

ТЕХНИКА ИЛИМДЕРИ
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ
TECHNICAL SCIENCES

Балтабекова Ж.А.

**ФОСФОРИТТЕРДИ КҮКҮРТТҮҮ КЫЧКЫЛДАН ӨТКӨРҮҮ
ҮЧҮН СЕЙРЕК КЕЗДЕШҮҮЧҮ МЕТАЛЛДАРЫН ЧЫГАРУУ**

Балтабекова Ж.А.

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ФОСФОРИТОВ**

Zh.A. Baltabekova

**EXTRACTION OF RARE-EARTH METALS DURING SULFURIC
ACID PROCESSING OF PHOSPHORITES**

УДК: 661.634.2:661.865

Макалада фосфориттен сейрек кездешүүчү металлдардын концентратын алуу боюнча изилдөөлөрдүн натыйжалары келтирилген. Операциялардан турган сунуш кылынган технологиялык схема: химиялык активация; жуу; сорбция; сейрек кездешүүчү металлдардын шартталган концентратын алуу үчүн десорбция жана чөкмө. Натрий гидрокарбонат эритмесиндеги фосфат тоо тектерин химиялык активдештирүү күкүрт кислотасын тазалоо учурунда сейрек кездешүүчү металлдар менен экстракция фосфор кислотасын байытууга олуттуу таасирин тийгизээри көрсөтүлгөн, анткени бул жаңы фазанын - натрий кальций фторунун пайда болушу менен минералдык структуранын өзгөрүшүнө байланыштуу. Фосфат тоо тектерин активдештирүү менен сейрек кездешүүчү металлдардын эритмеге экстракциялануу даражасы 2 эсе жогорулай тургандыгы аныкталды. 92,2% сейрек кездешүүчү металлдарды камтыган концентрат алуу үчүн сейрек кездешүүчү металлдар менен байытылган фосфор кислотасын экстракциялоодон сейрек кездешүүчү металлдарды сорбциялык экстракциялоонун натыйжалары келтирилген.

Негизги сөздөр: фосфорит, сейрек кездешүүчү металлдар, химиялык активация, фосфор кислотасын бөлүп алуу, сорбция, десорбция, жсаан-чачын.

В статье приведены результаты исследований получения концентрата редкоземельных металлов из фосфорита. Предложена технологическая схема, состоящая из операций: химической активации; выщелачивания; сорбции; десорбции и осаждения с получением кондиционного концентрата редкоземельных металлов. Показано, что химическая активация фосфоритной муки в растворе гидрокарбоната натрия существенно влияет на эффективность обогащения экстракционной фосфорной кислоты редкоземельными металлами при сернокислотной обработке, за счет изменения минеральной структуры с образованием новой фазы - Sodium Calcium Fluoride Carbonate Phosphate. Установлено, что активация фосфоритной муки увеличивает степень извлечения РЗМ в раствор в 2 раза. Приведены результаты сорбционного извлечения РЗМ из обогащенной редкоземельными металлами экстракционной фосфорной кислоты с получением концентрата содержащего 92,2% редкоземельных металлов.

Ключевые слова: фосфорит, редкоземельные металлы, химическая активация, экстракционная фосфорная кислота, сорбция, десорбция, осаждение.

The article presents the results of studies on the obtainment of rare-earth metals concentrate from phosphorite. A technological scheme that consists of the following operations: chemical activation; leaching; sorption; desorption and precipitation to obtain a conditioned concentrate of rare-earth metals, has been proposed. It is shown that chemical activation of ground rock phosphate in sodium bicarbonate solution significantly affects the enrichment of extraction phosphoric acid with rare-earth metals during sulfuric acid treatment, due to changes in the mineral structure with a new phase formation. It was found that the activation of phosphate rock increases the degree of extraction of rare earth metals into the solution by 2 times. The results of sorption extraction of rare-earth metals from rare-earth-enriched extraction phosphoric acid to obtain 92.2% concentrate are presented.

Key words: phosphorite, rare-earth metals, chemical activation, extraction phosphoric acid, sorption, desorption, precipitation

Введение. Постоянный рост спроса на редкоземельные металлы (РЗМ) и постепенное истощение традиционного сырья диктует необходимость вовлечения в переработку все более бедных по содержанию РЗМ руд и вторичного сырья [1].

Фосфорит считается одним из наиболее перспективных вторичных редкоземельных ресурсов [2,3]. РЗМ в фосфоритной руде присутствуют в основном в виде изоморфного замещения кальция в фосфате и могут быть легко выделены в раствор выщелачиванием минеральными кислотами [4,5].

Существующий способ получения экстракционной фосфорной кислоты из фосфорита [6] состоит из разложения фосфорита серной кислотой в присутствии оборотной фосфорной кислоты с получением экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и фосфогипса. В ЭФК переходит до 20% редкоземельных металлов. К преимуществам переработки ЭФК перед фосфогипсом следует отнести практически полное отсутствие отходов переработки [7]. В зависимости от режима получения ЭФК степень распределения РЗМ между жидкой и твердой фазами различна и зависит от количества и концентрации серной кислоты, температуры процесса, его продолжительности, вида

фосфатного сырья [8]. Существуют различные способы интенсификации технологии производства экстракционной фосфорной кислоты из фосфатного сырья [9,10].

В данной работе для обогащения экстракционной фосфорной кислоты редкоземельными металлами применен способ термохимической активации фосфорита в растворе гидрокарбоната натрия. Способ показал возможность изменения фазового состава исходного, труднообогащаемого алюмосиликатного сырья при обработке в автоклаве при температурах 120-160°C [11].

Целью работы является исследование процесса извлечения редкоземельных металлов из фосфорита.

Экспериментальная часть. В исследованиях использовали: гидрокарбонат натрия (АО «Башкирская содовая компания», РФ); серную кислоту (ООО «Стигматек», РФ); фосфоритную муку ТОО «Завод минеральных удобрений» (г.Тараз, Республика Казахстан) состава, мас. %: P_2O_5 21,88; SiO_2 21,69; CaO 30,67; Fe_2O_3 1,24; Al_2O_3 2,25; MgO 1,66; $\Sigma PЗМ$ 0,26.

Методы анализа. Химический анализ выполнен на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV («Perkin Elmer Inc.», США). Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на спектрометре с волновой дисперсией Venus 200 PANalytical B.V. (PANalytical B.V., Голландия). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 Advance (BRUKER), излучение $Cu-K\alpha$.

Методика проведения эксперимента. Химическую активацию проводили в лабораторных автоклавах. Навеску фосфоритной муки с размером зерен 250 мкм, содержание которых не менее 80%, обрабатывали раствором, содержащим 120 г/дм³ гидрокарбоната натрия при температуре 150°C, продолжительности 90 мин.

Сернокислотное выщелачивание фосфоритной муки проводили в стеклянных термостатированных

сосудах, оснащенных перемешивающим устройством, объемом 300 мл при 80°C. Постоянство температуры поддерживали с точностью $\pm 0,1$ °C. Контроль за установлением равновесия осуществляли периодическим отбором проб жидкой фазы с последующим определением концентрации компонентов химическим анализом и удельного веса раствора. Маточный раствор из осадков удаляли промывкой охлажденной водой.

Исследование процессов сорбции и десорбции проводили в статическом режиме с использованием перемешивающего устройства (шейкер) LOIP LS-110.

Эксперименты по осаждению карбонатов РЗМ проводили в термостатированных стеклянных реакторах, снабженных перемешивающим устройством, в которые помещали раствор десорбата и добавляли необходимое количество карбоната натрия. Пульпу выдерживали в течение определенного времени. Осадок промывали на фильтре водой, сушили при 105°C и затем прокачивали в муфельной печи при 900-950°C в течение 1 ч.

Результаты и обсуждение. Физико-химические исследования фосфоритовой муки показали, что основными фазами являются флюороапатит $Ca_5(PO_4)_3F$, кварц SiO_2 , доломит $CaMg(CO_3)_2$ и кальцит $CaCO_3$.

Результаты термического и микрорентгеноспектрального анализов показали, что редкоземельные металлы в фосфоритной муке находятся в виде фосфатных минералов различной природы, имеющих общую характерную связь $Ln-PO_4$, в меньшей степени присутствуют силикаты РЗМ.

Фосфоритную муку перерабатывали по технологической схеме (рис. 1), основными операциями которой являются активация, сернокислотное выщелачивание, сорбция, десорбция и осаждение редкоземельных металлов.

Целью проведения химической активации являлось повышение степени обогащения экстракционной фосфорной кислоты редкоземельными металлами при сернокислотном выщелачивании фосфоритной муки.

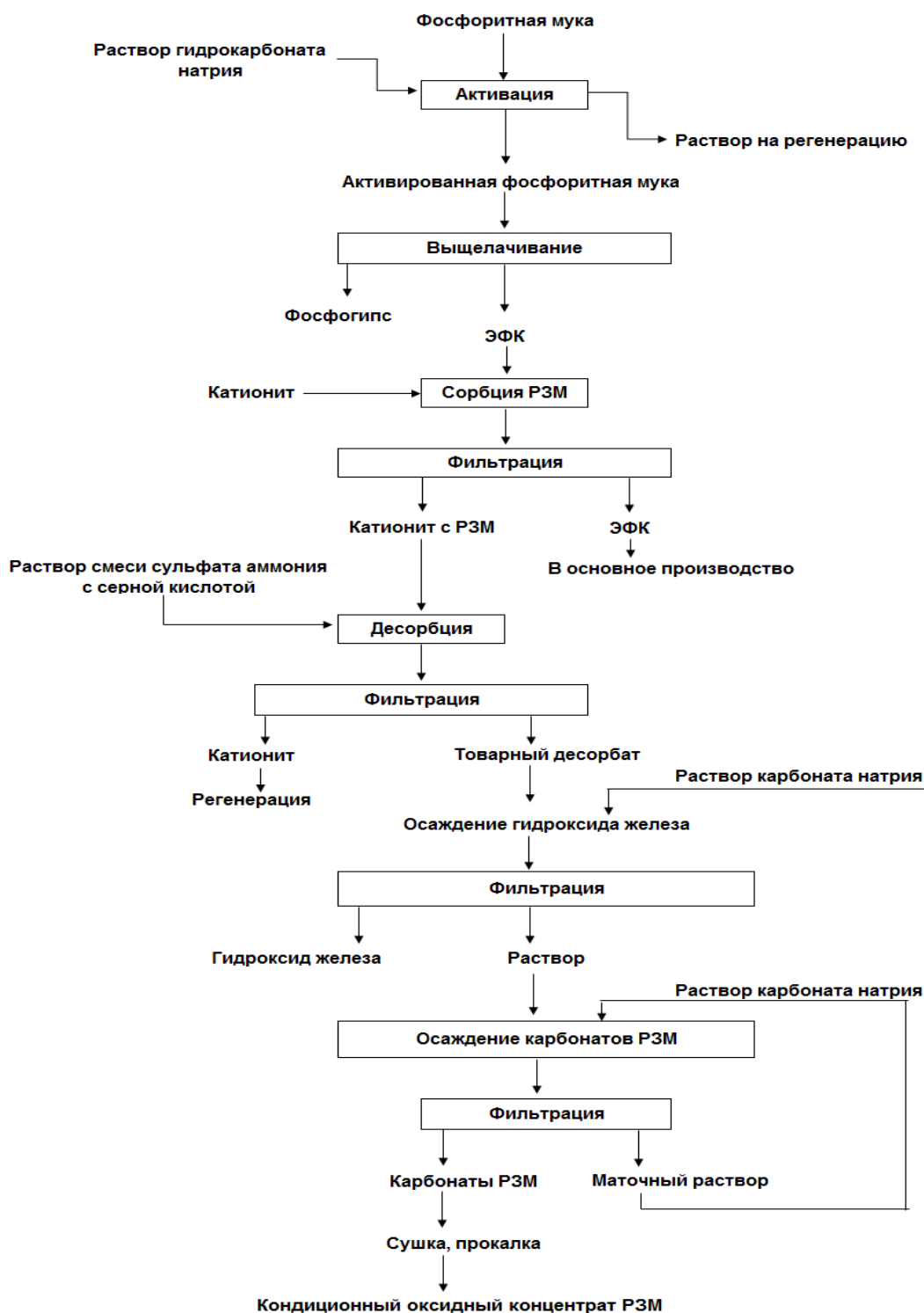


Рис. 1. Технологическая схема извлечения редкоземельных металлов из фосфоритной муки.

В результате химической активации значительная часть флюороапатита, основного компонента фосфоритной муки (рис. 2), претерпела изменение за счет внедрения карбонат-иона, с образованием новой фазы - Sodium Calcium Fluoride Carbonate Phosphate, содержание которой составляет 73% от общего количества фосфорсодержащих фаз (рис. 3).

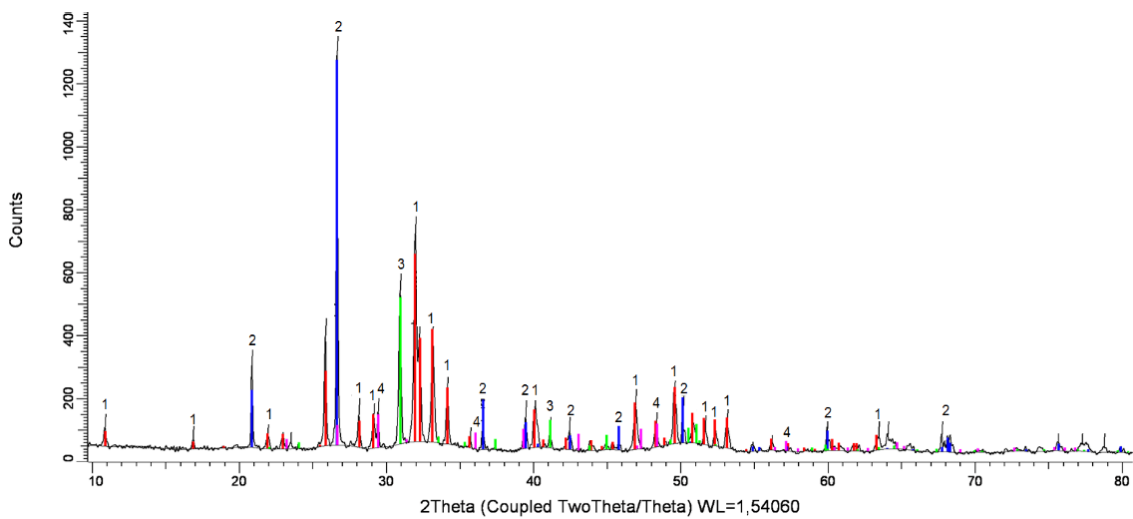


Рис. 2. Дифрактограмма фосфоритной муки: 1 – Fluorapatite; 2 – Quartz; 3 – Dolomite; 4 – Calcite

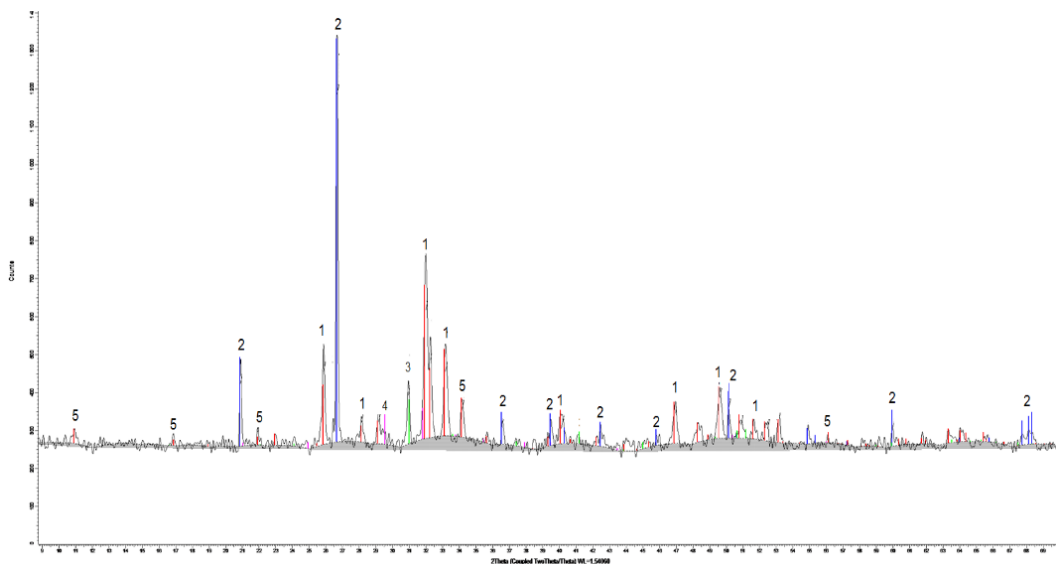


Рис. 3. Дифрактограмма активированной фосфоритной муки: 1 – Sodium Calcium Fluoride Carbonate Phosphate; 2 – Quartz; 3 – Dolomite; 4 – Calcite; 5 – Fluorapatite.

Положительное влияние проведения операции предварительной химической активации оценивали по степени обогащения фосфорной кислоты редкоземельными металлами, извлечению фосфора и контролируемых примесей из фосфоритной муки при сернокислотном выщелачивании.

Результаты выщелачивания фосфоритной муки при температуре 80°C, продолжительности 120 мин в зависимости от концентрации серной кислоты приведены на рисунке 4.

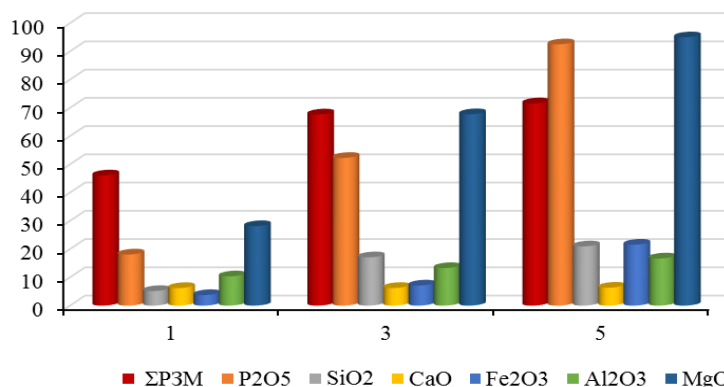


Рис. 4. Зависимость извлечения в раствор компонентов активированной фосфоритной муки от концентрации серной кислоты.

Максимальное извлечение редкоземельных металлов и фосфора получено при выщелачивании в 5 % растворе серной кислоты.

Для сравнения полученных результатов проведено выщелачивание в аналогичных условиях фосфоритной муки без химической активации (рис. 5, таблица 1).

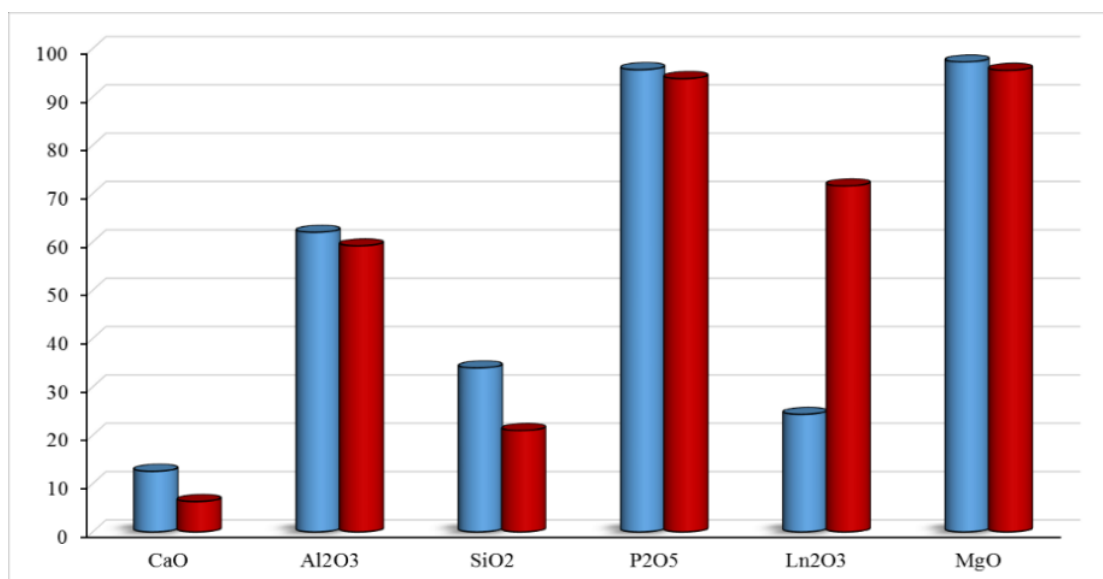


Рис. 5. Влияние химической активации фосфоритной муки на степень извлечения компонентов в раствор.

Таблица 1

Концентрация контролируемых компонентов в ЭФК, г/дм³ (Т:Ж=1:5, 80°C)

ЭФК, г/дм ³	P ₂ O ₅	ΣPЗМ	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
Без активации	39,36	0,142	2,79	14,92	12,50	3,22
После активации	40,04	0,490	2,80	6,33	7,74	0,97

Полученное значительное увеличение степени извлечения редкоземельных металлов при выщелачивании из фосфоритной муки после активации можно объяснить тем, что значительная часть флюороапатита,

основного компонента фосфоритной муки, претерпела изменение за счет внедрения карбонат-иона, с образованием новой фазы - Sodium Calcium Fluoride Carbonate Phosphate.

Сорбционное извлечение РЗМ представляется наиболее целесообразным на этапе первичного концентрирования [12].

Сорбцию РЗМ из экстракционной фосфорной кислоты проводили на катионите Puerosorb 140 при продолжительности 100 мин, температуре 25°C, соотношение Ж:Т=50:1. Установлено, что содержание суммы РЗМ в насыщенном катионите Puerosorb 140 равно 1,5 мас. %.

Десорбцию РЗМ из катионита проводили смесью сульфата аммония с серной кислотой состава 30 г/дм³ H₂SO₄+300 г/дм³ (NH₄)₂SO₄ температура 25 °С; соотношение Ж:Т=(0,8÷1,1):1; продолжительность 1,0-1,5 ч. Степень десорбции равна 96,6%. Состав десорбата и исходного для осаждения РЗМ раствора приведен в таблице 2.

Таблица 2

Состав РЗМ-содержащих растворов, г/дм³

Десорбат (пульпа)			Исходный раствор для осаждения РЗМ		
РЗМ	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	РЗМ	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
19,35	300,2	30,0	4,20	66,7	6,6

Основной задачей при выделении редкоземельных металлов из водных растворов является получение осадка, при переработке которого не встречаются затруднения. Как правило, это гидроксиды, оксалаты, карбонаты, хлориды. Для осаждения редкоземельных

металлов, выбран карбонат натрия, как наиболее экономически выгодный реагент.

Осадок, образовавшийся в результате обработки десорбата раствором карбоната натрия, прокаливали при температуре 950 °С в течение 2 ч. Дифрактограмма концентрата РЗМ представлена на рисунке 6.

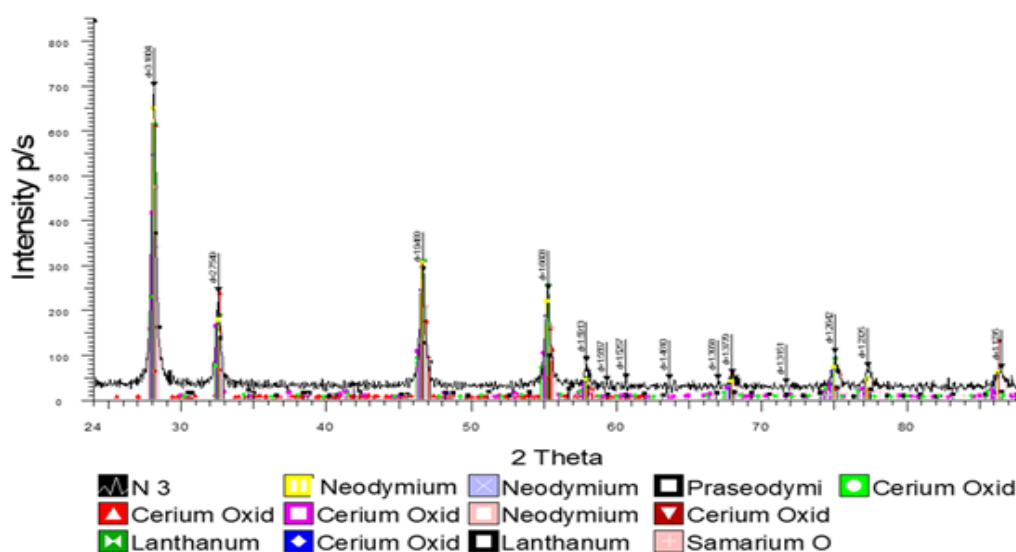


Рис. 6. Дифрактограмма кондиционного концентрата РЗМ.

Состав полученного оксидного концентрата РЗМ, мас. %: Fe₂O₃ 0,11; CaO 0,48; SiO₂ 0,06; P₂O₅ 0,34; Na₂O 0,3; ΣРЗМ 92,22 %.

Выводы. Предложена технологическая схема извлечения редкоземельных металлов из фосфорита. Показано, что при химической активации фосфоритной муки в растворе гидрокарбоната натрия происходит изменение минеральной структуры с образованием новой фазы - Sodium Calcium Fluoride Carbonate Phosphate. Получено, что без активации извлечение РЗМ из фосфоритной муки в сернокислый раствор составило 24,33%, а после активации - 71,6%. В

результате сорбционного извлечения РЗМ из обогащенной редкоземельными металлами экстракционной фосфорной кислоты получен концентрат содержащий 92,2% редкоземельных металлов.

Литература:

1. Найманбаев М.А., Бектурганов Н.С., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А. Исследования по получению концентратов РЗЭ из рудного и техногенного сырья Республики Казахстан // Наука, новые технологии и инновации - Бишкек, 2013. - №4. - С. 75-78.
2. Zhili Li, Zhihao Xie, Jie Deng, Dongsheng He, Hengqin Zhao and Huan Liang. Leaching Kinetics of Rare Earth Elements in

- Phosphoric Acid from Phosphate Rock // *Metals* 2021, 11, 239. <https://doi.org/10.3390/met11020239>
3. Wu S., Wang L., Zhao L., Zhang P., El-Shall H., Moudgil B., Zhang L. Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes—A critical review. *Chem. Eng. J.* 2018, 335. - P. 774–800.
 4. Puchelt H.; Emmermann R. Bearing of rare earth patterns of apatites from igneous and metamorphic rocks. *Earth Planet. Sc. Lett.* 1976, 31. - P. 279–286.
 5. Awadalla G.S. Geochemistry and microprobe investigations of Abu Tartur REE-bearing phosphorite, Western Desert, Egypt. *J. Afr. Earth Sci.* 2010, 57. - P. 431–443.
 6. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. - Л.: Химия. 1981. - 224 с.
 7. Zhili Li, Zhihao Xie, Jie Deng, Dongsheng He, Hengqin Zhao, Huan Liang. Leaching kinetics of rare earth elements in phosphoric acid from phosphate rock // *Metals* 2021, 11, 239. P. 1–17. <https://doi.org/10.3390/met11020239>
 8. Смирнова Д.Н. Дефторирование экстракционной фосфорной кислоты на кремнийоксиглеродных адсорбентах с последующим извлечением редкоземельных элементов. Дис.... канд.техн.наук – Иваново 2019.-139 с.
 9. Сахаров Ю.Н., Махоткин А.Ф., Махоткин И.А., Ситкин А.И. Механизм и кинетика разложения фосфатного сырья // *Журнал Прикладная механика и химическая технология.* 2011. №3. – С. 6–10.
 10. Собиров, М., Назирова, Р., Хамдамова, Ш., Таджиев, С. (2020). Интенсификация процесса получения комплексных суспендированных удобрений с инсектицидной активностью. Монография. <https://doi.org/10.36074/tad-sob-naz-ham.monograph>
 11. Патент 32333 РК. Способ подготовки алюмосиликатного сырья перед выщелачиванием // Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В., Позмогов В.А., Имангалиева Л.М. опубл. 31.08. 2017, бюл. №16.
 12. Лохова Н.Г., Найманбаев М.А., Балтабекова Ж.А., Касымжанов К.К. Сорбционное извлечение и концентрирование редкоземельных металлов из растворов экстракционной фосфорной кислоты // *Комплексное использование минерального сырья.* – 2018.–№3.–С.62–68.