

СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПОРОШКА ОКСИДА ГАДОЛИНИЯ

Т. А. Морозова, А. С. Немкова, О. А. Анищенко, В. Н. Голубева, О. В. Вахнина,
И. А. Конопкина, А. Ю. Кораблева, И. Н. Михайлова

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

1. Введение

Порошок оксида гадолиния [1] используется для изготовления покрытия деталей. По принятой предпрятием технологии порошок оксида гадолиния наносится на поверхность покрываемой детали методом плазменного напыления, а затем напыленный слой материала подвергается шлифованию. В ходе данной технологической операции часть оксида гадолиния снимается с поверхности детали шлифовальным инструментом. При этом снятый с поверхности детали порошок смешивается со смазочно-охлаждающей жидкостью¹ (СОЖ), подаваемой на обрабатывающий инструмент в процессе работы, и поступает в накопительную емкость шлифовального станка. Таким образом оксид гадолиния загрязняется и переходит в технологические отходы производства.

По оценкам специалистов предприятия за год работы только одного шлифовального станка в среднем образуется порядка 30 кг технологических отходов. Принимая во внимание высокую рыночную стоимость порошка оксида гадолиния и значительный объем отходов, скапливающихся за годовой цикл производства, разработка технологии их регенерации становится весьма актуальной задачей.

Требования, предъявляемые предприятием к технологии регенерации отходов, заключаются в гарантированном получении очищенного продукта с массовой долей основного вещества (оксида гадолиния) не ниже 98,5 % при количественном выходе не менее 80 %.

С учетом предъявляемых требований в работе проведен комплекс исследований, на основании результатов которого разработан способ регенерации технологических отходов порошка оксида гадолиния. Перспективность практической реализации разработанного способа показана результатами его лабораторной отработки.

2. Результаты входного контроля технологических отходов

На первом этапе научно-исследовательской работы авторами был выполнен входной контроль технологических отходов на содержание массовой доли

основного вещества и примесей. Для этой цели были использованы такие химико-аналитические методы, как:

- прямое визуальное комплексометрическое титрование;
- атомно-эмиссионный спектральный анализ;
- кулонометрическое титрование по методу

К. Фишера.

Комплексометрическое титрование применялось для определения в отходах массовой доли оксида гадолиния. Атомно-эмиссионный спектральный анализ был использован для установления массовой доли натрия, по которой рассчитывалась концентрация кальцинированной соды. Кулонометрическое титрование по методу К. Фишера было предназначено для определения в отходах массовой доли влаги.

Согласно результатам анализа массовая доля оксида гадолиния в технологических отходах составляет в среднем 76,7 %. Массовая доля натрия в отходах достигает 3,3 %, что в пересчете на концентрацию кальцинированной соды равняется 7,6 %. Массовая доля влаги в отходах находится на уровне 4,1 %.

Кроме указанных примесей, в технологических отходах визуальным путем было обнаружено значительное количество механических включений (примесей). Их количество в технологических отходах, за вычетом массовой доли основного вещества, кальцинированной соды и влаги, находится на уровне 11,6 %.

Обобщая вышесказанное, состав технологических отходов порошка оксида гадолиния можно представить в виде диаграммы (рис. 1).

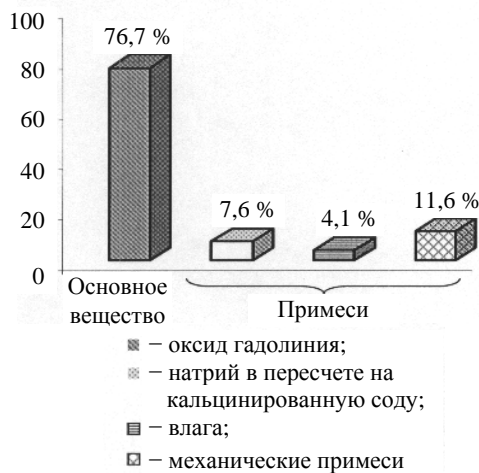


Рис. 1. Результаты входного контроля технологических отходов порошка оксида гадолиния

¹Смазочно-охлаждающая жидкость – раствор кальцинированной соды в воде в соотношении (1:20) по массе.

Как видно из данных, представленных на рис. 1, среди загрязняющих примесей, содержащихся в отходах порошка оксида гадолиния, преобладают механические примеси и кальцинированная сода. Таким образом, задача регенерации технологических отходов, прежде всего, заключается в удалении из них механических примесей и кальцинированной соды.

3. Способ регенерации технологических отходов

3.1. Схема регенерации отходов

В основу разработки способа регенерации технологических отходов порошка оксида гадолиния положен метод осаждения оксалатов, используемый в технологии химической переработки рудных концентратов редкоземельных элементов [2–6].

Схема практической реализации разработанного способа регенерации отходов приведена на рис. 2.

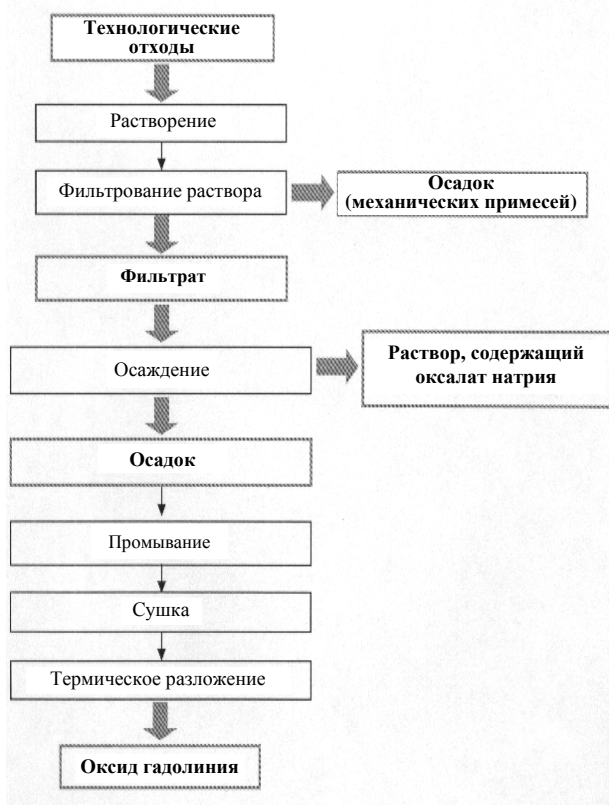
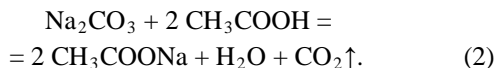
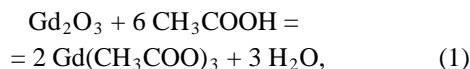


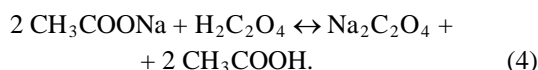
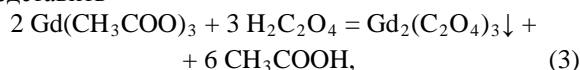
Рис. 2. Схема регенерации технологических отходов порошка оксида гадолиния

Операции растворения и фильтрования включены в схему регенерации (рис. 2) с целью удаления из технологических отходов механических примесей. Растворение отходов проводится в растворе уксусной кислоты (массовая доля кислоты в растворе 5,2 %). Химические реакции, протекающие при растворении, можно представить уравнениями



В результате данной операции оксид гадолиния и кальцинированная сода растворяются, а содержащиеся в отходах механические примеси остаются в растворе во взвешенном состоянии. Их удаление из полученного раствора осуществляется фильтрованием.

Следующая за фильтрованием операция осаждения служит для извлечения из раствора соединений гадолиния. Данная операция производится путем осаждения оксалатов. При этом в качестве осадителя применяется щавелевая кислота. Химические реакции, протекающие в растворе при осаждении, можно представить



Образующийся в результате химического взаимодействия ацетата гадолиния и щавелевой кислоты оксалат гадолиния выпадает в осадок. Растворимость данного соединения в воде незначительна, на что указывает значение произведения растворимости оксалатов редкоземельных элементов, находящееся в пределах 10^{-29} – 10^{-24} [7]. Оксалат натрия, образующийся в результате химического взаимодействия ацетата натрия с щавелевой кислотой, в отличие от оксалата гадолиния, хорошо растворяется в воде. При температуре 20 °С рассматриваемая величина составляет 2,20–3,41 г на 100 г воды [8].

Последующие операции, включенные в схему регенерации технологических отходов, – промывание, сушка, термическое разложение – предназначены для получения целевого продукта (оксида гадолиния) из оксалата гадолиния, очищенного от механических примесей и солей натрия.

Температура, соответствующая полному термическому разложению оксалата гадолиния, была определена методом термогравиметрического анализа. Результаты анализа представлены на рис. 3.

Как следует из данных анализа (рис. 3), полному термическому разложению оксалата гадолиния соответствует температура ~850 °С, на что указывают такие особенности термогравиметрических кривых, как:

- отсутствие изменения массы навески на интегральной термогравиметрической кривой при температурах свыше 850 °С;

- «выход» дифференциальной термогравиметрической кривой на базовую линию при температурах свыше 850 °С.

²Значения произведения растворимости оксалатов редкоземельных элементов приведены для температур 18–25 °С.

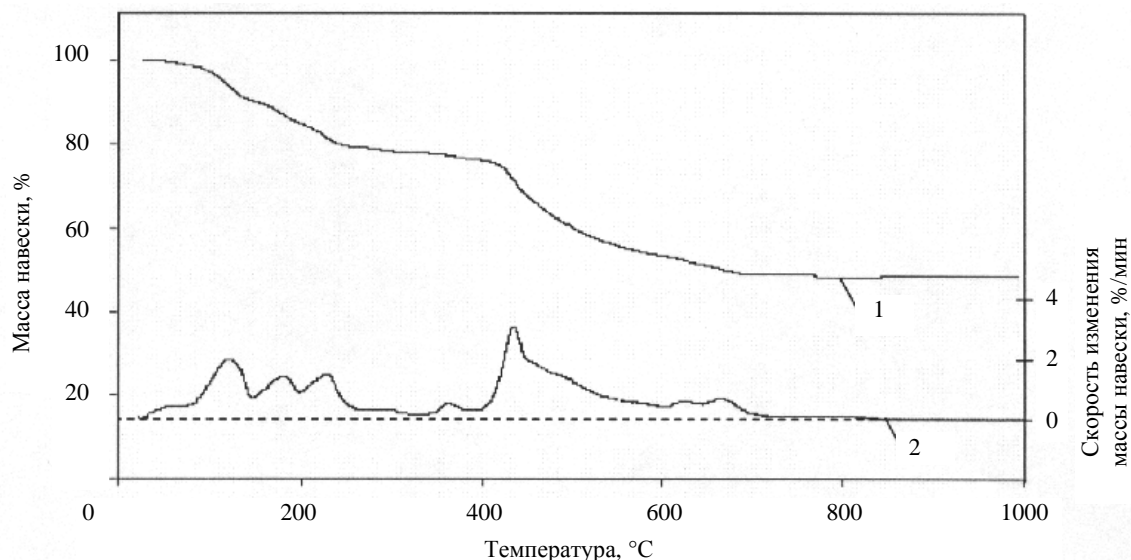


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа оксалата гадолиния, полученного в ходе очистки технологических отходов: 1 – интегральная кривая термогравиметрического анализа; 2 – дифференциальная кривая термогравиметрического анализа. Условия анализа: газовая среда – поток воздуха 100 см³/мин, скорость подъема температуры – 10 °С/мин. Масса навески оксалата гадолиния ~20 мг

Однако, анализ порошка оксида гадолиния, полученного термическим разложением при температуре 850 °С, на остаточный углерод показал, что для навесок массой порядка 1 г и более указанной температуры недостаточно для достижения полного разложения оксалата гадолиния. Анализ порошка оксида гадолиния на остаточный углерод проводился методом кулонометрического титрования на установке АН-7529 (фирма-производитель прибора РУП «Гомельский ЗИП», Белоруссия). Результаты анализа представлены на рис. 4.

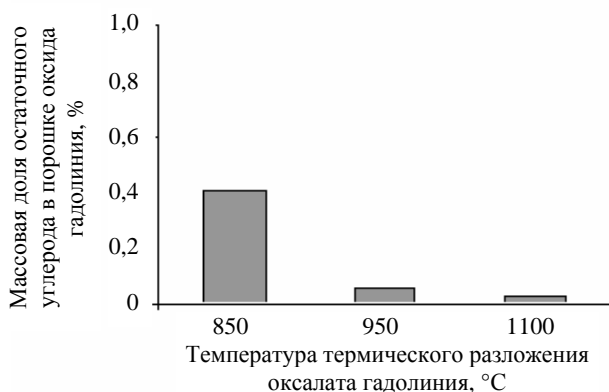


Рис. 4. Результаты анализа порошка оксида гадолиния, очищенного от примесей, на содержание остаточного углерода

Как видно из результатов анализа, представленных на рис. 4, при повышении температуры термического разложения с 850 до 950 °С массовая доля остаточного углерода в порошке оксида гадолиния, очищенном от примесей, снижается с 0,41 до 0,06 %, т. е. практически в 7 раз. Дальнейшее увеличение температуры разложения до значений 1100 °С не приводит к существенному снижению массовой доли

остаточного углерода в порошке. При температуре 1100 °С рассматриваемая величина составляет 0,03 %.

Таким образом, на основании совокупности результатов термогравиметрического анализа и кулонометрического титрования в качестве наиболее оптимальных температурных условий для достижения полного термического разложения порошка оксалата гадолиния принят интервал температур 1000–1100 °С.

3.2. Описание процесса регенерации отходов

Представленная выше схема регенерации была реализована в лабораторных условиях на навесках технологических отходов порошка оксида гадолиния массой 1,05 и 100,1 г. При осуществлении процесса регенерации с отходами были проведены следующие операции³:

1) измельчение.

Подлежащие очистке отходы порошка оксида гадолиния измельчали в фарфоровой ступке, разбивая крупные комки;

2) отбор навески.

От измельченных отходов отбирали навеску массой 100,10 г. Взвешивание производили на технических весах ВЛК-500 с погрешностью измерения массы ±0,01 г;

3) растворение.

Взвешенную навеску порошкообразных отходов помещали в стеклянный стакан вместимостью 5000 см³; затем с помощью мерного цилиндра вме-

³ Количество химических реагентов, приведенные в описании процедуры очистки, соответствуют массе навески технологических отходов, равной 100,1 г.

стимостью 1000 см³ в него добавляли 2000 см³ дистиллированной воды; полученный раствор тщательно перемешивали. К образовавшейся взвеси мерным цилиндром вместимостью 200 см³ приливали 105 см³ концентрированной уксусной кислоты квалификации «особо чистая» (плотность 1,05 г/см³). Во избежание выброса взвеси из стакана вследствие интенсивного выделения углекислого газа (СО₂), образующегося при растворении кальцинированной соды, уксусную кислоту в него добавляли небольшими порциями при постоянном помешивании. По окончании растворения соды, определяемому по прекращению выделения пузырьков углекислого газа из раствора, для повышения растворимости ацетатов гадолиния и натрия в стакан мерным цилиндром вместимостью 1000 см³ добавляли 1000 см³ дистиллированной воды. Полученную взвесь нагревали на водяной бане в течение 3 ч при температуре ~80 °С. В результате нагревания большая часть порошкообразных отходов растворялась, а механические примеси оставались в растворе во взвешенном состоянии;

4) фильтрование раствора.

Удаление механических примесей из раствора проводили фильтрованием под вакуумом. В качестве фильтрующего элемента использовались фильтры «синяя лента» (диаметр пор 1–2,5 мкм) обеззоленные в количестве пяти штук, сложенные один в другой;

5) осаждение оксалата гадолиния.

Осаждение оксалата гадолиния из фильтрованного раствора проводили щавелевой кислотой. Для этого к раствору приливали 1000 см³ раствора щавелевой кислоты, приготовленного из ее кристаллогидрата (Н₂С₂О₄ · 2 Н₂О) квалификации «химически чистый» (массовая доля кислоты в растворе ~8 %);

6) промывание оксалата гадолиния.

Выпавший в осадок оксалат гадолиния промывали декантацией. Для этого в стакан с осадком мерным цилиндром вместимостью 1000 см³ приливали 2000 см³ дистиллированной воды, перемешивали и оставляли отстаиваться до полного осаждения. Когда надосадочная жидкость становилась прозрачной, ее сливали. Данную процедуру повторяли 2 раза;

7) сушка оксалата гадолиния.

Стакан с промытым осадком (оксалатом гадолиния) помещали в сушильный шкаф, разогретый до температуры 105 °С, и выдерживали в нем до тех пор, пока поверхность осадка не покрывалась трещинами и при легком постукивании он не отделялся от дна и стенок стакана;

8) измельчение оксалата гадолиния.

Высушенный осадок (оксид гадолиния) растирали пестиком в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния;

9) сушка измельченного оксалата гадолиния.

Для более полного удаления влаги полученный порошок переносили в фарфоровую чашу и проводили повторную сушку в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 3 ч;

10) термическое разложение оксалата гадолиния.

Освобожденный от влаги осадок (оксалат гадолиния) прокаливали в муфельной печи при температуре 1100 °С в течение 4 ч. Остывание прокаленного осадка осуществлялось в эксикаторе.

4. Оценка качества очищенного продукта

4.1. Методы анализа и оборудование

Качество продукта, полученного из технологических отходов в соответствии с представленным способом регенерации, оценивалось по таким показателям, как:

- массовая доля основного вещества (оксида гадолиния);
- массовая доля натрия;
- массовая доля влаги.

Определение массовой доли оксида гадолиния в очищенном продукте осуществляли методом прямого визуального комплексонометрического титрования. Для выполнения анализа навеску очищенного порошка растворяли в растворе разбавленной серной кислоты. Полученный раствор титровали раствором трилона Б в присутствии ацетатно-аммиачного буферного раствора при рН 5,2–5,4 с индикатором кислородным оранжевым. Точку эквивалентности определяли по переходу розово-фиолетовой окраски в лимонно-желтую.

Массовую долю натрия в очищенном продукте определяли методом атомно-эмиссионного спектрального анализа. Анализ выполняли на спектрофотометре АА6200 (фирма-изготовитель прибора «Shimadzu», Япония) с возбуждением проб в ацетилено-воздушном пламени. Для проведения анализа очищенный порошок оксида гадолиния переводили в раствор. При этом навеску порошка растворяли в азотной кислоте, разбавленной бидистиллированной водой в соотношении (1:1). Содержание натрия в анализируемой пробе устанавливали по интенсивности аналитической линии элемента – 589,0 нм. Массовую долю натрия в анализируемом порошке определяли по градуировочной кривой, построенной по растворам с известной концентрацией элемента.

Массовую долю влаги в очищенном продукте определяли кулонометрическим титрованием по методу К. Фишера на титраторе DL39X с использованием автоматического податчика проб (фирма-изготовитель прибора «Mettler-Toledo GmbH», Швейцария).

4.2. Результаты анализа

Результаты химико-аналитического анализа порошка оксида гадолиния, прошедшего процедуру регенерации, представлены в табл. 1.

Результаты анализа очищенного порошка оксида гадолиния

Масса навески технологических отходов, г	Массовая доля в очищенном продукте, %		
	оксид гадолиния	натрий	влага
1,05	98,9±0,2*	<0,1	<0,1
100,10	99,6±0,2*	<0,1	<0,1

* отклонение от среднего результата из трех параллельных определений

Из данных таблицы видно, что представленный способ регенерации позволяет существенным образом снизить в порошке оксида гадолиния массовую долю загрязняющих примесей. Так, массовая доля натрия, связанная с загрязнением порошка кальцинированной содой, в результате регенерации снизилась практически на два порядка, а именно: с 3,3 %, как минимум, до 0,1 %.

Массовая доля основного вещества в порошке оксида гадолиния после регенерации составила 98,9–99,6 %, что соответствует требованиям, предъявляемым предприятием к качеству очищенного продукта.

5. Оценка фактического выхода очищенного продукта

Эффективность представленного способа регенерации технологических отходов в отношении фактического выхода очищенного продукта φ , %, оценивали по формуле [9]

$$\varphi = \frac{m_k}{\frac{m_n}{\omega}} \cdot 100 \%, \quad (5)$$

где m_k – масса навески очищенного продукта, г; m_n – масса навески технологических отходов, г; ω – массовая доля оксида гадолиния в технологических отходах, %.

Результаты проведенной оценки представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты оценки фактического выхода очищенного продукта

Масса навески технологических отходов, г	Массовая доля основного вещества (оксида гадолиния) в отходах, %	Масса навески очищенного продукта, г	Фактический выход очищенного продукта, %
1,05	76,7	0,79	98,4
100,10	76,7	75,87	98,8

Согласно приведенным в таблице результатам, представленный способ регенерации технологических отходов позволяет обеспечить выход очищенного продукта на уровне 98–99 %, что превышает 80 %, обоснованных требованиями экономической эффективности.

6. Выводы

1. На основании результатов химико-аналитического анализа, проведенного на стадии входного контроля технологических отходов, установлено, что основными загрязняющими примесями в них являются кальцинированная сода и механические примеси. Массовая доля кальцинированной соды в отходах равна 7,6 %, а массовая доля механических примесей – 11,5 %.

2. Разработан способ регенерации технологических отходов порошка оксида гадолиния, включающий в себя следующие операции:

- растворение отходов в уксусной кислоте;
- удаление механических примесей из раствора фильтрованием;
- осаждение из раствора оксалата гадолиния;
- промывание оксалата гадолиния дистиллированной водой;
- сушка оксалата гадолиния;
- термическое разложение оксалата гадолиния.

3. Результаты отработки предложенного способа регенерации технологических отходов в лабораторных условиях показали, что он отвечает требованиям к качеству и фактическому выходу очищенного продукта. Массовая доля оксида гадолиния в очищенном продукте составляет более 98,5 % при фактическом выходе равном 98–99 %.

4. Реализация представленного способа регенерации в условиях производства при сравнительно невысоком уровне предполагаемых материальных затрат и простоте позволит вернуть содержащийся в технологических отходах ценный материал в производственный цикл и, тем самым, сократить материальные затраты на приобретение новых партий порошка оксида гадолиния.

Литература

1. ТУ 002.43-81. Порошок оксида гадолиния укрупненный.
2. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1957.
3. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1966.
4. Рябчиков Д. И. Редкоземельные элементы. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1959.
5. Комиссарова Л. Н. Редкоземельные элементы. М.: Изд-во иностранной литературы, 1957.
6. Иост А., Рэсель Г., Гарнер К. Редкоземельные элементы и их соединения. М.: Изд-во иностранной литературы, 1949.
7. Айринг Л. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1970.
8. Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений. Т. 2. М.–Л.: Химия, 1965.
9. Фримантл М. Химия в действии. Ч. 1. М.: Мир, 1998.