

УДК 669.325.55/56

На правах рукописи

БОРИСОВА НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность 6N0709 – Metallургия

Реферат
диссертации на соискание степени магистра

Республика Казахстан
Усть-Каменогорск,
2010 г.

Работа выполнена в РГКП «Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Серикбаева»

Научный руководитель
к.т.н.

Куленова Н.А.

Официальный оппонент

Зюзиков В.Е., к.т.н.

Защита состоится 27 января 2011 года в 9-00 часов на заседании ГАК по адресу: 070004, г. Усть-Каменогорск, ул. Серикбаева, 19, ауд. № 421 факс 8(7232)540911.

Секретарь ГАК по защите
магистерских диссертаций

В.К. Манашева

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Магистерская диссертация посвящена разработке способа очистки растворов редкоземельных металлов (РЗМ) от фосфорорганических соединений, с использованием сорбционных методов, обеспечивающих очистку от органики до уровня ПДК и ниже. Исследован процесс сорбции фосфорорганических соединений – трибутилфосфата (ТБФ) на активированных углях в статической и динамическом режимах. Предложена принципиальная схема очистки от растворенного и эмульгированного ТБФ.

Актуальность проблемы. Применение в производстве редких и редкоземельных металлов (РЗМ) экстракционных процессов сопровождается образованием различных технологических и сбросных растворов, содержащих значительное количество экстрагентов в растворимом и эмульгированном виде. Наличие фосфорорганических соединений в растворах РЗМ приводит к повышению взрывоопасности при упарки этих растворов. Кроме того спеки продуктов разложения органических экстрагентов загрязняют экстракционные каскады и накапливаясь, образуют прослойку третьей фазы на границе раздела водной и органической фаз. Это приводит к нарушению процесса массообмена и, как следствие, к снижению коэффициентов распределения редкоземельных металлов, качества продукции, загрязнению сточных вод примесями ТБФ. Редкоземельная продукция, в частности карбонат церия повышенного качества лимитируется по содержанию фосфора менее 0,001 % весового содержания.

Несмотря на большое количество отечественных и зарубежных разработок, данную проблему нельзя считать решенной. Многообразие систем по химическому составу и условиям образования и существования требует проведения индивидуальных исследований для каждого конкретного случая, технология достаточно полной очистки технологических растворов, как правило, диктует соблюдение особых условий. Многие эффективные способы глубокой очистки сопряжены с большими экономическими и ресурсными затратами, использованием дефицитных реагентов с последующей их регенерацией, утилизацией или захоронением отходов.

Поэтому поиск новых эффективных способов очистки промышленных сточных вод, а в особенности технологических растворов, является по-прежнему актуальным.

Цель работы. Проведение комплекса исследований и разработка на этой основе сорбционного способа очистки растворов редкоземельных металлов от фосфорорганических соединений с использованием активированных углей.

Для достижения основной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучение сорбционной эффективности ряда активированных углей и других сорбентов по отношению к ТБФ;
- исследование кинетической закономерности извлечения ТБФ из водных растворов;
- выбор сорбента;
- изучение способов определения концентраций ТБФ в нитратных растворах и разработка приемлемой методики анализа;

-исследование сорбции ТБФ на активных углях в статическом и динамическом режимах;

-исследование процесса регенерации сорбента.

Научная новизна работы:

Диссертация решает задачи повышения эффективности очистки сточных вод и технологических растворов от органических фосфорсодержащих загрязнений сорбционным методом при многократной работе сорбента в режиме адсорбция – регенерация. Повышается качество продукции. В качестве сорбента используют активированный уголь КАД – молотый, используемый в качестве намывного фильтра. Регенерацию сорбента проводят термически, потоком воздуха при температуре 180 – 400°С.

Положения, выносимые на защиту:

- данные физико – химических исследований процесса сорбции ТБФ на активированном угле КАД в статическом и динамическом режимах;

-результаты исследований процесса регенерации активированного угля;

- результаты апробации методики определения концентрации ТБФ в нитратных растворах РЗМ.

Практическая ценность работы. Предложена к реализации технология предварительной очистки нитратных растворов, получаемых после экстракционного разделения редкоземельных металлов, от трибутилфосфата и продуктов его разложения с 0,3 до 0,021 г/дм³ перед операциями упаривания растворов и осаждения солей РЗМ, позволяющая улучшить качество и ассортимент продукции, повысить безопасность процесса упаривания и утилизировать органические вещества в сточных водах.

Разработана и апробирована методика определения концентрации ТБФ в нитратных растворах РЗМ.

Предложен способ фильтрации на намывном вакуумном фильтре и способ регенерации сорбента. Наиболее полная регенерация активированного угля происходит при прокалке в течение 1 часа ($t= 400 \pm 30^{\circ}\text{C}$), она составляет более 90%.

Апробация практических результатов работы. На ТОО «ИРЗК» была смонтирована и испытана укрупненно-лабораторная установка для очистки нитратных растворов перед упариванием и осаждением карбоната церия от ТБФ на активированном угле КАД.

Результаты работы доложены и обсуждены на X Республиканской научно-технической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых, 22,23 апреля 2010 г.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлены обоснование актуальности и необходимости проведения работы, цель, объект и предмет исследований, а также положения, выносимые на защиту.

1 Современное состояние проблемы очистки растворов от фосфорорганических соединений

Проведен анализ литературных источников и научно-исследовательских работ в области очистки растворов от фосфоорганических соединений с целью выбора оптимального способа для рассматриваемой системы.

Были рассмотрены методы глубокой очистки, которые условно можно разделить на две группы: регенеративные и деструктивные. К основным деструктивным методам обезвреживания сточных вод от растворенного органического соединения относятся термоокислительные, окислительные методы, а также электрохимическое окисление и гидролиз. Деструктивные методы применяют в случае невозможности или экономической нецелесообразности извлечения примесей из сточных вод, в данном случае из-за малого содержания примесей органических веществ в отводимых сточных водах, не требующего возврата органического вещества в производство. Применение регенерационных методов для очистки сточных вод от органических веществ применимо в основном в производствах связанных с использованием большого их количества, главным образом для возврата в процесс, для уменьшения потерь сырья, реагентов, продукции. Существуют следующие регенерационные методы извлечения органических веществ – экстракционная очистка, перегонка, ректификация, адсорбция, ионообменная очистка, обратный осмос, ультрафильтрация, этерификация, полимеризация, поликонденсация, биологическая очистка и перевод органического вещества в малорастворимые соединения.

Анализ литературных источников и патентно-информационных работ показал, что самым перспективным направлением исследования является сорбционная очистка водных растворов от ТБФ до уровня ПДК и ниже с использованием активированных углей.

На основании литературного обзора сформулированы цель, основные задачи исследований, пути их решения и направленность технологических испытаний.

2 Методика эксперимента и анализа. Исходные вещества и материалы

Приведена методика подготовки модельных нитратных растворов следующего состава: $La(NO_3)_3 = 150 \text{ г/дм}^3$, $C_{HNO_3} = 0,3 \text{ моль/дм}^3$, $C_{ТБФ} = 0,44 \text{ г/дм}^3$. Перечислены исходные вещества и материалы, которые применялись при выполнении экспериментов.

Эксперименты проводили с использованием в качестве сорбента серии активных углей: промышленный гранулированный уголь АГ-3 по ГОСТ 20464 – 75, КАД-молотый ТУ 6-17-05795748-162-93, АГН ТУ 6-17-05795748-179-94 , АР-3 ГОСТ 8703-74, АГ-5 ГОСТ 20777-75, БАУ-А, ГОСТ 6217-74 . Содержание ТБФ в исходных растворах варьировали от 100 до 400 мг/дм³, его контроль осуществляли экстракционно-фотометрическим методом. При изучении процесса исследуемый раствор помещали в химический стакан, куда при перемешивании помещалась навеска соответствующего сорбента. Периодически через определенные промежутки времени из взаимодействующих систем отбирали пробы жидкой фазы для анализа на содержание ТБФ.

Изучена зависимость остаточной концентрации ТБФ от времени контакта. Из приведенных данных видно, что с увеличением времени контакта остаточная концентрация ТБФ в растворе уменьшается, становясь постоянной после 30 минут для всех концентраций.

Полученные экспериментальные данные позволили осуществить расчет статической объемной емкости (СОЕ) по ТБФ исследованных сорбентов и определить характер изотерм сорбции на них ТБФ.

Полученные экспериментальные данные позволили осуществить расчет статической объемной емкости (СОЕ) по ТБФ исследованных сорбентов и определить характер изотерм сорбции на них ТБФ.

Статическая емкость угля определялась по формуле:

$$\xi = \frac{(C_0 - C^*)V}{m} \quad (1)$$

где C_0 – концентрация исходная, мг/дм³;
 C^* - концентрация равновесная, мг/дм³;
 V – объем пробы, дм³;
 m - масса навески угля, г.

Для определения динамической обменной емкости (ДОЕ) и полной динамической обменной емкости активированного угля КАД-молотый, используемого в виде намывного фильтра, при сорбции ТБФ, а также максимальной удельной нагрузки намывных фильтров, при которых достигается достаточная глубина очистки, исследована зависимость концентрации экстрагентов в растворе после проведения процессов очистки от отношения объема очищенного раствора к объему слоя активированного угля при различных удельных нагрузках.

Для определения емкости в динамических условиях подготавливался намывной фильтр. Процесс подготовки намывных фильтров включает в себя приготовление суспензии активного угля «КАД – молотый» в воде, перенос на фильтрующий материал и осаждение активного угля на фильтре. Процесс насыщения угля осуществляется принудительной фильтрацией для увеличения скорости пропускания растворов.

Насыщение раствора органическими примесями проводилось в делительной воронке путем встряхивания модельного раствора с экстрагентом до наступления равновесия.

Для определения режима регенерации исследовались «выходные кривые» сорбции после проведения процесса регенерации активированного угля КАД-молотый от ТБФ кипячением в воде при различном Т:Ж и различном времени нагревания, а также при регенерации прокаливанием угля при различных температурах в течении одного часа.

Рассмотрены существующие методики по определению ТБФ в водных растворах.

Разработан экстракционно – фотометрический метод определения нейтральных экстрагентов в воде и водных растворах минеральных кислот, основанный на экстракции их комплексов с железом (III) из растворов HCl и HNO₃ и фотометрическом определении железа роданид – ионом после реэкстракции.

Разработанный способ включает в себя следующие операции.

К 200 см³ исследуемого раствора, содержащего растворенный ТБФ, добавляют 15 см³ CCl₄ и встряхивают в делительной воронке в течении 2 минут. После расслаивания органическую фазу переносят в другую делительную воронку, содержащую 10 см³ 1М NH₄CNS и 1 см³ 0,2 н FeCl₃, встряхивают в течении 2 минут. После расслаивания органическую фазу фотометрируют в кювете с l = 3 см при $\lambda = 490$ нм. Раствор сравнения чистый CCl₄. Как показали исследования, показания становятся стабильными через 8-10 минут. Поэтому анализируемую пробу необходимо выдержать указанное время. Содержание ТБФ определяют по градуировочному графику, построенному в таких же условиях.

При исследованиях была снята кривая поглощения при C_{ТБФ} = 0,15 г/дм³, а также кривые изменения оптической плотности во времени. Полученные результаты приведены на рисунке 1 и 2.

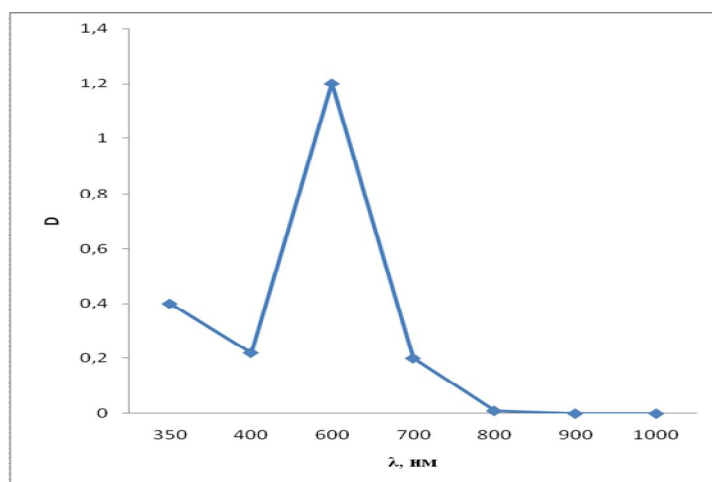
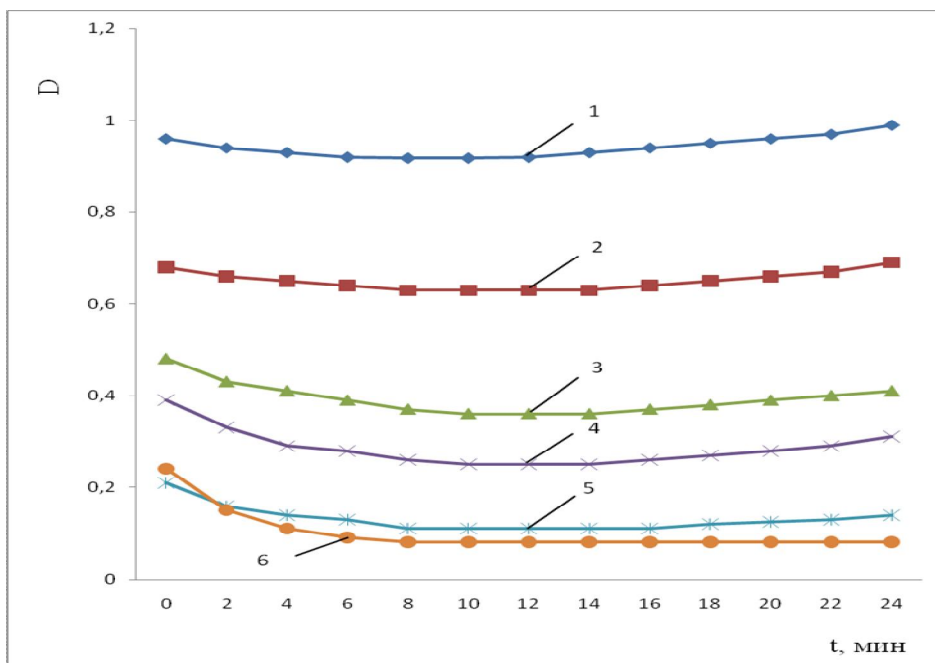


Рисунок 1 – Спектр поглощения исследуемого раствора с концентрацией ТБФ $C_{\text{ТБФ}} = 0,15$ г/дм³



Концентрация ТБФ, г/дм³: 1– 0,15; 2– 0,125; 3 – 0,1; 4 – 0,075; 5 – 0,05; 6 – 0,025

Рисунок 2 - Зависимость оптической плотности исследуемого раствора (D) от времени (t) при различной концентрации ТБФ

Концентрация ТБФ определялась по градуировочному графику зависимости оптической плотности раствора от концентрации ТБФ в стандартном растворе с учетом проведения операции концентрирования и разведения. Стандартные растворы готовились разбавлением ТБФ в четыреххлористом углероде. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации ТБФ в растворе приведена на рисунке 3.

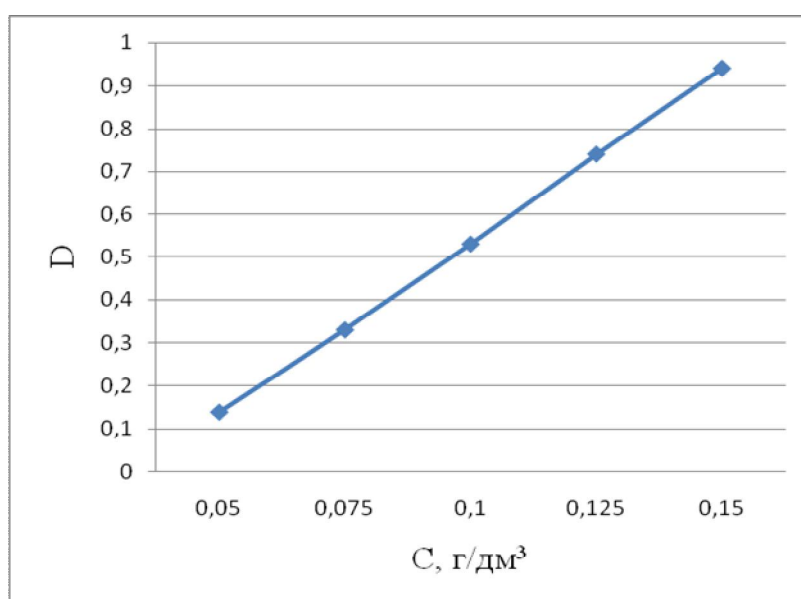
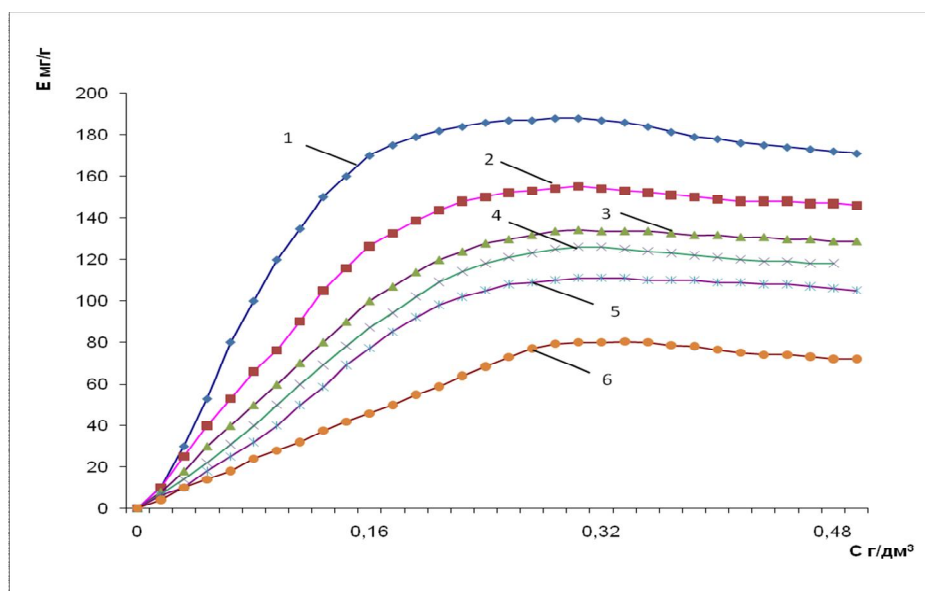


Рисунок 3 - Зависимость оптической плотности (D) раствора от концентрации ТБФ (C) в растворе

3 Основные закономерности сорбции ТБФ активированными углями

В разделе проведены исследования сорбции ТБФ на активированных углях в статических условиях.

По полученным данным построены изотермы сорбции испытываемых сорбентов (рисунок 4).



1–КАД (молотый); 2– АР-3; 3 – АГ-3; 4–АГ – 5; 5 – АГН; 6–БАУ

Рисунок 4 - Изотермы сорбции ТБФ различными активированными углями

Полученные изотермы сорбции имеют выпуклый характер, что свидетельствует о высокой сорбционной способности выбранных активированных углей по отношению к органическим веществам.

Для изучения температурной зависимости процесса сорбции был выбран уголь КАД – молотый с наибольшей сорбционной емкостью по ТБФ. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость остаточной концентрации ТБФ в растворе от температуры процесса

Температура, °С	Исходная концентрация ТБФ, мг/дм ³		
	80	160	400
20	41	75	311
40	51	82	320
70	54	97	330

Как видно из таблицы 1, остаточная концентрация ТБФ в растворе при увеличении температуры от 20 до 70°С возрастает от 311 до 330 мг/дм³. По данным таблицы 1 рассчитаны СОЕ для температур 40 и 70 °С (таблица 2).

Таблица 2 – Зависимость СОЕ угля КАД – молотый от температуры

Температура, °С	Исходная концентрация ТБФ, мг/дм ³		
	80	160	400
20	78	170	177
40	58	156	160
70	52	126	140

Из данных таблицы 2 видно, что сорбция ТБФ на угле КАД- молотый ухудшается в среднем на 28 % с повышением температуры от 20 до 70 °С. Это говорит о физическом характере сорбции.

Для определения динамической обменной емкости (ДОЕ) и полной динамической обменной емкости активированного угля КАД-молотый, используемого в виде намывного фильтра, при сорбции ТБФ, а также максимальной удельной нагрузки намывных фильтров, при которых достигается достаточная глубина очистки, исследована зависимость концентрации экстрагентов в растворе после проведения процессов очистки от отношения объема очищенного раствора к объему слоя активированного угля при различных удельных нагрузках.

Для определения емкости в динамических условиях подготавливался намывной фильтр. Насыщение раствора органическими примесями проводится в делительной воронке путем встряхивания модельного раствора с экстрагентом до наступления равновесия.

В эксперименте использовался модельный раствор состава: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 = 150 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{ТБФ}} = 0,44 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{HNO}_3} = 0,3 \text{ моль/дм}^3$.

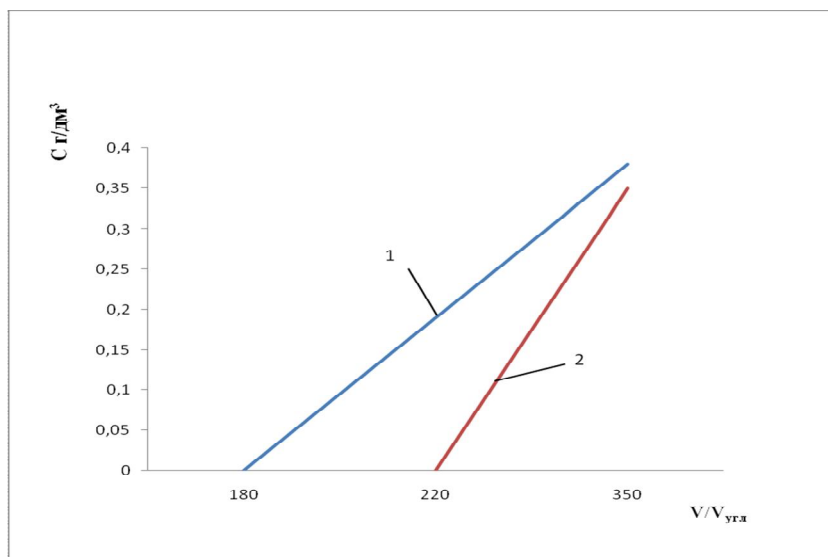
На основании данных результатов анализа построены графики (рисунок 5) зависимости концентрации ТБФ в водной фазе после очистки от отношения объема очищенного раствора к объему слоя активированного угля при различных нагрузках.

При очистке растворов от ТБФ достаточная глубина очистки достигается при нагрузке $60 \text{ см}^3/\text{ч}$ на см^3 активированного угля. Снижение удельной нагрузки до $30 \text{ см}^3/\text{ч}$ на см^3 активированного угля изменяет его емкость незначительно.

Исследована избирательная способность активированного угля КАД-молотый по отношению к ТБФ, азотной кислоте, солям редкоземельных металлов.

На основании полученных данных можно сделать заключение, что использование активированного угля «КАД-молотый» позволяет эффективно проводить очистку от растворенного и эмульгированного ТБФ, независимо от концентрации нитратов РЗМ в водном растворе, в пределах концентрации азотной кислоты до $0,5 \text{ моль/дм}^3$.

Сорбции солей РЗМ и азотной кислоты на активированном угле «КАД-молотый» не наблюдается. Незначительное уменьшение концентрации азотной кислоты и нитратов РЗМ объясняется разбавлением раствором, оставшимся в активированном угле после его промывки.



1 – нагрузка $60 \text{ см}^3/\text{ч}$ на см^3 активированного угля; 2 - нагрузка $30 \text{ см}^3/\text{ч}$ на см^3 активированного угля.

Рисунок 5- Зависимость концентрации ТБФ в водной фазе после очистки от отношения объема очищенного раствора к объему слоя активированного угля при различных нагрузках

Активированный уголь КАД обладает хорошей селективностью при сорбции ТБФ из нитратных растворов редкоземельных металлов, и может быть успешно применен в качестве сорбента при очистке технологических растворов от фосфорсодержащих органических соединений.

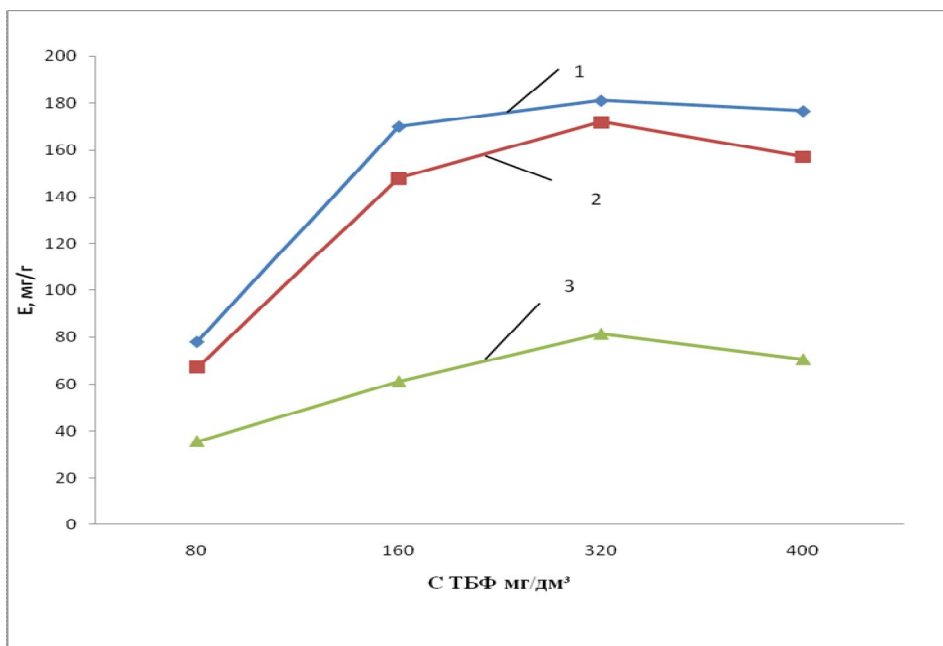
В данном разделе приведены результаты исследований процесса регенерации отработанных активированных углей.

Для определения режима регенерации исследовались «выходные кривые» сорбции после проведения процесса регенерации активированного угля КАД-молотый от ТБФ кипячением в воде при различном Т:Ж и различном времени нагревания, а также при регенерации прокаливанием угля при различных температурах в течении одного часа.

Проведенные исследования показали, что регенерация угля КАД – молотый при Т:Ж = 1:20 и продолжительности 20 минут от ТБФ происходит не более чем на 45 %. Изотерма регенерированного угля в сравнении с изотермой исходного угля представлена на рисунке 6. По-видимому, это объясняется образованием достаточно прочных соединений ТБФ с активированным углем. Для исследования режима регенерации угля КАД использовалась лабораторная электропечь с вращающейся цилиндрической нержавеющей ретортой.

Наиболее полная регенерация активированного угля происходит при прокалке в течение 1 часа ($t = 400 \pm 30^\circ\text{C}$) и она составляет более 90%, причем емкость до проскока меняется незначительно.

По найденным ПСОЕ угля КАД – молотый, исходного и восстановленных различными способами построен график изотерм сорбции (рисунок 6).



1 – изотерма исходного угля КАД; 2 – изотерма угля КАД, восстановленного прокалкой при 400⁰С в течение 1 часа; 3 – изотерма угля КАД, восстановленного при кипячении в воде при соотношении Т:Ж = 1:20.

Рисунок 6 – График зависимости емкости угля КАД от способа его регенерации:

Из графика следует, что более полная регенерация активированного угля КАД-молотый происходит его термической обработкой во вращающейся реторте электрод печи при температуре 400⁰С в течение 1 часа.

В данном разделе представлена принципиальная технологическая схема очистки водных растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

1 Анализ литературных источников позволил систематизировать существующие способы очистки растворов РЗМ от органических соединений и выбрать для исследования сорбционный способ очистки с применением в качестве сорбентов активированные угли.

2 Установлено, что при сорбции ТБФ в статических условиях из водных растворов состава: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - 150 \div 200 \text{ г/дм}^3$, $[\text{HNO}_3] - 0,3 \text{ моль/дм}^3$ активированными углями наиболее высокой с сорбционной емкостью по ТБФ – 180 мг/г, обладает уголь марки КАД – молотый.

3 С использованием намывного фильтра из угля марки КАД – молотый была определена максимальная удельная нагрузка фильтра, при которой достигается достаточная глубина очистки от ТБФ – 60 м³/ч на 1 м³ активированного угля.

4 Использование активированного угля «КАД–молотый» позволяет эффективно проводить очистку от растворенного и эмульгированного ТБФ, независимо от концентрации нитратов РЗМ в водном растворе, в пределах концентрации азотной кислоты до 0,5 моль/дм³. Активированный уголь КАД обладает хорошей селективностью при сорбции ТБФ из нитратных растворов редкоземельных металлов, и может быть успешно применен в качестве сорбента при очистке технологических растворов от фосфорсодержащих органических соединений.

5 Установлено, что наиболее полная регенерация активированного угля происходит при прокалке в течение 1 часа ($t = 400 \pm 30^\circ\text{C}$) и составляет более 90%, причем емкость до проскока меняется незначительно.

6 Предложена технологическая схема промышленного применения активированного угля в качестве сорбента ТБФ из нитратных водных растворов с использованием в качестве фильтрующего аппарата вакуумного фильтра «нутч-фильтр» с нанесением на него намывного фильтра из слоя активированного угля.

Оценка полноты решения поставленных задач. В результате проведенных исследований разработан технологический процесс очистки растворов РЗМ от фосфорорганических соединений, позволяющий получить соли РЗМ требуемого качества по содержанию фосфора, безопасно проводить процесс упарки растворов, снизить загрязнение сточных вод примесями ТБФ до уровня ПДК.

Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов. Предложенные в работе технологические разработки могут быть использованы на металлургических заводах, занимающихся производством солей редкоземельных металлов.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Проведенные исследования в области поставленных задач обеспечивают получение солей редкоземельных металлов из нитратных растворов, после предварительной очистки растворов от

примесей фосфорорганических соединений, до необходимого содержания их в конечной продукции.

Проведенный обзор научно-технической и патентной литературы позволяют сделать вывод о том, что работа соответствует современному научно-техническому уровню.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1 Борисова Н.Н., Куленова Н.А. Исследование сорбционного метода очистки нитратных растворов РЗМ от трибутилфосфата//Тр. X Республиканской научно-технической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых, 22,23 апреля 2010 г. – Усть-Каменогорск: Изд-во ВКГТУ, 2010.- С. 49.

Борисова Наталья Николаевна

Разработка способа очистки растворов редкоземельных металлов от фосфорорганических соединений

Специальность 6N0709 – Metallurgy

АННОТАЦИЯ

Актуальность проблемы. Применение в производстве редких и редкоземельных металлов (РЗМ) экстракционных процессов сопровождается образованием различных технологических и сбросных растворов, содержащих значительное количество экстрагентов в растворимом и эмульгированном виде. Наличие фосфорорганических соединений в растворах РЗМ приводит к повышению взрывоопасности при упарки этих растворов. Кроме того спеки продуктов разложения органических экстрагентов загрязняют экстракционные каскады и накапливаясь, образуют прослойку третьей фазы на границе раздела водной и органической фаз. Это приводит к нарушению процесса массообмена и, как следствие, к снижению коэффициентов распределения редкоземельных металлов, качества продукции, загрязнению сточных вод примесями ТБФ. Редкоземельная продукция, в частности карбонат церия повышенного качества лимитируется по содержанию фосфора менее 0,001 % весового содержания.

Несмотря на большое количество отечественных и зарубежных разработок, данную проблему нельзя считать решенной. Многообразие систем по химическому составу и условиям образования и существования требует проведения индивидуальных исследований для каждого конкретного случая, технология достаточно полной очистки технологических растворов, как правило, диктует соблюдение особых условий. Многие эффективные способы глубокой очистки сопряжены с большими экономическими и ресурсными затратами, использованием дефицитных реагентов с последующей их регенерацией, утилизацией или захоронением отходов. Поэтому поиск новых эффективных способов очистки промышленных сточных вод, а в особенности технологических растворов, является по-прежнему актуальным.

Объект исследования. Нитратные растворы РЗМ, активированные угли.

Цель работы. Проведение комплекса исследований и разработка на этой основе сорбционного способа очистки растворов РЗМ от фосфорорганических соединений с использованием активированных углей.

Научная новизна работы. Диссертация решает задачи повышения эффективности очистки сточных вод и технологических растворов от органических фосфорсодержащих загрязнений сорбционным методом при многократной работе сорбента в режиме адсорбция – регенерация. Повышается качество продукции. В качестве сорбента используют активированный уголь КАД – молотый, используемый в качестве намывного фильтра. Регенерацию сорбента проводят термически, потоком воздуха при температуре 180 – 400 °С.

Практическая ценность работы. Предложена к реализации технология предварительной очистки нитратных растворов, получаемых после экстракционного разделения редкоземельных металлов, от трибутилфосфата и продуктов его разложения с 0,3 до 0,021 г/дм³ перед операциями упаривания растворов и осаждения солей РЗМ, позволяющая улучшить качество и ассортимент продукции, повысить безопасность процесса упаривания и утилизировать органические вещества в сточных водах.

Разработана и апробирована методика определения концентрации ТБФ в нитратных растворах РЗМ.

Предложен способ фильтрации на намывном вакуумном фильтре и способ регенерации сорбента. Наиболее полная регенерация активированного угля происходит при прокалке в течение 1 часа ($t = 400 \pm 30^\circ\text{C}$), она составляет более 90%.

Перспективы исследований. Результаты проведенных исследований по очистке нитратных растворов РЗМ от фосфоорганических примесей достаточны для составления технологического регламента на проведение промышленных испытаний на предприятиях занимающихся производством солей РЗМ.

Борисова Наталья Николаевна

Сирек-жер металдар ерітінділерін фосфорорганикалық қосылыстардан тазарту тәсілін әзірлеу

Мамандығы 6N0709 – Металлургия

АНДАТПА

Мәселенің өзектілігі. Сирек және сирек-жер металдар (СЖМ) өндірісінде экстракциялық үрдістерді пайдалану құрамында айтарлықтай мөлшерде еріген және эмульсияланған күйде экстрагенттері бар әртүрлі технологиялық және ағындық ерітінділердің түзілуімен қатар жүреді. СЖМ ерітінділерінде фосфорорганикалық қосылыстардың болуы бұл ерітінділерді буландыру кезіндегі қопарылыс қауіптілігін арттырады. Сонымен қатар органикалық экстрагенттер айырылу өнімдерінің күйіктері экстракциялық каскадтарды ластап, жинала келе су және органикалық фазаларының бөліну шекараларында үшінші аралық фаза түзеді. Бұл масса алмасу үрдісінің бұзылып, нәтижесінде сирек-жер металдарының таралу коэффициенттерінің, өнім сапасының төмендеуіне, ағын суларының үшбутилфосфат (ҮБФ) қалдықтарымен ластануына әкеледі. Сирек-жер металдық өнімдер, оның ішінде мысалы жоғары сапалы церий фосфаты құрамындағы фосфор мөлшері салмағы бойынша 0,001%-дан аспауы тиіс.

Көптеген отандық және шетелдік зертеулерге қарамастан аталған мәселені шешілген деп санауға болмайды. Жүйелердің химиялық құрамының, түзілу жағдайларының және қазіргі күйлерінің көп түрлілігі әрбір жеке жағдай үшін нақты зерттеулер жүргізуді талап етеді, ал технологиялық ерітінділерді толық тазарту технологиясы, әдетте, ерекше жағдайларды орындауды етеді. Көптеген терең тазарту әдістемелері үлкен экономикалық және ресурстық шығындармен, дефицит реагенттерді пайдаланумен, кейін оларды қалпына келтірулермен, кәдеге жаратумен немесе қалдықтарды көмумен байланысты болып келеді. Осыдан өндірістік ағын суларды, әсіресе технологиялық ерітінділерді тазартудың жаңа тиімді әдістемелерін іздестіру баз баяғыдай өзекті мәселе болып шығады.

Зерттеу объектісі. СЖМ-ның нитраттық ерітінділері, белсенділендірілген көмірлер.

Жұмыс мақсаты. Зерттеулер кешенін жүргізу және соның негізінде СЖМ ерітінділерін белсенділендірілген көмір пайдаланып, фосфорорганикалық қосылыстардан сорбциялық тазарту тәсілін жасап шығару.

Жұмыстың ғылыми жаңашылдығы. Диссертация ағындық және технологиялық ерітінділерді фосфорорганикалық қосылыстардан сорбентпен бірнеше қайтара адсорбция-регенерация режимінде сорбциялық әдіспен тазартудың тиімділігін арттыру мәселелерін шешеді. Өнімнің сапасы жоғарылайды. Сорбент ретінде ұнтақталған, жуылатын сүзгі ретінде қолданылатын – КАД белсенділендірілген көмірі пайдаланылады. Сорбенттің

регенерациясы термиялық жолмен, 180-400°C температурада ауа ағынында жүргізіледі.

Жұмыстың іс-жүзіндегі маңыздылығы. Сирек-жер металдарды экстракциялық бөлуден кейінгі алынатын нитраттық ерітінділерді буландыру және СЖМ тұздарын тұндыру операциялары алдында, сапаны және өнім түрлерін жоғарылатуға, буландыру үрдісі қауіпсіздігін арттыруға және ағын сулардағы органикалық заттарды кәдеге жратуға септігін тигізетін, үшбутилфосфаттан және оның айырылу өнімдерінен алдын-ала 0,3 г/дм³ мөлшерінен 0,021 г/дм³ шамасына дейін тазарту технологиясы ұсынылады.

СЖМ нитраттық ерітінділеріндегі ҮБФ концентрациясын анықтау әдістемесі жасалып, сынақтан өткізілді.

Жуылатын вакуум сүзгіде сүзу және сорбентті қалпына келтіру тәсілдері ұсынылды. Белсенділендірілген көмірдің толықтай қалпына келуі 1 сағат бойы қыздыру кезінде ($t = 400 \pm 30^\circ\text{C}$) байқалады, оның тиімділігі 90%-дан жоғары.

Зерттеулердің келешегі. СЖМ нитраттық ерітінділерін фосфорорганикалық қалдықтардан тазарту бойынша жүргізілген зерттеулер нәтижелері СЖМ тұздары өндірісімен айналысатын кәсіпорындарда өндірістік сынақтар жүргізудің технологиялық регламентін құруға жеткілікті.

Borisova Natalya Nikolayevna

Development of Methods of Organic Phosphorus Compounds Removal From Solutions of Rare-Earth Metal

Profession 6N0709 – Metallurgy

ABSTRACT

Relevancy of the problem. Application of extraction processes in rare metals and rare earth metals (REM) production is accompanied by formation of different process and waste solutions containing significant quantity of extraction agents in soluble or emulsified form. Presence of organic phosphorus compounds in REM solutions results in increase of explosion risk during stripping of the solutions. In addition sinter being a decomposition product of organic extraction agents contaminates extraction cascades and accumulates generating 3rd phase layer on the interface of aqueous and organic phases. It causes mass exchange failure and as a result a drop of a REM distribution factor, quality deterioration and pollution of waste water with tributyl phosphate (TBP) impurities. REM production particularly higher grade Cerous Carbonate is limited by less 0,001 % wt phosphorous.

In spite of a number of domestic and abroad developments the problem cannot be considered as solved. Diversity of chemical compositions, conditions of formation and existence requires an individual study of each specific case. As a rule the technology of reasonably complete treatment of process solutions imposes adherence to specific conditions. Most of the effective methods of a deep treatment is cost and resources consuming and requires difficult-to-obtain reagents which waste to be cleaned, recycled or dumped after all. Therefore searching for new effective methods of waste water treatment particularly process solutions is still up-to-date.

Object of research. Nitrate solutions of REM, active carbon.

Objective of the work. Performing a battery of studies and based on the results on the studies developing sorption method of organic phosphorus compounds removal from solutions of REM using active carbon.

Scientific novelty of the work. The thesis solves the problem of improved waste water and process solutions treatment from organic phosphorous contaminants using sorption method at multiple use of sorbing agent in adsorption - regeneration mode. Production quality is improving. KAD active carbon is used as a sorbing agent. Milled carbon is used as a precoat filter. Regeneration of the sorbing agent is thermal. It is performed with air stream at 180 – 400 °C.

Practical value of the work. What offered is an implementation a pretreatment of nitrate solutions obtained after extraction separation of rare earth metals. What offered is to decrease tributyl phosphate and its decomposition products from 0.3 down to 0.021 g/dm³ prior stripping the solutions and precipitating REM salts. It allows improving quality and production range and increasing safety of stripping procedure as well as recycling organic materials in waste water.

Method of TBP concentration determination in nitrate solutions of REM is

developed and proved.

What offered is a method of filtration using a precoat vacuum filter and a method of sorbing agent regeneration. More complete regeneration of active carbon is reached at calcination during 1 hour ($t = 400 \pm 30^\circ\text{C}$). It is at least 90%.

Perspectives of research works. Results of the conducted studies on organic phosphorus impurities removal from nitrate solutions of REM are sufficient to execute a technical description on performing commercial tests on plants involved in REM salts production.