразків підвищується з 0,21 до 1,68 г/дм³ відповідно.

Ступінь вилучення концентрату РЗЕ із зразків фосфогіпсу розраховано за формулою 2:

$$25 \% HNO_3 = \frac{57,2}{250} \cdot 100 = 22,88\%$$

$$30 \% HNO_3 = \frac{25,2}{250} \cdot 100 = 10,08\%$$

$$35 \% HNO_3 = \frac{24,7}{250} \cdot 100 = 9,88\%$$

Одержані результати експерименту зображені на рис. 5.

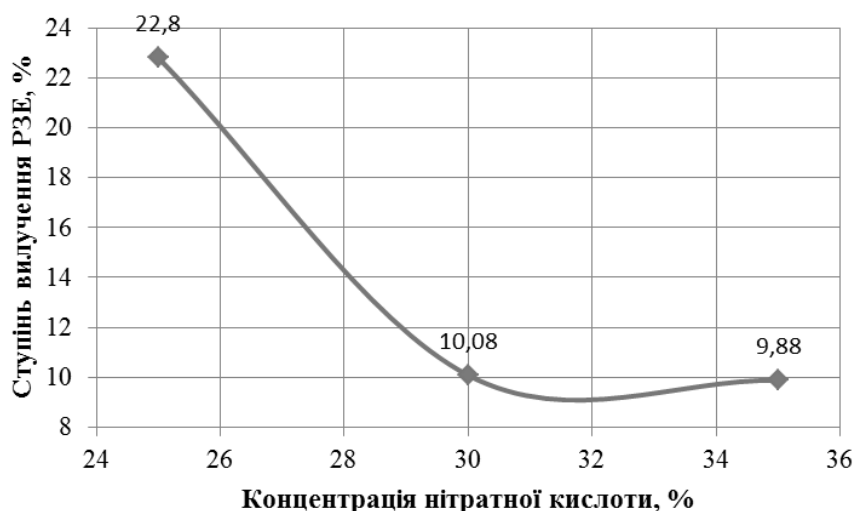


Рис. 5. Залежність ступеню вилучення концентрату РЗЕ від концентрації нітратної кислоти при температурі 70°C та співвідношенні «фосфогіпс : нітратна кислота» 1:2

Проаналізувавши графік, можна побачити, що ступінь вилучення концентрату РЗЕ із фосфогіпсу найвищий при концентрації кислоти 25 % і становить 22,8%, а з підвищенням концентрації HNO_3 він зменшується. Це явище можна пояснити тим, що при подачі більш концентрованої кислоти у ємність із пульпою у місці введення відбувається пересичення по іону гідрогену і в процесі розчинення фосфогіпсу рН системи знижується (менше 2). При цьому відбувається різкий перехід рідкісноземельних елементів у рідку фазу – кальцій нітрат, що призводить до втрат РЗЕ. Таким чином, найвищий ступінь вилучення концентрату рідкісноземельних елементів одержано при переробці фосфогіпсу розчином нітратної кислоти концентрацією 25%.

Отримавши результати, та проаналізувавши їх надалі експерименти продовжено з розчином нітратної кислоти концентрацією 25 % в залежності від температури нагрівання протягом 30 хвилин, а саме при 70,75 і 80 °С. Результати надано на рис. 6.

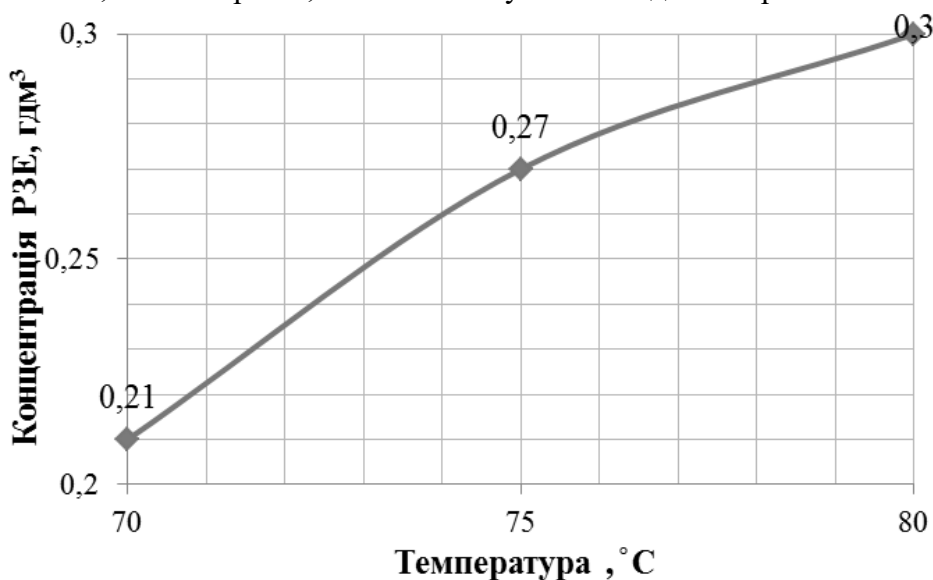


Рис. 6. Залежність концентрації РЗЕ від температури при відсотковій концентрації нітратної кислоти 25% та тривалості обробки 30 хвилин

На основі експериментальних даних встановлено, що в залежності від температури обробки протягом 30 хвилин при концентрації кислоти, що додається до фосфогіпсу 25%, концентрація рідкісноземельних елементів у зразках в незначній мірі підвищується з 0,21 до 0,3 г/дм³. Температуру 70°C рекомендовано до промислового впровадження.

Висновки. У ході дослідження встановлено, що при підвищенні концентрації кислоти з 25 до 35%, вміст рідкісноземельних елементів у фільтратах зразків підвищується з 0,21 до 1,68 г/дм³ відповідно. Виявлено, що ступінь вилучення концентрату РЗЕ із фосфогіпсу найвищий при концентрації кислоти 25% і становить 22,8%, з підвищенням концентрації HNO_3 він зменшується. Температуру вилуговування 70°C рекомендовано до промислового впровадження. Одержаний в ході дослідження очищений від рідкісноземельних елементів (нейтралізований) фосфогіпс рекомендовано використовувати у якості вторинної сировини замість природного гіпсу – у виробництві гіпсових в'язучих. Це дає можливість вирішити значну частину екологічних проблем виробництва мінеральних добрив.

Література

1. Лотош В.Е. Переработка отходов природопользования. Екатеринбург: УрГУПС, 2002. 463 с.
2. Пляцук Л.Д., Черниш Є.Ю., Алієва М.О. *Огляд проблематики комплексної переробки фосфогіпсу*. Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи : матеріали II Всеукраїнської науково-методичної конференції. м.Шостка, 20 квітня 2017 р. С.17–18.
3. ТУ 6–08–418–81. Фосфогіпс для сільськогосподарського господарства.
4. Карпович Е.О., Вакал С.В., Золотарьов О.Е., Шарапов С.В., Соколович С.О.. Спосіб одержання гіпсового в'язучого: пат. 36150 Україна: МПК С 01 В 25/00. № u200807228, заявл. 26.05.2008; опубл. 10.10.2008, Бюл. № 19. 3 с.
5. Трунова И.А., Сидоренко Р.В. Анализ основных направлений утилизации фосфогипса – отхода производства фосфорной кислоты. *Екологічна безпека*. 2010. № 2. С. 31–35.
6. Режим доступа: <https://www.atomic-energy.ru/news/2020/07/22/105670>.
7. New study concerning development of application of rare earth metals in steels. Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838805005815>.
8. U.S. Geological Survey, 2020, Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey, 200 p. Режим доступа: <https://doi.org/10.3133/mcs2020>.
9. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652619304937>.
10. Nazarenko O.V., Ivanchenko A.V. Research on technology of complex processing of phosphogypsum. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2020, № 5. P.109 –114. Режим доступа: <https://doi.org/10.33271/nvngu/2020-5/109>.
11. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975. 531 с.
12. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Под. ред. А.А. Ищенко. М.: «Академия», 2014. 352 с.

References

1. Lotosh V.E.(2002). *Recycling of environmental waste*. Yekaterinburg. [in Russian].
2. Plyatsuk L.D., Chernish Є. Yu., & Alinva M.O. (2017). Review of the problematics of complex processing of phosphogypsum. *Osvita, science and technology: development and prospects: materials of the All-Ukrainian Science and Methodological Conference* (20 april 2017) (pp.17–18). Sumy [in Ukraine].
3. TU 6–08–418–81. Phosphogypsum for agriculture [in Russian].
4. Karpovych E.O., Vakal S.V., Zolotariov O.Y., Sharapov S.V., Sokolovych S.O., inventors (2008). Process for the preparation of gypsum binder from phosphogypsum. Ukrainian patent, no. 36150.
5. Trunova I.A., Sidorenko R.V. (2010). Analysis of the main directions of utilization of phosphogypsum – a waste product of phosphoric acid. *Ecological bezpeka* 2, pp. 31–35 [in Ukraine].
6. Access mode: <https://www.atomic-energy.ru/news/2020/07/22/105670>.
7. New study concerning development of application of rare earth metals in steels. Access mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838805005815>.
8. U.S. Geological Survey, 2020, Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey, 200 p. Access mode: <https://doi.org/10.3133/mcs2020>.
9. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. Access mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652619304937>.
10. Nazarenko O.V., Ivanchenko A.V. (2020). Research on technology of complex processing of phosphogypsum. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 5. pp.109 –114. Access mode: <https://doi.org/10.33271/nvngu/2020-5/109> [in Ukraine].
11. Umland F., Jansen A., & Tirig D., & Wünsch G. (1975). Complex compounds in analytical chemistry. Moscow: Mir [in Russian].
12. Ishchenko A.A. (Eds.) (2014) *Analytical chemistry and physicochemical methods of analysis*. Moscow: "Academy" [in Russian].

NAZARENKO OLENA

e-mail: na3arenko.elena@gmail.com

ORCID: 0000-0001-5908-9589.

Department of Chemical technology of inorganic
substances of the
Dnipro State Technical University

IVANCHENKO ANNA

e-mail: ivanchenkodgtu@gmail.com

ORCID: 0000-0002-1404-7278.

Department of Chemical technology of inorganic
substances of the
Dnipro State Technical University

KOLESNIKOVA ALEXANDRA

e-mail: alyakolesnikova7@gmail.com

Department of Chemical technology of inorganic substances of the
DniproStateTechnicalUniversity

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИТРАТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА С ПОЛУЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

НАЗАРЕНКО О.В., ИВАНЧЕНКО А.В., КОЛЕСНИКОВА А. Ю.

Днепровский государственный технический университет

Цель. Исследовать процесс извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса путем взаимодействия его с азотной кислотой, концентрацией 25, 30 и 35%, при соотношении «фосфогипс кислота» 1: 2 и температуре 70⁰С с получением очищенного кальций сульфата.

Методика. Получена лабораторная установка азотно-кислотной обработки фосфогипса с получением концентрата редкоземельных элементов. Экспериментальные исследования проводили с применением титриметрического метода с использованием трилона Б для определения концентрации редкоземельных элементов в полученных фильтрах.

Результаты. На основе полученных данных установлено, что при повышении концентрации кислоты с 25 до 35%, содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) в фильтрах образцов повышается с 0,21 до 1,68 г/дм³ соответственно. Установлено, что степень извлечения концентрата РЗЭ из фосфогипса высокий при концентрации кислоты 25% и составляет 22,8%, а с повышением концентрации HNO₃ он уменьшается почти в 2,5 раза. Определена оптимальная концентрация раствора азотной кислоты, которая составляет 25% и взаимодействует с фосфогипсом для последующего извлечения осадка редкоземельных элементов. Выявлено оптимальную температуру нитратнокислотной переработки фосфогипса, которая составляет 70⁰С.

Научная новизна. Установлены закономерности процесса извлечения концентрата редкоземельных элементов из фосфогипса кислотным выщелачиванием. Научно обосновано использование азотной кислоты для получения редкоземельных элементов из фосфогипса и получения осадка очищенного фосфогипса от растворимых примесей.

Практическая значимость. Определено содержание редкоземельных элементов в фильтрате при различной концентрации кислоты. Установлена эффективность извлечения осадка редкоземельных элементов из фосфогипса путем взаимодействия с азотной кислотой концентрацией 25, 30 и 35% соответственно. Очищенный фосфогипс в дальнейшем может быть использован для получения гипсового вяжущего в строительной промышленности и в технологии получения удобрений в сельском хозяйстве. Концентрат редкоземельных элементов может применяться в медицине, металлургии и других отраслях как с выделением отдельных элементов так и в целом.

Ключевые слова: фосфогипс, концентрат редкоземельных элементов, нитратнокислотная обработка, фильтрат, концентрация

STUDY OF THE PROCESS OF NITRATIC ACID PROCESSING OF PHOSPHOGYPSUM TO OBTAIN A CONCENTRATE OF RARE-EARTH ELEMENTS

NAZARENKO O.V, IVANCHENKO A.V, KOLESNIKOVA A.Yu.

Dnipro State Technical University

Purpose. Investigate the process of extraction of rare earth elements from phosphogypsum by its interaction with nitric acid, concentration 25, 30 and 35%, at a ratio of "phosphogypsum: acid" 1: 2 and a temperature of 70⁰C to obtain purified calcium sulfate.

Methodology. Regularities of the process of extraction of concentrate of rare earth elements from phosphogypsum by acid leaching are obtained. Experimental studies were performed using the titrimetric method using Trilon B to determine the concentration of rare earth elements in the obtained filtrates.

Findings. A review of scientific and technical literature in the field of promising methods of processing phosphogypsum. The most alternative method of processing phosphogypsum is to obtain rare earth elements by acid leaching, which is provided by the use of mineral acids. Based on the obtained data, it was found that when the acid concentration increases from 25 to 35%, the content of rare earth elements (REE) in the filtrates of the samples increases from 0.21 to 1.68 g/dm³, respectively. It was found that the degree of extraction of REE concentrate from phosphogypsum is highest at an acid concentration of 25% and is 22.8%, and with increasing concentration of HNO₃, it decreases by almost 2.5 times. The optimal concentration of the nitric acid solution was determined, which is 25% and interacts with phosphogypsum for the subsequent extraction of the precipitate of rare earth elements. The optimal temperature of nitric acid processing of phosphogypsum, which is 70⁰C, was revealed.

Originality. Regularities of the process of extraction of concentrate of rare earth elements from phosphogypsum by acid leaching are obtained. The use of nitric acid for the production of rare earth elements from phosphogypsum and for the production of purified phosphogypsum sediment from soluble impurities scientifically substantiated.

Practicalvalue. The content of rare earth elements in the filtrate was determined at various acid concentrations. The efficiency of sediment removal of rare earth elements from phosphogypsum by interaction with nitric acid at a concentration of 25, 30 and 35%, respectively, was established. Purified phosphogypsum can then be used to produce gypsum binder in the construction industry and in fertilizer technology in agriculture. Concentrate of rare earth elements can be used in medicine, metallurgy and other industries with the selection of individual elements and in general.

Key words: phosphogypsum, concentrate of rare earth elements, nitric acid treatment, filtrate, concentration