

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ

## МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-практической конференции  
ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНЫХ,  
РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ



Алматы 2018 Almaty

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ**

**Металлургия ғылымы мен өнеркәсібінің мәселелеріне және белгілі  
ғалым металлург, ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі,  
Қазақстан Республикасы Мемлекеттік сыйлығының иегері  
Болат Балтақайұлы Бейсембаевті еске алуға арналған  
«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»  
атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияның**

**МАТЕРИАЛДАРЫ**

**МАТЕРИАЛЫ**

**Международной научно-практической конференции  
«Эффективные технологии производства цветных, редких и  
благородных металлов», посвященной проблемам металлургической  
науки и промышленности и памяти известного ученого-металлурга,  
члена-корреспондента Академии наук РК,  
лауреата Государственной премии Республики Казахстан  
Булата Балтакаевича Бейсембаева**

**PROCEEDINGS**

**of International scientific and practical conference  
“The Effective Technologies of Non-Ferrous,  
Rare and Precious Metals Manufacturing” devoted to the metallurgy  
science and industry concerns and in memory of well-known scientist  
of metallurgy, Associate Member of the National Academy  
of Sciences of Kazakhstan, the honoree of the State Prize of the  
Republic of Kazakhstan Bulat Baltakayevich Beisembayev**

**Алматы 2018**

**УДК 669**  
**ББК 34.3**  
**Э94**

**Ответственный редактор:** д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К.

**Жауапты редактор:** т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К.

**Редакционный совет:** д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К., д.т.н., проф. Загородняя А.Н., д.т.н. Квятковский С.А., к.т.н. Кульдеев Е.И., к.х.н. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

**Редакциялық алқа:** т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К., т.ғ.д., проф. Загородняя А.Н., т.ғ.д. Квятковский С.А., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., х.ғ.к. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

**«Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов»:** Материалы Межд. научно-практ. конф. / Сост.: к.х.н. Темирова С.С., к.т.н. Кульдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 с.

**«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»:** Халықар. ғыл. практ. конф. материалдары / Құраст.: х.ғ.к. Темирова С.С., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 б.

**ISBN 978-601-323-132-7**

В Материалах конференции «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов» представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований в области металлургии цветных, редких и благородных металлов, обогащения минерального и техногенного сырья, получения высокочистых металлов и перспективных материалов, а также разработки новых и усовершенствования существующих технологических схем, процессов и аппаратов.

Материалы конференции предназначены для ученых и специалистов, работающих в области переработки минерального сырья и материаловедения.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары» атты конференцияның материалдарында түсті, сирек және асыл металдар металлургиясы, минералдық және техногенді шикізаттарды байыту, тазалығы жоғары металдар мен келешегі зор материалдарды алу, сонымен қатар жаңа технологиялық схемаларды, үрдістерді және аппараттарды жасап шығару және олардың бұрыннан келе жатқан түрлерін жетілдіру салаларындағы іргелі және қолданбалы зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Конференция материалдары материалтану және минералды шикізаттарды өңдеу саласында жұмыс жасайтын ғалымдар мен мамандарға арналған.

**УДК 669**  
**ББК 34.3**

**ISBN 978-601-323-132-7**

© АО «ИМиО», 2018

# ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МИНЕРАЛЬНОЙ КИСЛОТЫ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ ВСКРЫТИЯ ФОСФОРНОГО ШЛАКА

<https://doi.org/10.31643/2018-7.24>

\*Бочевская Е.Г.<sup>1</sup>, Каршигина З.Б.<sup>1</sup>, Шарипова А.С.<sup>1</sup>, Абишева З.С.<sup>1,2</sup>  
ORCID: 0000-0001-5413-6446 0000-0002-3025-7363 0000-0002-2618-9521 0000-0002-4506-0694

<sup>1</sup>АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан,  
\*elena\_bochevskaya@mail.ru;

<sup>2</sup>НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева», г. Алматы, Казахстан

**Аннотация.** Проведены термодинамические расчеты энергий Гиббса для реакций взаимодействия компонентов фосфорного шлака с минеральными кислотами: серной, фосфорной, соляной и азотной. Реакции термодинамически благоприятны и практически необратимы. Исключение составляет реакция взаимодействия  $Fe_2O_3$  с соляной кислотой. С повышением температуры от 60 до 100 °С возрастает степень диссоциации молекул воды, что является причиной гидролиза, и тем самым влияет на результаты солянокислой обработки. В качестве выщелачивающего агента рекомендована азотная кислота, которая способствует переводу кальция в раствор на 35 %,  $Al_2O_3$  ~ 0,1 % и железа ~ 7,5 %, а  $\Sigma PЗМ$  на 0,34 %. Изучено влияние концентрации азотной кислоты от 2,0 до 5,0 моль/дм<sup>3</sup> на выщелачивание кальция, алюминия, железа и  $\Sigma PЗМ$ . Выбрана оптимальная концентрация  $HNO_3$  3,5 моль/дм<sup>3</sup>. При этом извлечение  $\Sigma PЗМ$  в кек составляет ~ 99 %. Кальций переходит в фильтрат на 36-37 %, алюминий – на 0,1 % и железо на ~ 7 %.

В настоящее время разработана технология переработки шлаков фосфорного производства с получением осажденного диоксида кремния и коллективного концентрата редкоземельных металлов [1]. Однако качество конечных продуктов по наличию в них примесей не отвечает уровню, который определяется требованием потребителя. Для наиболее полной утилизации этих отходов необходимо изыскание способов, обеспечивающих удаление нежелательных примесей из тонкодисперсного диоксида кремния и коллективного концентрата, что позволит повысить качество этих продуктов.

Анализ научно-технической литературы показал, что в настоящее время источниками получения осажденного диоксида кремния являются различные промышленные отходы и отходы продукции с истекшим сроком эксплуатации [2, 3]. Промышленными отходами, которые могут представлять интерес с точки зрения извлечения из них редкоземельных металлов (РЗМ), являются красные шламы глиноземного производства [4, 5], золошлаковые отходы от сжигания углей [6-8] и отходы фосфорной промышленности [9]. Выяснено, что ни один из рассмотренных способов переработки техногенных отходов не раскрывает качественного состава конечных продуктов. В целом ряде технологий по получению концентрата редкоземельных металлов или осажденного диоксида кремния по существующим стандартам предъявляются жесткие требования к содержанию таких примесей, как кальций, железо и алюминий. Например, очистка концентрата РЗМ от этих макропримесей связана с трудностями, обусловленными близкими химическими свойствами железа, алюминия и редкоземельных элементов.

Цель работы - при выщелачивании фосфорного шлака минеральной кислотой перевести такие примеси, как алюминий, железо и частично оксид кальция в раствор, а  $\Sigma PЗМ$  максимально сконцентрировать в кек.

Объектом исследований являлась технологическая проба шлака, содержащая, мас. %: 38,02  $SiO_2$ , а из основных примесей 40,51  $CaO$ , 1,94  $Al_2O_3$  и 1,99  $Fe_2O_3$ ,  $\Sigma PЗМ$  532,79 г/т. В

шлаке выявлено 10 элементов группы редкоземельных металлов, количественное содержание которых представлено на рисунке 1.

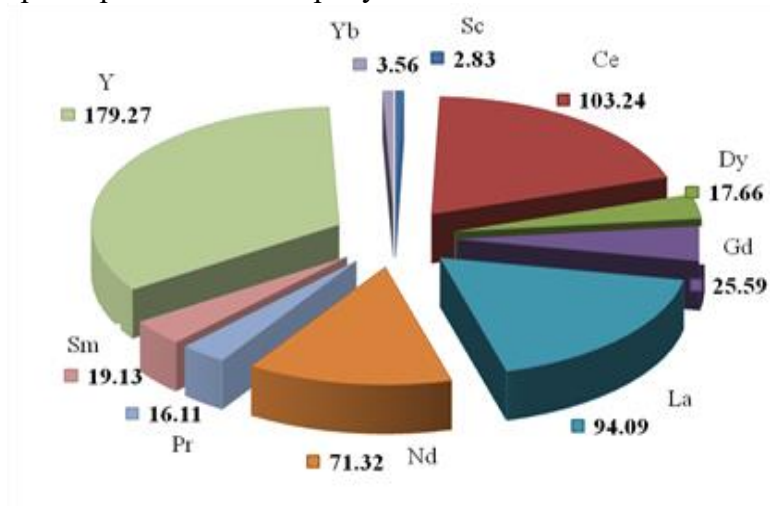


Рисунок 1 – Содержание редкоземельных металлов (г/т) в шлаке

Как известно [10], ввиду изменения физических и химических свойств лантаноидов их подразделяют на две группы: легкие и тяжелые. Из присутствующих в фосфорном шлаке редкоземельных элементов к группе легких лантаноидов относятся лантан, церий, празеодим, неодим и самарий; к группе тяжелых – иттрий, гадолиний, диспрозий и иттербий.

Учитывая результаты ранее проведенных физико-химических исследований шлака фосфорного производства с использованием инструментальных и химических методов анализа [11, 12], установлено присутствие в нем следующих соединений:  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub> (90-92 % стекло псевдоволластонитного состава), стеклообразного кремнезема SiO<sub>2</sub>, двухкальциевого силиката  $\gamma$ -2CaO·SiO<sub>2</sub>, гиролита Ca<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>](OH)<sub>2</sub>, примеси гидроалюмосиликата кальция CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и кальцита CaCO<sub>3</sub>.

Силикаты кальция являются достаточно прочными соединениями, поэтому для оценки возможности протекания реакций вскрытия шлака различными кислотными реагентами изучены термодинамические характеристики их взаимодействия с основными фазовыми составляющими фосфорного шлака.

Термодинамический расчет вероятности протекания процессов взаимодействия компонентов фосфорного шлака с минеральными кислотами: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl и HNO<sub>3</sub> осуществляли, учитывая фазовый и химический составы исходного продукта.

Расчеты проводили с использованием компьютерной программы HSC 5 Chemistry компании «Outokumpu Oy» [13].

Редкие земли в пробе шлака присутствуют в виде карбонатапатита Ca<sub>10</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>CO<sub>3</sub> или редкоземельного апатита [12], в базе данных компьютерной программы HSC 5 Chemistry отсутствуют. Поэтому с точки зрения извлечения РЗМ представляли интерес соединения кальция, в которые могут внедряться в виде включений соединения редкоземельных металлов.

Соединения кальция представлены фазой псевдоволластонита  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>, гиролита Ca<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>](OH)<sub>2</sub>, а также примеси гидроалюмосиликата кальция CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и кальцита CaCO<sub>3</sub>.

Гиролит Ca<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>](OH)<sub>2</sub> можно представить как 2(2CaO·3SiO<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O), поэтому для расчетов использовалось соединение 2CaO·3SiO<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O, которое имеется в базе данных компьютерной программы.

В фосфорном шлаке в небольшом количестве присутствуют соединения алюминия и железа, которые при взаимодействии с кислотами могут переходить в РЗМ-содержащий раствор и оказывать влияние на его дальнейшую переработку и,

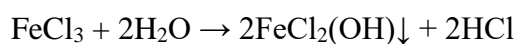
соответственно, качественный состав конечного концентрата. Алюминий в фосфорном шлаке представлен фазой гидроалюмосиликата кальция  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ввиду отсутствия этого соединения в базе данных для термодинамических расчетов использовали близкое по составу соединение  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для термодинамических расчетов взаимодействия соединения железа с кислотами использовался его оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Реакции взаимодействия основных составляющих фосфорного шлака с минеральными кислотами:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  представлены в таблице 1. Расчеты по определению энергии Гиббса для представленных в таблице 1 реакций осуществлялись в диапазоне температур от 20 до 100 °С. О вероятности и полноте протекания процесса можно судить по отрицательным значениям энергии Гиббса  $\Delta G_T^\circ < 0$  представленных реакций.

Как видно из таблицы 1, во всех случаях, рассчитанные значения энергий Гиббса для реакций взаимодействия псевдоволластонита, гиролита, гидроалюмосиликата кальция, оксида алюминия и гематита с минеральными кислотами имеют отрицательные величины. Реакции термодинамически благоприятны и практически необратимы.

Исключение составляет реакция взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с соляной кислотой, которая протекает очень медленно. С повышением температуры от 60 до 100 °С реакция термодинамически маловероятна. С увеличением температуры возрастает степень диссоциации молекул воды, что является причиной гидролиза, который, в свою очередь, влияет на результаты солянокислой обработки:



По рассчитанным значениям энергии Гиббса можно предполагать о возможности протекания процесса вскрытия фосфорного шлака  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (таблица 1), но окончательные выводы необходимо формулировать после проведения экспериментальных исследований.

Следует отметить, что в результате реакции серной кислоты с основным составляющим фосфорного шлака – псевдоволластонитом, образуется гипс, который в дальнейшем после выщелачивания может создать проблемы при сгущении и фильтрации растворов, и при дальнейшей переработке кремнийсодержащих кеков.

Таким образом, согласно термодинамическим расчетам при выборе минеральной кислоты для изучения распределения примесей кальция, алюминия и железа по продуктам выщелачивания фосфорного шлака, предпочтение было отдано фосфорной, соляной и азотной кислотам.

Эксперименты проводили при следующих условиях: концентрация минеральных кислот 2,0 моль/дм<sup>3</sup>; температура распульповывания шлака и добавления кислоты 50 °С; температура выщелачивания 60 °С; соотношение Ж/Т = 2,6 см<sup>3</sup>/г; продолжительность 1 час; скорость вращения мешалки 500 об/мин. Кеки промывали водой на фильтре до рН 7. После каждого опыта, полученные фильтраты и промывы анализировали на кальций, алюминий, железо и РЗМ. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, при выщелачивании шлака соляной и азотной кислотами идет частичное разложение силиката кальция с переводом последнего в раствор ~ на 35 % в обоих случаях. Фосфорная кислота способствует переходу  $\text{CaO}$  в фильтрат только на 5,4 %. Алюминий при использовании азотной кислоты практически не выщелачивается, его извлечение держится на уровне 0,08 %. Применение фосфорной и соляной кислот несколько способствуют повышению перехода  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в раствор на 1,27 и 0,19 %, соответственно.

Таблица 1 – Термодинамические параметры реакций взаимодействия составляющих фосфорного шлака с минеральными кислотами

Реакции	Энергия Гиббса $\Delta G_T^\circ$ , (кДж/моль)				
	Температура, °С				
	20	40	60	80	100
<b>Серная кислота <math>H_2SO_4</math></b>					
$CaSiO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + SiO_2 + H_2O$	-184,251	-183,726	-183,192	-183,649	-182,098
$2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2.5H_2O + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 3SiO_2 + 4.5H_2O$	-350,373	-347,224	-344,195	-341,276	-338,454
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 2H_2SO_4 = CaSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 2SiO_2 + 6H_2O$	-359,721	-332,055	-303,937	-275,384	-246,407
$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$	-246,362	-221,583	-196,448	-170,961	-145,130
$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$	-125,662	-100,379	-74,705	-48,646	-22,212
<b>Фосфорная кислота <math>H_3PO_4</math></b>					
$3CaSiO_3 + 2H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 3H_2O$	-110,432	-95,375	-78,624	-61,415	-43,944
$2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2.5H_2O + 4H_3PO_4 = 2Ca_3(PO_4)_2 + 9SiO_2 + 13.5H_2O$	-607,283	-610,905	-614,034	-616,613	-618,593
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 8H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 6AlPO_4 + 6SiO_2 + 18H_2O$	-1135,458	-1175,641	-1235,381	-1284,542	-1333,012
$Al_2O_3 + 2H_3PO_4 = 2AlPO_4 + 3H_2O$	-323,570	-339,227	-354,736	-370,074	-385,221
$Fe_2O_3 + 2H_3PO_4 = 2FePO_4 + 3H_2O$	-294,418	-309,393	-323,942	-338,052	-351,712
<b>Соляная кислота <math>HCl</math></b>					
$CaSiO_3 + 2HCl = CaCl_2 + SiO_2 + H_2O$	-106,010	-106,432	-106,754	-106,977	-107,098
$2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2.5H_2O + 4HCl = 2CaCl_2 + 3SiO_2 + 4.5H_2O$	-208,911	-212,181	-215,388	-218,525	-221,575
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 8HCl = CaCl_2 + 2AlCl_3 + 2SiO_2 + 6H_2O$	-153,116	-143,721	-134,057	-124,071	-113,720
$Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$	-102,715	-92,852	-82,320	-71,104	-59,189
$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$	-5,813	-0,606	5,340	11,971	19,260
<b>Азотная кислота <math>HNO_3</math></b>					
$CaSiO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + SiO_2 + H_2O$	-163,755	-162,744	-161,494	-160,020	-158,336
$2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2.5H_2O + 4HNO_3 = 2Ca(NO_3)_2 + 3SiO_2 + 4.5H_2O$	-324,401	-324,805	-324,869	-324,613	-324,050
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 8HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2Al(NO_3)_3 + 2SiO_2 + 6H_2O$	-404,844	-394,403	-382,636	-369,579	-355,266
$Al_2O_3 + 6HNO_3 = 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O$	-288,941	-277,832	-265,483	-251,935	-237,223
$Fe_2O_3 + 6HNO_3 = 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$	-165,695	-154,227	-142,071	-129,268	-115,857

Таблица 2 - Выщелачивание шлака минеральными кислотами

Кислота	Концентрация в растворе, г/дм <sup>3</sup>				Извлечение в раствор, %			
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	∑РЗМ, мг/дм <sup>3</sup>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	∑РЗМ
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	12,85	0,43	1,23	1,12	5,38	1,27	11,57	0,35
HCl	67,54	0,06	1,19	0,94	35,38	0,19	14,16	0,40
HNO <sub>3</sub>	67,78	0,02	0,60	0,85	34,96	0,08	7,48	0,34

Железо при азотнокислом выщелачивании шлака на ~7,48 % переходит в фильтрат, при этом H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и HCl способствуют извлечению Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в фильтрат на 11,57 и 14,16 %, соответственно. Редкоземельные металлы при использовании в качестве выщелачивающих агентов H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и HCl переходят в раствор практически на одном уровне ~ 0,4 %. При выщелачивании фосфорного шлака азотной кислотой извлечение ∑РЗМ составляет 0,34 %.

Визуальные наблюдения за вскрытием шлака кислотами показали, что процесс идет без осложнений. Исключение составляет выщелачивание шлака фосфорной кислотой, при котором происходит помутнение полученного раствора и выпадение из него белого осадка. Причем осадок выпадает из фильтрата постоянно, несмотря на неоднократную фильтрацию получаемого раствора. Осадок отфильтровали, промыли дистиллированной водой до pH 7 и высушили при температуре 105 °С.

ИК-спектроскопический анализ осадка, полученного после выщелачивания шлака фосфорной кислотой с концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup> показал, что он представляет собой дигидрофосфат кальция Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, что подтвердилось и данными рентгенофазового анализа.

Анализ полученных экспериментальных данных с учетом используемых физико-химических методов анализа позволил рекомендовать в качестве выщелачивающего агента – HNO<sub>3</sub>, которая способствует переводу кальция в раствор на 35 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,08 % и железа – 7,48 %, а ∑РЗМ на 0,34 %.

Исучено влияние концентрации азотной кислоты HNO<sub>3</sub>, моль/дм<sup>3</sup>: 2,5÷5,0 с шагом 0,5 на поведение примесей при выщелачивании. Эксперименты проводили при следующих условиях: температура распульповывания шлака и добавления кислоты 50 °С; температура выщелачивания 60 °С; соотношение Ж/Т = 2,6 см<sup>3</sup>/г; продолжительность 1 час; скорость вращения мешалки 500 об/мин. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние концентрации hno3 на поведение кальция, алюминия, железа и ∑РЗМ в процессе выщелачивания фосфорного шлака

Концентрация, HNO <sub>3</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	Концентрация в растворе, г/дм <sup>3</sup>				Извлечение в раствор, %			
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	∑РЗМ, мг/дм <sup>3</sup>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	∑РЗМ
2,5	52,91	<0,01	0,23	0,439	26,12	0,10	2,31	0,165
3,0	62,80	<0,01	0,32	0,821	28,42	0,09	2,95	0,283
3,5	74,73	<0,01	0,76	0,808	35,67	0,10	7,00	0,293
4,0	81,98	<0,01	1,07	1,317	37,10	0,09	10,40	0,453
4,5	93,62	<0,01	2,66	1,596	40,44	0,09	23,39	0,524
5,0	108,46	<0,01	2,90	1,084	30,79	0,06	16,76	0,234



Как видно из таблицы 3, с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  от 2,5 до 5,0 моль/дм<sup>3</sup> концентрация кальция и железа в растворе повышается от 52,91 до 108,46 и от 0,23 до 2,9 г/дм<sup>3</sup>, соответственно. Концентрация алюминия держится на одном уровне <0,01 г/дм<sup>3</sup>. Извлечение в раствор  $\Sigma\text{РЗМ}$  растет незначительно от 0,2 до 0,5 %.

Обобщая полученный экспериментальный материал, выбрана оптимальная концентрация азотной кислоты 3,5 моль/дм<sup>3</sup>, при которой  $\Sigma\text{РЗМ}$  остается в кеке ~ на 99 %. Кальций переходит в фильтрат на ~ 40 %, алюминий – на 0,1 % и железо на ~ 7 %. Дальнейшие исследования будут направлены на установление технологических параметров процесса выщелачивания фосфорного шлака.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Abisheva Z.S, Karshigina Z.B., Bochevskaya Ye.G., Ata Akcil, Sargelova E.A., Kvyatkovskaya M.N., Silachyov I.Yu. Recovery of rare earth metals as critical materials from phosphorus slag of long-term storage // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 173. – Pp.271 – 282.

2 Xiuli Yang, Junwei Zhang, Xihui Fang. Rare earth element recycling from waste nickel-metal hydride batteries // J. of Hazardous Materials. – 2014. - Vol. 279 - Pp. 384-388.

3 Cristian Tunsu, Christian Ekberg, Teodora Retegan. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury // Hydrometallurgy. – 2014. - Vol. 144-145 – Pp. 91-98.

4 Borra C.R., Pontikes Y., Binnemans K., Van Gerven T. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud) // Minerals Engineering. – 2015. – Vol.76. – P. 20-27.

5 Pat. WO 2013104059 A1. Processes for treating red mud / Boudreault R., Fournier J., Primeau D., Labrecque-Gilbert, M.M.; 2013.

6 Борбат В.Ф., Адеева Л.Н., Михайлов Ю.Л. Сернокислотное извлечение редкоземельных металлов из золы экибастузского угля // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2002. – № 2. – С. 23–27.

7 Концевой А.А., Михнев А.Д., Пашков Г.Л., Колмакова Л.П. Извлечение скандия и иттрия из золошлаковых отходов // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68, № 7. – С. 1075-1078.

8 Пат. 2293134 Российская Федерация, МПК С22 В 59/00, С 22 В 3/06, С 22 В 3/26. Способ извлечения редкоземельных металлов и иттрия из углей и золошлаковых отходов от их сжигания / Кузьмин В.И., Пашков Г.Л., Карцева Н.В., Охлопков С.С., Кычкин В.Р., Сулейманов А.М.; заявитель и патентообладатель: Институт химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН); ОАО «Ниже-Ленское»; заявл. 26.05.2005; опубл. 10.02.2007.

9 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.

10 Зеликман А.Н. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана – М.:Металлургиздат, 1961. – 380 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 Комплексная переработка шлаков фосфорного производства с получением осажденного диоксида кремния, строительных материалов и попутным извлечением ценных компонентов: отчет о НИР / ЦНЗМО МОН РК. – Алматы, 2015. – 62 с. – Инв.№0215РК00465.

13 Программа для расчета термодинамических величин HSC 5 Chemistry, компания Outokumpu. (Финляндия).

## ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МИНЕРАЛЬНОЙ КИСЛОТЫ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ ВСКРЫТИЯ ФОСФОРНОГО ШЛАКА

\*Bochevskaya Ye.G.<sup>1,2</sup>, Karshigina Z.B.<sup>1</sup>, Sharipova A.S.<sup>1</sup>, Abisheva Z.S.<sup>1,2</sup>

ORCID: 0000-0001-5413-6446

0000-0002-3025-7363

0000-0002-2618-9521

0000-0002-4506-0694

<sup>1</sup>“Institute of Metallurgy and Beneficiation” JSC, Almaty, Kazakhstan,

\*elena\_bochevskaya@mail.ru;

<sup>2</sup>“Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev” NJSC,  
Almaty, Kazakhstan

**Abstract.** *Thermodynamic calculations of Gibbs energies for the reactions of the interaction of phosphorus slag components with mineral acids: sulfuric, phosphoric, hydrochloric and nitric. The reactions are thermodynamically favorable and practically irreversible. An exception is the interaction of  $Fe_2O_3$  with hydrochloric acid. As the temperature rises from 60 to 100 °C, the degree of dissociation of water molecules increases, which causes hydrolysis, and thus affects the results of hydrochloric acid treatment. As the leaching agent, nitric acid is recommended, which contributes to the transfer of calcium into the solution by 35 %,  $Al_2O_3$  ~ 0.1 % and iron ~ 7.5 %, and  $\Sigma REMs$  by 0.34 %. The influence of nitric acid  $HNO_3$  the concentration of from 2.0 to 5.0 mol/dm<sup>3</sup> on the leaching of calcium, aluminum, iron and  $\Sigma REMs$  was studied. The optimal of concentration  $HNO_3$  3.5 mol/dm<sup>3</sup> was chosen. At the same time, extraction of  $\Sigma REMs$  in a cake is ~ 99 %. Calcium passes into the filtrate by 36-37 %, aluminum by 0.1% and iron by ~ 7 %.*