



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004117641/15, 09.06.2004

(24) Дата начала действия патента: 09.06.2004

(45) Опубликовано: 10.08.2005 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 779365 A, 15.11.1980. SU 1818304 A1, 30.05.1993. RU 2104936 C1, 20.02.1998. RU 2109688 C1, 27.04.1998. RU 2148019 C1, 27.04.2000. US 5034201 A, 23.07.1991.

Адрес для переписки:

453122, Республика Башкортостан, г.
Стерлитамак, ул. Бабушкина, 7, ОАО "Сода",
НТЦ, ПатИС, В.А. Артамоновой

(72) Автор(ы):

Колокольников В.А. (RU),
Титов В.М. (RU),
Шатов А.А. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

Открытое акционерное общество "Сода" (ОАО
"Сода") (RU)

(54) СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА

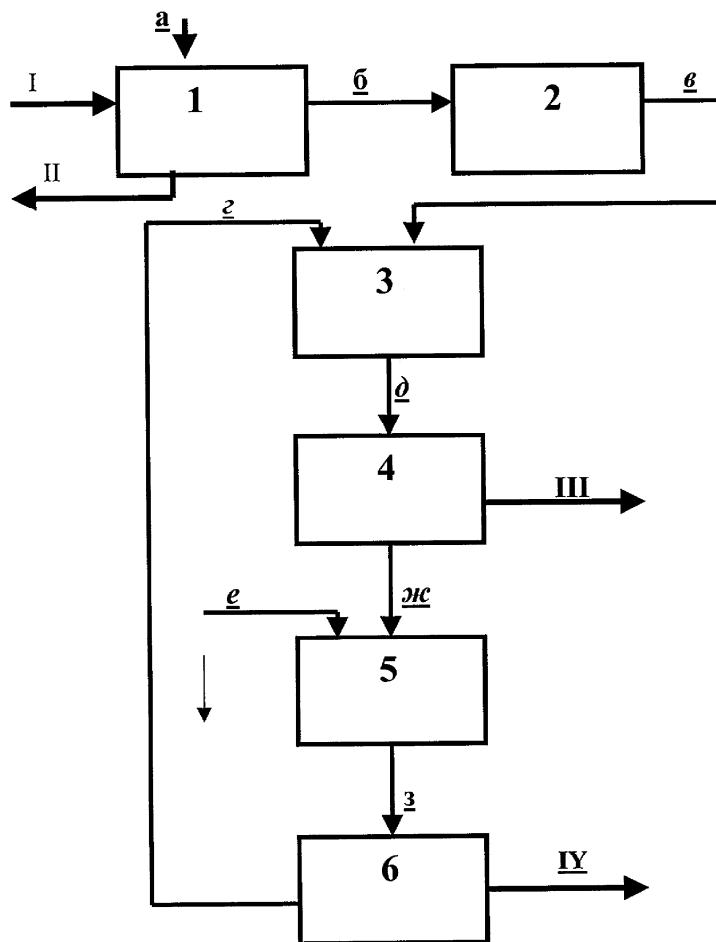
(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности, конкретно к переработке фосфогипса - крупнотоннажного побочного продукта производства фосфорной кислоты сернокислотным методом, содержащего ценные химический вещества, такие как кальций, редкоземельные элементы. Сущность способа состоит в том, что сначала проводят карбонизацию фосфогипса карбонатом натрия с концентрацией 2,0-2,5 моль/дм³ при температуре 60-80°C в течение 30-45 минут при соотношении Ж : Т, равном 2,0÷2,5 : 1,0, отделяют твердый остаток (технического карбоната кальция с примесями РЗЭ - нерастворимый остаток 1) и жидкую фазу, которую выпаривают с получением твердого сульфата натрия как товарного продукта, далее прокалывают твердый остаток (нерастворимый остаток 1) при 900-950°C, обрабатывают прокаленный твердый остаток (нерастворимый остаток 1) хлористым аммонием, разделяют образовавшийся раствор хлористого кальция и нерастворимого остатка, содержащего РЗЭ (нерастворимый остаток 2), проводят карбонизацию раствора хлористого кальция с получением карбоната кальция как готового продукта, а нерастворимый остаток, содержащий РЗЭ (нерастворимый остаток 2), обрабатывают соляной кислотой с концентрацией кислоты 5-6% в смеси с аскорбиновой кислотой при температуре

80-90°C в течение 30-60 минут, причем соотношение аскорбиновой кислоты и РЗЭ составляет 0,4-0,5:1,0 (мас.), разделяют образовавшийся раствор с РЗЭ и твердую фазу, представляющий собой концентрат стронция как готового продукта с содержанием стронция 30-32,%, далее проводят нейтрализацию раствора с РЗЭ аммиаком до pH 9,0-9,5, отделяют осадок РЗЭ от жидкой фазы и обрабатывают осадок раствором сульфата натрия с pH -0,3 - -0,5 при температуре 80-90°C в течение 60-90 минут для очистки от фосфатов и полуторных окислов (R₂O₃), отделяют осадок полученных сульфатов кальция и РЗЭ, сушат с получением смешанных сульфатов кальция и редкоземельных элементов как готового продукта, а нерастворимый остаток, содержащий редкоземельные металлы, подвергают обработке соляной кислотой в присутствии аскорбиновой кислоты, далее отделяют от образовавшейся смеси твердую фазу, представляющую собой концентрат стронция как готового продукта, а жидкую фазу обрабатывают раствора аммиаком до pH 9,0-9,5, отделяют образовавшийся осадок, содержащий редкоземельные элементы, от жидкой фазы и обрабатывают его раствором сульфата натрия, и далее отделяют полученные сульфаты кальция и редкоземельных элементов известными способами. При осуществлении способа повышается эффективность переработки фосфогипса за счет комплексной переработки

фосфогипса на целевые продукты с максимальным извлечением ценных компонентов, целевых товарных продуктов, а именно: получение

сульфата натрия, карбоната кальция, соединений редкоземельных элементов и концентрата стронция. 4 з.п. ф-лы, 4 табл., 2 ил.



Фиг.1

RU 2258036 C1

RU 2258036 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004117641/15, 09.06.2004**

(24) Effective date for property rights: **09.06.2004**

(45) Date of publication: **10.08.2005 Bull. 22**

Mail address:

**453122, Respublika Bashkortostan, g.
Sterlitamak, ul. Babushkina, 7, OAO "Soda",
NTTs, PatIS, V.A. Artamonovoj**

(72) Inventor(s):

**Kolokol'nikov V.A. (RU),
Titov V.M. (RU),
Shatov A.A. (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Soda"
(OAO "Soda") (RU)**

(54) **PHOSPHOGYPSUM INTEGRATED PROCESSING METHOD**

(57) Abstract:

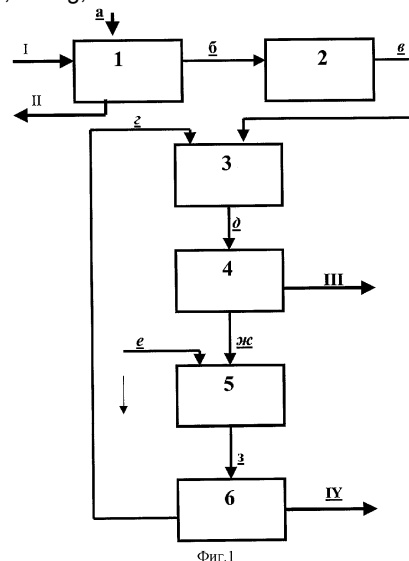
FIELD: inorganic compounds technologies.

SUBSTANCE: invention relates to processing of phosphogypsum, large-scale side product of sulfuric acid-assisted phosphoric acid production process, containing valuable chemicals such as calcium and rare-earth elements. Method is characterized by that carbonization of phosphogypsum is first performed with 2.0-2.5 M sodium carbonate solution at 60-80°C for 30-45 min, at liquid-to-solids ratio 2.0-2.5 to form solid precipitate (insoluble precipitate 1: industrial-grade rare-earth element-contaminated calcium carbonate) and liquid phase, which is evaporated to produce sodium chloride as commercial product. Insoluble precipitate 1 is further calcined at 900-950°C, treated with ammonium chloride and resulting calcium chloride solution is separated from rare-earth element-containing insoluble precipitate (insoluble precipitate 2). The former is carbonized to produce commercial calcium carbonate and the latter is treated with 5-6% hydrochloric acid mixed with ascorbic acid at 80-90°C for 30-60 min, ascorbic acid-to-rare-earth elements weight ratio being (0.4-0.5):1. Thus formed solution containing rare-earth elements is separated from solid 30-32% strontium concentrate, recovered as commercial product, and then neutralized with ammonia to pH 9.0-9.5 to precipitate rare-earth elements. Precipitate is treated with sodium sulfate solution with pH between -0.3 and -0.5 at 80-90°C for 60-90 min to remove phosphates and sesquialteral oxides (R₂O₃) and to produce precipitate containing calcium sulfate and rare-earth elements, which is dried

to give commercial product containing mixed calcium and rare-earth element sulfates. Insoluble precipitate 2 containing rare-earth elements is subjected to treatment with aqueous hydrochloric acid in presence of ascorbic acid, solid phase, which is strontium concentrate, is recovered as commercial product and liquid phase is treated with ammonia to pH 9.0-9.5. Resulting precipitate containing rare-earth elements is separated from liquid phase and treated with sodium sulfate solution, after which calcium sulfate and rare-earth elements are separated by known methods.

EFFECT: maximized recovery of valuable components as desired commercial products.

5 cl, 2 dwg, 4 tbl



Изобретение относится к химической промышленности, конкретно к переработке фосфогипса - крупнотоннажного побочного продукта производства фосфорной кислоты сернокислотным методом, содержащего ценные химические вещества, такие как кальций, редкоземельные элементы.

5 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 10 низким содержанием полезных компонентов, так и отходов производств, а вместе с тем отходы - это вторичное химическое сырье, которое может быть использовано для получения ценной товарной продукции.

Экологические проблемы, связанные с хранением фосфогипса, его огромное количество, накопившиеся в отвалах, также вынуждают считать вопрос утилизации 15 фосфогипса весьма актуальным (М.Савинская. Химия и бизнес. 2001, №2, с.13-14).

Типичный состав фосфогипса в пересчете на безводное вещество (мас.%):

Ca^{+2} - 27,8÷28,6; Sr^{+2} - 0,5÷3,0; Ln_2O_3 - 0,1÷0,8; SO_4^{-2} - 67,2÷68,4; SiO_2 - 0,7÷0,8;

$\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$ - 0,5÷1,1; F^- - 0,3÷0,4; R_2O_3 - 0,5÷0,6.

20 Обычно предложения по переработке фосфогипса направлены на получение из него одного, реже двух продуктов.

Так, например, известен способ переработки фосфогипса на серную кислоту, сульфат аммония (В.В.Иваницкий, П.В.Классен, А.Н.Новиков. Фосфогипс и его использование. М.: Химия, 1990). Однако при этом образуются вторичные отходы, утилизация которых требует 25 своего решения. И в известном способе ничего не говорится о выделении редкоземельных элементов из фосфогипса.

Известны многочисленные способы извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса, включающие обработку серной или азотной кислотами с переводом редкоземельных элементов (РЗЭ) в раствор и последующим их извлечением из раствора 30 обработкой аммиаком, щелочами, фторидами (А.С. SU №1673517, МПК С 01 F 17/00, 1989; Пат. PL №150099, МПК С 01 F 17/00, 1990; Пат. RU №2104938, МПК С 01 F 17/00, 1995; Пат. RU №2109686, МПК С 01 F 17/00, 1996; Пат. RU №2167105, МПК С 01 F 17/00, 2000). В зависимости от состава растворов при извлечении РЗЭ применяют экстракционные или осадительные методы [Технология редких и рассеянных элементов, ч.2. под ред. К.А.Большакова, М.: Высшая школа, 1976, 359 с.].

35 Основными недостатками известных способов являются:

- низкая степень извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса (30-50%);
- необходимость применения кислот с высокой концентрацией (40-50%);
- образование вторичных отходов, требующих утилизации.

Предложения по извлечению стронция из фосфогипса практически отсутствуют.

40 В известной нам работе предлагается технический карбонат кальция, полученный из фосфогипса, обрабатывать азотной кислотой (Н.Ф.Русин, Г.Ф.Дейнека, О.И.Попкова. ЖПХ, №6 1979 г., с.1212-1215). При этом происходит переход кальция в раствор, и содержание стронция в нерастворимом остатке достигает 19-25% Sr. Однако при этом кальций и 45 редкоземельные элементы безвозвратно теряются и предложения по их извлечению авторам не известны.

Поэтому частичное использование фосфогипса для получения из него одного, реже двух целевых продуктов не решает экологических и экономических проблем, связанных с его хранением.

50 Известен способ утилизации фосфогипса с переработкой его в строительный гипс и извлечением редкоземельных элементов - лантанидов - выщелачиванием серной кислотой (10%) в течение 1 часа при 333 К при соотношении Т : Ж, равном 1 : 2,5. (Tkonomiczne problemyodzyskiwania ziem rzdkich z fosfogipsow I.Utilizcja fosfogpsow z odzyskiwaniem lantanowcow/ Ciuria Z., Grudzewsci W.,// Cosp.surow.miner. - 1990. - 6,

№4. - С.819-828). После разделения фаз и репульсации осуществляют осаждение гидроксида La аммонизацией при pH 8-9. Далее РЗЭ очищают растворением в азотной кислоте и выделяют с помощью щавелевой кислоты или аммиака.

5 Данный способ характеризуется низкими степенью извлечения РЗЭ (45%) и степенью очистки (87%).

Известны отдельные работы по переработке фосфатных редкоземельных концентратов, включающие обработку кислотой с целью перевода редкоземельных элементов в раствор (Пат. DE №241404) с последующим выделением их из раствора в виде двойных сульфатов при обработке раствором сульфатом натрия (Д.И.Рябчиков, Ю.С.Скляренко, М.М.Сенявич. 10 Редкоземельные элементы и общие способы их получения. Редкоземельные элементы. Изд. АН СССР, М., 1958) или предварительной обработкой щелочью (Пат. PL №6724) с последующей обработкой кислотой и вторичным выделением РЗЭ из раствора.

Все эти стадии направлены на очистку исходных концентратов от фосфатов и полуторных окислов, затрудняющих получение РЗЭ в чистом виде. При этом применяются 15 кислоты и щелочи высоких концентраций, что усложняет технологию переработки фосфатных редкоземельных концентратов.

Наиболее близко поставленной задаче отвечает способ переработки фосфогипса с получением сульфата аммония, окиси кальция и концентрата редкоземельных элементов (А.М.Андреанов, И.Ф.Русин, Г.Ф.Денейка и др. Получение из фосфогипса сульфата 20 аммония, окиси кальция и концентрата редкоземельных элементов. ЖПХ, т.Л1, №7, 1978 г., с.1441- 1444).

Согласно известному способу, технологическая схема комплексной переработки фосфогипса предусматривает следующие стадии:

- 25 - карбонизация фосфогипса раствором карбоната аммония при комнатной температуре с получением сульфата аммония;
- прокаливание полученного карбоната кальция с получением технической окиси кальция, загрязненной примесями;
- обработка технической окиси кальция раствором хлористого аммония;
- разделение нерастворимого концентрата редкоземельных элементов и 30 образовавшегося аммиачного раствора хлорида кальция;
- обработка аммиачного раствора хлористого кальция углекислым газом с получением очищенного карбоната кальция;
- прокаливание очищенного карбоната кальция с получением очищенной от примесей окиси кальция.

35 Как указывают авторы известного способа, предлагаемая технологическая схема комплексной переработки фосфогипса позволяет достаточно эффективно извлечь в концентрат сумму редкоземельных элементов (РЗЭ), а кальций перевести в удобную для дальнейшего использования форму - карбонат либо окись.

Однако в этом способе низкая степень превращения сульфатов фосфогипса в 40 карбонаты (93%), при этом редкоземельные элементы не извлекаются в целевой продукт, а остаются в нерастворимом остатке. Также в этом способе не предусмотрен способ извлечения стронция. То есть в целом - недостаточная эффективность комплексной переработки фосфогипса.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение эффективности переработки 45 фосфогипса - комплексная переработка фосфогипса на целевые продукты с максимальным извлечением ценных компонентов, целевых товарных продуктов, а именно: получение сульфата натрия, карбоната кальция, соединений редкоземельных элементов и концентрата стронция.

Поставленная задача достигается описываемым ниже способом, состоящим из 50 обработки фосфогипса раствором карбоната натрия с концентрацией 2,0-2,5 моль/дм³ при температуре 60-80°C в течение 30-45 минут при соотношении Ж:Т, равном 2,0÷2,5:1,0, отделения твердого остатка (технического карбоната кальция с примесями РЗЭ - нерастворимый остаток 1) и жидкой фазы, выпаривания жидкой фазы с получением

твердого сульфата натрия как товарного продукта, прокаливания твердого остатка (нерастворимый остаток 1), обработки прокаленного твердого остатка (нерастворимый остаток 1) хлористым аммонием, разделения образовавшегося раствора хлористого кальция и нерастворимого остатка, содержащего РЗЭ (нерастворимый остаток 2),
 5 карбонизацию раствора хлористого кальция с получением карбоната кальция как готового продукта, обработки нерастворимого остатка, содержащего РЗЭ (нерастворимый остаток 2), соляной кислотой с концентрацией кислоты 5-6% в смеси с аскорбиновой кислотой при температуре 80-90°C в течение 30-60 минут, причем соотношение аскорбиновой кислоты и РЗЭ составляет 0,4-0,5:1,0 (мас.), разделения образовавшегося раствора и твердой
 10 фазы, представляющей собой концентрат стронция как готового продукта, с содержанием стронция 30-32,%, далее нейтрализации раствора с РЗЭ аммиаком до pH 9,0-9,5, отделения осадка РЗЭ от жидкой фазы и обработки осадка раствором сульфата натрия с pH -0,3 - -0,5 при температуре 80-90°C в течение 60-90 минут для очистки от фосфатов и полуторных окислов (R_2O_3), отделения осадка полученных сульфатов кальция и РЗЭ, его
 15 сушку с получением смешанных сульфатов кальция и редкоземельных элементов как готового продукта.

Отличительными признаками заявляемого изобретения является обработка фосфогипса карбонатом натрия при температуре 60-80°C в течение 30-45 минут при соотношении Ж:Т, равном 2,0-2,5:1,0, чем достигается более полное превращение сульфата фосфогипса в
 20 карбонаты по сравнению с прототипом (93%) и получение концентрированных растворов сульфата натрия.

Также отличительными признаками является и то, что для получения раствора сульфата натрия с низким содержанием кальция обработка фосфогипса карбонатом натрия проводится с избытком карбоната натрия 5-10% от стехиометрически необходимого для
 25 перевода сульфатов фосфогипса в карбонаты.

Отличительными признаками предлагаемого изобретения является и то, что для извлечения РЗЭ в раствор после обработки прокаленного технического карбоната кальция (нерастворимого остатка 1) раствором хлористого аммония и для выделения стронциевого концентрата из нерастворимого остатка, содержащего РЗЭ (нерастворимый остаток 2),
 30 проводят его обработку соляной кислотой с концентрацией 5-6% в присутствии аскорбиновой кислоты при соотношении аскорбиновая кислота:РЗЭ, равном 0,4-0,5:1 (по массе), и температуре 80-90°C в течение 30-60 минут, при этом степень извлечения РЗЭ в раствор достигает 96-98%.

Преимуществом применения соляной кислоты по сравнению с серной является то, что в нерастворимом остатке после кислотного выщелачивания редкоземельных элементов содержание стронция выше.
 35

В опытах по конверсии фосфогипса раствором карбоната натрия использовался фосфогипс следующего состава (мас. %): Ca^{+2} - 17,4; Sr^{+2} - 0,76; Ln_2O_3 - 0,38; SO_4^{-2} - 43,8;
 40 SiO_2 - 0,5; PaO_5 - 0,5; F^- - 0,2; R_2O_3 - 0,3; $H_2O_{общ.}$ - 36,0.

Принципиальная схема переработки фосфогипса, подтверждающая сущность изобретения, представлена на фиг.1 и 2.

На фиг.1 представлена схема получения сульфата натрия и карбоната кальция, которая состоит в следующем.

45 Исходный фосфогипс потоком I подают на карбонизацию (конверсию) в аппарат 1, куда также потоком а подается раствор карбоната натрия с концентрацией 2,0-2,5 моль/дм³ при температуре 60-80°C в течение 30-45 минут при соотношении Ж:Т, равном 2,0-2,5:1,0. Далее разделяют образующийся раствор сульфата натрия и твердый остаток 1, содержащий технический карбонат кальция. Выделенный раствор сульфата натрия потоком II подают на выпарку с получением товарного продукта - сульфата натрия. А технический карбонат кальция (твердый остаток 1) потоком б подают на прокаливание при
 50 температуре 900-950°C в аппарат 2. Полученную окись кальция потоком в подают в аппарат 3 на его обработку раствором хлористого аммония, который также подается в

аппарат 3 потоком г. Далее в аппарате 4 отделяют концентрат РЗЭ (нерастворимый остаток 2) - поток III и жидкую фазу (раствор $\text{CaCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$), которую потоком ж подают на карбонизацию углекислым газом (поток е) в аппарат 5 с получением углекислого кальция. Смесь углекислого кальция с NH_4Cl потоком з направляют на разделение в аппарат 6. В

5 аппарате 6 разделяют жидкую фазу - NH_4Cl , который используется как рецикловый раствор, а карбонат кальция потоком IV направляют на сушку, получают как товарный продукт.

На фиг.2 представлена принципиальная схема выделения РЗЭ и стронциевого концентрата из нерастворимого остатка 2 (поток III).

10 Нерастворимый остаток 2 имел следующий состав:

Ca^{+2} - 19,9; Sr^{+2} - 10,8; Ln_2O_3 - 4,3; SO_4^{-2} - 24,3; SiO_2 - 10,4; P_2O_5 - 6,2; R_2O_3 - 17,1; F^- - 0,5.

Согласно представленной схеме на фиг.2, концентрат РЗЭ (нерастворимый остаток 2) потоком III подают в аппарат 7 на обработку раствором соляной кислотой с концентрацией 5-6% (поток и) в присутствии аскорбиновой кислоты (поток к) при

15 соотношении аскорбиновая кислота:РЗЭ, равном 0,4-0,5:1 (по массе) при температуре 80-90°C в течение 30-60 минут, при этом достигается степень извлечения РЗЭ в раствор 96-98%.

Раствор после выщелачивания РЗЭ соляной кислотой в присутствии аскорбиновой кислоты имел следующий состав (г/дм³):

20 Ca^{+2} - 18,1-20,4; Ln_2O_3 - 5,0-5,5; P_2O_5 - 3,0-3,2; SO_4^{-2} - 3,9-4,2; R_2O_3 - 1,5-1,7.

Суспензию после выщелачивания потоком л направляют на разделение в аппарат 8.

Далее отделяют стронциевый концентрат (нерастворимый остаток 3) - поток IV - с содержанием стронция 30-32% как товарный продукт, а раствор РЗЭ потоком м подают в аппарат 9 и обрабатывают аммиаком (поток н) до pH 9-9,5 и далее потоком о направляют

25 в аппарат 10. В аппарате 10 отделяют жидкую фазу и осадок. Фильтрат потоком п направляют на очистку и в стоки, а осадок, состоящий из фосфатов и гидроокисей РЗЭ, кальция, железа, алюминия, титана, направляют в аппарат 11 потоком р, где его обрабатывают насыщенным раствором сульфата натрия с pH -0,3 - -0,5 при температуре

30 80-90°C в течение 60-90 минут (поток с), где происходит очистка от фосфатов и полуторных окислов (R_2O_3), далее потоком т подают в аппарат 12, где отделяют твердую фазу, представляющую собой смешанные сульфаты РЗЭ и кальция, которые потоком ф направляют в аппарат 13 на сушку, после чего смесь сульфатов РЗЭ и сульфата кальция -

35 потоком у - получают как товарную продукцию, а фосфаты и полуторные окислы (R_2O_3) потоком v - в отходы.

Сущность заявляемого способа представлена в приведенном примере.

ПРИМЕР.

500 грамм фосфогипса следующего состава (мас. %):

40 Ca^{+2} - 16,9, Sr^{+2} - 0,8, Ln_2O_3 - 0,46, SO_4^{-2} - 44,6, SiO_2 - 0,6, P_2O_5 - 0,6, F^- - 0,3, R_2O_3 - 0,2, $\text{H}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ - 39

подают потоком I в аппарат 1, где его обрабатывают раствором соды объемом $V_{\text{сода}}$, равном 1000 см³, с концентрацией 265 г/дм³ (2,5 моль/дм³) в течение 35 минут при 70°C, которую также подают в аппарат 1 потоком а. Фильтрат и нерастворимый остаток 1

45 разделяют. Фильтрат, представляющий собой раствор сульфата натрия с концентрацией $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, равной 319,4 г/дм³, и примесью сульфата кальция с C_{CaSO_4} , равной 0,07 г/дм³, потоком II подают на выпарку. При выпаривании этого раствора для получения товарного продукта - сульфата натрия - содержание примеси - сульфата кальция в сульфате натрия - составило 0,026%.

50 Нерастворимый остаток 1 массой 298,5 грамма (твердый остаток 1) потоком б подают в аппарат 2, где его прокалывают при температуре 950°C в течение 60 минут и затем полученную окись кальция потоком в подают в аппарат 3 на его обработку раствором хлористого аммония с содержанием NH_4Cl 225 грамм, который также подается в аппарат 3 потоком г. Раствор хлористого кальция и нерастворимый остаток 2 массой 46,9 грамма

потоком д подают на разделение в аппарат 4. Далее в аппарате 4 отделяют концентрат РЗЭ (нерастворимый остаток 2) - поток III - и жидкую фазу (раствор $\text{CaCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$), которую потоком ж подают на карбонизацию углекислым газом (поток е) в аппарат 5 с получением углекислого кальция. Смесь углекислого кальция с NH_4Cl потоком з направляют на разделение в аппарат 6. В аппарате 6 разделяют жидкую фазу - NH_4Cl , который используется как рециркульный раствор, а карбонат кальция потоком IV направляют на сушку, получают как товарный продукт в количестве 207 грамм. Нерастворимый остаток 2 (поток III) массой 46,9 грамма и содержанием РЗЭ 4,9% (2,3 грамма РЗЭ) от стадии выщелачивания хлористым аммонием подают в аппарат 7, куда потоком и подают при перемешивании соляную кислоту с концентрацией 6% при температуре 80°C в течение 40 минут с добавлением 0,92 грамма аскорбиновой кислоты (поток к) (аскорбиновая кислота: РЗЭ (по массе) равно 0,4:1,0). Раствор и нерастворимый остаток 3 потоком д подают в аппарат 8 на разделение. Нерастворимый остаток 3 массой 13 граммов представляет собой стронциевый концентрат с содержанием стронция Sr^{+2} 30,7%. Выделяют как целевой продукт - поток IV.

Раствор состава (г/дм³):

Ca^{+2} - 19,9; Ln_2O_3 - 5,0; P_2O_5 - 3,1; SO_4^{-2} - 4,2; R_2O_3 - 1,7

подают в аппарат 9 на обработку аммиаком (поток н) до pH 9,1 и затем осадок и раствор потоком о разделялись в аппарате 10. Фильтрат потоком п направляют на очистку и в стоки.

Осадок в количестве 8,9 грамм имел следующий состав (мас. %):

Ca^{+2} - 9,3; Ln_2O_3 - 25,1; P_2O_5 - 15,5; SO_4^{-2} - 4,1; R_2O_3 - 8,1.

Осадок потоком р направили в аппарат 11, где его обрабатывали насыщенным раствором сульфата натрия с pH -0,3 (поток с) при температуре 80°C в течение 60 минут. Количество подаваемого сульфата натрия составляет 28 грамм (абсолютное количество сульфата натрия в растворе). Раствор и осадок потоком т подают на разделение в аппарат 12. Фильтрат, представляющий собой фосфаты, полуторные окислы потоком у отправили в стоки, а осадок потоком ф направляют в аппарат 13 на сушку. Высушенный осадок (поток Y) представляет собой смешанные сульфаты кальция и редкоземельных элементов, является целевым продуктом и имеет следующий состав (мас. %):

Ca^{+2} - 5,3, SO_4^{-2} - 47,9, P_2P_5 - 0,31, R_2O_3 - 0,03, РЗЭ - 27,8.

Количество полученного осадка составляет 8 грамм.

Степень извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса в целевой продукт составила 96,1%, степень очистки РЗЭ от фосфатов - 99,2%

Данные по переработке фосфогипса представлены в таблицах 1-4.

Как видно из данных таблицы 1, при конверсии фосфогипса содой достигается высокая степень превращения сульфатов фосфогипса в сульфат натрия (96-98%). Избыток соды необходим для снижения концентрации сульфата кальция в растворе до 0,05-0,10 г/л.

Соотношение Ж:Т подобрано оптимальным для получения более концентрированных растворов сульфата натрия. Заявленные интервалы температуры и времени являются оптимальными.

Как видно из таблицы 2, оптимальные условия разложения нерастворимого остатка 2 при извлечении РЗЭ после обработки прокаленного нерастворимого остатка 1 раствором хлористого аммония достигаются соляной кислотой с концентрацией 5-6% в присутствии аскорбиновой кислоты и отношением аскорбиновая кислота:РЗЭ, равном 0,4±0,5:1,0 (по массе) при температуре 80-90°C в течение 30-60 минут, при этом степень извлечения РЗЭ в раствор составляет 97-98%. Преимуществом применения соляной кислоты по сравнению с серной является то, что в нерастворимом остатке после кислотного выщелачивания редкоземельных элементов содержание стронция выше (таблица 2).

Данные по осаждению РЗЭ представлены в таблице 3.

Как видно из данных таблицы 3, независимо от pH осаждения фосфаты переходят в осадок, что осложняет его дальнейшую переработку. Хотя снижение pH осаждения

приводит к меньшему содержанию кальция и увеличению РЗЭ в осадке, одновременно возрастают и потери РЗЭ с фильтратом. Поэтому несмотря на возрастание кальция и полуторных окислов в осадке необходимо нейтрализацию и осаждение аммиаком проводить до рН не менее 9,0. В заявляемом изобретении предлагается осадок от осаднения аммиаком обрабатывать раствором сульфата натрия с определенным значением рН. Этим исключается стадия предварительной обработки осадка кислотой с целью перевода РЗЭ в раствор. При этом достигается перевод осадка от осаднения аммиаком, состоящий из фосфатов и гидроокисей РЗЭ, кальция, железа, алюминия, титана, в смешанные сульфаты кальция и РЗЭ, кроме того, происходит очистка осадка от фосфатов и полуторных окислов.

Из данных таблицы 4 следует, что для достижения высокой степени очистки от полуторных окислов и фосфатов рН раствора должно быть в интервале -0,3 - -0,5 и время очистки составлять 60-90 минут. При времени очистки менее 60 или выше 90 минут снижается степень очистки от фосфатов. Кроме того, при рН ниже -0,5 увеличиваются потери редкоземельных элементов.

На основании приведенных данных видно, что предлагаемый способ переработки фосфогипса позволит решить проблему его утилизации, получить целевые ценные продукты, такие как сульфат натрия, карбонат кальция, а также стронциевой концентрат и сульфаты редкоземельных металлов.

Таблица 1
Влияние условий обработки фосфогипса на степень превращения сульфатов фосфогипса в карбонаты и на содержание сульфата кальция в растворе сульфата натрия

№ опыта	Условия конверсии фосфогипса					Конверсия фосфогипса в CaCO ₃ , %	Раствор Na ₂ SO ₄ , г/дм ³	
	t°С	Время мин	ж:т масс.	Cсода моль/дм ³	Na ₂ CO ₃ :SO ₄ ²⁻ моль: моль		C _{Na₂SO₄}	C _{CaSO₄}
1	50	45	2,5	2,1	1,00	91,1	273,3	0,26
2	60	30	3,0	1,8	1,00	92,2	251,6	0,28
3	80	15	2,0	2,8	1,02	92,9	358,9	0,21
4	60	60	2,5	2,0	1,10	93,1	250,1	0,09
5	80	30	2,0	2,5	1,10	98,7	382,3	0,05
6	50	90	2,0	3,0	1,05	93,5	363,3	0,06
7	90	15	2,5	2,2	1,05	93,7	287,6	0,09
8	70	30	2,5	2,4	1,10	96,9	301,3	0,08
9	90	30	3,0	1,9	1,05	93,3	247,0	0,10
10	60	30	2,5	2,3	1,05	97,4	299,8	0,07
11	60	60	3,0	2,0	1,10	97,9	253,7	0,05
12	80	60	2,3	2,0	1,03	98,2	254,5	0,09
13	60	45	2,5	2,5	1,10	98,2	304,4	0,06
14	80	30	2,5	2,0	1,10	98,4	255,0	0,07
15	70	45	2,3	2,0	1,07	98,3	257,5	0,10

Таблица 2
Извлечение РЗЭ из концентрата в раствор различными кислотами без и с добавкой аскорбиновой кислоты.

Некислота примера		Параметры вскрытия нерастворимого остатка				Переход РЗЭ в раствор, %	Стронций в остатке, %	
		Скислота, %	t°С	τ, мин	Добавка:РЗЭ, г:г			
Сравн.	Серная	15	80	60	Нет	67,6	11,3	
		-	30	80	60	нет	67,9	11,7
		-	10	80	60	0,4	96,8	12,1
		-	5	80	60	0,4	97,4	11,7
		-	10	90	30	0,2	89,2	12,8
	Соляная	10	60	60	нет	77,3	22,1	
		20	90	60	нет	91,7	23,6	
		5	70	120	0,4	96,1	30,8	
		5	80	120	0,2	95,2	30,1	
		5	80	60	0,5	97,4	30,8	
6	5	80	30	0,4	97,6	31,6		
7	10	50	60	0,4	89,2	30,2		
8	5	90	90	0,5	97,9	32,0		

9	6	90	60	0,8	98,0	31,8
10	10	80	30	0,4	97,8	31,6
11	5	80	60	0,2	93,9	31,1
12	5	90	30	0,4	97,7	31,3
13	5	60	30	1,0	91,2	30,6
14	3	90	60	0,8	93,1	30,9
15	10	90	15	0,8	96,4	31,1

Таблица 3
Влияние конечного pH при осаждении аммиаком на состав осадка

№ опыта	РН осаждения	Содержание в осадке, %					Вес осадка, г	Выделено P3Э из раствора, %
		Ca ⁺²	SO ₄ ⁻²	P ₂ O ₅	R ₂ O ₃	P3Э		
1	4,5	4,6	4,1	17,3	7,4	29,7	3,5	96,8
2	8,5	9,3	4,0	14,5	7,5	26,7	4,0	98,9
3	9,0	9,5	4,1	13,8	7,3	25,5	4,2	99,2
4	9,5	9,4	4,1	13,7	7,2	24,3	4,5	99,5
5	10,0	9,5	4,0	14,1	7,1	24,3	4,5	99,3

Таблица 4

Конверсия осадка от осаждения аммиаком сульфатом натрия в смешанные сульфаты кальция и редкоземельных элементов для очистки его от фосфатов и полуторных окислов(R₂O₃).

№ опыта	Время конверсии минуты	РН	Состав твердой фазы, %					Вес осадка, г	Потери P3Э, %	Очистка от P ₂ O ₅ , %
			Ca ⁺²	SO ₄ ⁻²	P ₂ O ₅	R ₂ O ₃	P3Э			
1	90	+0,5	5,9	46,1	6,13	0,30	26,1	2,0	0,3	51,2
2	60	0,0	6,2	46,9	4,45	0,10	26,1	2,1	0,5	64,9
3	90	0,0	6,1	47,1	4,55	0,20	24,9	2,2	0,4	62,1
4	60	-0,3	5,7	47,9	0,33	0,05	27,3	2,0	0,6	97,5
5	60	-0,5	5,2	47,7	0,33	0,02	28,7	1,9	0,8	97,6
6	30	-0,5	6,0	48,0	0,94	0,04	27,3	2,0	0,7	95,9
7	30	-0,3	5,9	46,9	1,0	0,03	27,3	2,0	0,7	94,4
8	45	-0,5	5,6	48,1	0,62	0,02	30,3	1,8	0,6	95,8
9	90	-1,0	5,1	47,7	0,18	0,01	28,1	1,9	3,2	98,7
10	90	-0,5	5,4	47,6	0,26	0,03	28,8	1,9	0,6	98,1
11	120	-0,3	5,3	47,7	0,57	0,04	27,4	2,0	0,5	95,7
12	90	-0,3	5,6	47,9	0,3	0,03	27,4	2,0	0,5	97,7
13	120	-0,5	5,7	47,8	0,35	0,02	28,8	1,9	0,7	97,5
14	30	-1,0	6,2	46,9	4,87	0,09	27,7	2,0	0,3	63,1
15	120	0,0	6,0	46,8	4,74	0,15	25,1	2,2	0,4	59,9

Формула изобретения

1. Способ комплексной переработки фосфогипса, включающий его карбонизацию, отделение твердого остатка карбоната кальция и жидкой фазы, содержащей сульфат-продукт, выпаривание жидкой фазы с получением твердого сульфат-продукта как товарного продукта, прокаливание твердого остатка, обработку прокаленного остатка, содержащего оксид кальция и нерастворимый остаток, хлористым аммонием, разделение образовавшегося раствора хлористого кальция и нерастворимого остатка, содержащего редкоземельные металлы, карбонизацию раствора хлористого кальция с получением карбоната кальция как готового продукта, отличающийся тем, что карбонизацию фосфогипса проводят карбонатом натрия, а нерастворимый остаток, содержащий редкоземельные металлы, подвергают обработке соляной кислотой в присутствии аскорбиновой кислоты, далее отделяют от образовавшейся смеси твердую фазу, представляющую собой концентрат стронция как готового продукта, а жидкую фазу обрабатывают раствором аммиака до pH 9,0-9,5, отделяют образовавшийся осадок, содержащий редкоземельные элементы, от жидкой фазы и обрабатывают его раствором сульфата натрия и далее отделяют полученные сульфаты кальция и редкоземельных элементов известными способами.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что для карбонизации используют карбонат натрия с концентрацией 2,0-2,5 моль/дм³ и карбонизацию проводят при избытке карбоната натрия

к SO_4^{-2} , равном 1,05÷1,10:1, температуре 60-80°C в течение 30-45 мин.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что для обработки нерастворимого осадка, содержащего редкоземельные элементы, используют 5-6%-ную соляную кислоту и обработку проводят при температуре 80-90°C в течение 30-60 мин в присутствии

5 аскорбиновой кислоты.

4. Способ по пп.1 и 3, отличающийся тем, что количество аскорбиновой кислоты берут в соотношении аскорбиновая кислота: редкоземельные элементы (РЗЭ) 0,4÷0,5:1 (мас.).

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработку осадка, выделенного осаждением аммиаком, проводят насыщенным раствором сульфата натрия с рН -0,3 ÷ -0,5 при

10 температуре 80-90°C в течение 60-90 мин.

15

20

25

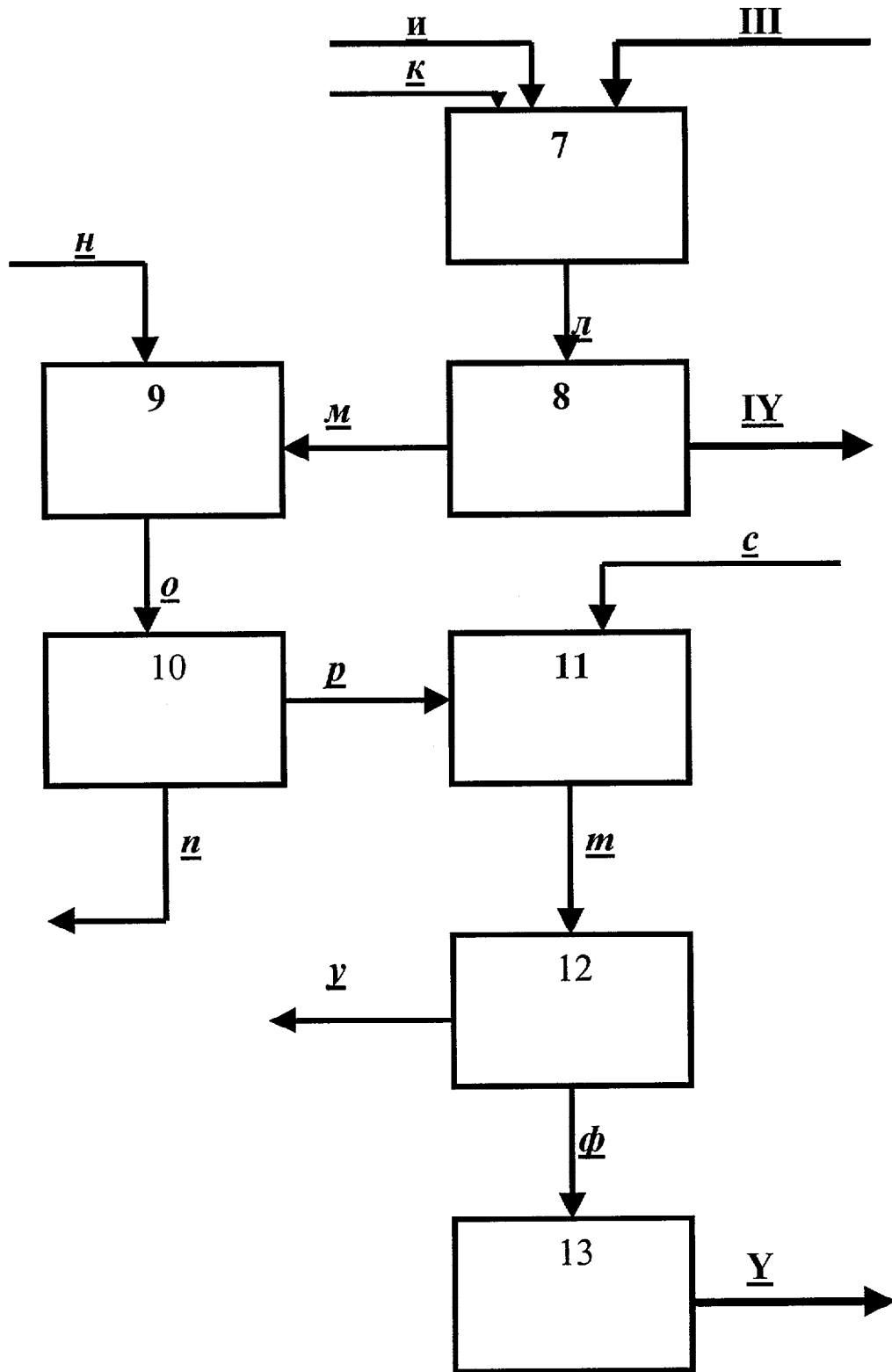
30

35

40

45

50



Фиг.2