

Хидродинамични методи за обогатяване на редки земи и стронций във фосфогипс

*Елен Алексиев, Румяна Алексиева,
Малина Дамянова, Александър Хаджиев*

Alexiev, E., R. Alexieva, M. Damianova, A. Hadjiev. 1997. Hydrochemical methods for enrichment of rare earths and strontium from phosphogypsum. — *Eng. Geol. and Hydrogeol.*, 24, 77-82.

The present work takes an apatite phosphogypsum to research the leaching of CaSO_4 by electrolytic solutions of MgCl_2 , NaCl , NaNO_3 , NH_4Cl , Na_2SO_4 , sea brine and sea water, focusing on the complex treatment of phosphogypsum and production of rare earths, strontium and other market products.

Dissolubility of CaSO_4 tends to increase with increasing of the ionic strength, as the order of electrolytic solutions by efficiency seems to be: sea brine $< \text{MgCl}_2 < \text{sea water} < \text{NaCl} < \text{NH}_4\text{Cl}$. Expenditures for electrolyte and water are of great importance from technological point of view. The results showed that sea water seems to be the most economically beneficial electrolyte.

Address: Bulgarian Academy of Sciences, Geological Institute, 1113 Sofia

Фосфогипсът е актуален екологичен и минерало-суровинен проблем за България и други страни в света. Досега фосфогипсът е бил обект на научни и приложни изследвания предимно като източник на инертни материали (цимент, строителни материали, свързващи вещества и др.) и суровина за сярна киселина, сяра, амониев и натриев сулфат (Грънчаров и др., 1990; Нишев и др., 1982).

Апатитовият фосфогипс съдържа примеси от редки земи (TR) — около 0,5% TR_2O_3 и стронций — около 1,9% SrO . Нарастващото търсене и потребление на нови материали, съдържащи тези редки елементи, повиши интереса към отпадъчните продукти.

Известни са три подхода за дълбочинна преработка и извличане на редки елементи от фосфогипса:

— директна конверсия на сулфатите и фосфатите на апатитовия фосфогипс в карбонати с амониев карбонат, които се разтварят в азотна киселина и от разтвора се отделят редки земи чрез утаяване с амониев хидроокис (патент, 1985);

— директна сярнокисела обработка на фосфогипса, последвана от петстепенна сорбция на редките земи от пулпа с йонообменна смола (катионит) и десорбция на редките земи от смолата с азотна киселина и амониев нитрат, като редките земи се утаяват с амониев хидроокис (Михайлова, 1991);

— директна екстракция на калциевия сулфат от фосфогипса с морска вода като природен електролит (П о п о в и др., 1979) и получаване на 7–10% остатък (груб концентрат) със среден състав: 35% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 40% SrSO_4 , 12% TRPO_4 , 8,5% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 4,5% минерали на титана, желязото и др. Грубият концентрат се преработва до получаване на редкоземни окиси (с 93% чистота), стронциев карбонат (с 97% чистота), натриев сулфат и титанов концентрат (А л е к с и е в и др., 1988, 1989; А л е к с и е в, 1991).

Предмет на изследването е началният етап на третия подход за преработването на фосфогипса — екстракция на калциевия сулфат с водни електролити.

Хидродинамика на процеса

Хидрохимичното разделяне на стронция и редкоземните елементи от калция, съдържащи се във фосфогипса, почива на различията в разтворимостта на солите на трите компонента (сулфати, фосфати) във вода: $\text{CaSO}_4 = 2,04 \text{ g/l}$; $\text{SrSO}_4 = 0,114 \text{ g/l}$; $\text{TRPO}_4 = 0,0085 \text{ g/l}$. Разтворимостта само на калциевия сулфат нараства в присъствието на електролитна сол във водата вследствие на йонообменни реакции.

Хидродинамиката на системата „калциев сулфат — твърда фаза \rightleftharpoons калциев сулфат — разтвор“ е експериментирана при условията на нормално налягане, температура между 10 и 25°C, време за разтваряне от 5 до 15 min, отношение твърда фаза/течност=1:50. Термодинамичните показатели налягане и температура са почти постоянни по технологични съображения (с увеличаване на температурата до 100°C разтворимостта на калциевия сулфат, определен като калциев окис, се променя слабо (фиг. 1).

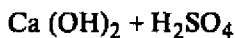
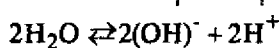
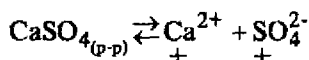
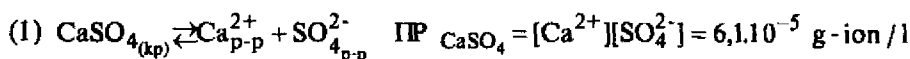
При възприетото време на разбъркване от 5 до 15 min в зависимост от обема хидродинамичното равновесие на процеса на разтваряне е постигнато. Извършени са опити по изследване на разтворимостта на фосфогипсовия калциев сулфат във вода, водни електролити на натриев хлорид, магнезиев хлорид, амониев хлорид, натриев сулфат, морска луга с концентрации съответно: 0,1; 0,5; 2,0; 5,0 и 8,0% и с морска вода. Изчислена е йонната сила (I) на всичките електролитни разтвори като факторна променлива величина на функцията:

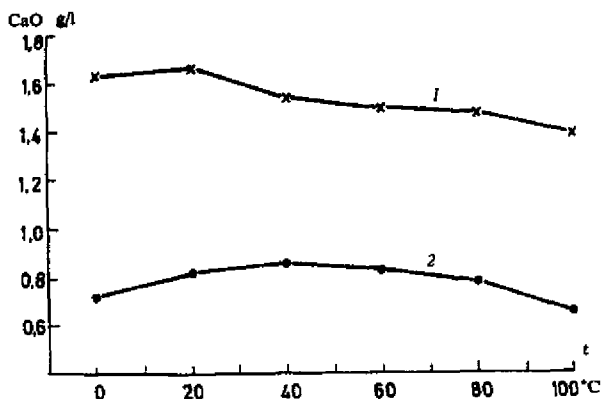
$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2,$$

където m_i е молярност, а z_i е заряд на йона (Г а р р е л с, 1965).

Концентрацията на калциев окис в течната фаза е определена чрез титруване с етиленнитрилтетраоцетна киселина (ЕДТА) в присъствието на индикатора етилендинитрилодифенол (ДНА) (G i e s k e s, 1975).

Разтварянето на калциевия сулфат в равновесни условия може да се изрази със следните уравнения (Г а р р е л с, 1965; К о л а р о в, 1970):





Фиг. 1. Разтворимост на CaSO_4 (определен като CaO) в зависимост от температурата

1 – фосфогипс + морска вода (1:100); 2 – калциев сулфат + дестилирана вода (1:100)

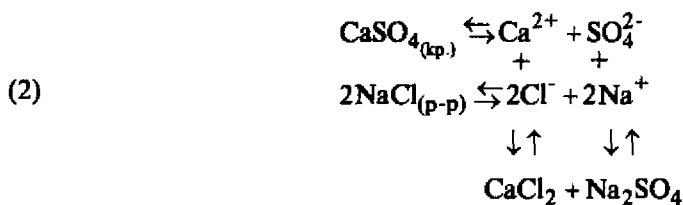
Fig. 1. Dissolubility of CaSO_4 (determinate as CaO): the effect of temperature

1 – phosphogypsum + sea water (ratio 1:100); 2 – CaSO_4 + deionized water (ratio 1:100)

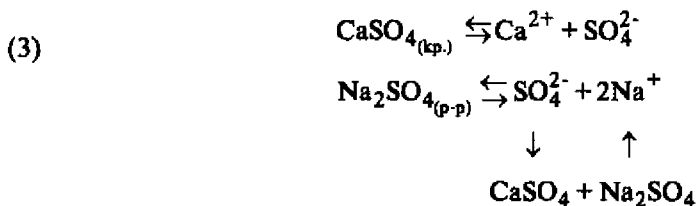
Хидролизата на калциевите йони, при която се образува слабият електролит $\text{Ca}(\text{OH})_2$, е причината за ограничената разтворимост на калциевия сулфат.

Съгласно закона за действие на масите динамичното равновесие на системата, изразено с уравнение (1), може да бъде нарушено в два противоположни случая:

1. Когато в разтвора на калциевия сулфат присъства електролит, чиито йони се свързват с йоните на калциевия сулфат под формата на слаб електролит (относително устойчив комплекс), равновесието се нарушава и за да се запази $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$, част от утайката се разтваря, т. е. разтворимостта на калциевия сулфат се увеличава. Например в присъствието на натриев хлорид:



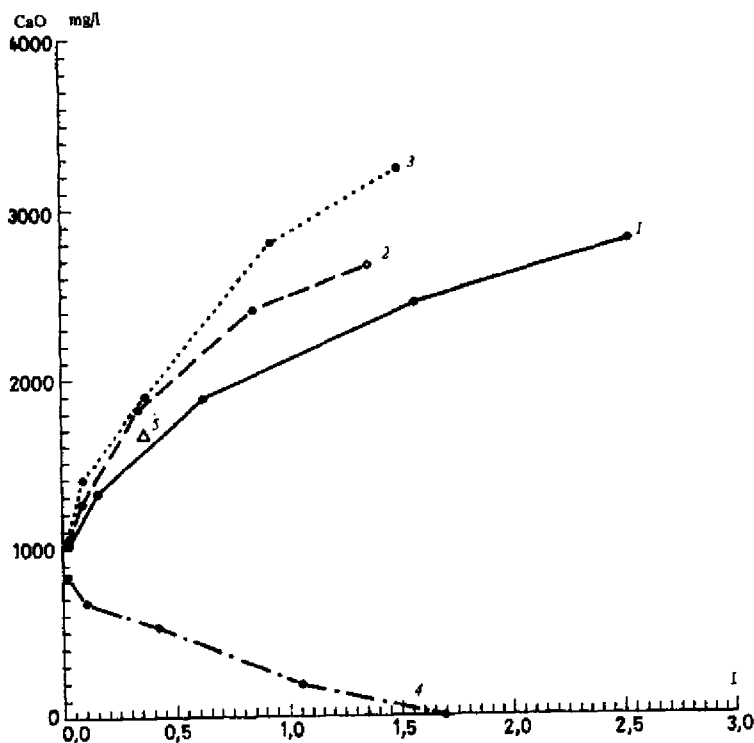
2. Когато в разтвора присъства електролит, който има общ йон с йоните на калциевия сулфат, за да се запази K_{CaSO_4} , равновесието се изтегля по посока на твърдата фаза, т. е. разтворимостта на калциевия сулфат намалява:



По аналогичен начин се обяснява намалената разтворимост на стронциевия сулфат в присъствие на около 20 пъти по-разтворимия калциев сулфат във фосфогипса. В разтвора на стронциевия сулфат (0,114 g/l) присъства електролит с общ йон SO_4^{2-} (уравнение 1), който изтегля равновесието $\text{SrSO}_{4(\text{кр.})} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ по посока на твърдата фаза.

Данните от направените опити със системата „фосфогипс (2 g) — разтвор (100 ml)“ са представени на фиг. 2. Обработени чрез уравнение от втора степен от вида $r = a.I^2 + b.I + c$, данните за магнезиевия, натриевия и амониевия хлорид удовлетворяват съответно уравненията: $r_{\text{MgCl}_2} = 258,3. I^2 + 1332,3. I + 1058,2$; $r_{\text{NaCl}} = -962,6. I^2 + 2503,95. I + 1020,7$; $r_{\text{NH}_4\text{Cl}} = -761,1. I^2 + 2590,8. I + 1052,2$, в рамките на експерименталните резултати.

Типът на кривите с № 1, 2 и 3, представени на фиг. 2, за разтворимост на калциевия окис в рамките на експерименталните данни и съответно достигането на йонната сила до максимална стойност (I_{max}), при която стойността на концентрацията на калциевия окис почти спира да нараства, е функция от нарастващата концентрация на натриевия сулфат в разтвора по уравнение (3). Получени са три експериментални резултата за достоверността на направения извод:



Фиг. 2. Разтворимост на CaSO_4 (определен като CaO) в зависимост от йонната сила на разтвора (I)

1 — MgCl_2 ; 2 — NaCl ; 3 — NH_4Cl ; 4 — Na_2SO_4 ; 5 — натриев сулфат + морска вода

Fig. 2. Dissolubility of CaSO_4 (determinate as CaO) the effect of ionic strength (I)

1 — MgCl_2 ; 2 — NaCl ; 3 — NH_4Cl ; 4 — Na_2SO_4 ; 5 — solutions and sea water

1. Кривата на системата „йонна сила – калциев окис (разтвор)“ за електролитен разтвор на натриев сулфат (вж. фиг. 2, кр. 4), получена при същите условия, както за натриевия хлорид, магнезиевия хлорид и амониевия хлорид, има противоположна насоченост: уравнението е от втора степен от вида $r=173,1 \cdot I^2 - 771,5 \cdot I + 810,15$. Това означава, че с увеличаване на йонната сила на разтвора (I) разтворимостта на калциевия сулфат намалява от 840 mg/l калциев окис, достигайки до нула в рамките на експерименталните данни.

2. При ефективните електролити, например натриев хлорид, с увеличение на концентрацията на разтвора от 0,1% ($I=0,071$) → 0,5% ($I=0,0856$) → 2,0% ($I=0,3425$) → 5,0% ($I=0,8561$) → 8,0% ($I=1,3699$) процентът на участвалия в равновесния процес ($\text{CaSO}_4 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$) натриев хлорид като еквивалент на разтворения калциев сулфат съответно намалява от 39 → 18,2 → 10,4 → 6,69 → 4,8. Очевидно под влиянието на нарастващата концентрация на натриевия сулфат в разтвора равновесието постепенно се изтегля към калциевия сулфат (твърда фаза) и достига до един предел при максимална йонна сила, при който допълнително разтваряне няма.

3. Черноморската вода се оказва ефективен за разтварянето на калциевия сулфат електролит (фиг. 1) поради голямата стойност на съотношението на концентрациите на хлорните и сулфатните йони – 6,6. Тя съдържа около 1,8% соли с йонна сила $I=0,36$ и по разтворимост на калциевия сулфат (CaO 1650 mg/l) заема средно положение между магнезиевия хлорид и натриевия хлорид (фиг. 2). Вторичната морска луга, от която е извлечен натриевият хлорид, съдържа около 30% соли, а йонната сила е 7,46. При извършените опити с нея при същите условия като при останалите електролити и морска вода с разтвори на 1,51% ($I=0,37$) → 3,02% ($I=0,74$) → 6,04% ($I=1,48$) разтворимостта на калциевия сулфат е съответно 1120 → 1340 → 1340 CaO mg/l. Намалената спрямо морската вода, натриевия хлорид, магнезиевия хлорид, амониевия хлорид ефективност на разтваряне на калциевия сулфат се дължи на ниската стойност на отношението на концентрациите на хлорните и сулфатните йони (2,8) в лугата, т. е. на повишената концентрация на сулфатните йони в системата.

Изводи

Изкуствени и природни електролити, при които няма наличие на общи йони с йоните на калциевия сулфат, повишават разтворимостта на калциевия сулфат във фосфогипса в различна, но слабо варираща степен. С увеличаване на концентрацията на електролита ефективността на йонообменния разтворителен процес расте по парабола и достига до предел, при който електролитът става неефективен.

От технологична гледна точка в предлагания метод за прекоцентрация на редките земи и стронция във фосфогипса чрез селективна екстракция на калциевия сулфат с водни електролити има две променливи факторни величини, които подлежат на технико-икономическа оценка: разход на вода и разход за електролитни соли. Ако се преработва фосфогипс от гр. Девня, вариантът „морска вода“ категорично е за предпочитане. При сегашната обективна даденост (заводите в гр. Девня в момента не преработват апатитов концентрат и техногенното находище на апатитов фосфогипс е в Димитровград) решаващо значение има факторът „вода“. Ако се разработи метод за рекулперация на натриевия сулфат от промивните води и съответно рециклиране на използваната вода, количеството ѝ може многократно да се намали и да стане

възможно обогатяването на редки земи и стронций да се извършва в заводите край Димитровград.

За преконцентрацията на стронция в остатъка след промиването на фосфогипса калциевият сулфат в качеството му на електролит има решаващо значение.

Л и т е р а т у р а

- А л е к с н е в, Е., Й. Й о р д а н о в, М. П а в л о в а, М. Д е л о в а. Удостоверения на ИНРА за изобретения „Метод за преработване на фосфогипс“ №78539 от 1988 и № 8564 от 1989.
- Г а р р е л с, Р. М., Ч. Л. К р а й с т. 1965. Растворы, минералы, равновесия. МИР, 58–60.
- Г р ъ н ч а р о в, М., И. Д и м б а л о в, Й. П е л о в с к и, Ф. Т у н д ж а р о в а, Д. Б о ж и н о в а, Г. К и р и л о в. 1990. Малко- и безотпадъчни технологии при получаването на минерални киселини и горива и развитието на малкотонажните химически производства. — Химия и индустрия, 1–2, 12–16.
- К о л а р о в, Н. 1970. Неорганична химия. Техника, 96.
- М и х а й л о в а, М. 1991. Безотпадъчна технология за извличане на редкоземни елементи от техногенни находища (кандидатска дисертация), ВМГИ.
- Н и ш е в, М., Г. М о н е в, М. Т о д о р о в а. 1982. Възможности за комплексно оползотворяване на твърдите и газообразни отпадъчни продукти (фосфогипс и флуорни газове) при производството на екстракционна фосфорна киселина. ЦИХП, 16–49.
- К в е ц е н, Й., И. М и л а н о в и ч, В. Т у р л е с к и, В. Б е л е с к и, Л. В и р в а, З. В и р о б а. Полски патент № 54179 от 1985.
- П о п о в, Н., К. Ф е д о р о в, В. О р л о в. 1979. Морская вода, Наука, 19–50.
- A l e k s i e v, E., Y. Y o r d a n o v. 1991. Methods for complex utilization of phosphogypsum chemical components. — C. R. Acad. Bulg. Sci., 44.
- G i e s k e s, J. 1975. Chemistry of interstitial waters of marine sediments. — Ann. Rev. Earth and Plan. Sci., 3.

Одобрена на 6. II. 1995 г.

Accepted February 6, 1995