

УДК 349:0,61.22.0521(100.2)

ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор
ХАРИТОНОВА О.А., к.ф.-м.н., ст. викладач

Дніпродзержинський державний технічний університет

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ВИДІЛЕННЯ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Вступ. Незважаючи на той факт, що в Україні є великі родовища рідкоземельних елементів (РЗЕ), насамперед Новополтавське й Азовське [1], ті, що діють, серед них відсутні. Перше містить апатит-рідкоземельно-ніобієву мінералізацію, друге – флюорит-цирконій-рідкоземельну.

Разом з тим, у країні було створено й діяло в м. Кам'янському найбільше виробництво концентратів РЗЕ легкої й середньо важкої груп на базі фосфоритів півострова Мангишлак (вміст РЗМ=20%) з м. Шевченка (республіка Казахстан) потужністю до 1500т РЗЕ в рік. Паралельно в промислових умовах досліджувалася можливість витягу РЗЕ легкої групи з апатиту Кольського півострова (РФ) (вміст РЗЕ=1,0%). Вивчалася можливість застосування рідкоземельних металів (РЗМ) легкої групи у виробництві каталізатора для крекінгу нафтопродуктів.

Після 1991 р. поставки сировини з Росії й Казахстану в Україну було припинено, і єдиним джерелом РЗЕ залишився фосфогіпс, де вміст РЗЕ легкої групи не перевищує 0,5% ваг. [2]. Легка група РЗЕ містить чотири елементи: лантан, церій, неодим і празеодим, різний вміст яких у концентратах збагачення визначає їхню комерційну цінність. Для практики не обов'язкове одержання чистих індивідуальних РЗЕ, тому що здорожує продукцію, досить їхнього збагачення до рівня 70-95%, щоб зберегти споживчі властивості. Так, наприклад, сплав лантану з 10-15% церію цілком заміняє чистий лантан у сплаві LaNi_5 , суміш церію з лантаном (у співвідношенні 3:1) як сплав використовується в якості модифікатора і розкислювача чавуну [3], як хімічна сполука (у співвідношенні 1:2) – у виробництві каталізатора для крекінгу нафтопродуктів. Суміш неодиму й празеодиму (дідиму) у вигляді сплаву зі співвідношенням 3:1 є вихідною сировиною для виробництва постійних магнітів і заміняє чистий неодим [4].

У нафтопереробній промисловості РЗЕ використовують у виробництві цеолітних каталізаторів для крекінгу й гідрокрекінгу важких нафтопродуктів з метою підвищення активності й термічної стабільності, що дозволяє підвищити вихід легких фракцій до 90% і істотно знизити собівартість моторного палива. Перші відомості про розподіл церію й лантану сушінням на повітрі суміші гідроокису РЗЕ наведено в роботі [5].

У якості вихідних продуктів РЗЕ використовуються нітратні розчини церієвої групи, що містять 130-200 г/дм³ суми РЗЕ, у т.ч. 50% церію, 25% лантану, 20% неодиму й 5% празеодиму.

Каталізатор у церієвій формі найменш активний у порівнянні з іншими РЗЕ, особливо з лантаном. З іншого боку, лантан у сплаві церію природного складу, використовуваного в чорній металургії, є малокорисним металом. Таким чином, представляє лише практичний інтерес процес часткового поділу церію й лантану.

Переробка РЗЕ, що містяться у сировині в Україні, де є мільйони тон фосфогіпсу, продукту переробки апатиту у виробництві фосфорних добрив, не велася, фосфогіпс складавався. Основною умовою його переробки за умовами екології є комплексне використання всіх коштовних компонентів (S, Ca, РЗЕ, фтору, Sr) і повна утилізація реагентів для зниження собівартості виробництва.

У даній роботі викладені результати дослідження процесу переробки концентрату РЗЕ легкої групи з виділенням знецерованого концентрату лантану для нафтохімії й 85% церієвого концентрату як вихідної сировини для одержання сплавів РЗЕ широкої номенклатури, застосовуваних у виробництві чавуну й сталі.

Постановка задачі. Для виділення концентрату РЗЕ фосфогіпс піддають конверсії в середовищі карбонатів амонію або калію, одержують водорозчинні сульфати амонію й калію, використовувані як добрива, а також хімічно чисту крейду, що містить РЗЕ й стронцій. Виборче його розчинення в азотній кислоті дозволяє виділити основну кількість кальцію у вигляді нітрату кальцію й одержати 2% концентрат РЗЕ, що містить до 6% стронцію, який можна ви ділити відомими методами. Переробка цього концентрату за нітратнокислою схемою шляхом вилуговування його в 55% нітратній кислоті з наступною сорбцією РЗЕ на катіоніті КУ-2/8 дозволяє одержати 100% концентрат суми РЗЕ легкої групи у формі карбонату.

Для одержання розчину необхідної якості необхідно провести попереднє видалення церію, тому що вміст CeO_2 у рафінатах, використовуваних для одержання катализаторів, більш ніж удвічі перевищує необхідні кондиції й погіршує результати процесу крекінгу важких нафтопродуктів.

Відомо кілька методів поділу лантану й церію, заснованих на окислюванні Ce^{+3} в Ce^{+4} з наступним його відокремленням від інших РЗЕ. У промисловості набув застосування електрохімічний метод окислювання церію в електролізерах.

Церій можна окислити перекисом водню, манганом калію, персульфатом калію, озонуванням, електрофізичним методом і відокремити у вигляді концентрату.

Всі перераховані вище способи мають ряд недоліків: вимагають більшої витрати реагентів, значних виробничих площ, тобто досить затратні.

З огляду на вищевикладене, для відокремлення церію обрано метод окисного сушіння з наступним вилуговуванням 3-х валентних РЗЕ при мінімальній кислотності. Метод має ряд переваг: порівняно простий, не вимагає більших додаткових витрат реагентів і нестандартного устаткування. Сутність його полягає в наступному. Гідрооксиди або карбонати рідких земель сушать і прожарюють при певній температурі. В умовах вільного доступу повітря не менш 80% церію окислюється до 4-х валентного стану. Сухий або напівпрожарений продукт далі вилуговували нітратною кислотою при $\text{pH} = 2-3$.

У цих умовах у розчин переходила нецерієва частина, а 4-х валентний церій, будучи важко розчинним оксидом, залишався в осаді.

Лабораторні дослідження проводилися за гідратним і карбонатним варіантами.

Результати роботи. Вихідним продуктом для поділу лантану й церію служив нітратнокислий розчин, що містив 150 г/дм^3 РЗЕ (у т.ч. 50% Ce_2O_3), 350 г/дм^3 NH_4NO_3 і 25 г/дм^3 HNO_3 , одержуваний після розчинення карбонату РЗЕ в 45% нітратній кислоті.

Осадження РЗЕ проводилося 20% розчином аміаку при температурі $60-80^\circ\text{C}$ і $\text{pH} = 8-9$ протягом години. Отримані гідрооксиди промивали водою й піддавали окисному сушінню в муфельній печі з додатковим доступом повітря. Продукт розпулювався у воді при співвідношенні Т:Р=1:1 і оброблявся нітратною кислотою, при цьому 3-хвалентні рідкі землі переходили в розчин, а церій залишався в осаді.

Вивчено вплив температури окисного сушіння, концентрації нітратної кислоти й ступеня відмивання гідрооксидів від нітрат-іона на якість одержуваних розчинів.

У вимогах на розчини для нафтохімії, крім вмісту церію, особлива увага звертається на вміст нітрату амонію, якого повинно бути не більше 10% до R_2O_3 . Тому необхідно було відробити режим відмивання гідрооксидів від зазначеної домішки. Промивання проводилося на вакуумному фільтрі.

При розробці технології були використані розчини, отримані в ході лабораторних і напівпромислових випробувань процесу сорбційного поділу РЗЕ. Хімічний склад вихідних розчинів представлено у табл.1.

Таблиця 1 – Хімічний склад вихідних розчинів РЗЕ

Вміст РЗЕ у розчині, г/дм ³	Вміст оксидів окремих елементів, %			
	L ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₆ O ₂	Nd ₂ O ₃
102	32,8	55,0	-	7,8
130	29,2	51,1	2,0	15,2
266	18,25	43,5	-	12,75

З розчину карбонату амонію (концентрація -300 г/дм³ (NH₄)₂CO₃ осаджувалися карбонати РЗЕ за наступних умов: рН= 8-8,5, температура – 80°C, часу – 2 год, витрати (NH₄)₂CO₃ – 1,14 т/т R₂O₃. Швидкість фільтрації складала 0,39 м³/(м²·год). Вологі карбонати піддавалися окисному сушінню – прожарюванню в муфельній печі.

Вивчалася залежність ступеня окислювання церію від температури процесу окисного сушіння, а також вплив співвідношення твердої і рідкої фаз Т:Р, витрати нітратної кислоти й часу вилуговування на якість одержуваних розчинів.

Установлено, що при зміні температури сушіння гідрооксиду від 100 до 600°C витяг 3-хвалентних РЗЕ в розчин зростає від 30 до 78%, а витяг оксиду церію при розчиненні відповідно зменшується від 12 до 0,05%.

Концентрація нітратної кислоти істотно не впливала на витяг. Так, при розчиненні гідрооксидів в 20% нітратній кислоті в розчин переходило до 83% РЗЕ, а у випадку використання 47% HNO₃ витяг РЗЕ⁺³ склав ~78% при концентрації РЗЕ 190 г/дм³. Було встановлено, що при промиванні гідроксиду на фільтрі з вакуумом при Т:Р=1:5,10,20 вміст NH₄NO₃ у розчині становив відповідно 8,3 і 18%. Промивання з репульпацією в аналогічних умовах також не дало необхідної чистоти за змістом нітрату амонію в знецереному розчині. У вимогах на розчини для нафтохімії особлива увага, крім вмісту церію, звертається на вміст нітрату амонію, якого повинне бути не більше 10% від загальної кількості R₂O₃. Тому необхідно було відробити режим відмивання гідрооксидів від зазначеної домішки. Промивання проводили на вакуум фільтрі шляхом репульпації, однак процес репульпації в аналогічних умовах не дав необхідної чистоти щодо вмісту нітрату амонію в знецереному розчині.

Для рішення поставленого завдання був відпрацьований карбонатний варіант.

Було встановлено, що зі збільшенням температури сушіння карбонату РЗЕ ступінь витягу церію значно зростає. Так, при зміні температури сушіння від 290 до 600°C остаточний вміст церію в розчині зменшився до 0,05% від загальної кількості R₂O₃, а витяг 3-хвалентних РЗЕ зростає до 64%.

Таким чином, підвищення температури сушіння до 600°C призводить до підвищення якості розчину за церієм й одержання збагаченого концентрату, що містить до 85% Ce₂O₃.

При меншій витраті кислоти витяг 3-хвалентних РЗЕ падав, при більшій – у розчині зростає вміст оксиду церію до 20%, і помітно знижувалася швидкість фільтрації.

При вилуговуванні напівпрожарених при температурі 500°C карбонатів РЗЕ виявилось, що зі збільшенням температури розчинення від 40 до 80°C підвищується витяг РЗЕ в розчин з 35 до 96%. Якість церієвого концентрату поліпшується (вміст Ce₂O₃ в ньому підвищується з 53 до 80%) і, що важливо, зростає швидкість фільтрації до 1 м³/(м²·год).

При вивченні впливу Т:Р пульпи перед вилуговуванням на якість знецерених розчинів було встановлено, що при зміні Т:Р від 1:1 до 1:1,9 підвищується витяг РЗЕ від 62 до 87%. Швидкість фільтрації поліпшується в 3 рази, однак концентрація РЗЕ знижується з 185 до 105 г/дм³. З метою підвищення концентрації РЗЕ в розчині при

T:P=1:1,9 проведено укрупнені дослідження, у яких для розпульповки напівпрожарених карбонатів застосовувалася оборотна вода, отримана при промиванні концентрату оксиду церію. Результати дослідів показали, що використання оборотної води дозволяє збільшити концентрацію РЗЕ до 130 г/дм³.

Збільшення часу прожарювання від 2 до 4 год. істотно не впливає на склад розчинів після розчинення продукту прожарювання в нітратній кислоті.

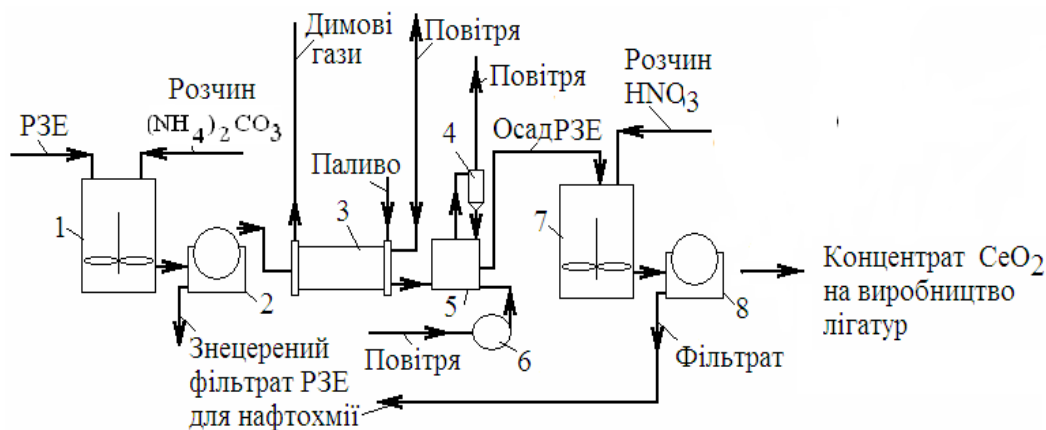
У результаті проведених досліджень визначено оптимальні умови (табл.2) отримання знецереженого розчину, який не містить нітрату амонію.

Таблиця 2 – Оптимальні умови отримання знецереженого розчину РЗЕ, який не містить нітрату амонію

Параметри процесу	Показники
Температура сушіння, °С	200
Час сушіння, год.	3,0
Питома витрата HNO ₃ при вилуговуванні R ₂ O ₃ , кг/кг	1,15
Температура розчинення, °С	60
Час розчинення, год.	1,0
РН розчинення R ₂ O ₃	3,0

На підставі виконаних досліджень розроблено технологічну схему одержання концентрату РЗЕ з низьким вмістом оксиду церію, наведену на рис.1.

Установка поділу концентрату РЗЕ на лантанову і збагачену оксидом церію фракції включає в себе реактор 1 для осадження карбонатів РЗЕ з нітратнокислих розчинів карбонатом амонію, його фільтрацію на нугч-фільтрі 2, сушку 3, окисну сушку в окиснювачі 5 для переводу Ce³⁺ в Ce⁴⁺, розчинення концентрату РЗЕ в слабкій нітратній кислоті в реакторі 7, фільтрацію нерозчинного осаду Ce⁴⁺ з промиванням його водою під вакуумом на перекидному фільтрі 8. Оксид церію з вологістю до 30% направляється на виробництво комплексних лігатур Ce – Al – Fe.



1, 7– реактор-мішалка; 2, 8– вакуумний фільтр; 3 – нагрівник;
4 – циклон; 5 – окиснювач РЗЕ; 6 – повітрорудка

Рисунок 1 – Технологічна схема установки одержання концентрату РЗЕ з низьким вмістом оксиду церію

Установка дозволяє одержувати знецережений розчин РЗЕ легкої групи з концентраціями R₂O₃ 120 г/дм³.

Склад нітратного розчину наведено в табл.3.

Таблиця 3 – Склад нітратного розчину

Показники якості	Показники
Концентрація R_2O_3 , г/дм ³	170-200
Концентрація Se_2O_3 , г/дм ³	50,0
pH	3,0
Витяг РЗЕ	96,0
Концентрація NH_4NO_3 , %	1,0

Процес окисної сушки дозволяє перевести церій з 3-х- в 4-хвалентну форму і, таким чином, істотно знизити його розчинність в слабкій нітратній кислоті. Вилуговування суми оксидів РЗЕ в слабкій нітратній кислоті підвищує вдвічі вміст лантану в нітратнокислому розчині, а концентрацію церію знижує з 55% до 25%. Нерозчинна при pH = 2-3 тверда фаза, збагачена церієм у 4-хвалентній формі, фільтрувалася і розчинялася в концентрованої нітратній кислоті. Вміст церію в нітратнокислому розчині підвищувався з 55% до 85%. Послідовне вилуговування в нітратній кислоті різної концентрації оксидів РЗЕ підтвердило можливість взаємного збагачення лантану і церію при рівному їх виході в готову продукцію. Результати експериментів з оптимального сушіння і нітратнокислого вилуговування твердої фази наведено в табл.4.

Таблиця 4 – Розподіл РЗЕ за концентратами

Елементи	Вихідний концентрат, %	Концентрат лантану, %	Концентрат церію, %
Лантан	25,0	50,0	2,0
Церій	55,0	25,0	85,0
Сума неодиму та празеодиму	19,0	24,0	13,0

Отримані результати дозволяють видати вихідні дані для проектування дослідно-промислової установки по розділенню і збагаченню РЗЕ легкої групи потужністю до 300 т /рік.

Висновки. Встановлено, що карбонатний варіант одержання концентрату РЗМ легкої групи дозволяє одержувати порошок карбонату РЗМ із високою швидкістю фільтрації й необхідним ступенем відмивання від розчинних домішок. Метод окисного сушіння карбонатів РЗЕ з наступним вилуговуванням при мінімальній кислотності дає гарний результат за розподілом лантану й церію.

Встановлено, що витяг концентратів РЗЕ із низьким вмістом церію в готову продукцію може досягти 96% при вмісті нітрату амонію менш 0,8%, а оксиду церію – менш 9%.

ЛІТЕРАТУРА

1. Волкова Т.П. Мінералого-геохімічні критерії рідкометальної спеціалізації докембрійських комплексів Приазов'я / Т.Волкова, С.Стрекозов. // Праці Дон.ГУ. Серія: гірничо-геол. – 2001.– Вип. 24. – С.120-126.
2. Фосфогипс и его использование / В.В.Иваницкий, П.В.Классен, А.А.Новиков и др.; под ред. С.Д.Эвенчика, А.А.Новикова. – М.: Химия, 1990. – 221с.
3. Савицкий Е.М. Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и металлоредение / Е.Савицкий, Г.Бурханов. – М.: Наука, 1980. – 255с.

4. Proceedings of the fifteenth international workshop [Rare-Earth Magnets and their Applications], (Dresden, Germany. 30 august – 3 september), 1998. – P.111-117.
5. Спеддинг Ф. Редкоземельные металлы / Ф.Спеддинг, А.Дааян. – М.: Металлургия, 1965. – 49с.

Надійшла до редколегії 30.11.2016

УДК547.757.547.466.757.158.344:31/611.81

ГУЛЯЄВ В.М., д.т.н., професор
КОРНІЄНКО І.М., к.т.н., доцент
ЧЕТВЕРИКОВА К.С., бакалавр
ТРІШИНА В.Ю., бакалавр
ГОЛОВЕЙ О.П., к.т.н., доцент

Дніпродзержинський державний технічний університет

АДАПТАЦІЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО СПРОЩЕНОГО МЕТОДУ ВИДІЛЕННЯ АМІНОКИСЛОТИ ТРИПТОФАНУ ДО УЧБОВОГО ПРОЦЕСУ

Вступ. Триптофан – незамінна амінокислота. В невеликих кількостях міститься у багатьох природних білках. Приймає участь в утворенні ніотинової кислоти і серотоніну (у ссавців, в тому числі людини), пігментів очей оммахромів (у комах), гетероауксинів, індиго, ряду алкалоїдів (у рослин). Порушення обміну триптофану призводять до недоумства, а також можуть слугувати показниками таких захворювань, як туберкульоз, рак, діабет. Недолік триптофану в кормах та їжі може бути причиною функціональних і органічних розладів у тварин та людини [1].

Маючи на увазі все це, можна стверджувати, що споживання триптофану з їжею є досить актуальним питанням. Тому є необхідним здійснювати якісний та кількісний контроль за його вмістом у білковій їжі.

Запропонована в даній роботі методика кількісного визначення триптофану з успіхом може бути використана для такого роду контролю.

Авторами [2] показано, що вміст триптофану у білку казеїні складає від 1 до 1,7%. Нами було досліджено, що вміст триптофану складає 1,4%. Для отримання більш точних результатів казеїн брали свіжий, який самостійно готували.

Постановка задачі. Розробити покращену методику визначення амінокислоти триптофану, яка могла б бути використана для лабораторних досліджень у навчальних закладах.

Результати роботи. 1. *Наукове обґрунтування.* Триптофан – α -аміно- β -індолілпропіонова кислота, яка має структурну формулу, зображену на рис.1 [2].

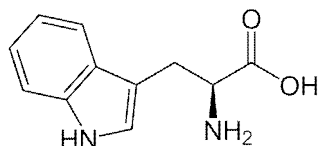


Рисунок 1 – Структурна формула триптофану

Триптофан належить до азотвмісних гетероциклічних ароматичних сполук.

Реакції на визначення триптофану обумовлені наявністю в його структурі індольного ядра. Переважна більшість таких реакцій являє собою взаємодію триптофану (фрагменту індолу) з різноманітними альдегідами (карбонільною компонентою) у кислому середовищі, причому реакція заміщення в індольному ядрі йде у положенні 2.

Продукт такої взаємодії представляє собою конденсовану сполуку двох молекул триптофану і молекули альдегіду [2] (рис.2).

Саме такого роду реакція використовувалася для дослідження методики визначення триптофану у даній науковій роботі.