

УДК 669.054.82+622.8
AGRIS P01

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/62/33>

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ШЛАКА КАДАМЖАЙСКОГО СУРЬМЯНОГО КОМБИНАТА

©Эркинбаева Н. А., Ошский технологический университет, г. Ош, Кыргызстан,
eshkozu1960@mail.ru

TECHNOLOGY FOR THE EXTRACTION OF RARE EARTH ELEMENTS FROM SLAG KADAMZHAI ANTIMONY COMBINE

©Erkinbaeva N., Osh Technological University, Osh, Kyrgyzstan, eshkozu1960@mail.ru

Аннотация. В статье рассмотрены способы извлечения редкоземельных элементов из отходов (шлака) Кадамжайского сурьмяного комбината. Для этого использовалась электроактивированная вода с добавлением 50%-ной серной кислоты в количестве 3–10% в соотношении Т:Ж 1:1 при температуре 40–80 °C. Содержание редкоземельных элементов в растворе определено фотометрическим методом в среде с pH=2,2 внесением арсеназо (реагент для концентрирования, разделения и определения более 40 элементов), при длине волны 680 нм по отношению к раствору сравнения, в результате которого установлено, что суммарная масса редкоземельных элементов составляла 96 мг/л.

Abstract. The article discusses methods for extracting rare earth elements from waste (slag) of the Kadamzhai Antimony Combine. For this, electrically activated water was used with the addition of 50% sulfuric acid in an amount of 3–10% in the ratio S:L 1:1 at a temperature of 40–80 °C. The content of rare earth elements in the solution was determined photometrically in a medium with pH=2.2 by adding arsenazo (a reagent for concentration, separation and determination of more than 40 elements) at a wavelength of 680 nm with respect to the reference solution, as a result of which it was found that the total mass of rare earth elements was 96 mg/l.

Ключевые слова: сурьма, Кадамжайское месторождение, редкоземельные элементы.

Keywords: antimony, Kadamzhai deposit, rare earth elements.

Известно, что к редкоземельным металлам относятся: лантан, церий, неодим, празеодим, самарий, прометий, гадолиний, европий, тербий, голмий, диспрозий, эрбий, иттербий, лютесций, тулий, скандий, иттрий. Установлено, что наружные электронные уровни этих атомов практически одинаковы, именно с этим связаны химические и физические свойства металлов.

Представители данной группы обладают довольно высокой реакционной способностью, которая усиливается при нагревании. Например, при повышенной температуре некоторые металлы способны реагировать с гидrogenом. Кроме того, при нагревании эти элементы взаимодействуют с кислородом, образовывая стойкие, нерастворимые в воде оксиды.

При горении металлов в атмосферном кислороде наблюдается выделение значительного количества тепла. Именно для этой группы характерна пирофорность —



которые имеют свойства искриться в воздухе. Редкоземельные металлы могут также образовывать гидроксиды, которые плохо растворяются в воде и обладают некоторыми амфотерными свойствами. Практически для всех представителей группы РЗЭ степень окисления равна +3, однако активность элементов не одинаковы. Самым активным считается лантан. Данные элементы используются в совершенно различных отраслях. Например, их широко применяют в стекольной промышленности. Во-первых, они повышают светопрозрачность стекла, а во-вторых эти металлы используются для производства стекла специального назначения – стекла поглощающие ультрафиолетовые лучи или пропускание инфракрасных излучений. С помощью редкоземельных веществ производят жаростойкие стекла [1]. Самые высокие темпы роста РЗЭ прогнозируется для магнитов катализаторов и керамики со средними ежегодными темпами роста 6% за период. Легкие редкоземельные элементы (LREE) используются в производстве жидких катализаторов каталитического крекинга (FCC) автокатализаторов, которые вместе составляют около 16% мирового спроса. Люминофоры и пигменты составляют чуть более 6% от общего объема потребления редкоземельных элементов, но почти 15% по стоимости.

Люминофор является основным рынком для европия и иттербия, тяжелых редкоземельных элементов (HREE) с высокой стоимостью, а также церия [2].

Патентное исследование и анализ литературы показало, что в изобретении [3] разработана технология извлечения редких и редкоземельных металлов из природного Техническим результатом данного изобретения является снижение расходов реагентов (кислот) на выщелачивание редкоземельных элементов из углей или золошлаковых отходов и упрощение процесса извлечения и очистки этих металлов при переработке растворов выщелачиванием.

В [4] предложен способ извлечения РЗЭ из фосфогипса, включающий обработку фосфогипса раствором серной кислоты, фильтрацию и выделение РЗЭ из отхода. Наряду с этим также предложен второй способ извлечения РЗЭ, включающий измельчение исходного материала и его обработку выщелачивающим раствором при нагревании, в котором выщелачивание проводят раствором активированной, путем электролиза воды с добавкой 50%-ной серной кислоты в количестве 3–10% в соотношении Т:Ж=1:1 и температуре 40–80 °C. Использование активированной, путем электролиза воды с добавлением 50%-ной серной кислоты в количестве 3–10%-ной, позволяет повысить степень перехода РЗЭ в раствор и получить РЗЭ высокого качества. Использование предлагаемого способа извлечения редкоземельных элементов из углей и золошлаковых отходов от их сжигания позволит значительно удешевить процесс и повысит содержание РЗЭ в растворе до 99,9% [5].

Способ извлечения РЗЭ из фосфогипса, включает карбонизацию с получением карбоната кальция, его прокладку с образованием оксида кальция, выщелачивание раствором хлорида аммония с получением концентрата редкоземельных элементов, который подвергают сухую классификации с выделением фракции с размером частиц [6].

В изобретение [7] разработана технология извлечения редкоземельных металлов, что может быть использовано при комплексной переработке хвостов обогащения свинцово-цинковых руд. Способ извлечения редкоземельных элементов из отходов обогащения свинцово-цинковых руд включает кислотное выщелачивание, выделение редкоземельных элементов из раствора с дальнейшим получением концентрата при этом выделение редкоземельных элементов проводят осаждением первоначально гидроксидом аммония концентрацией 15–25% с последующим растворением полученного осадка в слабо концентрированной азотной кислоте, затем переводят осаждение редкоземельных элементов

щавелевой кислотой.

Из-за больших объемов складированных и вновь поступающих отходов (шламы, шлаки, порода, золы), обогатительные фабрики, использовавшие технологии выделения редких и драгоценных металлов параллельно с основным производством являлся рентабельным даже при низкой концентрации РЗЭ [8].

В статье В. Ю. Рогова дана оценка ресурсов глинозема и редкоземельных элементов, содержащихся в крупнотоннажных отходах переработки апатит-нефелиновых руд в золошлаковых отходах тепловых электростанций, отходах переработки бокситов [9]. Показана возможность импортозамещения и обеспечение дополнительной потребности в глиноземе для новых алюминиевых заводов за счет использования этих ресурсов. Сформулированы положения о формировании организационно-экономического механизма использования техногенных отходов [10].

В настоящей статье исследованы химический состав техногенных отходов (шлак отвальный и флотационный хвостовой отход) Кадамжайского сурьмяного комбината (КСК). Определены ценные редкоземельные химические элементы (иттербий, иттрий, лантан, скандий и др.) химическим, атомно-эмиссионным и рентгено-флуоресцентным методом [11].

В экспериментальной части предложены [5] способы извлечения редкоземельных элементов, включающий измельчение исходного материала и его обработку выщелачивающим раствором при нагревании, в котором выщелачивание проводятся раствором активированной, путем электролиза воды с добавкой 50%-ной серной кислоты в количестве 3-10% в соотношении Т:Ж=1:1 и температуре 40–80°C. Способы извлечения редкоземельных элементов из техногенных отходов КСК повышают содержание РЗЭ в растворе до 99,5%. Далее 2 мл полученного фильтрата помещают в колбе 50 мл, прибавляют 10 мл воды, 1 мл (1%-ной) аскорбиновой кислоты, (для маскировки ионов Fe^{+3} , которое не реагирует с арсеназо (111), перемешивают и выдерживают 2 мин. Прибавляют 0,5 мл 1%-ной сульфаниловой кислоты, 3 капли 1%-ного раствора а-динитрофенол нейтрализуют, 25 гидрокисью аммония до желтой окраски, далее прибавляют по каплям HCl (3–4%-ную) до обесцвечивания раствора, прибавляют 5 мл буферного раствора ($\text{pH}=2,2$) и 2 мл (0,1%-ного) арсеназо (111) перемешивают. Раствор в колбе доводят водой до метки и перемешивают, через 30 мин. измеряют величину оптической плотности полученного раствора на КФК-3.01 в кювете толщиной 30 мм при длине волне 680 нм по отношению к раствору сравнения т.е. определение содержания РЗЭ проводят путем сравнения оптической плотности полученного раствора и холостого опыта. Далее по градуировочному графику определяют массу суммы РЗЭ в миллиграммах [12–14]. Стандартный раствор соли лантана растворяют в дистиллированной воде 2,05823 г лантан азотнокислый 6-водный ($\text{La}_2(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) в 1000 мл мерной колбе.

Обработка экспериментальных данных проводились на основе следующей формулы:

$$X = \frac{A - a \times 100}{V};$$

где A — количество лантана в пробе, найденное по калибровочной кривой, мг; a — количество лантана найденное в холостой пробег, мг; V — объем раствора, взятой для анализа:

$$X = \frac{(A-a) \times 1000}{V} = \frac{(4,8-0) \times 1000}{V} = 96$$

На основе полученных данных сделаны следующие выводы:

1. Извлечение редкоземельных элементов проводились на основе



электроактивированной воды с добавлением 50%-ной серной кислоты в количестве 3–10% в соотношении Т:Ж=1:1 и температуре 40–80 °С.

2. Содержание РЗЭ в растворе определено фотометрическим методом с pH=2,2 среде с использованием арсеназо (111) при длине волне 680 нм по отношению к раствору сравнения. Суммарная масса извлеченного лантана составляла 96 мг/л.

Список литературы:

1. Кагаков Ю. Н. Химия и химическая технология. Астрахань, 1999. 121 с.
2. Мировая экономика, развитие мировой экономики, проблемы и структура мировой экономики, <http://www.ereport.ru/>
3. Кузьмин В. И. Способ извлечения редкоземельных металлов и иттрия из углей золошлаковых отходов от их сжигания. Патент RU 2 293 134 C1. Начало действия: 2005.05.26. 2007.02.10
4. Чукенова Г. Г., Жекеев М. К., Бахов Ж. К., Анарбаев А. А. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Патент №25549, Республика Казахстан. Опубликовано: 15.03.2012.
5. Батькаева Н. Р., Батькаев Р. И., Батькаева Л. Р., Протопопов А. В. Способ извлечения редкоземельных элементов из углей и золошлаковых отходов от их сжигания. Патент 27450, Казахстан. Опубликовано: 15.10.2013.
6. Юлусов С. Б., Гущин А. П., Дуленин А. П., Суркова Т. Ю. Способ извлечения редкоземельных элементов из ураносодержащих растворов. Патент №26590, Республика Казахстан. Опубликовано: 15.12.2010.
7. Сулейменова У. Я., Тусупбаев Н. К., Ешпанова Г. Т., Кшибеков Б. Д., Танекеева М. Ш. Способ извлечения редкоземельных элементов из отходов обогащения свинцово–цинковых руд. Патент №24708, Республика Казахстан. Опубликовано: 15.09.2014.
8. Гриб Н. Н., Павлов С. С., Рэдлих Э. Ф. Техногенные образования отходов в угле обогащения – источник извлечения редких металлов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. №5-3. С. 371-374.
9. Рогов В. Ю. Техногенные ресурсы получения глинозема и редкоземельных элементов. Каким быть механизму обращения промышленных отходов // Global & Regional Research. 2020. Т. 2. №1. С. 133-138.
10. Чантурия В. А., Козлов А. П., Шодрунова И. В., Ожогина Е. Г. Приоритетные направления развития поисковых и прикладных научных исследований в области использования в промышленных масштабах отходов добычи и переработки полезных ископаемых // Горная промышленность. 2014. №1 (113). С. 54.
11. Эркинбаева Н. А., Тащполотов Ы., Ысманов Э. М. Исследование химического состава промышленных отходов Кадамжайского сурьмяного комбината // Бюллетень науки и практики. 2020. Т. 6. №12. С. 73-78. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/61/08>
12. Цитович И. К. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1985. 319 с.
13. Крещков А. П. Основы аналитической химии. М: Химия, 1976. 480 с.
14. Хитрова О. А. Способ фотометрического определения редкоземельных элементов. Патент РФ №2511375.

References:

1. Kagakov, Yu. N. (1999). Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. Astrakhan. (in Russian).
2. World economy, development of the world economy, problems and structure of the world

economy, <http://www.ereport.ru/>

3. Kuzmin, V. I. Method of extracting rare-earth metals and yttrium from ash and slag waste coal from their combustion. Patent RU 2 293 134 C1. Commencement of action: 2005.05.26. 2007.02.10

4. Chukenova, G. G., Zhekeev, M. K., Bakhov, Zh. K., & Anarbaev, A. A. Method of extracting rare earth elements from phosphogypsum. Patent No. 25549, Republic of Kazakhstan. Published: 15.03.2012.

5. Batkaeva, N. R., Batkaev, R. I., Batkaeva, L. R., & Protopopov, A. V. Method of extracting rare earth elements from coal and ash and slag waste from their combustion. Patent 27450, Kazakhstan. Published: 15.10.2013.

6. Yulusov, S. B., Gushchin, A. P., Dulenin, A. P., & Surkova, T. Yu. Method of extracting rare earth elements from uranium-containing solutions. Patent No. 26590, Republic of Kazakhstan. Published: 15.12.2010.

7. Suleimenova, U. Ya., Tusupbaev, N. K., Eshpanova, G. T., Kshibekov, B. D., & Tanekeeva, M. Sh. A Method for Extraction of Rare Earth Elements from Waste of Lead-Zinc Ore Concentration. Patent No. 24708, Republic of Kazakhstan. Published: 15.09.2014.

8. Grib, N. N., Pavlov, S. S., & Redlikh, E. F. (2016). Tekhnogennye obrazovaniya otkhodov v ugle obogashcheniya - istochnik izvlecheniya redkikh metallov. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovanii*, (5-3), 371-374. (in Russian).

9. Rogov, V. Yu. (2020). Technogenic resources of alumina and rare earth elements production. What should be the mechanism of industrial waste management? *Global & Regional Research*, 2(1), 133-138. (in Russian).

10. Chanturiya, V. A., Kozlov, A. P., Shodrunova, I. V., & Ozhogina, E. G. (2014). Prioritetnye napravleniya razvitiya poiskovykh i prikladnykh nauchnykh issledovanii v oblasti ispol'zovaniya v promyshlennykh masshtabakh otkhodov dobychii pererabotki poleznykh iskopaemykh. *Gornaya promyshlennost'*, (1), 54, (in Russian).

11. Erkinbaeva, N., Tashpolotov, Y., & Ysmanov, E. (2020). Research of the Chemical Composition of Industrial Waste of the Kadamzhay Antimony Combine. *Bulletin of Science and Practice*, 6(12), 73-78. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/61/08>

12. Tsitovich, I. K. (1985). Analiticheskaya khimiya. Moscow. (in Russian).

13. Kreshkov, A. P. (1976). Osnovy analiticheskoi khimii. Moscow. (in Russian).

14. Khitrova, O. A. Method of photometric determination of rare earth elements. RF patent No. 2511375.

Работа поступила
в редакцию 17.12.2020 г.

Принята к публикации
22.12.2020 г.

Ссылка для цитирования:

Эркинбаева Н. А. Технология извлечения редкоземельных элементов из шлака Кадамжайского сурьмяного комбината // Бюллетень науки и практики. 2021. Т. 7. №1. С. 311-315. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/62/33>

Cite as (APA):

Erkinbaeva, N. (2021). Technology for the Extraction of Rare Earth Elements From Slag Kadamzhai Antimony Combine. *Bulletin of Science and Practice*, 7(1), 311-315. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/62/33>

