

Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А.

КИСЛОТНОЕ ВСКРЫТИЕ МИНЕРАЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ

M.A. Naimanbaev, N.G. Lokhova, Zh.A. Baltabekova

ACID AUTOPSY MINERALS RARE EARTH ELEMENTS
KARATAU PHOSPHORITES

УДК: 621.315.591

В данной статье рассматриваются кислотное вскрытие минералов редкоземельных элементов фосфоритов Каратау.

This article discusses acid autopsy minerals of rare earth elements Karatau phosphorites.

В опытах использовали фосфоритную муку с размером зерен 250 мкм, содержание которых составляло не менее 80%. Физико-химические исследования фосфоритов Каратау показали, что редкоземельные элементы (РЗЭ) присутствуют в виде ряда различных по составу и свойствам минералов.

Из полученных данных по изучению кинетики взаимодействия минералов церия, лантана, неодима и диспрозия с растворами азотной кислоты при 25°C

следует, что за первые 40-60 мин степень извлечения РЗЭ в раствор достигает максимальной величины и при дальнейшем изменяется незначительно.

Растворение минералов с относительно монодисперсными частицами в большом избытке растворителя относится к реакции второго порядка [1]. Полученные значения констант скорости реакции приведены в таблице 1.

Из этих данных видно, что соединения лантана имеют высокие значения констант скорости взаимодействия с растворами азотной кислоты 6,0 и 8,5 моль/дм³, а церия (№58), неодима (№60) и диспрозия (№66) с более концентрированными растворами – 8,5 и 10,0 моль/дм³ HNO₃, что хорошо согласуется с систематикой лантаноидов Клемма [2].

Таблица 1.

Константы скорости реакции взаимодействия минералов РЗЭ, входящих в состав фосфоритной руды с растворами азотной кислоты

Концентрация азотной кислоты, моль/дм ³	Константа скорости реакции, моль ⁻¹ ·дм ³ ·с ⁻¹			
	лантан	церий	неодим	диспрозий
3,0	2,22·10 ⁻²	1,03·10 ⁻²	1,15·10 ⁻²	3,43·10 ⁻²
6,0	1,87·10 ⁻¹	5,42·10 ⁻²	7,69·10 ⁻²	9,55·10 ⁻²
8,5	1,96·10 ⁻¹	1,43·10 ⁻¹	1,13·10 ⁻¹	1,28·10 ⁻¹
10	3,89·10 ⁻²	1,35·10 ⁻¹	1,41·10 ⁻¹	9,77·10 ⁻²
12,5	6,67·10 ⁻²	3,68·10 ⁻²	9,76·10 ⁻²	8,62·10 ⁻²

Результаты опытов были обработаны по обобщенному уравнению Колмогорова-Ерофеева [3]:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n} \quad (1)$$

где α – степень выщелачивания; τ - время от начала опыта; K – константа скорости; n – коэффициент, величина которого меняется в зависимости от кинетического характера процесса.

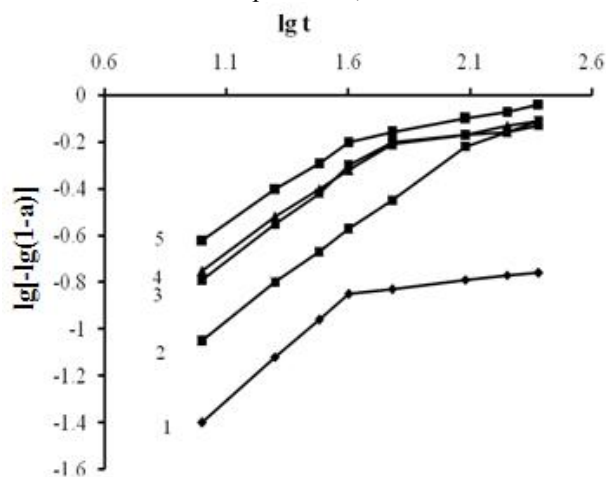
В логарифмическом виде уравнение (1) представляет уравнение прямой:

$$(\lg K)/2,3 + n \lg \tau = \lg[-\lg(1-\alpha)] \quad (2)$$

Изломы на прямых характеризуют изменение механизма протекания гетерогенного процесса взаимодействия, а именно: переход процесса из кинетической в диффузионную область.

Это подтверждает значение величины n , которое изменяется от 0,85 до ~0,3. Из рисунка 1 видно, что в кинетическом режиме реакции проходят первые 40 мин, т.е. скорость реакции на поверхности раздела фаз одна и та же во всех точках поверхности [4]. Для определения скорости реакции применяли метод Рогинского [5] (таблица 2).

Из таблицы 2 видно, что выщелачивание лантана и неодима в растворах 6-10 моль/дм³ HNO₃ проходит с одинаковой скоростью 1,0·10⁻⁴ моль⁻¹·дм³·с⁻¹.



Концентрация раствора азотной кислоты, моль/дм³: 1-3,0; 2-6,0; 3-8,5; 4-10,0; 5-12,5.

Рисунок 1. Обработка экспериментальных данных процесса выщелачивания лантана из фосфорита по уравнению Колмогорова-Ерофеева

Таблица 2

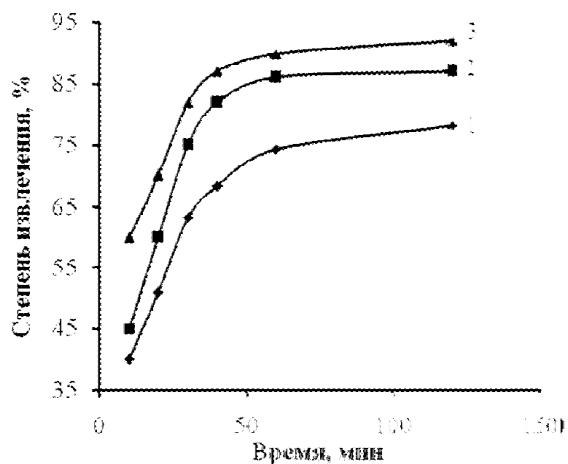
Скорость реакции взаимодействия минералов РЗЭ с растворами азотной кислоты

Концентрация азотной кислоты, моль/дм ³	Скорости реакции, моль ⁻¹ ·дм ³ ·с ⁻¹				
	лантан	церий	неодим	диспрозий	∑РЗЭ
3,0	2,5·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁵	2,2·10 ⁻⁵	2,8·10 ⁻⁵	2,2·10 ⁻⁵
6,0	1,0·10 ⁻⁴	7,2·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁴	8,9·10 ⁻⁵	2,6·10 ⁻⁴
8,5	1,0·10 ⁻⁴	2,8·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	6,7·10 ⁻⁵	8,9·10 ⁻⁵
10,0	1,2·10 ⁻⁴	7,2·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁴	6,7·10 ⁻⁵	9,4·10 ⁻⁵
12,5	4,4·10 ⁻⁴	8,9·10 ⁻⁵	9,4·10 ⁻⁵	8,9·10 ⁻⁵	7,8·10 ⁻⁵

Проявление максимальной скорости перехода церия в раствор азотной кислоты с концентрацией 8,5 моль/дм³ может быть связано с его более полным окислением до четырехвалентного состояния [6]. На рисунке 2 представлены результаты экспериментов по изучению кинетических зависимостей выщелачивания суммы определяемых редкоземельных элементов раствором 8,5 моль/дм³ азотной кислоты в условиях изотермического нагревания при температуре 298-343К.

Характер кинетических кривых указывает, что процесс выщелачивания начинается с максимальной скоростью и интенсифицируется с повышением температуры. Кажущуюся энергию активации взаимодействия редкоземельных элементов, входящих в состав фосфоритной руды, определяли используя уравнение Аррениуса:

$$E_a = \frac{19.1T_2T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_1}{K_2}$$



Температура, К: 1-298; 2-323; 3-343

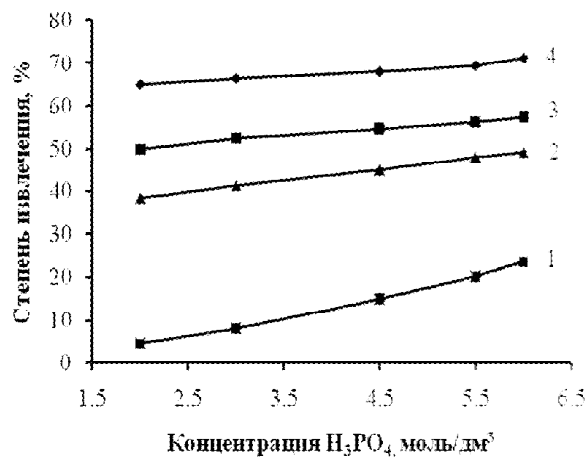
Рисунок 2. Кинетические зависимости взаимодействия минералов РЗЭ с раствором азотной кислоты

Найдено, что кажущая энергия активации для интервала 298-323К равна 41,7 кДж/моль, а для интервала 323-343К – 71,3 кДж/моль.

Полученные результаты позволяют прогнозировать поведение РЗЭ при получении фосфорной кислоты экстракцией азотной кислоты: при применении растворов азотной кислоты с концентрацией 6,0-8,5 моль/дм³ (33-42%) в азотно-фосфорнокислой вытяжке содержание редкоземельных элементов снижается при использовании более концентрированных растворов.

Изучение кинетических закономерностей взаимодействия фосфорной кислоты с РЗЭ-содержащими минералами представляет большой теоретический и практический интерес для выявления условий интенсификации процесса выщелачивания редкоземельных элементов.

На рисунке 3 приведена зависимость степени извлечения при температуре 298 К.

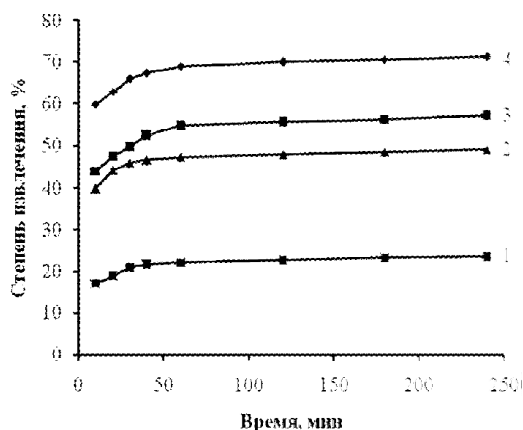


1 – диспрозий; 2 – церий; 3 – неодим; 4 – лантан

Рисунок 3. Зависимость степени извлечения РЗЭ в раствор от концентрации фосфорной кислоты

Возрастание извлечения редкоземельных элементов из фосфоритной руды в фосфорнокислый раствор с увеличением концентрации ортофосфорной кислоты согласуется с изотермой растворимости фосфата лантана в фосфорной кислоте.

На рисунке 4 приведены кинетические зависимости взаимодействия РЗЭ, входящих в состав руды, с раствором фосфорной кислоты при 298К.



1 – диспрозий; 2 – церий; 3 – неодим; 4 – лантан

Рисунок 4. Кинетические зависимости взаимодействия РЗЭ с растворами фосфорной кислоты (6,0 моль/дм³).

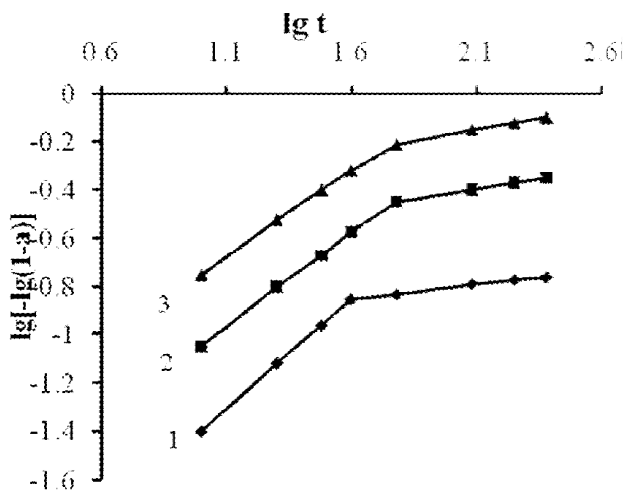
Данные по выщелачиванию редкоземельных элементов обработаны с применением формально кинетических уравнений (таблица 3, рисунок 5).

Из приведенных данных видно, что степень и скорость выщелачивания определяемых РЗЭ возрастает с увеличением концентрации фосфорной кислоты.

Таблица 3

Константы скорости реакции взаимодействия РЗЭ с растворами фосфорной кислоты

Концентрация фосфорной кислоты, моль/дм ³	Константа скорости реакции, моль ⁻¹ ·дм ³ ·с ⁻¹			
	лантан	церий	неодим	диспрозий
2,0	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$2,36 \cdot 10^{-4}$	$5,80 \cdot 10^{-5}$
3,0	$7,07 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$
4,5	$2,88 \cdot 10^{-3}$	$4,85 \cdot 10^{-4}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$
5,5	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$6,65 \cdot 10^{-4}$	$9,95 \cdot 10^{-4}$	$2,36 \cdot 10^{-4}$
6,0	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$8,61 \cdot 10^{-4}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$8,53 \cdot 10^{-4}$



Концентрация кислоты, г/дм³: 1 – 2,0; 2 – 4,5; 3 – 6,0

Рисунок 5. Обработка экспериментальных данных процесса выщелачивания лантана из фосфорита по уравнению Колмогорова-Ерофеева

Таким образом, исследования показали, что взаимодействие минералов редкоземельных элементов фосфоритной руды с фосфорной кислотой при температуре 298К протекает с большей скоростью, чем с азотной – на первой стадии в кинетическом режиме, на второй – диффузионном.

Литература:

- Оспанов Х.К. Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов.– Алматы. «Комплекс», 2006. – 328 с.
- Некрасов Б.В. Курс общей хим.– М.: 1948.–С. 625-634
- Болдырев В.В. Методы изучения кинетики химического разложения твердых веществ. Томск. 1958. 126 с.
- Овчинников А.А., Тимашев С.П., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. – М.: 1986. 288 с.
- Яцемирский К.Б. Кинетические методы анализа. М.: Химия, 1967, 234 с.
- Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Томск, изд-во Томского университета, 1961. Т. 2. 800 с.

Рецензент: к.т.н. Советбеков Б.С.