

Е. Г. БОЧЕВСКАЯ\*, З. С. АБИШЕВА, З. Б. КАРШИГИНА, Б. Д. ТУРДАЛИЕВА,  
М. Н. КВЯТКОВСКАЯ

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы,  
\*elena\_bochevskaya@mail.ru

## ПОВЕДЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ АЗОТНОКИСЛОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ШЛАКА ФОСФОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА<sup>1</sup>

В статье представлены результаты по определению режима процесса выщелачивания редкоземельных металлов (РЗМ) при азотнокислом разложении шлака фосфорного производства. Из фосфорсодержащего сырья для производства РЗМ используют, в основном, апатитовые руды, концентраты или промежуточные продукты от их переработки. Для выщелачивания фосфорного шлака наиболее приемлемой признана азотнокислотная переработка. Обработку экспериментальных данных проводили методом начальных скоростей с использованием уравнения формальной кинетики и критерия Пиллинга-Бедвордса ( $Z_{П.Б.}$ ). Показано, что РЗМ в шлаке присутствуют в виде примеси карбонатапатита  $Ca_{10}[PO_4]_6CO_3$  или редкоземельного апатита и соединения -  $La_2S_3$ . Обоснован выбор концентрации азотной кислоты для выщелачивания шлака с максимальным переводом РЗМ в раствор. Изучена зависимость степени извлечения  $\Sigma$ РЗМ в раствор от интенсивности перемешивания и продолжительности. Графическим методом рассчитаны скорости взаимодействия РЗМ-содержащих соединений с раствором азотной кислоты в зависимости от температуры выщелачивания. Показано, что увеличение температуры от 60 до 90 °С практически не оказывает влияние на извлечение  $\Sigma$ РЗМ в раствор (~ 97 - 98 %). Из логарифмической зависимости  $\lg w - 1/T$  определена величина кажущейся энергии активации ~ 2,4 кДж/моль. Изучен фазовый состав кеков с применением рентгенофазового и ИК-спектроскопического методов анализа. Установлено, что в процессе выщелачивания шлака раствором азотной кислоты происходит образование геля кремниевой кислоты -  $nSiO_2 \cdot mH_2O$ . Кремнегель способствует обволакиванию частиц шлака и препятствует доступу к ним раствора азотной кислоты. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о протекании процесса выщелачивания во внутри-диффузионной области.

**Ключевые слова:** фосфорный шлак, выщелачивание, редкоземельные металлы, извлечение, кек, скорость реакции, энергия активации.

**Введение.** В связи с неуклонной тенденцией к росту мирового спроса на редкоземельные металлы возникает необходимость в поиске новых сырьевых источников для их производства. В перспективе к одному из таких важнейших видов редкоземельного сырья могут быть отнесены техногенные отходы - шлаки фосфорного производства. На данный момент не разработана ни одна технология, позволяющая экономически выгодно извлекать из них РЗМ.

В фосфорный шлак редкие земли попадают из исходного сырья – фосфорсодержащих руд и концентратов. Сырьем для производства фосфора являются апатитовые и фосфоритовые руды, в которых фосфорсодержащие минералы представлены разновидностями минерала апатита  $Ca_5[PO_4]_3X_2$ , где X - обычно F, иногда Cl. В зависимости от химического состава и примесей выделяют: фторапатит, хлорапатит и другие виды. Атомы F в той или иной степени могут замещаться на группы  $(OH)^-$ ,  $CO_3^{2-}$  и  $O^{2-}$ , соответственно гидроксил-, карбонат- или оксиапатиты.

Фосфорит представляет отдельную разновидность, где фосфор содержится, главным образом, в виде фторапатита, к которому могут присоединяться карбонат кальция в виде механической примеси или связанной с фосфатом кальция, а также присутствуют примеси глинистых минералов, песка, оксидов железа и других.

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что имеются работы [1-7], где сырьем для производства РЗМ являются апатитовые руды и концентраты или промежуточные продукты от их переработки. Из существующих способов переработки фосфорсодержащего сырья преобладают два основных направления в предлагаемых технологических решениях: серно- и азотнокислотное. Применительно к фосфорным шлакам для первичной обработки наиболее приемлемой представляется азотнокислотная переработка, где возможно получение более концентрированного по кремнию кека, так как в дальнейшем предполагается получать из него осажденный диоксид кремния («белую сажу»).

<sup>1</sup> ИК-спектроскопические исследования выполнены к.т.н., н.с. лаборатории физических методов анализа Л. У. Аманжоловой

Процесс выделения РЗМ концентрата, как побочного продукта, является составной частью основного процесса переработки шлаков фосфорного производства с получением товарного продукта – «белой сажи» и нитратных удобрений в виде  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Для подбора оборудования, интенсификации и управления процессом выщелачивания фосфорного шлака раствором азотной кислоты необходимо знание кинетических параметров и установление лимитирующей стадии процесса. В публикациях [8, 9] представлены кинетические закономерности выщелачивания фосфата лантана растворами азотной кислоты в системе  $\text{LaPO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Однако данные по кинетике выщелачивания  $\Sigma$ РЗМ при азотнокислотном разложении шлаков фосфорного производства в настоящее время отсутствуют. Поэтому целью исследований явилось изучение скорости процесса выщелачивания в зависимости от таких технологических параметров как интенсивность перемешивания и температура.

**Экспериментальная часть.** Объект исследований - шлак фосфорного производства длительного хранения, накопленный в период с 1990 по 1995 годы, в шлакоотвалах Жамбылского филиала ТОО «Казфосфат» (Новоджамбулский фосфорный завод), крупностью 0,05 мкм. Химический состав шлака, мас. %: 36,9  $\text{SiO}_2$ ; 43,2  $\text{CaO}$ ; 5,2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2,0  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 1,60  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,057 Ва; 2,4  $\text{MgO}$ ; 0,14  $\text{TiO}_2$ ; Sr 0,16 и др. Сумма РЗМ в среднем составляет 536,48 г/т.

В качестве выщелачивающего реагента использовали азотную кислоту  $\text{HNO}_3$  квалификации «хч», 65 мас. % ГОСТ 4461-77.

**Методика проведения эксперимента.** Опыты проводили по общепринятой методике в герметичной термостатированной ячейке емкостью 0,2  $\text{дм}^3$ , снабженной обратным холодильником, и механической мешалкой «OST basic» с регулируемым числом оборотов. Постоянство температуры поддерживали с помощью термостата LT-100.

Для каждого заданного времени проводился свой опыт, по истечении которого пульпу фильтровали. Полученные растворы и кеки, предварительно промытые и высушенные при температуре 105 °С, анализировали на содержание  $\Sigma$ РЗМ. Извлечение  $\Sigma$ РЗМ рассчитывали по выходу твердого продукта в процессе выщелачивания.

**Методы анализа.** Количественное содержание  $\Sigma$ РЗМ в твердых продуктах и растворах определяли физико-химическими методами анализа: атомно-эмиссионная спектроскопия (атомно-

эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Optima 8300 DV, США, чувствительность 1 мкг/ $\text{дм}^3$ ) и масс-спектрометрия (квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой «Thermo Scientific» модель ICAP-Qc (Германия), чувствительность 0,1 мкг/ $\text{дм}^3$ ).

Термический анализ пробы шлака проводили с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Обработку результатов осуществляли с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Кеки изучали методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Рентгенофазовый анализ проводился на приборе D8 ADVANCE (Bruker AXS GmbH, Германия) с кобальтовым анодом, излучение  $\alpha$ -Cu.

Инфракрасные спектры поглощения снимали на ИК-Фурье спектрометре «Avatar 370» в диапазоне 4000 – 250  $\text{см}^{-1}$  от препаратов в виде суспензии из материала пробы и вазелинового масла в окнах KRS-5. Приставка для эксперимента «Transmission E.S.P.».

Обработку экспериментальных данных проводили методом начальных скоростей с использованием уравнения формальной кинетики (уравнение 1) и критерия Пиллинга-Бедвордса ( $z_{\text{П-Б}}$ ) (уравнение 2) [10]:

$$w = \frac{d(1-\alpha)}{d\tau} = -K C^n,$$

где  $w$  – скорость;  
 $\alpha$  – степень выщелачивания;  
 $(1-\alpha)$  – доля невыщелаченного остатка;  
 $K$  – константа скорости реакции;  
 $C$  – концентрация реагента в растворе;  
 $n$  – порядок реакции по соответствующему реагенту.

$$z_{\text{П-Б}} = v \cdot (V_{\text{прод.}}/V_{\text{исх.}}) = v \cdot (M_{\text{прод.}}/d_{\text{прод.}})/(M_{\text{исх.}}/d_{\text{исх.}}) \quad (2)$$

где  $v$  – число молей твердого продукта, образующихся из 1 моля исходного вещества;

$V_{\text{прод.}}$  и  $V_{\text{исх.}}$  – соответственно молярные объемы продукта и исходного вещества;

$M_{\text{прод.}}$  и  $M_{\text{исх.}}$  – молекулярные массы продукта и исходного вещества;

$d_{\text{прод.}}$  и  $d_{\text{исх.}}$  – плотности продукта и исходного вещества.

**Результаты и их обсуждение.** Основными составляющими фосфорного шлака являются соединения кальция и кремния. Шлак в большинстве состоит из  $\alpha$ - $\text{CaSiO}_3$  (90-92 % стекло псев-

доволластонитового состава), стеклообразного кремнезема  $\alpha\text{-SiO}_2$ , двухкальциевого силиката  $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и кальцита  $\text{CaCO}_3$  [11, 12].

Редкие земли, согласно данным термического метода анализа, присутствуют в шлаке в виде примеси карбонатапатита  $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6\text{CO}_3$  (редкоземельного апатита) и соединения -  $\text{La}_2\text{S}_3$  [12]. В кристаллическую решетку карбонатапатита внедряются ионы  $\text{PЗЭ}^{2+}$ , замещающие часть  $\text{Ca}^{2+}$ .

В фосфорном шлаке выявлено 10 элементов группы редкоземельных металлов: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Yb и Lu. Их количественное содержание представлено на рисунке 1.

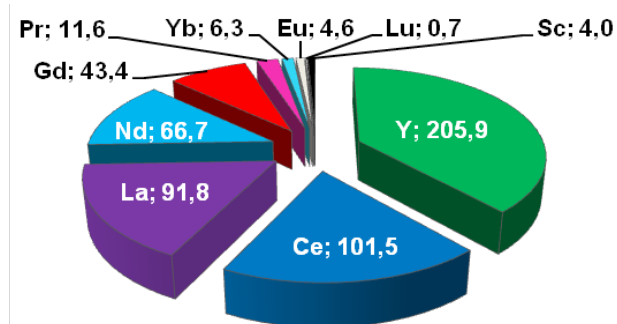
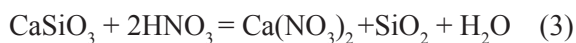


Рисунок 1 – Количественное содержание (г/т) редкоземельных металлов в шлаке фосфорного производства

При разложении силиката кальция, присутствующего в шлаке, азотной кислотой образуется растворимый нитрат кальция и мелкодисперсный гель кремниевой кислоты, который плохо фильтруется, забивая поры фильтра, по реакции:



Образующийся мелкодисперсный кек представляет собой золи кремнезема, которые при сцеплении между собой переходят в структуру геля -  $n\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 1-2$ ,  $m = 1-2$  [13-16]. Гель при своем образовании захватывает большую часть раствора. В связи с этим практически сразу после контактирования шлака с азотной кислотой раствора почти не остается.

Для предотвращения активного перехода кремнезема в гелеобразное состояние при выщелачивании фосфорного шлака создавали условия [17], снижающие скорость разложения силиката кальция.

Согласно этим условиям [17] выщелачиванию предшествует предварительная подготовка – распульповывание фосфорного шлака, которая

заклучалась в смешивании шлака с водой при соотношении Ж/Т = 1 см<sup>3</sup>/г и одновременным подогревом пульпы до заданной температуры. Температура предварительного распульповывания фосфорного шлака в воде выдерживалась при значениях на 10 °С ниже температуры выщелачивания. После чего при интенсивном перемешивании в пульпу постепенно добавляли концентрированную азотную кислоту. В первые 0,5 ч – около 25 % от общего количества вводимой азотной кислоты, в следующие 0,5 ч – остальная ее часть. Далее пульпу нагревали до заданной температуры и проводили выщелачивание при перемешивании в течение 1 ч. Соотношение Ж/Т с учетом воды, вводимой на репульпацию, составляло 2,6 см<sup>3</sup>/г.

Обоснование выбора концентрации азотной кислоты (%  $\text{HNO}_3$  от стехиометрии) для вскрытия фосфорного шлака с последующим переводом из него РЗМ в раствор. Процентное содержание  $\text{HNO}_3$  от стехиометрии рассчитывалось для реакций взаимодействия азотной кислоты со всеми основными составляющими фосфорного шлака.

Влияние концентрации азотной кислоты изучали в диапазоне 5,5 – 9,0 моль/дм<sup>3</sup> с шагом 0,5. Исследования проводили при следующих условиях: температура – 90 °С; соотношение Ж/Т = 2,6 см<sup>3</sup>/г и продолжительность процесса – 1 ч. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на извлечение  $\Sigma\text{РЗМ}$  в раствор

Параметр	Концентрация $\text{HNO}_3$ , моль/дм <sup>3</sup>							
	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0
	% $\text{HNO}_3$ от стехиометрии							
	76	83	90	96	104	110	117	124
Извлечение $\Sigma\text{РЗМ}$ , %	23,8	39,6	53,4	73,2	95,0	98,9	99,9	99,6

Как видно из таблицы 1, при количестве азотной кислоты ~ 76 - 90 % от стехиометрии РЗМ переходят в раствор на ~ 24 - 53 %. При ~104 % от стехиометрии, что соответствует концентрации  $\text{HNO}_3$  7,5 моль/дм<sup>3</sup>,  $\Sigma\text{РЗМ}$  извлекается на 95 %.

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что наиболее оптимальная концентрация  $\text{HNO}_3$  - 7,5 моль/дм<sup>3</sup>, при которой извлечение  $\Sigma\text{РЗМ}$  в раствор достигает ~ 95 %.

Влияние интенсивности перемешивания. Для снижения внешнего диффузионного торможения необходимо увеличение скорости движения рас-

<sup>2</sup> Электронный ресурс [dic.academic.ru/dic.nsf/enc\\_chemistry/374/АПАТИТ](http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_chemistry/374/АПАТИТ)

твор относительно поверхности твердой фазы [10].

Таким образом, одним из важных факторов, определяющих режим выщелачивания, является зависимость скорости процесса от интенсивности перемешивания [10]. Скорость перемешивания изменяли от 100 до 800 об/мин (с шагом 100). Исследования проводили при поддержании следующих условий: концентрация  $\text{HNO}_3$  – 7,5 моль/дм<sup>3</sup>; температура – 90 °С; соотношение Ж/Т = 2,6 см<sup>3</sup>/г и продолжительность процесса – 1 ч. Результаты экспериментов представлены на рисунке 2.

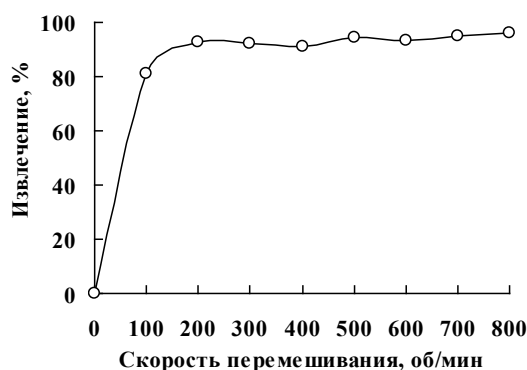


Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения  $\Sigma$ РЗМ в раствор от интенсивности перемешивания пульпы при выщелачивании шлама раствором азотной кислоты

При скоростях вращения мешалки от 100 до 400 об/мин наблюдается расслоение пульпы, указывающее на низкое качество ее перемешивания. С увеличением интенсивности перемешивания пульпы от 500 до 800 об/мин степень расслоения уменьшается и повышается скорость извлечения  $\Sigma$ РЗМ, которая держится на уровне ~ 94 % и далее остается постоянной.

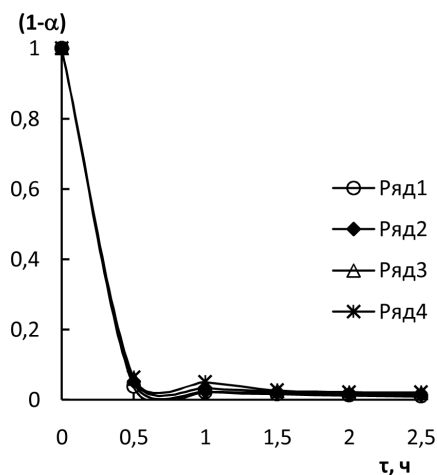
На основании полученных данных дальнейшие исследования проводили при скорости вращения мешалки 500 об/мин.

**Влияние температуры процесса.** Для определения кажущейся энергии активации изучена зависимость скорости перехода  $\Sigma$ РЗМ в раствор от температуры (рисунок 3). Выщелачивание шлама проводили при температурах 60, 70, 80 и 90 °С, концентрации  $\text{HNO}_3$  в растворе 7,5 моль/дм<sup>3</sup> и соотношении Ж:Т = 2,6 см<sup>3</sup>/г.

Ход кинетических кривых  $f(1-\alpha) - \tau$  показывает, что процесс извлечения  $\Sigma$ РЗМ полностью заканчивается в течение первых 0,5 ч независимо от температуры выщелачивания. Увеличение продолжительности выщелачивания от 0,5 до 2,5 ч мало влияет на степень извлечения  $\Sigma$ РЗМ в рас-

твор, что может быть связано с диффузионным торможением, обусловленным образованием продукта реакции на частицах шлама – геля кремниевой кислоты  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .

Скорость процесса в силу внутридиффузионных торможений со временем уменьшается, и кинетические кривые имеют пологий вид (рисунок 3). Увеличение температуры от 60 до 90 °С практически не оказывает влияния на скорость извлечения  $\Sigma$ РЗМ в раствор. В среднем извлечение составляет ~ 97-98 %.



1 – 60 °С; 2 – 70 °С; 3- 80 °С; 4 – 90 °С

Рисунок 3 – Кинетические кривые извлечения  $\Sigma$ РЗМ в раствор при выщелачивании шлама раствором азотной кислоты в зависимости от температуры

Как известно из литературы [10], основные признаки для внешней и внутренней диффузии практически одинаковы, за исключением определяющих признаков. Для внутридиффузионной области определяющим признаком является зависимость скорости процесса от продолжительности эксперимента.

Характер полученных кинетических кривых (рисунок 3) может указывать на то, что процесс выщелачивания в изучаемой системе протекает во внутренней диффузионной области согласно данным работы [10], но при условии исключения внешней диффузии за счет интенсивного перемешивания. Так как перемешивание пульпы в экспериментах осуществлялось со скоростью 500 об/мин, то можно свидетельствовать о влиянии только внутренней диффузии.

Для начального периода реакции, как видно из зависимости  $f(1-\alpha) - \tau$  (рисунок 3), степень извлечения РЗМ-содержащих соединений в раствор при выщелачивании шлама азотной кислотой пропорциональна продолжительности процесса

и скорость процесса ( $w$ ) определяется экспериментально по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс для каждой температуры.

Согласно литературным данным<sup>3</sup>, температурная зависимость скорости для начального участка кинетической кривой (рисунок 3) в интервале температур от 60 до 90 °С подчиняется уравнениям скорости процесса (1) и Аррениуса:

$$w = w_0 \cdot \exp^{-E/RT}, \quad (4)$$

где  $w$  и  $w_0$  – скорость процесса при двух различных температурах;

$E$  – энергия активации;

$R$  – универсальная газовая постоянная - 8,31 кДж/моль.

Из уравнения (4) следует, что

$$E_{\text{акт.}} = -2,303 \cdot R \cdot \text{tg}\alpha, \quad (5)$$

где 2,303 – коэффициент перехода от  $\ln$  к  $\lg$ ;  
 $\alpha$  – угол наклона прямой  $\lg w - 1/T$  к оси абсцисс.

Величина кажущейся энергии активации, найденная по наклону прямой в аррениусовых координатах  $\lg w - 1/T$  (рисунок 4), составила ~ 2,4 кДж/моль. Низкое значение кажущейся энергии активации для  $\Sigma\text{PЗЭ}$  подтверждает диффузионный характер ограничений, т.е процесс перевода в раствор  $\Sigma\text{PЗЭ}$ , по-видимому, ограничивается диффузией раствора азотной кислоты сквозь оболочку образующегося твердого продукта реакции, а именно кремнийсодержащего кека к поверхности протекания реакции.

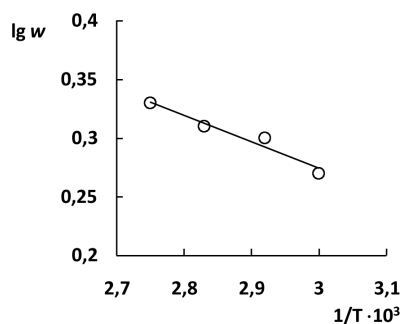


Рисунок 4 – Полулогарифмическая зависимость скорости перехода  $\Sigma\text{PЗМ}$  в раствор от температуры процесса выщелачивания

С целью определения фазового состава кеков от азотнокислого выщелачивания шлаков фосфорного производства, полученных при оп-

тимальных условиях (концентрация  $\text{HNO}_3$  – 7,5 моль/дм<sup>3</sup>; соотношение Ж/Т 2,6 см<sup>3</sup>/г; температура – 60 °С; продолжительность процесса – 1 ч; перемешивание пульпы – 500 об/мин), предварительно проведен их рентгенофазовый анализ. Установлено, что вещество исследуемой пробы кека находится в аморфном состоянии.

ИК-спектроскопическое исследование кека (рисунок 5) показало, что в спектре пробы наблюдаются полосы поглощения, характеризующие колебания  $\nu_{\text{ас}} \text{SiOSi}$ -1200 плечо, 1077  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu \text{SiO}^-$  - 948  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{с}} \text{SiOSi}$  - 797, 556  $\text{cm}^{-1}$  и  $\delta \text{SiO}$  - 461  $\text{cm}^{-1}$  [18].

Полоса с максимумом при волновом числе 948  $\text{cm}^{-1}$  может быть отнесена к колебаниям немоستيковых связей  $\text{Si-O}^-$ , которые образуются при нахождении в структуре стекла катионов деполимеризаторов, разрывающих связи  $\text{Si-O-Si}$  [19].

Из литературных данных известно [18], что присутствие групп  $\text{SiOH}$  в кварце и кремниевой кислоте проявляется вблизи 940-950  $\text{cm}^{-1}$ . О присутствии в структуре сложного аниона с углами  $\text{SiOSi}$ , близкими к 180° свидетельствует поглощение близ волнового числа 1200  $\text{cm}^{-1}$  [18]. В спектре наблюдаются валентные  $\nu \text{OH}$  – 3646 плечо, 3429  $\text{cm}^{-1}$  и деформационные колебания  $\delta \text{НОН}$  - 1645  $\text{cm}^{-1}$ .

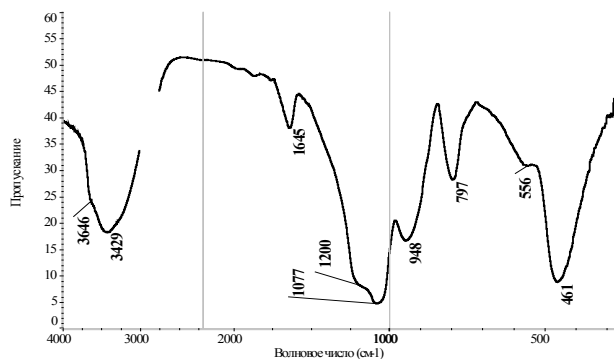


Рисунок 5 – ИК-спектр кека, полученного при оптимальных условиях выщелачивания шлака раствором азотной кислоты

На основании анализа литературных данных и ИК-спектра пробы кремнийсодержащего кека, установлено, что образец обладает нерегулярной структурой, где наблюдаются образования с высоким содержанием кремнезёма [20], также вероятно присутствие в образце метасиликатных цепей  $[(\text{SiO}_3)]_n$  [21].

Таким образом, в процессе выщелачивания фосфорного шлака раствором азотной кислоты происходит формирование геля кремниевой кислоты  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , что обусловлено увеличением

<sup>3</sup> Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. - М.: Высшая школа, 1974 – С. 47-48

его относительного содержания в твердой фазе за счет выщелачивания всех растворимых кремнийсодержащих соединений шлама.

Ориентировочное суждение о плотности оболочки кремнегеля  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  сделано по критерию Пиллинга-Бедвордса (уравнение 2). Учитывая тот факт, что кремнегель представляет собой сумму кремниевых кислот, таких как мета- ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) и ортосиликатная ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), для каждой из них рассчитан критерий  $z_{\text{П-Б}}$  с использованием справочных данных<sup>4</sup>. Так, для  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  критерий  $z_{\text{П-Б}}$  составляет 0,6;  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  -  $z_{\text{П-Б}} = 1,1$ . Следовательно, гелеобразная оболочка образованного кремнегеля способствует обволакиванию частиц шлама и препятствует доступу к ним раствора азотной кислоты.

**Выводы.** Проведено обоснование выбора концентрации азотной кислоты с целью максимального перевода РЗМ в раствор при выщелачивании шлама в зависимости от ее стехиометрического количества. Графическим методом рассчитаны скорости взаимодействия РЗМ-содержащих соединений с раствором азотной кислоты в зависимости от температуры выщелачивания. Повышение температуры от 60 до 90 °С не оказывает значительного влияния на переход  $\Sigma\text{РЗМ}$  в раствор. Извлечение  $\Sigma\text{РЗМ}$  колеблется в пределах 97 - 98 %.

Согласно данным рентгенофазового и ИК-спектроскопического методов анализа пробы кремнийсодержащего кека установлено, что данный образец имеет аморфную структуру, в которой наблюдаются образования с высоким содержанием кремнезёма. Выявлено, что при выщелачивании шлама раствором азотной кислоты происходит формирование геля кремниевой кислоты  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Кремнегель представляет собой сумму кремниевых кислот: мета- и ортосиликатная, для каждой из которых рассчитан критерий  $z_{\text{П-Б}}$ .

Ход кинетических кривых, рентгенофазовое и ИК-спектроскопическое исследование продукта выщелачивания, значение энергии активации (~ 2,4 кДж/моль) в сочетании с величинами критерия Пиллинга-Бедвордса свидетельствуют о протекании процесса выщелачивания во внутридиффузионной области.

Применительно к исследуемому процессу на основании совпадающих результатов нескольких независимых методов исследований можно заключить, что в процессе выщелачивания именно формирование фазы кремнегеля  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

затрудняет доступ выщелачивающего реагента – раствора азотной кислоты к поверхности шлама через слой образованного гелеобразного продукта.

*Работа выполнена по гранту № 1220/ГФ4 Министерства науки и образования Республики Казахстан.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Lokshin E.P., Tareeva O.A., and I.P. Elizarova. A Study of the Sulfuric Acid Leaching of Rare-Earth Elements, Phosphorus, and Alkali Metals from Phosphodihydrate // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. - Vol. 83, No. 6. - Pp. 958–964.
- 2 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.
- 3 Гольдинов А.Л., Копылев Б.А., Абрамов О.Б., Дмитриевский Б.А. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья. – Л.: Химия, 1982. – 208 с.
- 4 Лебедев В.Н. Выделение редкоземельных элементов при азотнокислой переработке хибинского апатитового концентрата // Химическая технология - 2010. – Т. 11, № 4. – С. 225 – 229.
- 5 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. – Vol. 153 (March). – P. 179 - 189.
- 6 Jorjani E., Bagherieh A.H., Chelgani S.C. Rare earth elements leaching from Chadormalu apatite concentrate: Laboratory studies and regression predictions // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2011. – Vol. 28, Is. 2 (February). – P. 557 – 562.
- 7 Косынкин В.Д., Селивановский Т.Т., Смирнов К.М., Крылова О.К. Комплексная переработка фосфогипса с получением химически осажденного мела, гипса и концентрата редкоземельных элементов // Цветные металлы – 2012. – № 3. – С. 31 – 34.
- 8 Бектурганов Н.С., Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А. Кинетические закономерности выщелачивания фосфатов РЗЭ из техногенного сырья. // Комплексное использование минерального сырья. – 2009. - № 5. - С. 54-59.
- 9 Найманбаев М.А., Бектурганов Н.С., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А. Исследование системы  $\text{LaPO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  // Химический журнал Казахстана. - 2010. - № 3. - С. 208-214.
- 10 Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Металлургия – 1975. – 135 с.
- 11 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 осажденного диоксида кремния // Комплексное использование минерального сырья. - 2006. - № 2 - С. 70 - 75.
- 12 Каршигина З.Б., Абишева З.С., Ата Акчил, Бочевская Е.Г., Саргелова Э.А., Турдалиева Б.Д. Переработка техногенных отходов химической промышленности – фосфорных шлаков с извлечением редкоземельных металлов // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ-2015: матер. междунар. науч.-практ. конф. – Москва, 2015. – С. 56 - 59.

<sup>4</sup>Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии /под ред. О.Д. Куриленко. – Изд. 4-е, перер. и доп. – Киев: Наукова Думка, 1974. – С. 128.

13 Химический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – С. 283.

14 Айлер Р. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – Ч. 1. – 416 с.; Ч. 2. – 712 с.

15 Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: Академкнига, 2006. – 309 с.

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

17 Пат. 2244035 РФ. Способ кислотного разложения силиката кальция и извлечения циркония / Синегрибов В.А., Юдина Т.Б.; опубл. 10.01.2005. Бюл. № 1.

18 Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. – Л.: Наука, 1968. – 348 с.

19 Колесова В.А. Сравнительное исследование ИК-спектров поглощения бесщелочных и содержащих  $\text{Na}_2\text{O}$  кальциево- и магниевосиликатных стекол // Известия Академии наук СССР: неорганические материалы. – 1966. – Т. 2, № 8 - С. 1497-1504.

20 Власов А.Г., Позубенков А.Ф., Севченко Н.А., Флоринская В.А., Чеботарева Т.Е., Чернева Э.Ф. Инфракрасные спектры щелочных силикатов - Л.: Химия, 1970. – 344 с.

21 Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М: Мир, 1966. – 412 с.

## REFERENCES

1 Lokshin E. P., Tareeva O. A, and I. P. Elizarova. A Study of the Sulfuric Acid Leaching of Rare-Earth Elements, Phosphorus, and Alkali Metals from Phosphodihydrate. *Russian Journal of Applied Chemistry*. **2010**. 83, 6. 958–964 (in Eng.).

2 Lokshin E.P., Kalinnikov V.T., Tareeva O.A. *Izвлечение редкоземельных элементов из промпродуктов и техногенных отходов переработки Хибинского апатитового концентрата* (Recovery of rare earth elements from the industrial products and technogenic wastes recycling Khibiny apatite concentrate). *Tsvetnye metally = Non-ferrous Metals*. **2012**. 3. 75–80 (in Russ.).

3 Gol'dinov A.L., Kopylev B.A., Abramov O.B., Dmitrievskij B.A. *Kompleksnaya azotnokislottaya pererabotka fosfatnogo syr'ya* (Complex processing of nitric acid phosphate raw materials). – Leningrad: Khimiya, **1982**. 208 (in Russ.).

4 Lebedev V.N. *Vydelenie redkozemel'nykh ehlementov pri azotnokislnoj pererabotke Khibinskogo apatitovogo kontsentrata* (Excretion of rare earth elements during nitrate processing of Khibiny apatite concentrate). *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical Technology*. **2010**. 11, 4. 225–229 (in Russ.).

5 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. 179–189 (in Eng.).

6 Jorjani E., Bagherieh A.H., Chelgani S.C. Rare earth elements leaching from Chadormalu apatite concentrate: Laboratory studies and regression predictions. *Korean Journal of Chemical Engineering*. **2011**, 28, 2. 557–562 (in Eng.).

7 Kosynkin V.D., Selivanovskij T.T., Smirnov K.M., Krylova O.K. *Kompleksnaya pererabotka fosfogipsa s polucheniem khimicheskoi osazhdennogo mela, gipsa i kontsentrata redkozemel'nykh ehlementov* (Complex processing of phosphogypsum to produce chemically precipitated chalk, gypsum and concentrate of the rare earth elements). *Tsvetnye metally = Non-ferrous Metals*. **2012**. 3. 31 - 34 (in Russ.).

8 Bekturganov N.S., Najmanbaev M.A., Lokhova N.G., Baltabekova Zh.A. *Kineticheskie zakonomernosti vyshchelachivaniya fosfatov RZEh iz tekhnogennogo syr'ya*

(Kinetic regularities of leaching of REMs phosphates from technogenic materials). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resource*. **2009**. 5. 54-59 (in Russ.).

9 Najmanbaev M.A., Bekturganov N.S., Lokhova N.G., Baltabekova Zh.A. *Issledovanie sistemy  $\text{LaPO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$*  (The study of  $\text{LaPO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ). *Khimicheskij zhurnal Kazakhstana. = Chemical Journal of Kazakhstan*. **2010**. 3. 208-214 (in Russ.).

10 Zelikman A.N., Vol'dman G.M., Belyaevskaya L.V. *Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov* (Theory of hydrometallurgical processes). Moscow: Metallurgiya, **1975**. 135 (in Russ.).

11 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.).

12 Karshigina Z.B., Abisheva Z.S., Ata Akchil, Bochevskaya E.G., Sargelova E.A., Turdalieva B.D. *Pererabotka tekhnogennykh otkhodov khimicheskoi promyshlennosti – fosforykh shlakov s izvlecheniem redkozemel'nykh metallov* (Recycling of technogenic wastes chemical industry - phosphate slag with extraction of rare earth metals). *Aktual'nye voprosy polucheniya i primeneniya RZM-2015: mater. mezhdunar. nauch.-prakt. konf* (Actual questions of making and using the REM-2015: proceedings of international scientific-practical. konf.) Moscow. **2015**. 56–59 (in Russ.).

13 *Khimicheskij ehntsiklopedicheskij slovar'* (Encyclopedic Dictionary of Chemistry). Moscow: Sovetskaya ehntsiklopediya, **1983**. 283 (in Russ.).

14 Ajler R. *Khimiya kremnezema* (Chemistry of silica). Moscow: Mir, **1982**. Part 1. 416; Part 2. 712. (in Russ.).

15 Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. *Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov* (Chemistry and technology of oxide nanoparticles). Moscow: Akademkniga, **2006**. 309 (in Russ.).

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

17 Пат. 2244035 РФ. *Sposob kislotnogo razlozheniya silikata kal'tsiya i izvlecheniya tsirkoniya* (Method acid decomposition of calcium silicate and zirconium recovery). Sinегрибов В.А., Юдина Т.Б.; опубл. 10.01.2005. 1. (in Russ.).

18 Лазарев А.Н. *Kolebatel'nye spektry i stroenie silikatov* (Vibrational spectra and structure of silicates). Leningrad: Nauka, **1968**. 348 (in Russ.).

19 Kolesova V.A. *Sravnitel'noe issledovanie IK-spektrov pogloshcheniya besshchelochnykh i soderzhashchikh  $\text{Na}_2\text{O}$  kal'tsievo- i magnievo-silikatnykh stekol* (A comparative study of the IR absorption spectra alkali-free and  $\text{Na}_2\text{O}$ -containing calcium- and magnesium-silicate glasses). *Izvestiya Akademii nauk SSSR: Neorganicheskie materialy = Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Inorganic materials*. **1966**. 2, 8. 1497-1504 (in Russ.).

20 Vlasov A.G., Pozubekov A.F., Sevchenko N.A., Florinskaya V.A., Chebotareva T.E., Чернева Э.Ф. *Infrakrasnye spektry shchelochnykh silikatov* (Infrared spectra of alkali silicates). Leningrad: Khimiya, **1970**. 344 (in Russ.).

21 Nakamoto K. *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenij* (Infrared spectra of inorganic and coordination compounds). Moscow: Mir, **1966**. 412 (in Russ.).

## Түйіндеме

Мақалада фосфор өндірісінің қождарынан сирек жер металдарын азот қышқылды ерітіндімен ерітінділеу үрдісінің режимін анықтау нәтижелері келтірілген. Ғылыми-техникалық жарияланымдардан сирек жер металдарын фосфорқұрамды шикізаттан алу үшін негізінен апатитті кендер, оларды өңдегенде алынатын концентраттар немесе аралық өнімдер қолданылатыны анықталды. Зерттеу нәтижелерін өңдеу формальді кинетика теңдеулерін және Пиллинг-Бедвордс ( $z_{п-б}$ ) критерияларын қолдана отырып бастапқы жылдамдықтар әдісімен жүргізілді. Графикалық әдіспен ерітінділеу температурасына тәуелді СЖМ-құрамды қосылыстардың азот қышқылды ерітіндісімен әрекеттесу жылдамдығы есептелді. Температураны 60 °С-дан 90 °С жоғарылату  $\Sigma$ СЖМ ерітіндіге бөлінуіне әсер етпейтіні көрсетілген, орта есеппен ~ 97 - 98% құрайды.  $\lg w - 1/T$  логарифм тәуелділігінен белсендірілген активтену энергиясының мәні ~ 2,4 кДж/моль болатыны анықталған. Рентгенфазалық және ИК-спектроскопиялық талдау әдістерін қолдана отырып кектердің фазалық құрамы анықталды. Қожды азот қышқылымен ерітінділеу үрдісі кезінде  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  – кремний қышқылының гелі түзілетіні анықталды. Кремнегель шлак бөлшектерін орап алуға әрекет етеді және оларға азот қышқылы ерітіндісінің әрекет ету әсеріне кедергі болады. Алынған зерттеу нәтижелері ерітінділеу үрдісінің ішкі диффузиялық аймақта жүретіндігін дәлелдейді.

**Түйін сөздер:** фосфорлы қож, ерітінділеу, сирек жер металдар, бөліп алу, кек, жылдамдық, активтену энергиясы.

## Summary

The article presents the results of determining the mode of the leaching process of rare earth metals (REMs) during the nitric acid decomposition of slag from phosphorus production. According to scientific and technical publications, phosphorus containing raw materials such as apatite ores, concentrates, or intermediate products of their processing are used for production of rare-earth metals. Processing by nitric acid is the most suitable for phosphorus slag leaching. An experimental data was analyzed by using method of "initial rate" - the equation of formal kinetics and criterion-Pilling-Bedford's ( $z_{p-b}$ ). It was shown that REMs in the slag is presented by carbonate-apatite  $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6\text{CO}_3$  or rare earth apatite and compound  $\text{La}_2\text{S}_3$ . The choice of the nitric acid concentration for slag leaching with a maximum transfer REM into solution was substantiated. The dependence of the  $\Sigma$ REMs recovery into solution on mixing intensity and duration was studied. By applying graphic method, rates of interaction of the REM-containing compounds with a solution of nitric acid, depending on the temperature of leaching were calculated. It is shown that an increase in temperature from 60 to 90 °C virtually have no effect on the recovery of  $\Sigma$ REMs into solution (~ 97 - 98%). By applying the logarithmic dependence  $\lg w - 1/T$ , the value of apparent activation energy ~ 2.4 kJ/mol was determined. The phase composition of cakes was studied by using X-ray and infrared spectroscopic analysis. It was determined that during the process of slag leaching by solution of nitric acid, gel of silicic acid -  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  is being formed. The silica gel is conducive to covering slag particles and prevents access to them of nitric acid solution. The obtained experimental data represents that the leaching process takes place in internal diffusion area.

**Key words:** phosphorus slag, leaching, rare-earth metals, recovery, cake, rate, activation energy.

*Поступила 08.12.2015.*

УДК 669.712:661.862.36

Комплексное использование  
минерального сырья. № 1. 2016.

*В. А. КОВЗАЛЕНКО\*, Н. М.-К. САДЫКОВ, И. Ж. МАНАПОВ*

*АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, \*kovza40@mail.ru*

## ПЕРЕРАБОТКА КАОЛИНИТОВЫХ ГЛИН ФТОРИДНЫМ МЕТОДОМ С ПОЛУЧЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ

Изучен процесс переработки каолинитовых глин фторидным методом с получением первоначально гексафторсиликата аммония и затем - аморфного кремнезема. Осуществлено спекание каолинитовой глины с фтористым соединением - гидродифторидом аммония с разделением шихты на газовую фазу в виде гексафторсиликата аммония и нелетучих твердых фтористых соединений. Спекание проведено в высокотемпературной электропечи с реактором, сообщающимся с десублиматором для улавливания, охлаждения и конденсации газовой фазы. Проведен термодинамический анализ возможных реакций и изменений энергии Гиббса. Анализ полученных данных показал, что в процессе спекания основные минералы каолинитовой глины взаимодействуют с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , причем все реакции являются экзотермическими. Установлены оптимальные технологические условия процесса фторирования: ступенчатое повышение температуры спекания от 230 до 550 °С, продолжительность процесса - 240 мин, соотношение каолинитовой глины к гидродифториду аммония 1:2. Извлечение кремния в газовую фазу с образованием гексафторсиликата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  составило 98,6 %. При взаимодействии раствора гексафторсиликата аммония с концентрированным раствором аммиа-