

З. Б. КАРШИГИНА^{1*}, З. С. АБИШЕВА¹, Е. Г. БОЧЕВСКАЯ¹,
АТА АКЧИЛ², Н. А. БАХИРЕВА¹

¹АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, *zauze_karshyga@mail.ru

²Университет имени Сулеймана Демиреля, Испарта, Турция

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ШЛАКОВ ФОСФОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТНОГО РАСТВОРА

В статье приведены результаты по вскрытию шлака фосфорного производства с использованием щелочных и кислотных реагентов. Исследования по автоклавному выщелачиванию фосфорного шлака растворами гидроксида и карбоната натрия показали, что извлечение кремния в раствор составило 1,1 и 16,6 %, соответственно. Представлены исследования по азотнокислотному вскрытию шлака фосфорного производства с извлечением редкоземельных металлов (РЗМ) в раствор. Выбраны следующие условия проведения процесса выщелачивания: концентрация азотной кислоты – 7,5 моль/дм³; соотношение Ж:Т= 2,6 см³/г; температура – 60 °С; продолжительность процесса – 1 ч; скорость вращения мешалки – 500 об/мин, при этом извлечение РЗМ в раствор составило 98 %, кальция – 99,1 %, алюминия – 99 % и железа – 18,8 %. Получен кремнийсодержащий кек, пригодный для получения осажденного диоксида кремния, содержащий ~75-80 % SiO₂. Проведено выщелачивание кека, полученного азотнокислотным вскрытием фосфорного шлака, раствором гидроксида натрия в термостатированной ячейке при 98 °С и в автоклаве при 220 °С. Установлено, что наиболее эффективным является проведение процесса в термостатированной ячейке при 98 °С. При этом извлечение кремния в раствор составило 97,9 %. Предложена технологическая схема по комплексной переработке шлака фосфорного производства, которая позволит получать концентрат редкоземельных металлов, осажденный диоксид кремния («белую сажу»), строительные материалы и удобрения.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, фосфорный шлак, выщелачивание, азотная кислота, гидроксид натрия, извлечение.

Введение. Фосфорный шлак является одним из самых многотоннажных отходов производства желтого фосфора. При получении одной тонны фосфора получается 10-11 тонн шлака. В настоящее время переработка фосфорного шлака направлена в основном на получение строительных материалов и изделий из них. Однако, несмотря на целый комплекс проводимых мероприятий по утилизации отходов фосфорного производства [1], шлаки не находят должного применения и в основном складываются, осложняя экологическую обстановку [2].

Одним из путей эффективной утилизации шлаков фосфорного производства является комплексная переработка с извлечением ценных компонентов и получением востребованных продуктов, к числу которых относится осажденный диоксид кремния (белая сажа). Фосфорный шлак, имеющий в своем составе 35-40 мас.% SiO₂, может служить источником его получения.

Имеются работы [3,4] по получению осажденного диоксида кремния из шлака от производства желтого фосфора, который выщелачивают фосфорной кислотой, при этом кальций выделяется в форме одноосновного фосфата кальция. Содержание примеси железа в получаемом осажденном диоксиде кремния превышает установленные нормы, поэтому для его очистки используют раствор азотной кислоты, при этом концентрация железа уменьшается до ~ 0,02 %.

Известны способы по переработке шлаков фосфорного производства с получением осажденного диоксида кремния [5-7], где шлак выщелачивают раствором карбоната натрия и получают силикатный раствор, который подвергают очистке от алюминия, затем осаждают из него карбонизацией диоксид кремния с высокой удельной поверхностью.

Однако помимо кремния фосфорные шлаки также содержат в своем составе редкоземельные

металлы, производство которых в настоящее время является приоритетным. Возрастающий мировой спрос на РЗМ связан с использованием их в высокотехнологичных отраслях техники, имеющих высокие темпы развития.

Шлаки фосфорного производства могут стать источником получения РЗМ. Редкие земли переходят в шлак при плавке в руднотермических печах фосфорсодержащего сырья – фосфоритов.

Имеются исследования по переработке рудного [8,9] и техногенного [10,11] фосфорсодержащего сырья, где в качестве реагентов для разложения используются серная или азотная кислоты. В работе [10] представлены технологические решения по извлечению РЗМ из промпродуктов и техногенных отходов сернокислотной переработки хибинского апатитового концентрата. При выщелачивании фосфодигидрата и фосфополугидрата раствором, содержащим 4 % мас. H_2SO_4 , извлечение Σ РЗМ в раствор составило ~56 и ~77 % соответственно. В работе [11] представлены технологические схемы с получением концентрата редкоземельных металлов, сульфата аммония, известково-аммиачной селитры, высококачественного гипса и осажденного карбоната кальция. Показана возможность получения концентрата РЗМ при непосредственной обработке фосфогипса азотной кислотой с извлечением в азотнокислый раствор 86 % РЗМ, а также из нерастворимого остатка после очистки раствора нитрата кальция от примесей, в котором концентрируется 90-95 % РЗМ. Однако перерабатываемый фосфогипс, техногенный продукт фосфорной промышленности, значительно отличается фазовым и химическим составом от шлаков фосфорного производства. Поэтому с целью определения реагента для вскрытия фосфорного шлака с максимальным извлечением РЗМ и получением кремнийсодержащего раствора необходимо проведение исследований.

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала для экспериментальных целей использовался шлак фосфорного производства длительного хранения из шлакоотвалов Жамбылского филиала ТОО «Казфосфат» (НДФЗ), накопленный в период с 1990 по 1995 годы следующего состава, мас. %: 36,9 – SiO_2 ; 43,2 – CaO ; 5,2 – Al_2O_3 ; 2,0 – P_2O_5 ; 1,63 – Fe_2O_3 ; 0,58 – Na_2O ; 2,4 – MgO ; 0,14 – TiO_2 . Сумма РЗМ в среднем составляет 536,5 г/т.

В качестве реагентов для приготовления растворов для выщелачивания использовали 94,2 % карбонат натрия Na_2CO_3 , 99 % гидроксид натрия $NaOH$ и 58,8 % азотную кислоту HNO_3 .

Для распульповывания шлака и приготовления растворов реагентов использовалась дистиллированная вода.

Методика проведения эксперимента. Опыты проводили в термостатированной герметичной ячейке по общепринятой методике. Перемешивание пульпы осуществляли мешалкой марки «OST basic» с регулируемым числом оборотов. Постоянство температуры поддерживали с помощью термостата LT-100.

Фосфорный шлак предварительно растирали в шаровой мельнице, просеивали через сито и получали порошок крупностью 0,05 мм.

При контактировании сразу всего объема азотной кислоты с фосфорным шлаком образуется гелеобразный кек. Образующийся кремнийсодержащий кек представлял по большей части золи, которые при сцеплении между собой, по-видимому, формировали структуру геля [12]. Для предотвращения образования мелкодисперсного кека, переходящего в гелеобразное состояние, создавали условия [13], согласно которым выщелачиванию фосфорного шлака предшествовало его распульповывание, т.е. смешивание шлака с водой. Пульпу подогревали до температуры на 10 °С ниже температуры выщелачивания. Затем при перемешивании в нее добавляли в течение 1 ч концентрированную HNO_3 . Далее пульпу нагревали до заданной температуры и проводили выщелачивание.

Полученные после азотнокислого выщелачивания растворы и кеки анализировали на содержание кальция, алюминия, железа и Σ РЗМ. Растворы и кеки после выщелачивания фосфорного шлака растворами карбоната и гидроксида натрия анализировали на содержание кремния и алюминия. Растворы и кеки после выщелачивания кремнийсодержащего кека раствором гидроксида натрия анализировались на содержание кремния и алюминия.

Методы анализа. Количественное содержание основных элементов и соединений определяли химическими методами анализа. Количественное содержание редкоземельных металлов определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 8300DV.

Результаты и их обсуждение. Согласно ранее проведенным исследованиям [14], гранулированный фосфорный шлак в основном состоит из α -CaSiO₃ (90-92 % стекло псевдоволластонитового состава), небольших количеств стеклообразного кремнезема α -SiO₂, двухкальциевого силиката γ -2CaO•SiO₂ и кальцита CaCO₃. Основные фазовые составляющие шлака находятся в аморфном состоянии.

Редкие земли, предположительно, в шлаке присутствуют в виде редкоземельного апатита или примеси карбонатапатита Ca₁₀[PO₄]6CO₃ [15], в кристаллической решетке которых ионы РЗМ могут изоморфно замещать близкие по радиусу ионы кальция.

Для определения эффективного вскрывающего агента учитывались как результаты предварительного физико-химического исследования фосфорного шлака, так и существующие способы переработки РЗМ- и кремнийсодержащего сырья.

Выщелачивание фосфорного шлака щелочными реагентами: растворами карбоната и гидроксида натрия. При выщелачивании предполагалось сначала максимально перевести кремний в раствор с образованием раствора силиката натрия и получить кек с концентрацией РЗМ в ~2 раза выше, чем в исходном фосфорном шлаке, который представляло интерес направить на кислотное выщелачивание.

Согласно проведенным ранее исследованиям по выщелачиванию фосфорного шлака раствором карбоната натрия [5, 7] максимальное извлечение кремния в раствор составляло 35-45%. Низкое извлечение кремния в раствор, по-видимому, связано с образованием труднорастворимых продуктов реакции – карбоната кальция CaCO₃ и двойных карбонатов натрия и кальция Na₂CO₃•CaCO₃•2H₂O, Na₂CO₃•CaCO₃•5H₂O, плотная оболочка которых затрудняла доступ реагента к поверхности реакции, где рассчитанные значения критерия Пиллинга-Бедвордса для CaCO₃ и Na₂CO₃•CaCO₃•2H₂O составили, соответственно, 0,93 и 2,65. При этом значение энергии активации процесса выщелачивания составило ~27 кДж/моль, что, согласно [5], в сочетании с величинами критерия Пиллинга-Бедвордса и математической обработкой экспериментальных данных по уравнению Валенси указывало на внутридиффузионную область протекания процесса. Полученное значение энергии активации могло указывать также и

на промежуточную область, т.е. область перехода от кинетического к диффузионному режиму. Так как с увеличением температуры от 20 до 90 °С степень извлечения кремния в раствор повышалась, с целью улучшения показателей по переводу кремния в раствор проведены исследования по выщелачиванию шлаков длительного хранения растворами карбоната натрия при более высокой температуре в автоклаве. Так как эффективным и распространенным щелочным выщелачивающим реагентом является также и гидроксид натрия, эксперименты проводились и с применением последнего.

Условия выщелачивания: концентрация Na₂CO₃ и NaOH в пересчете на Na₂O составляла 240 г/дм³; соотношение Ж:Т= 6 см³/г; температура – 180 °С ; продолжительность – 3 ч.

Исследования, проведенные при этих условиях, показали [16], что, несмотря на высокую температуру и концентрацию щелочных реагентов, извлечение кремния и алюминия в раствор имело низкие показатели, а именно, ~17 и 0,3 %, соответственно, при выщелачивании раствором карбоната натрия. При выщелачивании раствором гидроксида натрия ~1 % кремния и ~14 % алюминия. Поэтому, следуя существующим способам переработки фосфорсодержащего сырья, в составе которого присутствуют РЗМ, предпочтение было отдано кислотным способам. Из кислотных способов наиболее приемлемым представлялось азотнокислородное разложение, так как при разложении шлака серной кислотой в твердом остатке после выщелачивания, возможно, образуется гипс, который может привести к затруднениям при дальнейшей переработке кека на осажденный диоксид кремния.

Выщелачивание фосфорного шлака азотной кислотой. Принимая во внимание необходимость дальнейшей переработки как получаемого РЗМ-содержащего раствора, так и кремнийсодержащего кека, предпочтительно уже на стадии азотнокислородного разложения учитывать, помимо РЗМ, поведение сопутствующих компонентов, таких как кальций, алюминий и железо.

Извлечение кальция в раствор в форме нитрата кальция показывает степень разложения силикатов кальция, как основных составляющих шлака с образованием кремнийсодержащего кека. Также нитрат кальция может оказывать высаливающее действие в случае дальнейшего извле-

чения РЗМ из растворов способом экстракции [17]. Алюминий и железо могут стать конкурирующими компонентами при дальнейшей переработке РЗМ-содержащих растворов. Однако присутствие значительного количества алюминия в кремнийсодержащем кеке при последующей его переработке может понизить извлечение кремния в раствор. Поэтому при выщелачивании РЗМ из фосфорного шлака, переводя в раствор на высоком уровне кальция и алюминия, минимизировали растворение железа.

С целью определения условий азотнокислого выщелачивания изучено влияние скорости вращения мешалки, концентрации азотной кислоты, соотношения Ж:Т, температуры и продолжительности процесса. При варьировании изучаемого параметра остальные поддерживали при следующих постоянных значениях: концентрация HNO_3 – 7,5 моль/дм³; температура – 90 °С; соотношение Ж:Т = 2,6 см³/г; продолжительность – 1 ч; скорость вращения мешалки – 500 об/мин. Результаты экспериментов представлены в таблице и на рисунке 1 а, б.

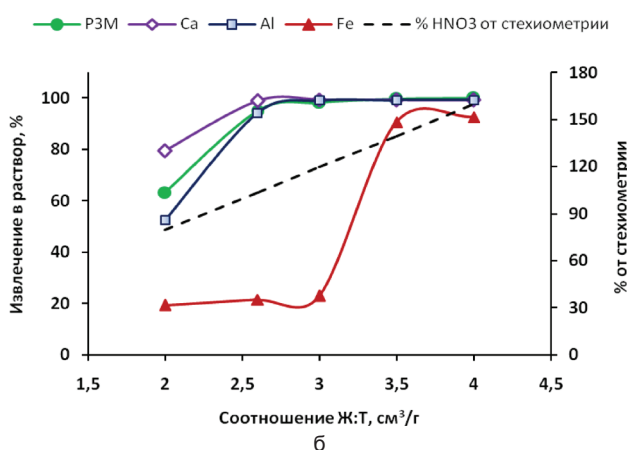
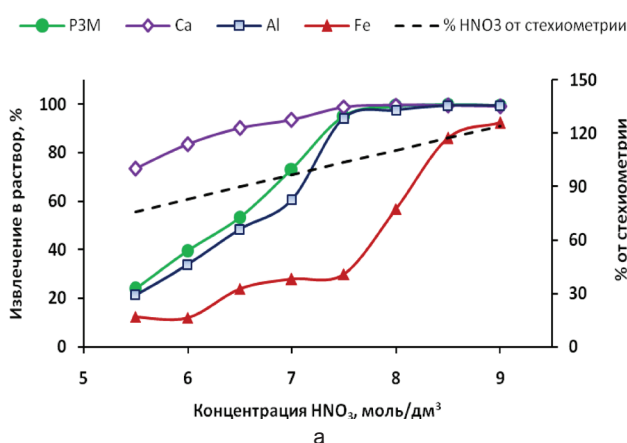
Таблица – Влияние различных параметров на выщелачивание фосфорного шлака азотной кислотой

Изучаемый параметр	Извлечение в раствор, %			
	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ΣРЗМ
Число оборотов мешалки, об/мин	Влияние скорости вращения мешалки			
100	91,4	79,9	22,0	80,9
200	96,3	86,0	18,2	92,8
300	97,6	86,4	15,0	92,2
400	96,3	87,0	17,4	91,1
500	98,8	94,2	21,5	95,0
600	96,0	92,1	20,0	93,4
700	98,3	94,2	21,5	95,0
800	99,6	95,7	23,5	96,3
Температура, °С	Влияние температуры			
50	99,4	99,4	42,3	97,1
60	99,0	99,5	42,0	97,8
70	99,0	99,3	31,9	97,1
80	98,5	99,0	26,7	99,0
90	98,8	94,2	21,5	95,0
98	97,8	96,5	7,6	94,0
Время, ч	Влияние продолжительности			
0,5	95,0	92,3	22,5	93,7
1	98,8	94,2	21,5	95,0
1,5	98,8	99,0	23,0	97,3
2	99,2	99,0	20,6	97,8
2,5	99,6	99,1	24,2	97,9

На первом этапе изучено влияние скорости вращения мешалки. Следует отметить, что при

скоростях вращения мешалки от 100 до 400 об/мин наблюдалось расслоение пульпы, указывающее на низкое качество перемешивания. При скоростях вращения мешалки от 500 до 800 об/мин извлечение ΣРЗМ, кальция, алюминия и железа незначительно изменялось, достигнув практически своих максимальных значений. Поэтому выбрана скорость вращения мешалки 500 об/мин.

На следующем этапе изучено влияние концентрации реагента. Как показано на рисунке 1 а, с увеличением концентрации HNO_3 извлечение всех изучаемых компонентов возрастало. Количество кислоты в интервале концентраций HNO_3 от 5,5 до 9 моль/дм³ соответствует ~76-124 % HNO_3 от стехиометрии реакций взаимодействия азотной кислоты с основными составляющими фосфорного шлака.



а) влияние концентрации азотной кислоты;
б) влияние соотношения Ж:Т

Рисунок 1 – Зависимость извлечения в раствор РЗМ, кальция, алюминия и железа при выщелачивании от расхода кислоты, кратного стехиометрическому

Извлечение в раствор РЗМ, кальция и алюминия достигло практически максимальных значе-

ний при $\sim 104\%$ HNO_3 от стехиометрии, что соответствует концентрации $7,5$ моль/дм³ HNO_3 . Интенсивный переход железа в раствор происходил при концентрациях HNO_3 8 моль/дм³ и выше, что соответствует количеству кислоты выше ~ 110 – 120% от стехиометрии (рисунок 1 а).

Выбрана концентрация HNO_3 – $7,5$ моль/дм³, где извлечение РЗМ, кальция и алюминия достигло максимальных значений, а извлечение железа еще находилось на достаточно низком уровне.

При изучении зависимости процесса выщелачивания от соотношения Ж:Т изменяли объем раствора азотной кислоты на единицу количества фосфорного шлака. Расход кислоты в интервале соотношений Ж:Т от 2 до 4 см³/г соответствует ~ 80 – 160% HNO_3 от стехиометрии реакций взаимодействия азотной кислоты с основными составляющими фосфорного шлака. При величине соотношения Ж:Т = $2,6$ см³/г, что соответствует $\sim 104\%$ HNO_3 от стехиометрии, извлечение в раствор РЗМ, кальция и алюминия достигло максимальных значений (рисунок 1 б). При увеличении соотношения Ж:Т от 3 до $3,5$ см³/г, что соответствует диапазону ~ 120 – 140% HNO_3 от стехиометрии, происходит резкий скачок по извлечению железа в раствор от ~ 23 до $\sim 91\%$. Поэтому наиболее приемлемым соотношением Ж:Т выбрано $2,6$ см³/г.

При сравнении полученных зависимостей (рисунок 1 а, б) следует отметить, что изменение соотношения Ж:Т оказывало меньшее влияние на выщелачивание РЗМ, алюминия и железа, чем изменение концентрации азотной кислоты. В интервале $\% \text{HNO}_3$ от стехиометрии ~ 80 – 104% , при котором соотношение Ж:Т увеличивалось от 2 до $2,6$ см³/г (рисунок 1 б), извлечения РЗМ и алюминия изменялись от ~ 63 до $\sim 95\%$ и от ~ 52 до $\sim 94\%$ соответственно. Практически в этом же интервале $\% \text{HNO}_3$ от стехиометрии, где концентрация азотной кислоты увеличивалась от $5,5$ до $7,5$ моль/дм³ (рисунок 1 а), извлечения РЗМ и алюминия изменялись от ~ 24 до $\sim 95\%$ и от ~ 21 до $\sim 94\%$ соответственно. Для железа в интервале ~ 80 – 120% HNO_3 от стехиометрии, при котором соотношение Ж:Т увеличивалось от 2 до 3 см³/г, извлечение изменялось от ~ 19 до $\sim 23\%$. А увеличение концентрации азотной кислоты от $5,5$ до $8,5$ моль/дм³, соответствующее практически тому же интервалу $\% \text{HNO}_3$ от стехиометрии, привело к изменению извлечения железа от ~ 12 до $\sim 86\%$.

Изучение влияния температуры процесса показало, что извлечение в раствор кальция, алюминия и РЗМ уже при 50°C достигало 97 – 99% , а при повышении температуры – немного понижалось, несколько более выражено у алюминия и РЗМ при температурах выше 80°C (таблица). Извлечение железа с повышением температуры значительно понижалось.

Исходя из полученных данных, выбрана температура выщелачивания фосфорного шлака 60°C .

При изучении влияния продолжительности процесса извлечение РЗМ, алюминия и кальция, достигнув 92 – 95% уже при времени выщелачивания $0,5$ часа, с увеличением продолжительности еще немного возрастало. Извлечение железа менялось незначительно и составило 21 – 24% .

Таким образом, процесс выщелачивания фосфорного шлака азотной кислотой мало зависит от продолжительности процесса. Это, возможно, объясняется влиянием предварительного распулывания шлака и постепенным введением в пульпу кислоты в течение 1 ч, при котором составляющие фосфорного шлака уже начинали взаимодействовать с HNO_3 . Выбрана продолжительность процесса 1 ч, при которой извлечение РЗМ в раствор составило 96% .

На основании полученных экспериментальных данных выбраны следующие параметры процесса выщелачивания: концентрация азотной кислоты – 7 – $7,5$ моль/дм³; соотношение Ж:Т = $2,6$ см³/г; температура – 60°C ; продолжительность процесса – 1 ч; скорость вращения мешалки – 500 об/мин.

Полученный при этих условиях раствор имел следующий состав, г/дм³: $0,203$ – Σ РЗМ; $229,7$ – CaO ; $18,6$ – Al_2O_3 ; $0,1$ – Fe_2O_3 . Извлечение РЗМ, кальция, алюминия и железа составило 98 , 99 , 1 , 99 и $18,8\%$ соответственно.

В дальнейшем полученный раствор с целью извлечения и концентрирования РЗМ целесообразно перерабатывать с применением жидкостной экстракции.

Выщелачивание кремнийсодержащего кека гидроксидом натрия. Полученный кремнийсодержащий кек имел следующий состав, мас. %: 75 – 80 – SiO_2 ; $0,11$ – CaO ; $0,11$ – Al_2O_3 ; $2,7$ – Fe_2O_3 ; $0,0027$ – Σ оксидов РЗМ.

С целью получения силикатного раствора кек подвергали щелочному выщелачиванию.

Выщелачивание осуществляли двумя способами: первый – в термостатированной ячейке при 98 °С и второй – автоклавное выщелачивание при 220 °С. В обоих опытах соблюдали следующие условия: соотношение Ж:Т = 6 см³/г, концентрация гидроксида натрия 310 г/дм³, продолжительность 2 ч. Содержание SiO₂ и Al₂O₃ в растворе составило: при выщелачивании в термостатированной ячейке – 135 и 0,7 г/дм³ соответственно; при автоклавном выщелачивании – 65 и 0,5 г/дм³ соответственно. Извлечение кремния в раствор: при выщелачивании в термостатированной ячейке ~98 %, а при автоклавном выщелачивании ~92 %.

Таким образом, показатели выщелачивания в термостатированной ячейке по извлечению кремния в раствор выше показателей автоклавного выщелачивания. Оставшиеся кеки, которые в основном содержат 35-42 % кремния и 18-20 % кальция могут быть пригодными для производства строительных материалов. Из полученного силикатного раствора предполагается осаждать высокодисперсный диоксид кремния (белую сажу).

Выводы. Результаты исследований показали, что шлаки фосфорного производства могут являться источником сырья для получения редкоземельных металлов и силикатного раствора, из которого в дальнейшем можно осаждать высокодисперсный диоксид кремния.

Первоначальная переработка фосфорного шлака щелочными реагентами, такими как растворы гидроксида и карбоната натрия, с целью получения силикатного раствора и РЗМ-содержащего кека, показали их малую эффективность. Фосфорный шлак, по большей части состоящий из силикатов кальция, при взаимодействии с щелочными реагентами образует труднорастворимые продукты, которые, предположительно, предотвращают доступ реагента к реакционной поверхности, что приводит к низким показателям извлечения кремния в раствор.

Наиболее приемлемыми способами вскрытия фосфорного шлака являются кислотные, в частности азотнокислая обработка. При этом можно достигнуть практически полного разложения силикатов кальция с образованием в твердом остатке кремнеземсодержащего кека. Полученный кек может быть пригодным для получения силикатного раствора. Для этого выщелачивание кека целесообразно проводить раствором гидроксида

натрия в термостатированной ячейке при температуре 98 °С.

На основании результатов исследований по переработке фосфорного шлака предложена технологическая схема (рисунок 2), которая бы позволила в перспективе получать концентрат РЗМ, осажденный диоксид кремния, строительные материалы и удобрения.

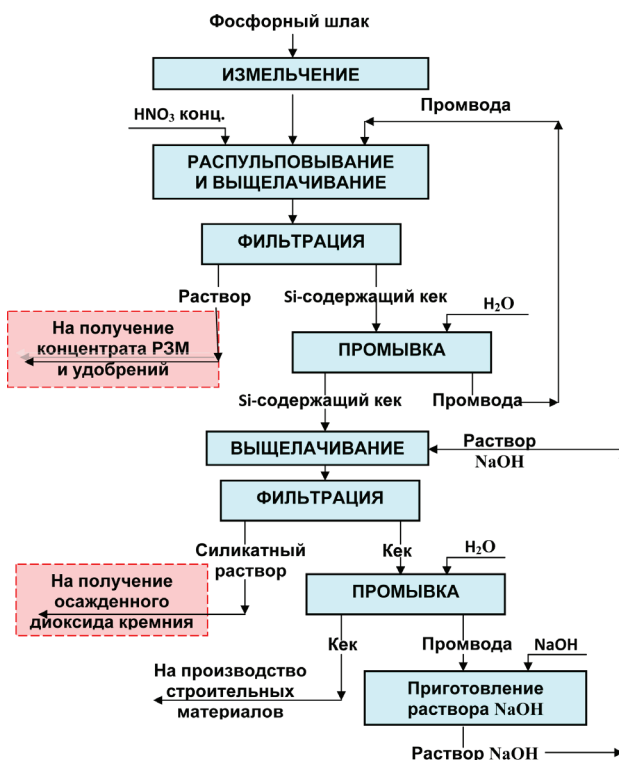


Рисунок 2 – Технологическая схема комплексной переработки фосфорного шлака

Работа выполнена по гранту № 1220 ГФ/4 Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Алдашов Б.А., Лисица В.И. Утилизация отходов переработки фосфоритов Каратау – путь к конкурентоспособной экономике и оздоровлению экологии. – Алматы: Фылым, 2007. – 428 с.
- 2 Ахметов И.К., Бобир Н.М., Ферт М.И., Тюреходжаева Т.Ш. Проблема полноты использования фосфоритного сырья бассейна Каратау // Комплексное использование минерального сырья. – 1981. – № 2. – С. 59-62.
- 3 Su, Y., Li, G., Xia, J. Experimental study of leaching yellow phosphorus slag by phosphoric acid. // Journal of Solid Waste Technology and Management, 2010. – 36 (1), P. 39-43.
- 4 Li, G., Lin, H., Ma, Y., Su, Y. Experimental study of purifying precipitated silica produced from yellow phosphorus slag // Advanced Materials Research, 2012. – 455-456, P. 503-506.
- 5 Бочевская Е.Г., Франгулиди Л.Х., Абишева З.С., Загородняя А.Н., Черненко Л.А., Коковешникова Т.А. Извлечение

кремния из шлаков фосфорного производства растворами карбоната натрия. // Комплексное использование минерального сырья. – 2006. – № 3 – С. 29-34.

6 Патент 24434 РК МКИ С 01 В 33/18. Способ получения белой сажи из силикатно-кальциевых шлаков фосфорного производства / Абишева З.С., Бочевская Е.Г., Каршигина З.Б., Загородняя А.Н., Франгулиди Л.Х., Шарипова А.С. Заявитель и патентообладатель АО «ЦНЗМО». – № 2008/0542.1; заявл. 08.05.08. опубл. 15.08.2011, Бюл. № 8.

7. Abisheva Z.S., Bochevskaya Ye.G., Zagorodnyaya A.N., Shabanova T.A., Karshigina Z.B. Technology of phosphorus slag processing for preparation of precipitated silica. // J. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, July 2013. – Vol. 47, № 4, P. 428-434.

8 Гольдинов А.Л., Копылев Б.А., Абрамов О.Б., Дмитриевский Б.А. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья. – Л.: Химия, 1982. – 208 с.

9 Bandara, A.M.T.S., Senanayake, G. Leachability of rare-earth, calcium and minor metal ions from natural Fluorapatite in perchloric, hydrochloric, nitric and phosphoric acid solutions: Effect of proton activity and anion participation // Hydrometallurgy, 2015. V. 153, March, P. 179-189.

10 Локшин Э.П., Калинин В.Т., Тареева О.А. Извлечение редкоземельных элементов из промпродуктов и техногенных отходов переработки Хибинского апатитового концентрата // Цветные металлы – 2012. – № 3. – С. 75-80.

11 Косынкин В.Д., Селивановский Т.Т., Смирнов К.М., Крылова О.К. Комплексная переработка фосфогипса с получением химически осажженного мела, гипса и концентрата редкоземельных элементов // Цветные металлы – 2012. – № 3. – С. 31-34.

12 Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: Академкнига, 2004. 208 с.

13 Патент RU 2244035. МПК С 22 В 034/14. Способ кислотного разложения силиката кальция и извлечения циркония / Синегрибов В.А., Юдина Т.Б. Заявитель и патентообладатель ГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии». – № 2003111231/02; заявл. 22.04.2003., опубл. 10.01.2005.

14 Абишева З.С., Загородняя А.Н., Бочевская Е.Г., Франгулиди Л.Х., Баскакова Г.А., Сапуков И.А., Коковешникова Т.А. Возможность использования отходов химических и металлургических предприятий Казахстана для получения осажженного диоксида кремния // Комплексное использование минерального сырья. – 2006. – № 2. – С. 70-75.

15 Бочевская Е.Г., Абишева З.С., Каршигина З.Б., Турдалиева Б.Д., Квятковская М.Н. Поведение редкоземельных элементов при азотнокислом выщелачивании шлака фосфорного производства // Комплексное использование минерального сырья. – 2016. – № 1. – С. 9-16.

16 Z. Karshigina, Z. Abisheva, Ye. Bochevskaya, Ata Akcil, E. Sargelova. Recovery of rare earth metals and precipitated silicon dioxide from phosphorus slag // J. Minerals Engineering. – 2015, June. – Vol. 77. - P. 159-166.

17 Патент № 2524966 РФ. МПК С 01 F 17/00. Способ извлечения редкоземельных элементов из гидратно-фосфатных осадков переработки апатита / Вальков А. В.; заявл. 05.06.2012., опубл. 10.12.2013, Бюл. № 34.

REFERENCES

1 Aldashov B.A., Lisitsa V.I. *Utilizatsiya otkhodov pererabotki fosforitov Karatau – put' k konkurentosposobnoj ekonomike i ozdorovleniyu ehkologii.* (Utilization of wastes processing

phosphate of Karatau - the path to a competitive economy and environmental health improvement). Almaty: Fylym, 2007. 428 (in Russ.).

2 Akhmetov I.K., Bobir N.M., Fert M.I., Tyurekhodzhaeva T.Sh. *Problema polnoty ispol'zovaniya fosforitnogo syr'ya bassejny Karatau* (The problem of completeness use of phosphorite raw materials of pool Karatau). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resource.* 1981. 2. 59-62 (in Russ.).

3 Su, Y., Li, G., Xia, J. Experimental study of leaching yellow phosphorus slag by phosphoric acid. *Journal of Solid Waste Technology and Management.* 2010. 36, 1. 39-43 (in Eng.).

4 Li, G., Lin, H., Ma, Y., Su, Y. Experimental study of purifying precipitated silica produced from yellow phosphorus slag. *Advanced Materials Research.* 2012. 455-456, 503-506 (in Eng.).

5 Bochevskaya E.G., Frangulidi L.H., Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Chernenko L.A., Kokoveshnikova T.A. *Izvlechenie kremniya iz shlakov fosfornogo proizvodstva rastvorami karbonata natriya* (Recovery silicon from the slag of phosphorus production by sodium carbonate solution). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resource.* 2006. 3. 29-34 (in Russ.).

6 Pat. 24434 RK. *Sposob polucheniya beloј sazhi iz silikatno-kal'tsievyykh shlakov fosfornogo proizvodstva* (A process for producing "white soot" from calcium silicate slags phosphorus production). Abisheva Z.S., Bochevskaya E.G., Karshigina Z.B., Zagorodnyaya A.N., Frangulidi L.H., Sharipova A.S. Opubl. 15.08.2011 (in Russ.).

7. Abisheva Z.S., Bochevskaya Ye.G., Zagorodnyaya A.N., Shabanova T.A., Karshigina Z.B. Technology of phosphorus slag processing for preparation of precipitated silica. *J. Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, July 2013. 47, 4. 428-434 (in Eng.).

8 Gol'dinov A.L., Kopylev B.A., Abramov O.B., Dmitrievskij B.A. *Kompleksnaya azotnokislottayaya pererabotka fosfatnogo syr'ya* (Integrated processing of nitric acid phosphorite raw materials). Leningrad: Khimiya, 1982. 208 (in Russ.).

9 Bandara, A.M.T.S., Senanayake, G. Leach ability of rare-earth, calcium and minor metal ions from natural Fluor apatite in perchloric, hydrochloric, nitric and phosphoric acid solutions: Effect of proton activity and anion participation. *Hydrometallurgy.* 2015. 153 (March). 179-189 (in Eng.).

10 Lokshin E.P., Kalinnikov V.T., Tareeva O.A. *Izvlechenie redkozemel'nyh jelementov iz promproduktov i tehnogennyh othodov pererabotki Hibinskogo apatitovogo koncentrata* (Extraction of rare-earth elements from byproducts and technogenic wastes of Khibiny apatite concentrate processing). *Tsvetnye metally = Non-ferrous metals.* 2012. 3. 75–80 (in Russ.).

11 Kosynkin V.D., Selivanovskij T.T., Smirnov K.M., Krylova O.K. *Kompleksnaya pererabotka fosfogipsa s polucheniem himicheski osazhdennogo mela, gipsa i koncentrata redkozemel'nyh jelementov* (Comprehensive Processing of Phosphogypsum Resulting in the Production of Chemically Precipitated Chalk, Gypsum, and Concentrate of Rare-Earth Elements). *Tsvetnye metally = Non-ferrous metals.* 2012. 3. 31-34 (in Russ.).

12 Shabanova N.A., Sarkisov P.D. *Osnovy zol'-gel' tekhnologii nanodispersnogo kremnezema* (Fundamentals of sol-gel technology nanosized silica). Moscow: IKTs Akademkna, 2004. 208 (in Russ.).

13 Pat. 2244035 RF. *Sposob kislotnogo razlozheniya silikata kal'tsiya i izvlecheniya tsirkoniya* (Method acid decomposition of calcium silicate and zirconium recovery). Sinigribov V.A., Yudina T.B. Opubl. 10.01.2005 (in Russ.).

14 Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bochevskaya E.G., Frangulidi L.H., Baskakova G.A., Sapukov I.A., Kokoveshnikova T.A. *Vozmozhnosti ispol'zovaniya otkhodov khimicheskikh i metallurgicheskikh predpriyatij Kazakhstana dlya polucheniya osazhdennogo dioksida kremniya* (Possibilities use of wastes chemical and metallurgical enterprises of Kazakhstan for obtaining precipitated silica). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resource*. **2006**. 2. 70-75 (in Russ.).

15 Bochevskaya E.G., Abisheva Z.S., Karshigina Z.B., Turdalieva B.D., Kvyatkovskaya M.N. *Povedenie redkozemel'nykh ehlementov pri azotnokislom vyshchelachivanii shlaka fosfornogo proizvodstva* (The behavior of rare earth elements in the nitric acid

leaching slag phosphorus production). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resource*. **2016**, 1, 9-16 (in Russ.).

16 Z. Karshigina, Z. Abisheva, Ye. Bochevskaya, Ata Akcil, E. Sargelova. Recovery of rare earth metals and precipitated silicon dioxide from phosphorus slag. *J. Minerals Engineering*. **2015**. 77 (June). 159-166 (in Eng.).

17 Pat. 2524966 RF. *Sposob izvlecheniya redkozemel'nykh ehlementov iz gidratno-fosfatnykh osadkov pererabotki apatite* (Method of extracting rare-earths elements from hydrate-phosphate sediments processing of apatite) Val'kov A.V. Opubl. 10.12.2013 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада фосфор өндірісінің шлағын сілтілі және қышқылды реагенттер қолдана отырып ашу жолдары келтірілген. Натрий гидроксиді және натрий карбонатымен автоклавы сілтілеу зерттеулері кремнийдің ерітіндіге бөлінуі сәйкесінше 1,1 және 16,6 % екенін көрсетеді. Сирек жер металдарын (СЖМ) ерітіндіге бөліп ала отырып фосфор өндірісінің шлағын азотқышқылды ашу зерттеулері келтірілген. Сілтілеу үрдісінің келесі жүргізу жағдайлар таңдалды: азот қышқылының концентрациясы – 7,5 моль/дм³, С/Қ қатынасы = 2,6 см³/г; температура – 60 °С; үрдістің жалғасуы – 1 сағат, араластыру жылдамдығы – 500 айн/мин. Бұл жағдайда сирек жер металдарының ерітіндіге бөлінуі 98 %, кальцийдің – 99,1 %, алюминийдің – 99 % және темірдің – 18,8 % құрады. Тұндырылған кремний диоксидін алуға болатын құрамында ~75-80 % SiO₂ бар кек алынды. Фосфорлы шлақты азот қышқылымен ашудан кейін алынған кекті натрий гидроксидімен 98 °С термостатты ұяшықта және автоклавта 220 °С температурасында сілтілеу жүргізілді. Үрдісті 98 °С температурасында термостатты ұяшықта жүргізген анағұрлым тиімді екені анықталды. Кремнийдің ерітіндіге бөлінуі 97,9 % құрады. Сирек жер металдар концентратын, тұндырылған кремний диоксидін («ақ күйе»), құрылыс материалдары мен тыңайтқыштарды алуға мүмкіндік беретін, фосфор өндірісінің шлағын кешенді өңдеудің техникалық сызбасы ұсынылды.

Түйін сөздер: сирек жер металдары, фосфорлы шлак, сілтілеу, азот қышқылы, натрий гидроксиді, бөліп алу.

SUMMARY

The results of studies on treating phosphorus production slag with using acid and alkaline reagents are presented in the article. Studies on autoclave leaching of phosphorus slag by sodium hydroxide and sodium carbonate solutions indicated that the recovery of silicon into solution was 1.1 and 16.6 %, respectively. This article also contains the results of studies on treating phosphorus production slags with extraction of rare earth metals (REMs) into the solution. The following parameters were selected for leaching studies: nitric acid concentration was 7.5 mol/dm³; liquid-to-solid ratio was 2.6 cm³/g; temperature was 60 °C; process duration was 1 hour; stirring speed was 500 rpm and at that the recovery of rare-earth metals into the solution were 98, calcium – 99.1, aluminum – 99, and iron – 18.8 %. Silicon containing cake with ~75-80% of SiO₂ was obtained; it is useful for obtaining of precipitated silicon dioxide. Leaching of the cake obtained from nitric acid opening of the phosphorus slag was carried out by sodium hydroxide solution in a temperature-controlled cell at 98 °C and in an autoclave at 220 °C. It was established that the carrying out the process in a temperature-controlled cell at 98 °C is the most effective process. Under these conditions, silicon extraction into the solution was 97.9 %. The flow sheet for complex processing of phosphorus production slag, which will allow obtain a concentrate of rare-earth metals, precipitated silicon dioxide ("white soot"), building materials and fertilizers is offered.

Key words: rare earth metals, phosphorus slag, leaching, nitric acid, sodium hydroxide, recovery.

Поступила 11.02.2016.