

## Summary

The results of the research of qualitative, quantitative and material composition of the draft ammonium perrhenate, obtained from wastewater from washing metallurgical gases, which is formed from copper charge by scheme Vanyukov's melting – converting, are presented in the article. It is established that draft salt contains approximately 95 % of ammonium perrhenate and 5 % ammonium sulphate. It contains, % (mass.): 67,65 Re, 0,05 S, 0,03 K, 0,002 Na, 0,004 Al, 0,0003 Mn, 0,0013 Mg, 0,003 Si, 0,0001 Mo, 0,0003 Ni, 0,0012 Fe, 0,001 P, 0,0001 Cu, 0,0005 Ca. Ammonium perrhenate of mark AP-1 (elementary recrystallization) and mark AP-0 (fractional recrystallization) were obtained from draft salt by method of the recrystallization. In both salts content of majority elements-admixtures regulated by GOST 31411-2009 is much less.

**Keywords:** ammoniac rhenium eluate, evaporation, crystallization, ammonium perrhenate, recrystallization.

*Поступила 17.04.2014.*

УДК 661.8.891.23:549.766.21

Комплексное использование  
минерального сырья. № 2. 2014.

*Н.Г. ЛОХОВА<sup>1</sup>, М.А. НАЙМАНБАЕВ<sup>1\*</sup>, К.М. СМЕРНОВ<sup>2\*</sup>, Ж.А. БАЛТАБЕКОВА<sup>1</sup>,  
С.Т. АКЧУЛАКОВА<sup>1</sup>, О.К. КРЫЛОВА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, \*madali\_2011@inbox.ru

<sup>2</sup>ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Москва, Россия,  
\*smirnov@vniht.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ ФОСФОГИПСА

В статье приводятся результаты по получению чистого высокодисперсного гидроксида кальция в рамках разработанной технологии утилизации фосфогипса от переработки фосфорита. Процесс включает карбонизацию фосфогипса раствором карбоната натрия с получением сульфата натрия; обработку полученного технического карбоната кальция раствором азотной кислоты; осаждение из фосфатно-азотнокислого раствора фосфатного концентрата редкоземельных элементов, при этом кальций остается в растворе. Изучены условия очистки образующегося раствора нитрата кальция. Установлено, что эффективная очистка от примесей происходит при pH пульпы 4,0-4,5 и температуре 70-75 °С. Осаждение чистого гидроксида кальция проводили аммиаком при pH 9,5-10,0. Содержание основного вещества в продукте более 97,5 %. Насыпная плотность 200 кг/м<sup>3</sup>. Полученный гидроксид кальция пригоден для использования в производстве сухих строительных смесей для отделочных работ.

**Ключевые слова:** фосфогипс, нейтрализация, осаждение, гидроксид кальция, аммиак, раствор нитрата кальция.

**Введение.** Комплексная переработка фосфогипса – отвального продукта сернокислотного разложения апатитов и фосфоритов при производстве минеральных удобрений – является общеизвестной проблемой, не имеющей до сих пор технического решения. Однако, согласно литературным данным, исследования в этом направлении продолжаются.

Разработана технологическая схема получения сульфата аммония, оксида кальция и концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) из фосфогипса от переработки апатита [1],

которая предусматривает несколько стадий: карбонизация фосфогипса раствором карбоната аммония при комнатной температуре с получением сульфата аммония; прокаливание полученного карбоната кальция с получением технического оксида кальция, загрязненного примесями, обработка технического оксида кальция раствором хлористого аммония; разделение нерастворимого концентрата редкоземельных элементов (содержание суммы РЗЭ 4-5%) и образовавшегося аммиачного раствора хлорида кальция; обработка раствора хло-

рида кальция углекислым газом с получением чистого мела; прокаливание мела с получением чистого оксида кальция.

Предложен также способ переработки фосфогипса, когда максимально извлекаются в товарные продукты соли кальция, сульфатов, редкоземельных элементов и стронция. Количество вторичных отходов минимально, не превышает 1% от количества перерабатываемого фосфогипса и они представлены в основном диоксидом кремния.

Первая стадия технологии предусматривает выделение основных компонентов фосфогипса и получения товарной продукции на их основе. Продуктами этой стадии являются сульфат натрия высшего сорта ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - 99,7%,  $\text{CaSO}_4$  - 0,04%) и карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$  - 99%, белизна - 98%) [2,3].

Вторая стадия включает переработку твердого остатка от первой стадии на соединения редкоземельных элементов и стронциевый концентрат с последующим получением из него углекислого стронция ( $\text{SrCO}_3$  - 97%) [4].

На основании многолетних исследований сотрудниками ОАО «ВНИИХТ» разработана многостадийная технология комплексной переработки фосфогипса от переработки апатита с получением химически осажденного мела, гипса, сульфата аммония и концентрата редкоземельных элементов [5].

Проведены опытно-промышленные испытания технологии комплексной переработки фосфогипса с получением концентрата редкоземельных элементов, гипсового вяжущего и строительных изделий на его основе [6].

Надо отметить, что все известные способы комплексной переработки фосфогипса разработаны для отвального продукта переработки апатита, который отличается от фосфогипса переработки фосфорита большим содержанием основных компонентов [7]. В связи с этим некоторые технологические приемы, предложенные в вышеуказанных технологиях, оказываются неприемлемыми.

Разрабатываемая нами технологическая схема утилизации фосфогипса переработки фосфорита включает карбонизацию фосфогипса раствором карбоната натрия с получением сульфата натрия; обработку полученно-

го технического карбоната кальция раствором азотной кислоты; осаждение из фосфатно-азотнокислого раствора фосфатного концентрата редкоземельных элементов, при этом кальций остается в растворе.

В настоящей работе представлены результаты исследований по получению высокодисперсного порошка гидроксида кальция из раствора нитрата кальция.

**Экспериментальная часть.** Объектом исследований являлся маточный раствор операции выделения фосфатного концентрата РЗЭ (таблица).

**Реактивы.** В работе использовали аммиак ГОСТ 3760-79, квалификации хч, гидроксид кальция ГОСТ 9262-77, квалификации чда, с содержанием 58 масс. %  $\text{CaO}_{\text{акт}}$ .

**Методика эксперимента.** Очистку азотнокислого маточного раствора нейтрализации и осаждения гидроксида кальция проводили в лабораторных реакторах, снабженных перемешивающим устройством. В реактор заливали определенный объем раствора, включали перемешивание и вносили расчетное количество нейтрализующего агента. По окончании процесса выщелачивания твердую и жидкую фазы пульпы разделяли на вакуум-фильтре. Определяли pH фильтрата. Степень очистки раствора определяли по изменению концентрации фосфат-ионов.

Химическое осаждение гидроксида кальция проводили с использованием 25 % раствора аммиака с pH 13,36 при температуре окружающей среды.

В процессе нейтрализации проводили измерение значений pH раствора, так как от них зависит полнота осаждения гидроксидов металлов. После окончания опытов осадок отделяли от раствора. В растворе определяли содержание кальция.

**Методы анализа.** Химический анализ образцов выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV. Рентгеновские экспериментальные данные получены на аппарате BRUKER D8 ADVANCE на медном излучении при ускоряющем напряжении 36 кВ, токе 25 mA.

**Таблица – Химический состав маточного раствора после выделения концентрата РЗЭ**

Компонент	CaO	MgO	SrO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_4^{2-}$
г/дм <sup>3</sup>	10,2	0,8	0,6	0,0039	0,614	8,63	3,2

Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на спектрометре с волновой дисперсией Venus 200 PANalytical B.V. (PANalytical B.V., Голландия).

Дисперсность определяли в проходящем свете в иммерсионной среде под микроскопом OLYMPUS при увеличении 200х, 400х с помощью программы Stream BasicR.

Насыпной вес порошка гидроксида кальция определяли по методике, описанной в [8].

**Результаты и их обсуждение.** Исходный раствор нитрата кальция содержит значительное количество примесей (таблица) и для получения чистого гидроксида кальция нуждается в очистке.

Исследования по осаждению примесей азотнокислого раствора на твердой фазе проводили с использованием реактивного гидроксида кальция.

Динамика изменения рН пульпы при нейтрализации азотной кислоты в зависимости от расхода гидроксида кальция показана на рисунке 1. Точки на кривой зависимости получены после 20 мин нейтрализации. Экспериментально установлено, что по истечении 20 мин величина рН пульпы практически не изменяется.

Ход кривой зависимости носит сложный характер: по мере увеличения расхода гидроксида кальция рН плавно увеличивается до величины 4,5, затем резко возрастает до 10,0.

Наличие площадки в интервале рН 3,75-4,5 свидетельствует о достижении системой близравновесного состояния, при котором

происходит не только связывание протонов  $\text{OH}^-$  - группами в молекулы воды, но и сульфат- и фосфат-ионов катионами кальция в нерастворимые фосфат кальция и гипс.

Дальнейшее увеличение расхода гидроксида кальция приводит к нейтрализации азотной кислоты и диссоциации молекул гидроксида кальция с образованием свободных гидрокси-групп, которые создают щелочную среду.

Таким образом, эффективная очистка от фосфора и серы происходит при достижении рН пульпы 4,0-4,5, что соответствует расходу гидроксида кальция в исследуемых условиях 25-30 г/дм<sup>3</sup>.

Во всех процессах гидрометаллургического производства температурный фактор играет важную роль. Изучалось влияние температуры на степень очистки азотнокислого маточного раствора после получения фосфатного концентрата РЗЭ от примесей. Температуру процесса изменяли от 20 до 80 °С.

Продолжительность обработки раствора гидроксидом кальция составляла 30 мин, расход гидроксида кальция 25 г/дм<sup>3</sup>.

Графически степень очистки раствора нитрата кальция от соединений фосфора гидроксидом кальция в зависимости от температуры представлена на рисунке 2.

Из графика зависимости видно, что при различной температуре происходит возрастание степени очистки раствора. Причем с увеличением температуры от 20 до 40 °С степень очистки возрастает с 16 до 30 %, а после 40 °С

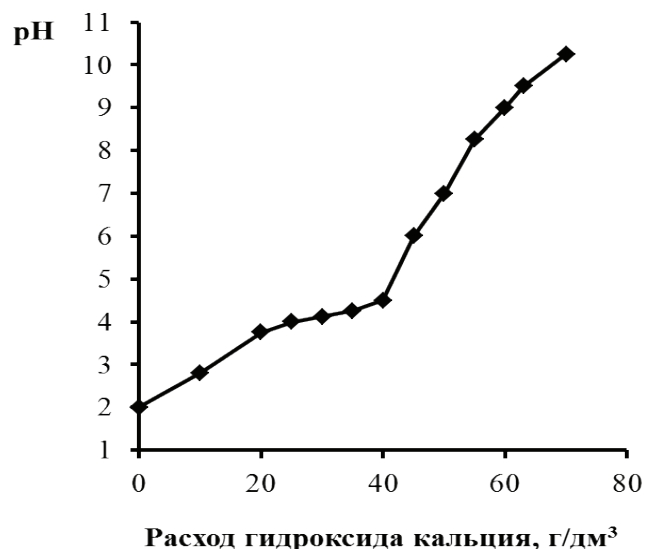


Рисунок 1 – Зависимость рН пульпы от количества вводимого гидроксида кальция

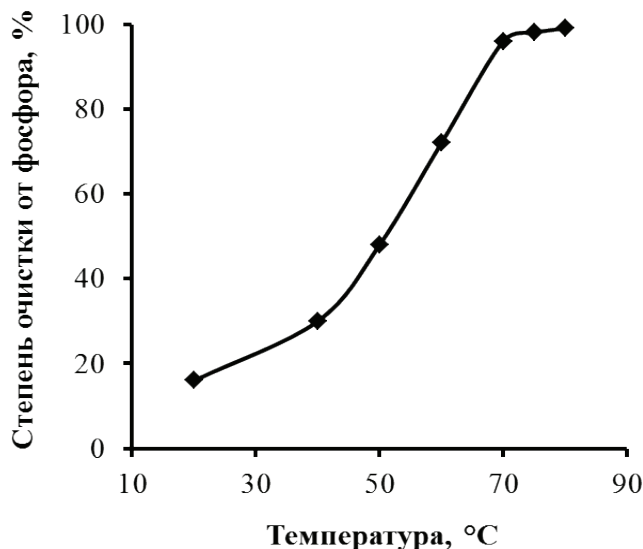
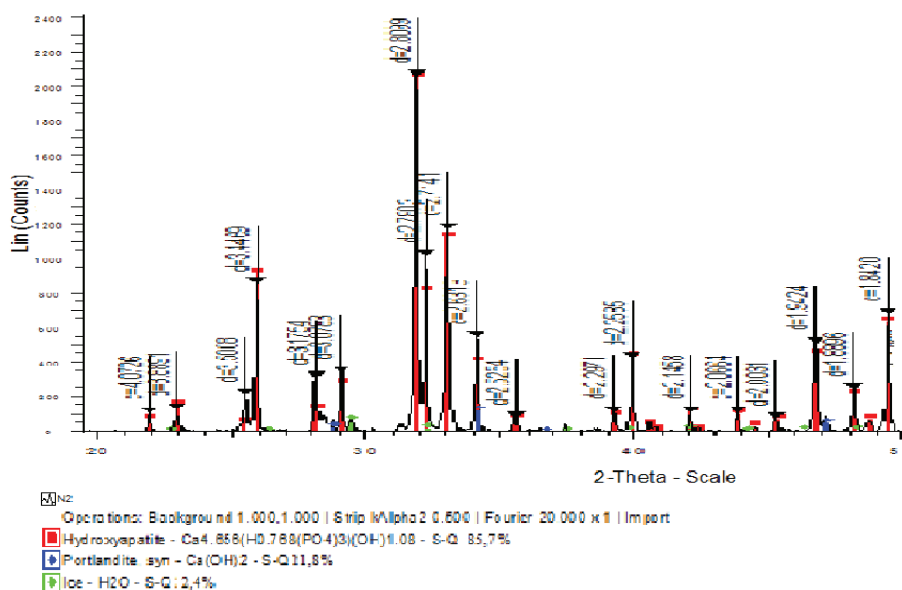


Рисунок 2 – Зависимость степени очистки раствора нитрата кальция от соединений фосфора



**Рисунок 3 – Фрагмент дифрактограммы осадка, полученного при очистке азотнокислого раствора гидроксидом кальция**

с ростом температуры на 10 °С степень очистки увеличивается от 18 до 24 % и достигает 96,2 % при 70 °С.

Дальнейшее увеличение температуры процесса не целесообразно, так как незначительно сказывается на степени очистки раствора от соединений фосфора.

Состав очищенного раствора нитрата кальция, г/дм<sup>3</sup>:  $\text{CaO}$  - 21,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,0003;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 0,0004;  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 0,05;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,01.

По данным химического анализа осадок, полученный в результате очистки азотнокислого кальцийсодержащего раствора гидроксидом кальция в оптимальных условиях (рН пульпы 4,1, температура процесса 70 °С), содержал, масс. %:  $\text{CaO}$  - 53,55;  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 31,44;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 4,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 1,01.

Рентгенофазовым анализом установлен состав осадка: плохо раскристаллизованный гидрофосфат кальция с примесью гидроксида кальция (рисунок 3).

Термографические исследования осадка подтвердили наличие гидрофосфата кальция и гидроксида кальция, кроме того, в пробе обнаружено небольшое количество гипса.

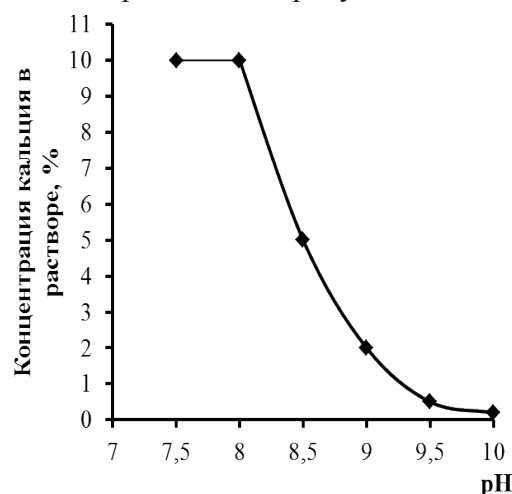
На основании полученных результатов установлено распределение кальция по минералам (при расчете общее содержание кальция считали за 100 %), %: гидрофосфат кальция - 61,7; гидроксид кальция - 33,9; гипс - 4,4. Осадок с данным составом может быть возвращен в производство экстракционной фосфорной кислоты.

Известно, что осаждение металлов в форме гидроксидов используют в гидрометаллургии для коллективного и селективного выделения из растворов.

По сведениям [9-11] рН начала осаждения гидроксида кальция 8,4, полное осаждение до концентрации кальция  $10^{-6}$  г-ион/дм<sup>3</sup> – 12,4.

Поскольку приведенные данные относятся к осаждению гидроксида кальция из чистых синтетических растворов, представляло практический интерес определение интервала рН осаждения кальция из исследуемых растворов.

Кривая изменения концентрации кальция в растворе от конечной величины рН нейтрализации приведена на рисунке 4.



**Рисунок 4 – Зависимость концентрации кальция в растворе от конечного значения рН нейтрализации**

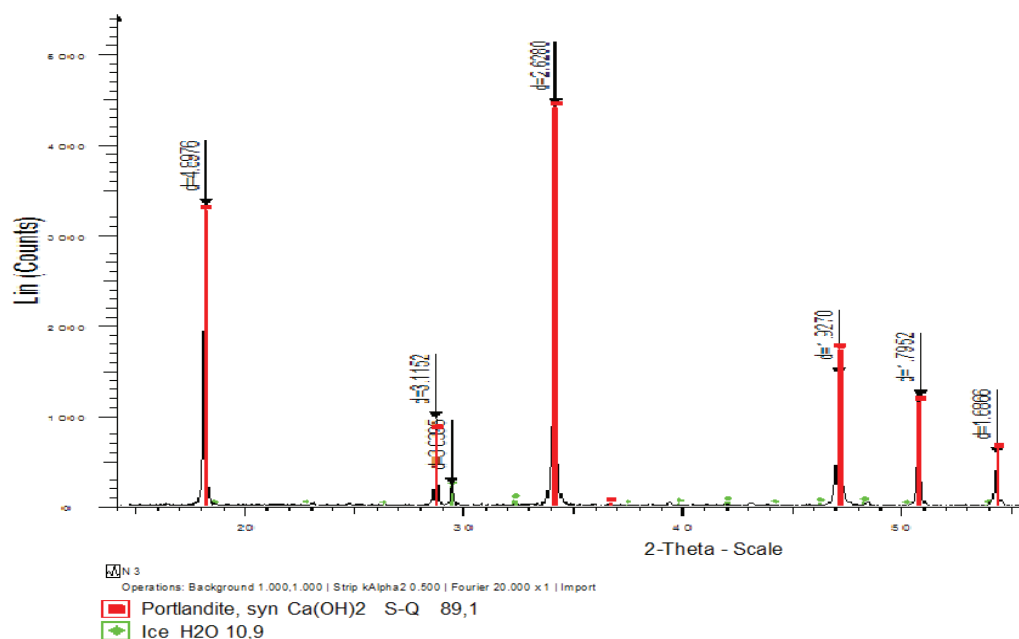


Рисунок 5 – Фрагмент дифрактограммы гидроксида кальция, полученного при pH 9,7

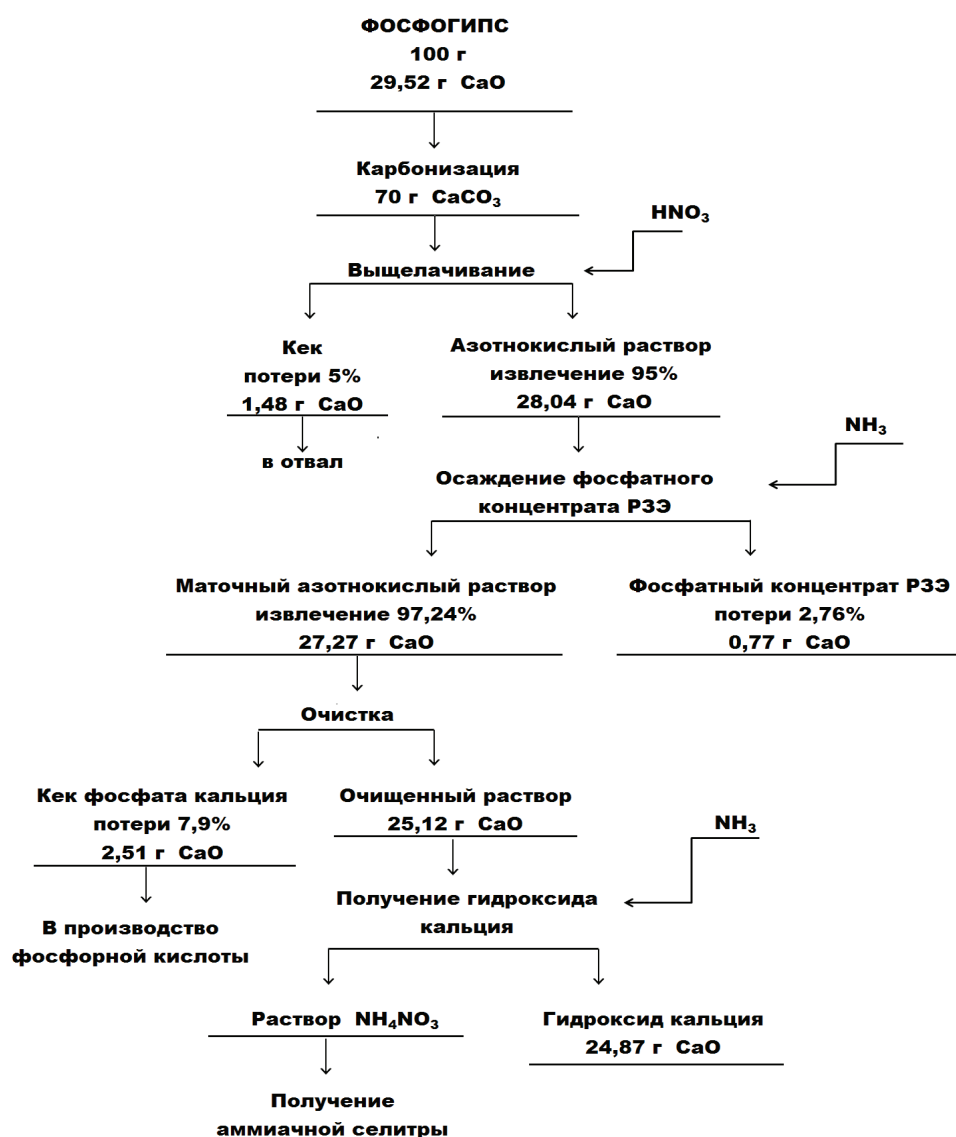


Рисунок 6 – Технологическая схема получения гидроксида кальция из фосфогипса



Ход кривой показывает, что в процессе возрастания содержания свободной щелочи кальций выделяется из раствора в осадок и при pH больше 9,2, концентрация кальция в растворе меньше 1 г/дм<sup>3</sup>, что удовлетворяет требованию к раствору нитрата аммония, подготовленного к выделению аммиачной селитры. При этом степень осаждения кальция более 90 %.

Осадок, полученный при pH 9,7 представляет собой монофазу гидроксида кальция Ca(OH)<sub>2</sub> (рисунок 5). Насыпная плотность гидроксида кальция 200 кг/м<sup>3</sup>.

Полученный гидроксид кальция содержит, масс. %: Ca(OH)<sub>2</sub> - 97,8; Al - 0,03; Fe не обн.; Mg - 0,55; Sr - 0,28.

Степень осаждения кальция в данных условиях (pH 9,7) составила 98,0 %.

Кристаллооптическим методом установлено, что гидроксид кальция представлен в основном тонкодисперсной бесцветной фазой с размерами частиц 1,25-2,69 микрон, небольшое количество зерен сконцентрировалось в агрегаты с размерами 23,33-46,86 микрон.

На основании проведенных исследований предложена технологическая схема извлечения кальция из фосфогипса в виде чистого гидроксида кальция (рисунок 6).

Выход кальция в конечный продукт 84,2 %. Из 1000 т фосфогипса можно получить 328 т гидроксида кальция.

**Выводы.** Исследования показали, что ведение обработки кислого раствора нитрата кальция гидроксидом кальция до pH 4,0-4,5 при температуре 70-75 °C позволяет практически полностью выделить примеси в виде нерастворимого осадка.

Предлагаемый способ получения гидроксида кальция позволяет получить целевой продукт с высокими потребительскими свойствами (ТУ У 14291840.002-98). Данный продукт используется в производстве битумных вибропоглощающих прокладок; резиновых изделий для шумоизоляции; при производстве резинотехнических изделий для всех видов транспортных средств; в производстве рукавов высокого давления; в производстве резинотехнических изделий, работающих при высоких нагрузках.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Андрианов А.М., Русин И.Ф., Дейнека Г.Ф. Зинченко Т.А., Бурова Т.И. Получение из фосфогипса сульфата аммония, окиси кальция и концентрата

редкоземельных элементов // Журнал прикладной химии. - 1978. - Т. 51. № 7. - С. 1441-1444.

2 Пат. 2258036 RU. Способ комплексной переработки фосфогипса. Колокольников В.А., Титов В.М., Шатов А.А.; опубл. 10.08.2005. Бюл. № 22.

3 Колокольников В.А., Шатов А.А. Переработка фосфогипса в углекислый кальций // Химическая технология. - 2011. - Т. 2. № 12. - С. 70-75.

4 Пат. 2223223 RU. Способ получения карбоната стронция. Колокольников В.А., Шатов А.А., Титов В.М.; опубл. 06.08.2002. Бюл. № 22.

5 Косынкин В.Д., Селивановский А.К., Федуллова Т.Т., Смирнов К.М., Крылова О.К. Комплексная переработка фосфогипса с получением химически осажденного мела, гипса и концентрата редкоземельных элементов // Цветные металлы. - 2012. № 12. - С. 31-34.

6 Абрамов А. М., Галиев Р. С., Соболев Ю. Б. Организация производства РЗМ при комплексной переработке фосфогипса. Актуальные вопросы // РЗМ-2013. Актуальные вопросы добычи, производства и применения РЗЭ в России: Матер. Междунар. конф., Томск, Россия, 2013. - С. 55-60.

7 Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А., Дукембаева А.Ж. Извлечение РЗЭ из фосфогипса от переработки фосфоритов Каратау // РЗМ-2013. Актуальные вопросы добычи, производства и применения РЗЭ в России: Матер. Междунар. конф., Томск, Россия, 2013. - С. 60-65.

8 Чернышев Б.А. Физика и химия в переработке нефти. - М.: Гостоптехиздат, 1955. - 256 с.

9 Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. - М.: Химия, 1973. - 584 с.

10 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Госхимиздат, 1962. - 288 с.

11 Пат. 2414425 RU. Способ получения карбоната кальция высокой чистоты. Факеев А.А., Вендило А.Г.; опубл. 01.07.2009.

#### REFERENCES

1 Andrianov A.M., Rusin I.F., Dejneka G.F., Zinchenko T.A., Burova T.I. *Zhurnal prikladnoj khimii*. 1978. 51. 7. 1441-1444 (in Russ.).

2 Pat. 2258036 RU. *Sposob kompleksnoj pererabotki fosfogipsa*. Kolokol'nikov V.A., Titov V.M., Shatov A.A. opubl. 10.08.2005. 22. (in Russ.).

3 Kolokol'nikov V.A., Shatov A.A. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2011. 2. 12. 70-75 (in Russ.).

4 Pat. 2223223 RU. *Sposob polucheniya karbonata stronciya*. Kolokol'nikov V.A., Shatov A.A., Titov V.M. opubl. 06.08.2002. 22 (in Russ.).

5 Kosynkin V.D., Selivanovskij A.K., Fedulova T.T., Smirnov K.M., Krylova O.K. *Tsvetnye metally*. 2012. 12. 31-34 (in Russ.).

6 Abramov A.M., Galiev R.S., Sobol' Yu.B. *Organizatsiya proizvodstva RZM pri kompleksnoj pererabotke fosfogipsa. Aktual'nye voprosy. RZM-*

2013. *Aktual'nye voprosy dobychi, proizvodstva i primeneniya RZEh v Rossii: Mater. Mezhdunar. conf.* Tomsk, Russia, **2013**. 55-60 (in Russ.).

7 Naimanbayev M.A., Lokhova N.G., Baltabekova Zh.A., Dukembaeva A.Zh. *Iz vlechenie RZEh iz fosfogipsa ot pererabotki fosforitov Karatau. RZM-2013. Aktual'nye voprosy dobychi, proizvodstva i primeneniya RZEh v Rossii: Mater. Mezhdunar. conf.* Tomsk, Russia, **2013**. 60-65 (in Russ.).

8 Chernyshev B.A. *Fizika i khimiya v*

*pererabotke nefi*. M.: Gostoptekhzdat. **1955**. 256 (in Russ.).

9 Alekseev V.N. *Kurs kachestvennogo khimicheskogo polumikroanaliza*. M.: Khimiya. **1973**. 584 (in Russ.).

10 Lur'e Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii*. M.: Goskhimizdat. **1962**. 288 (in Russ.).

11 Pat. 2414425 RU. *Sposob polucheniya karbonata kal'ciya vysokoy chistoty*. Fakeev A.A., Vendilo A.G. opubl. **01.07.2009**.

### Түйіндеме

Мақалада таза жоғарыдисперсті кальций гидроксидін фосфогипсті фосфоритпен қайта өңдеп кәдеге жарату технологиясы шегінде натрий сульфатын алу үшін фосфогипсті натрий карбонаты ерітіндісімен карбонаттаумен қоса, алынған техникалық кальций карбонатын азот қышқылы ерітіндісімен өңдеу, фосфатты-азотқышқылды ерітіндісінен сирекжер элементтерінің фосфатты концентраттарын тұндыру, осыдан кальций ерітіндіде қалатыны келтірілген. Түзілген кальций нитраты ерітіндісін тазарту шарты анықталды. Қоспалардан тазарту рН 4,0-4,5 және температурасы 70-75°C кезінде болады. Таза кальций гидроксидін тұндыруды аммиакпен рН 9,5-10,0 кезінде жүргізілді. Өнімде негізгі заттың құрамы 97,5%. Үйме салмағы 200 кг/м<sup>3</sup>. Алынған кальций гидроксиді құрғақ құрылыс қоспа өндірісінде қолдануға жарамды.

**Түйінді сөздер:** фосфогипс, бейтараптандыру, тұндыру, кальций гидроксиді, аммиак, кальций нитраты ерітіндісі.

### Summary

The paper presents results on the preparation of highly pure calcium hydroxide within frame of the technology developed for utilization of phosphogypsum - waste from phosphorite processing. The process includes: phosphor-gypsum carbonization by sodium carbonate with sodium sulphate obtaining; treatment of the technical calcium carbonate by nitric acid solution; phosphate concentrate of rare earth elements deposition from phosphate - nitric acid solution, wherein the calcium remains in solution. The conditions for purification of the forming calcium nitrate solution are investigated. It is found that the effective removal of impurities occurs at pulp pH 4.0-4.5 and temperature 70-75 ° C. Deposition of pure calcium hydroxide was carried out with ammonia at a pH of 9.5-10.0. The main material content in the product is 97.5 %. Bulk density is 200 kg/m<sup>3</sup>. The resulting calcium hydroxide is suitable for use in the production of dry mortars for finishing work.

**Keywords:** phosphor-gypsum, neutralization, precipitation, calcium hydroxide, ammonia solution, calcium nitrate.

*Поступила 07.04.2014.*