

Н.Г. ЛОХОВА, М.А. НАЙМАНБАЕВ, Ж.А. БАЛТАБЕКОВА,
А.Ж. ДУКЕМБАЕВА, Г.Н. ТАШУТА*

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы
*madali_2011@inbox.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КИСЛОТНОГО ВСКРЫТИЯ ПРОДУКТА КОНВЕРСИИ ФОСФОГИПСА

В статье приведены результаты физико-химических исследований технического карбоната кальция – продукта конверсии фосфогипса – отхода переработки фосфоритов. Установлено, что практически весь кальций представлен карбонатом, примесными фазами являются кварц и в следовом количестве гипс. Редкоземельные элементы входят в состав технического карбоната кальция в виде фосфатов. Методом электронно-зондового микроанализа показано, что фосфаты РЗЭ, железо и карбонат кальция образуют самостоятельные фазы, что предполагает отсутствие затруднений при выщелачивании РЗЭ. Исследовано влияние концентрации азотной кислоты, соотношения Т:Ж, продолжительности на выщелачивание редкоземельных элементов из продукта конверсии фосфогипса. Установлено, что соотношение Т:Ж оказывает наибольшее влияние на выщелачивание редкоземельных элементов из технического карбоната кальция. Определено, что извлечение редкоземельных элементов в раствор на 95-99% достигается при условиях: концентрация кислоты 17-18%, Т:Ж=1:8÷10, продолжительность 60 мин.

Ключевые слова: фосфогипс, редкоземельные элементы, технический карбонат кальция, азотная кислота, выщелачивание

Введение. По классификации [1] фосфогипс рассматривается как один из наиболее перспективных техногенных источников редкоземельных элементов (РЗЭ).

Ранее [2] нами установлено, что в составе фосфогипса основная часть РЗЭ представлена фосфатами. Кроме того, найдены другие соединения: основные фосфаты металлов среднетяжелой группы; оксиды металлов цериевой группы и редкоземельный апатит.

Микросрастания РЗЭ-содержащих минералов с сульфатом кальция, образующиеся при кристаллизации фосфогипса, обуславливают необходимость разложения всей массы фосфогипса. Согласно [3,4] редкоземельные элементы извлекают из фосфогипса выщелачиванием концентрированными растворами минеральных кислот. В то же время в ряде отраслей промышленности при переработке трудноискываемого сырья используются конверсионные процессы для перевода сульфатных продуктов в более реакционноспособные карбонатную и оксидно-карбонатную формы путем конверсии сульфатов водными растворами щелочных металлов и аммония [5,6].

Применение данного приема позволило конвертировать фосфогипс в фосфомел.

Известно, что условия разложения многокомпонентных систем, к которым относятся минеральное и техногенное сырье, зависят от фазового состава и структуры, например, изоморфизма между минералами [7]. В результате изоморфизма возможно

прораствание одного минерала в другой. В этом случае при вскрытии необходимо учитывать возможное изменение химических свойств минералов в образующихся сростках.

В настоящее время в научной литературе мнения по вопросу изоморфизма соединений редкоземельных элементов и кальция противоречивы.

В работе [8] при изучении возможности сокристаллизации сульфатов, фосфатов и фторидов кальция и лантана показано, что редкоземельные элементы не входят непосредственно в структуру соединений кальция в виде изоморфной примеси.

В исследованиях [9] установлено, что гидратированные фосфаты лантаноидов изоструктурны между собой и изоморфны с гипсом.

По мнению автора [10], кальций образует смешанные фосфаты с редкоземельными элементами.

Для выбора условий извлечения редкоземельных элементов в раствор из конверсионного технического карбоната кальция необходимо определить его фазовый состав и формы вхождения лантаноидов.

Реагенты: исходный фосфогипс от переработки фосфоритового концентрата состава, масс. %: CaO 15,1; SO_4^{2-} 34,1; P_2O_5 11,45; SiO_2 4,4; Fe_2O_3 0,94; $\Sigma\text{PЗЭ}_{\text{окс}}$ 0,32, кислота азотная квалификации хч, карбонат натрия квалификации хч.

Получение технического карбоната кальция. Карбонизирующий агент – сода; расход карбоната натрия – 110% от стехиометрически необходимого, рассчитанного на сульфат кальция; соотношение Т:Ж в пульпе 1:8; температура ведения процесса 80°C; продолжительность 3 ч. Степень конверсии сульфата кальция 98,5%.

Получен объект исследований – технический карбонат кальция с содержанием основных компонентов, масс. %: CaO 18,6; SO_4^{2-} 1,7; P_2O_5 3,6; SiO_2 5,5; Fe_2O_3 2,1; $\Sigma\text{PЗЭ}_{\text{окс}}$ 0,42.

Методика проведения эксперимента. Кислотное выщелачивание технического карбоната кальция проводили в стеклянных реакторах. Для снятия диффузионных ограничений применяли интенсивное перемешивание. Скорость вращения мешалки составляла 600 об/мин.

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 мА.

Электронно-зондовый микроанализ проводили на микроанализаторе JEOL JXA-8230.

Изучаемые материалы в виде порошков размещались на двусторонней клейкой электропроводящей углеродной ленте фирмы NISSHIN EM Co. Растровые электронно-микроскопические исследования и рентгеноспектральный микроанализ проводились для каждой пробы в нескольких точках.

На изображении, полученном в результате отражения от поверхности пробы образца пучка обратно рассеянных электронов (СОМРО), минералы, имеющие большую молекулярную массу, более светлые.

Термический анализ технического карбоната кальция проводили на приборе STS 449 F3.

Результаты и их обсуждение. По данным рентгенофазового анализа основная фаза технического карбоната кальция кальцит CaCO_3 , примесными фазами являются кварц SiO_2 и в следовом количестве ангидрит CaSO_4 .

Термический анализ показал, что редкоземельные элементы входят в состав технического карбоната кальция в виде фосфатов.

С целью уточнения фазового состава и структуры технического карбоната кальция получены изображения во вторичных электронах (рисунок 1) и в обратно рассеянных электронах (рисунок 2).

Топографическая информация, полученная во вторичных электронах, показывает наличие агрегатов и тонкодисперсной фазы (рисунок 1).

Изображение, представленное на рисунке 2, иллюстрирует фазовый состав образца. Видно, что фаза серого цвета основная, имеются темные участки и редкие светлые пятна.

Для идентификации использовали результаты рентгенофазового и термического методов анализа и значения среднего атомного номера минеральной фазы [11]: кварц 10,8; кальцит 12,4; ангидрит 13,4; апатит 14,1; монацит 38,7.

Участки темного цвета отнесены к изображению плотных скоплений зерен кварца. Включения сульфатов более светлые, чем карбонаты. Мелкие светлые частицы иллюстрируют расположение в пробе фосфатов редкоземельных элементов, тория и железа.

Совокупность изложенных результатов свидетельствует о раздельном присутствии составляющих технического карбоната кальция, что предполагает отсутствие затруднений при выщелачивании РЗЭ.

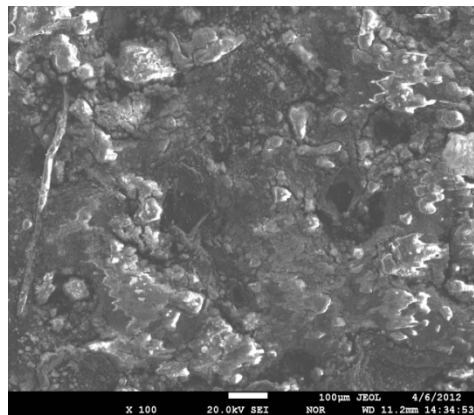


Рисунок 1 - Изображение во вторичных электронах технического карбоната кальция

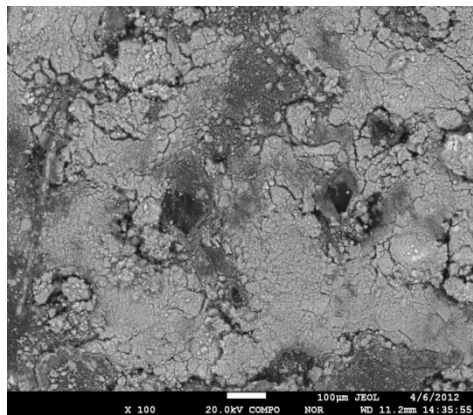


Рисунок 2 - Изображение в обратно рассеянных электронах технического карбоната кальция

Известно [12,13], что природные фосфаты редкоземельных элементов разлагаются раствором азотной кислоты с концентрацией не менее 55 %. Образующиеся в результате карбонизации фосфогипса при высоких температурах гидрофосфаты и

фосфаты РЗЭ с искаженной кристаллической структурой, возможно, разлагаются азотной кислотой с более низкой концентрацией

Исследование влияния концентрации азотной кислоты на извлечение редкоземельных элементов в раствор проводили при комнатной температуре. Соотношение Т:Ж выбиралось таким образом, чтобы исключить влияние солевого состава многокомпонентной системы, реализующейся при разложении технического карбоната кальция, на фазовое распределение контролируемых компонентов и равнялось 1:10.

Зависимость степени перехода исследуемых составляющих в раствор от концентрации азотной кислоты при выщелачивании технического карбоната кальция приведены в таблице.

Анализ данных таблицы показал, что увеличение концентрации выщелачивающей кислоты с 12 до 17,5 % оказывает заметное влияние на концентрацию редкоземельных элементов в растворе. Надо отметить, что возрастание степени извлечения железа и кальция в тех же условиях менее значительно.

Таблица - Влияние концентрации азотной кислоты на извлечение компонентов технического карбоната кальция в раствор

Концентрация азотной кислоты, %	рН маточно-го раствора	Содержание в растворе, г/дм ³			Степень извлечения в раствор, %		
		ΣРЗЭ	Fe ₂ O ₃	CaO	ΣРЗЭ	Fe ₂ O ₃	CaO
12,0	-0,01	0,395	0,64	11,20	92,95	29,56	58,41
14,5	-0,22	0,411	0,66	11,60	96,83	30,40	60,81
17,5	-0,29	0,418	0,67	11,90	98,66	32,00	62,70

Так, увеличение концентрации азотной кислоты на 2,5-3,0 % приводит к повышению степени извлечения суммы редкоземельных элементов на 4, железа на 1 и кальция на 2 %.

По данным рентгенофазового анализа твердый остаток от выщелачивания 17,5% раствором кислоты состоит из силиката кальция двух модификаций 2CaO·SiO₂ и β-2CaO·SiO₂, фосфата кальция Ca₃(PO₄)₂, гидрата ортофосфата кальция Ca₃(PO₄)₂·nH₂O и кварца SiO₂.

В этих условиях кальций, связанный в карбонат, полностью переходит в раствор, а степень извлечения трехвалентного железа, наиболее вредной для дальнейшей переработки примеси, не превышает 32 %.

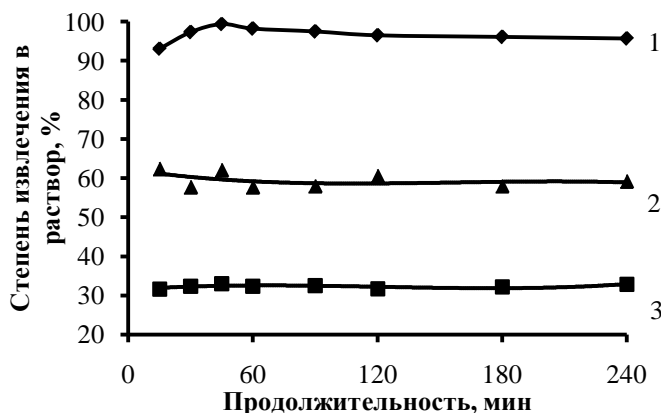
Для решения задачи максимального извлечения суммы редкоземельных элементов и с учетом того, что наиболее высокие показатели достигнуты при выщелачивании технического карбоната кальция 17,5 % раствором азотной кислоты, эта концентрация выбрана в качестве оптимальной для проведения дальнейших исследований.

На рисунке 3 представлены кривые зависимости выщелачивания железа, кальция и суммы лантаноидов из технического карбоната кальция 17,5 % раствором азот-

ной кислоты от продолжительности процесса. Из рисунка видно, что концентрация трехвалентного железа в растворе выщелачивания достигает равновесия за первые 30 мин ведения процесса (кривая 3), а кальция – в течение 15 мин (кривая 2).

Кривая 1 кинетической зависимости, описывающей суммарное поведение определяемых редкоземельных элементов при выщелачивании, носит более сложный характер и проходит через максимум, соответствующий 45 мин.

Увеличение времени обработки технического карбоната кальция свыше 60 мин приводит к снижению степени перехода суммы лантаноидов в раствор на 2-3 %, что вероятно, связано с образованием аниона $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ [14] и его сорбцией на силикатной составляющей пульпы.



1 – сумма редкоземельных элементов; 2 – кальций; 3 – железо

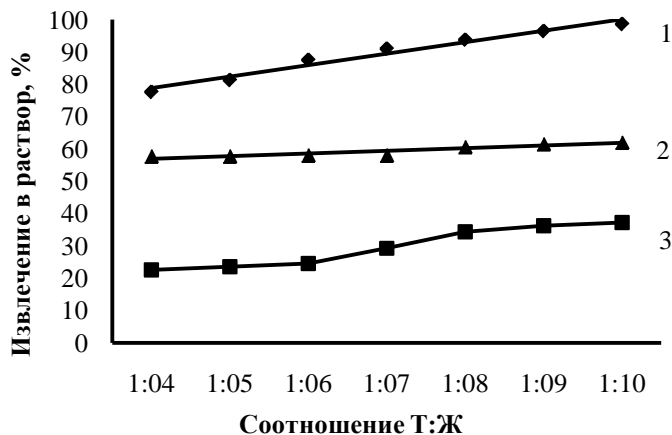
Рисунок 3 - Зависимость степени выщелачивания контролируемых элементов из технического карбоната кальция раствором азотной кислоты от продолжительности процесса

Исходя из полученных экспериментальных данных, оптимальной продолжительностью выщелачивания технического карбоната кальция азотной кислотой следует считать 60 мин. Надо отметить, что pH пульпы выщелачивания в исследуемом интервале времени остается практически неизменным и равным -0,29.

Исследование влияния соотношения Т:Ж на результаты выщелачивания технического карбоната кальция 17,5 % раствором азотной кислоты проводили при комнатной температуре. На рисунке 4 приведены данные, отражающие изменение степени извлечения в раствор суммы РЗЭ, кальция и железа в зависимости от удельного расхода азотной кислоты.

Из приведенных данных следует, что с увеличением количества кислоты, поступающего на выщелачивание единицы массы технического карбоната кальция с 4 до 10 условных объемов, степень извлечения суммы редкоземельных элементов возрастает с 77,6 до 98,6 %.

Изменение степени перехода железа в раствор в тех же условиях не столь значительно – происходит увеличение с 22,5 до 37,2 %.



1 — сумма редкоземельных элементов; 2 — кальций; 3 — железо

Рисунок 4 - Влияние соотношения Т:Ж на степень извлечения контролируемых элементов в раствор

На степень выщелачивания кальция изменение соотношения Т:Ж практически не влияет.

Выводы. Исследовано влияние различных факторов на процесс кислотного вскрытия продукта конверсии фосфогипса. Установлено, что соотношение Т:Ж оказывает наибольшее влияние на выщелачивание редкоземельных элементов из технического карбоната кальция. Определено, что извлечение РЗЭ в раствор на 95-99% достигается при условиях: концентрация азотной кислоты 17-18%, Т:Ж=1:8÷10, продолжительность 60 мин.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Renteria-Villalobos M., Viogue I., Mantero J., Manjon G. Radiological, chemical and morphological characterizations of phosphate rock and phosphogypsum from phosphoric acid factories in SW Spain // J. of Haz. Mat. – 2010. - № 181. - Р. 193-203.
- 2 Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А. Дукембаева А.Ж. Термодинамическая оценка процесса конверсии компонентов фосфогипса в карбонаты //Комплексное использование минерального сырья. - 2011. - № 5. – С. 55-59
- 3 Локшин Э.П. Повышение комплексности использования хибинского апатитового концентрата при его сернохлорной переработке. //Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного сырья:Матер. Междунар. совещ. (Плаксинские чтения), Верхняя Пышма, 2011. – С. 462-466
- 4 Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Галиева Ж.Н., Галиев Р.С., Сабина О.Р. Комплексная технология переработки фосфогипса с получением концентрата РЗМ, гипсового вяжущего и строительных изделий на его основе // Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение. Междунар. конф., М.: 2012. – С. 41-42
- 5 Лазорин С.Н., Стеценко Е.Я. Сульфат аммония. - М. 1973. - 256 с.
- 6 Авдюков В.М., Туленков В.Л., Безгинова Л.М., Студенцов В.В. Конверсионный процесс подготовки свинцовых сульфатных продуктов к металлургическому переделу //Комплексное использование минерального сырья. - 1985. - № 3. – С. 24-26

- 7 Семенов Е.И. Минералогия редких земель. - М. 1963. - 253 с.
- 8 Гапуржонов Д.Г. Распределение соединений РЗЭ при образовании фосфогипса //Новые материалы и технологии их обработки: Сборник науч. работ IX Респ. студенческой научно-техн. конф., Минск:Унитарное предприятие «Научно-технический парк БНТУ «Метолит». - 2008. - 198 с.
- 9 Мустаев А.К., Стрелкова З.В., Шангин В.И., Симонович В.Г. Об изоморфизме между некоторыми фосфатными и сульфатными соединениями лантаноидов и кальция //Известия АН Кирг. ССР. - 1971. – С. 54-59
- 10 Лебедев В.Н. Выделение редкоземельных элементов при азотно-кислотной переработке хибинского апатитового концентрата // Химическая технология. - 2010. - Т. 11. - № 4. - С. 225-229
- 11 РИД С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. – М.: Техносфера. 2008. -232 с.
- 12 Под ред. Гольдинова А.Л., Копылеева Б.А. Комплексная азотнокислая переработка фосфатного сырья. – Л.: Химия, 1982. - 236 с.
- 13 Казак В.Г., Ким В., Костянец Р.В., Кармышов В.Ф., Дмитриева В.С. Исследование концентрата апатитовых руд Новополтавского месторождения //Комплексное использование минерального сырья. - 1986. - № 12. – С. 19-23
- 14 Якшин В.В. Супрамолекулярная экстракция редкоземельных элементов /Цветные металлы. -2012. №3. – С. 34-37

Түйіндеме

Мақалада техникалық кальций карбонатын – фосфогипс конверсиясы өнімін – фосфоритті қайта өңдеу қалдықтарын физика-химиялық зерттеу нәтижелері келтірілген. Мұнда барлық кальций карбонатпен ұсынылған, ал қоспа фазалар болып кварц және аз мөлшерде гипс берілген. Сирекжер элементтері техникалық кальций карбонатының құрамына фосфаттар түрінде кіреді. Электронды-зондтық микроталдау әдісі бойынша, сирекжер элементтер фосфаты, темір және кальций карбонаты өзіндік фазалар құрайды, ол сирекжер элементтерін ерітінділеу кезінде қиындық тудырмайтынын болжайды. Фосфогипс конверсиясы өнімінен сирекжер элементтерін ерітінділеу ұзақтығы, Қ:С қатынасы, азот қышқылы шоғырының әсері зерттелді. Қ:С қатынасы техникалық кальций карбонатынан сирек жер элементтерін ерітінділеуге өте көп әсерін болатыны анықталды. Сирекжер элементтерінің ерітіндіге 95-99% өтуі келесі шарттарда: қышқыл концентрациясы 17-18%, Қ:С=1:8÷10, ұзақтығы 60 минут кезінде жететіні анықталған.

Түйін сөздер: фосфогипс, сирекжер элементтері, техникалық кальций карбонаты, азот қышқылы, ерітінділеу

Summary

The results of physicochemical studies of technical calcium carbonate - the product of phosphogypsum conversion - waste of phosphorites processing are presented in the article. It is established that virtually all of the calcium corresponds carbonate, the impurity phases are quartz and a trace amount of gypsum. Rare earth elements are a part of technical calcium carbonate in the form of phosphate. The method of electronic probe microanalysis showed that REE phosphates, iron and calcium carbonate form a separate phases, which suggests a lack of difficulty in the leaching of REE. The effect of nitric acid concentration, ratio of S: L, time length of leaching of rare earth elements from phosphogypsum conversion product is investigated. It is found that the ratio of S: L has the greatest effect on the leaching of rare earth elements from technical calcium carbonate. It was determined that the extraction of rare earth elements into the solution up to 95-99% is achieved under the conditions: the concentration of acid 17-18%; S:L = 1:8 ÷ 10; duration 60 min.

Keywords: phosphogypsum, rare earth elements, technical calcium carbonate, nitric acid, leaching

Поступила 12. 12. 2012

УДК 669.295/15/787.046:541.

**Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2013.**

М.А.НАЙМАНБАЕВ, С.М.УЛАСЮК, М.И.ОНАЕВ, А.А.УЛЬТАРАКОВА,
Ж.К. ДЖУРКАНОВ*

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы
*madali_2011@inbox.ru

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПЛАВКИ ИЛЬМЕНитОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ДОБАВКОЙ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО ФЛЮСА

Рассчитаны термодинамические параметры восстановления MnO в присутствии углерода. Показано, что при высоких $>1500^{\circ}\text{C}$ температурах более вероятно образование карбидов марганца, чем металла. Установлено, что в присутствии оксида марганца восстановление оксидов железа протекает более полно и на большую глубину. При добавке MnO в количестве 3 – 4,5% получены титановые шлаки, содержащие 86,1-84,5% TiO_2 и 2,21-2,31% оксида железа, при этом температура плавки снижена с 1650 до 1550°C . Оптимальный расход оксида марганца принят 3% от веса шихты. При плавке шихты при температуре 1650°C получен шлак, содержащий 85,9% TiO_2 и 2,25% FeO, 4,29% MnO, и металл, содержащий 97,6% Fe, 1,07% C, 0,142% S и 0,04% Mn, а при 1550°C получен шлак, содержащий 86,1% TiO_2 и 2,21% FeO, 4,36% MnO, и металл, содержащий 97,8% Fe, 1,82% C, 0,145% S и 0,05 Mn. Полученные шлаки состоят из аносовита, анатаза, и небольшого количества пирофанита, псевдобрукита, кварца.

Ключевые слова: восстановительная электроплавка, ильменитовый концентрат, флюсующая добавка, шихта, оксид титана, оксид железа, оксид марганца, титановый шлак

Введение. Одним из методов интенсификации восстановительной электроплавки ильменитовых концентратов является применение флюсующих добавок, в качестве которых могут использоваться оксиды кальция, магния и закись железа. Добавка флюсов снижает температуру плавления шлаков и значительно уменьшает их электропроводность. Введение в шихту плавки известняка или доломита из расчета получения шлака с 4-7% CaO в 2-3 раза снижает электропроводность шлака и создает условия для более спокойного режима электроплавки, но в этом случае имеет место разубоживание шлака по диоксиду титана [1].

Установлено, что реакции восстановления ускоряются в присутствии солей щелочных металлов и минеральных оксидов. Это объясняется тем, что металлы, входящие в состав этих добавок, способны внедряться в решетку углерода, деформировать ее и тем самым повышать его химическую активность [2]. Так, добавка K_2O в количестве 10% от массы шихты ускоряет процесс восстановления в 5-10 раз. Добавка поташа при 1050°C ускоряет процесс восстановления ильменита монооксидом углерода в присутствии углерода в 8-9 раз, а без углерода всего в 1,5-2 раза. Это сви-