

УДК 546.87
МРНТИ 31.17.15

ФОСФОР ШИКІЗАТЫНЫҢ ҚҰРАМЫНАН ВИСМУТ ҚОСПАЛАРЫН БӨЛІП АЛУ ҮРДІСІ

Г.Б. РИСБАЕВА, Х.Р. САДИЕВА, А.С. ДАРМЕНБАЕВА, А.Н. НУРЛЫБАЕВА,
Э.А. БАЙБАЗАРОВА, Д.А. КУЛБАЕВА

М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті

Аңдатпа: Мақалада фосфор шикізаты құрамынан висмут қоспаларын бөліп алу үрдісі қарастырылған. Зерттеу жұмысы барысында висмут қоспаларын тұз қышқылымен шаймалап сілтілендіру арқылы бөліп алып, үрдіске әртүрлі факторлардың, атап айтқанда, пульпаны араластыру қарқындылығының, реагент концентрациясының, қатты және сұйық заттардың қатынасының, процесс температурасының және уақыттың әсері зерттеліп, үрдісті жүргізудің оңтайлы шарттары анықталған.

Түйінді сөздер: фосфор шикізаты, висмут қоспалары, шаймалау, сілтілендіру, концентрация, температура

PROCESSES FOR THE RECOVERY OF BISMUTH COMPOUNDS FROM THE COMPOSITION OF PHOSPHATE ROCK

Abstract: The article describes the process of separation of bismuth mixtures from phosphorous raw materials. During the study, bismuth mixtures were extracted by leaching with hydrochloric acid, in addition, the effects of various factors, such as the intensity of the pulp mixing, the concentration of reagents, the ratio of solids and liquids, temperature and process time, and the optimal conditions for the process were investigated.

Keywords: Phosphoric raw materials, bismuth mixtures, leaching, concentration, temperature

ПРОЦЕССЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА ИЗ СОСТАВА ФОСФОРИТНОГО СЫРЬЯ

Аннотация: В статье описан процесс отделения висмутовых смесей от фосфоритного сырья. В ходе исследования висмутовые смеси были извлечены выщелачиванием соляной кислотой, кроме того исследованы влияния различных факторов, таких как интенсивность перемешивания пульпы, концентрации реагентов, соотношения твердых и жидких веществ, температуры и времени процесса, а также определены оптимальные условия проведения процесса.

Ключевые слова: фосфорное сырье, висмутовые смеси, выщелачивание, концентрация, температура

Кіріспе

Түсті, кара және сирек-жер металдарға өнеркәсіптің сұраныстары үнемі өсіп келеді, себебі олардың қолданылуы Қазақстанның стратегиялық және ғылыми-техникалық базасының дамуын айтарлықтай анықтайды. Бұл металдарды шикізаттың дәстүрлі көздерінен алудың белгілі әдістерін пайдалану олардың

қолданылу көлемдерін үнемі арттырып отырады [1-4]. Сондықтан шикізаттың дәстүрлі емес көздерінен және металлургиялық және химиялық өндірістің төмен концентрацияланған қалдықтарынан түсті және сирек-жер металдарын алудың жаңа тиімді әдістерін әзірлеу міндеті орынды болып саналады [5-6].

Сирек металдардың перспективалы және тұрақты шикізат көздері минералды тыңайтқыштарды өңдеу технологиялары негізінде алуға болатын апатит концентраттары болып табылады. Сирек жер металдарының негізінде материалдардың құнын төмендету үшін шикізатты кешенді өңдеу процесінде тікелей ала алады.

Висмут жер қабатында және көптеген белгілі минерал түрінде кеңінен таралғанына қарамастан, ірі, бай, таза висмут кен орындарын түзбейді және әдетте қорғасын, мыс, қалайы-молибден, мышьяк, темір рудаларында жұқа өсінділер түрінде кездеседі. Рудадағы висмуттың мөлшері көбінесе ондық немесе жүздік пайыздық үлесі (тек кейбір кен орындары үшін бірнеше пайыз) құрайды [7]. Рудаларды өндеген кезде висмут қорғасынды, мысты және басқа да концентраттарға өтеді. Сондықтан қазіргі уақытқа дейін негізінен қорғасын, мыс және қалайы өндірістерінде шамамен 90% висмутты ілеспе өнім түрінде алынады.

Тәжірибелік бөлім

Зерттеудің мақсаты қышқыл ерітінділерімен шаймалау арқылы фосфор шикізатынан висмут қоспаларын бөліп алу болып табылады. Концентраттағы висмут қоспаларының мөлшері шамамен $\text{Bi} < 0,0002\%$ болды.

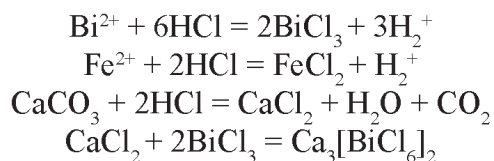
Шаймалау процесі термостатты араластырғышта жүргізілді, бұл гидродинамикалық режимде жоғары репродукциялы дәрежеде өткізуге мүмкіндік береді [8]. Температура $0,5$ градус дәлдікпен сақталды. Ерітіндідегі висмуттың мөлшері МЕСТ 14047.4-78 бойынша колориметрлік әдіспен фотоэлектрлік концентрациясы арқылы анықталды.

Шаймалау реагентінің ерітіндісі $12,2$ моль/дм³ тұз қышқылымен ($57\% \text{HCl}$) қолданумен дайындалған. Дистилденген су шикізатты қайнату үшін қолданылды.

Нәтижелер және оларды талқылау

Тұз қышқылы ерітінділерімен шаймалау арқылы фосфоритті көп компонентті концентраттан висмут қоспаларын бөліп алу үшін руданың құрамы мынадай болды, %: Ni – 1,07, Co – 0,066, Fe_2O_3 – 18,81, Bi – 0,52.

Руда тұз қышқылымен әрекеттескен кезде келесідей реакциялар жүреді:

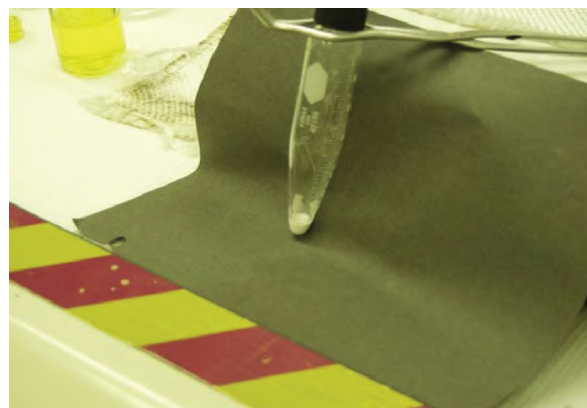


Рудалардың құрамына және никель, кобальт, темір және висмут қасиеттеріне сүйене отырып, осы элементтердің барлығы тұз қышқылы ерітінділерімен шаймалау кезінде өнімді ерітіндіге сәтті өтеді деп болжауға болады.

Тұз қышқылы ерітіндісімен фосфорит шикізатын шаймалау арқылы висмут-құрамдас қоспаны бөліп алу реттілігі төмендегі суреттерде келтірілген.



1-сурет. Тұз қышқылымен шаймалау арқылы фосфорит шикізатынан висмут-құрамдас қоспаны бөліп алу

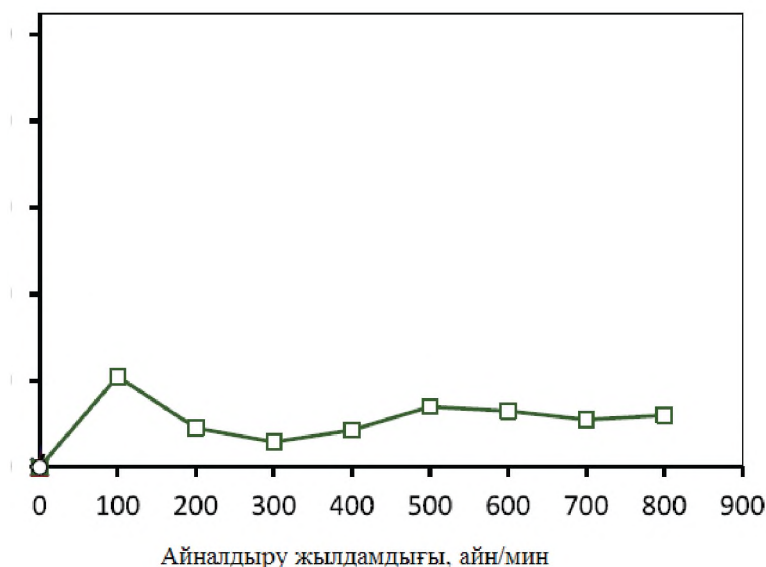


2-сурет. Шаймалау процесінен кейінгі пайда болған қатты висмут қоспасы

Бөліп алу үрдісіне әртүрлі факторлардың әсері зерттелді.

Пульпаны араластыру қарқындылығының әсері. Зерттеу барысында төмендегідей араластыру жылдамдықтары алынды: 100,

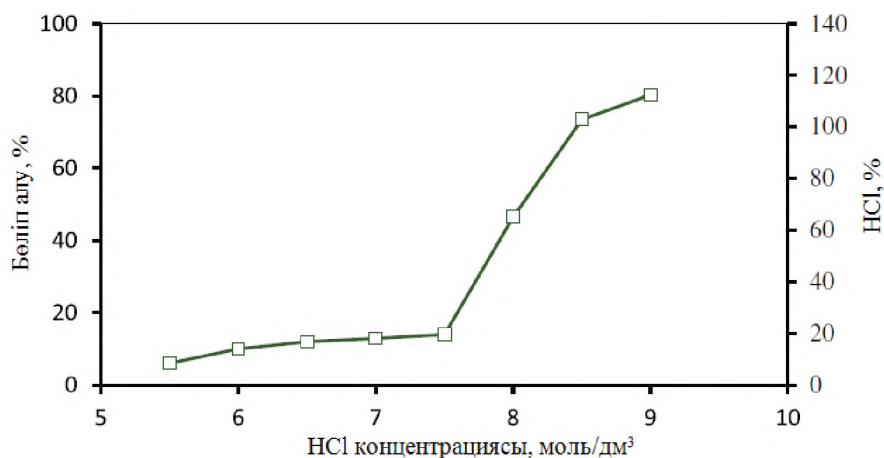
200, 300, 400, 500, 600, 700 және 800 айн/мин. Нәтижелері 3-суретте келтірілген.



3-сурет. Араластыру жылдамдығының бөліп алуға әсері, температура 60°C, тұз қышқылының концентрациясы 7,5 моль/дм³, қатты заттың сұйыққа қатынасы 1:2,6, тәжірибе ұзақтығы 1 сағ.

3-суретте көрсетілгендей, висмут, кальций, никель және темір араластыру жылдамдығы 100-200 айн/мин кезінде бөліп алудың ең жоғары мәнін көрсетті. Араластыру жылдамдығының одан әрі артуы нәтижесінде металл қоспаларын бөліп алу мөлшерінің шамалы өсуіне алып келді. Бұл фосфор концентратының тұз қышқылымен өзара әрекеттесуі жеткілікті жоғары екендігін және реакция бетіне реагенттің берілуі араластырудың тіпті төменгі үгіт жылдамдықтарында да елеулі өзгерістердің жоқ екендігін көрсетеді.

Реагент концентрациясының әсері. Эксперименттер тұз қышқылының келесідей концентрация мәндерінде жүргізілді - 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8; 8,5; 9 моль/дм³. Тәжірибе нәтижелері 4-суретте келтірілген. Суретте көрсетілгендей, тұз қышқылы концентрациясының артуы зерттеліп отырған компонентті бөліп алудың ұлғаюына әкеледі, олардың максималды еруі тұз қышқылының 7,5 моль/дм³ және одан жоғары концентрацияда байқалады.



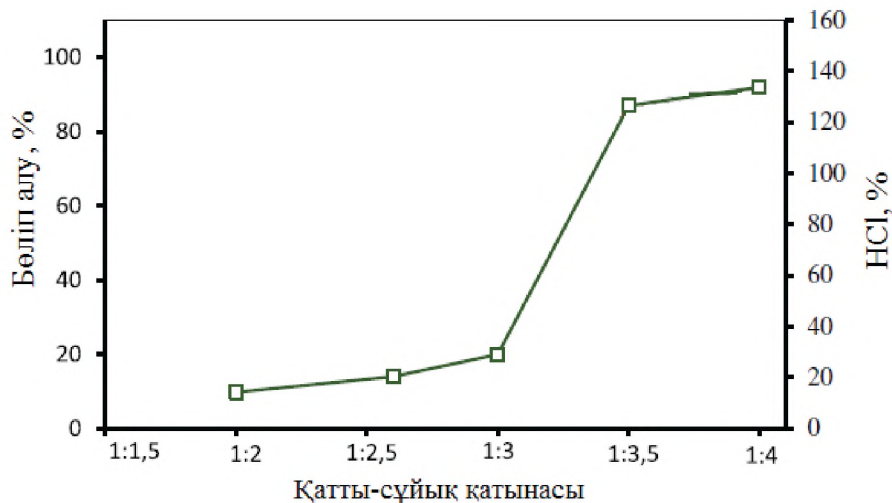
4-сурет. Тұз қышқылы концентрациясының висмут-құрамдас қосылыстарды бөліп алуға әсері, температура 60°C, К:С қатынасы 1:2,6, тәжірибе ұзақтығы 1 сағ, араластырығыштың жылдамдығы 500 айн/мин

Шаймалау арқылы бөліп алу үшін концентрлі тұз қышқылын қолдану керек, сол кезде бөліп алу шығымы да жоғары болады. Осылайша, тұз қышқылының оңтайлы концентрациясы $7,5 \text{ моль/дм}^3$ тең деп алынды, бұл висмут-құрамдас қоспаларды $\sim 82\%$ бөліп алуға алып келді.

Қатты және сұйық заттардың қатынасының әсері. Зерттеу барысында шаймалау

процесінің тұз қышқылы ерітіндісі көлемінің фосфорит шикізатының бірлік мөлшеріне Қ:С қатынасына тәуелділігі зерттелді. Тәжірибе Қ:С келесідей қатынастарында жүргізілді: 1:2; 1:2,6; 1:3; 1:3,5 және 1:4, зерттеу нәтижесі 5-суретте келтірілген.

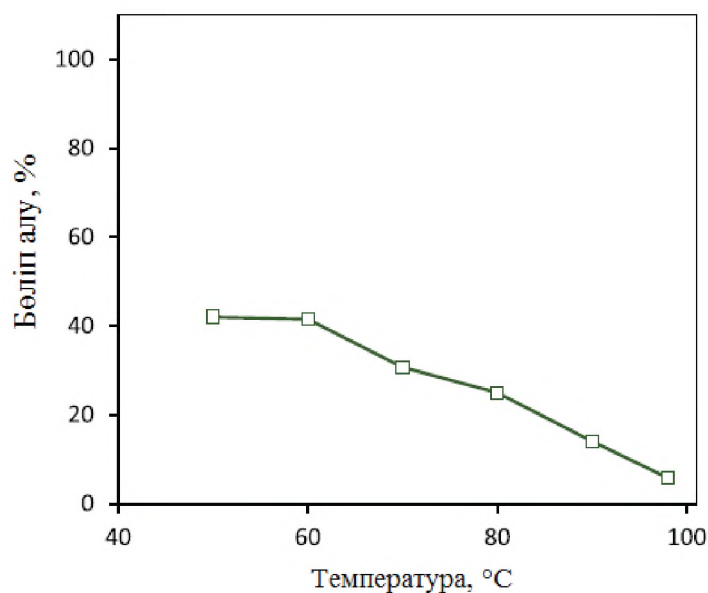
5-суреттен Қ:С қатынасы артқан сайын зерттелетін компоненттердің бөлініп алыну дәрежесінің артатынын көруге болады.



5-сурет. Қатты-сұйық қатынасының Bi бөліп алу дәрежесіне әсері

Қ:С қатынасы 1:2,6 және 1:3 (стехиометрия бойынша ~ 104 және 120% HCl сәйкес келеді) висмут-құрамдас компоненттерді бөліп алуда жоғары дәрежеге жететіні байқалады және ерітіндідегі висмуттың мөлшері сәйкесінше ~ 82 және $\sim 88\%$ құрады.

Процесс температурасының әсері. Зерттеу келесідей шаймалау температураларында жүргізілді: 50, 60, 70, 80, 90 және 98°C , нәтижелері 6-суретте келтірілген. Суреттен көріп отырғанымыздай, 50°C температурада висмут қоспаларын бөліп алу дәрежесі $\sim 86\%$ болды.

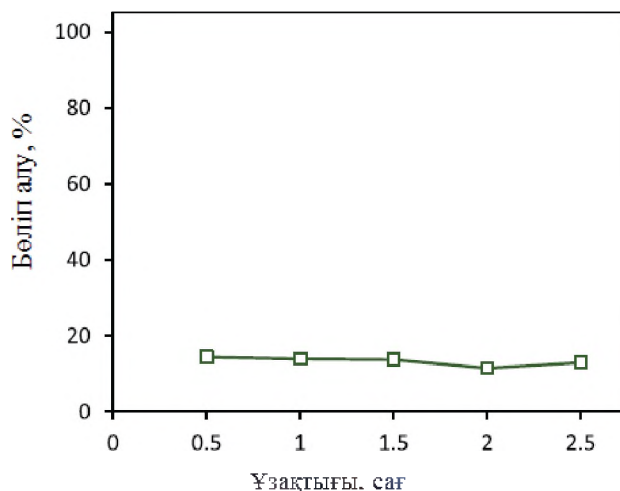


6-сурет. Висмут қоспаларын бөліп алуға температураның әсері: тұз қышқылы концентрациясы $7,5 \text{ моль/дм}^3$, қатты заттың сұйық затқа қатынасы 1:2,6, тәжірибе ұзақтығы 1 сағ, араластыру жылдамдығы 500 айн/мин

Сондай-ақ, 60°-тан асқаннан кейін бөліп алу дәрежесінің төмендегенін байқауға болады. Мұны тұз қышқылының жоғары температура кезінде біртіндеп буланатынымен түсіндіріледі. Осылайша, висмут-құрамдас қоспаларды бөліп алу

үшін оңтайлы температура 50-60°С аралығы болып табылады.

Уақыттың әсері. Шаймалау бойынша эксперименттер келесідей уақыт аралығында жүргізілді: 0,5; 1; 1,5; 2 және 2,5 сағ. Тәжірибе нәтижелері 7-суретте келтірілген.



7-сурет. Шаймалау процесі ұзақтығының висмут-құрамдас қоспаларды бөліп алуға әсері: температура 60°С тұз қышқылы концентрациясы 7,5 моль/дм³, қатты заттың сұйық затқа қатынасы 1:2,6, тәжірибе ұзақтығы 1 сағ, араластыру жылдамдығы 500 айн/мин

Висмут қоспаларын бөліп алу дәрежесінің уақытқа байланысты өзгерісі айтарлықтай көп емес және ол 12-15% құрады. Эксперимент нәтижесі фосфорит шикізатынан висмут қоспаларын тұз қышқылымен бөліп алу дәрежесі процестің ұзақтығына тәуелді емес екендігін көрсетеді. Мұны шикізатты алдын ала сұйылту және 1 сағат ішінде қышқылдың пульпаға біртіндеп енгізуі әсер етеді және оның барысында фосфорит шикізатының құрамдас бөліктерінің тұз қышқылымен өзара әрекеттесетінімен түсіндіруге болады.

Қорытынды

Эксперименттің нәтижелерін ескере отырып, тұз қышқылымен фосфорит шикізатын шаймалау әдісі келесі шарттарға сәйкес жүргізіледі деп қорытындылауға болады: тұз қышқылының концентрациясы - 7,5 моль/дм³; Қ:С қатынасы - 1: 2,6; температура - 60°С; процестің ұзақтығы – 1 сағат; пульпаны араластыруға арналған жылдамдық – 500 айн/мин. Осы жағдайларда ерітіндідегі висмут қоспасының шоғырлануы 0,1г/дм³. Висмут қоспаларын бөліп алу мөлшері 11,8% құрады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Akhmetov I.K., Bobir N.M., Fert M.I., Tyurekhodzhaeva T.Sh., Issues of complete use of Karatau basin phosphate rock materials // Compr. Use Mineral Raw Mater. – 1981. – P. 59–62.
2. Китикова Л.А., Нестеров В.Г., Удалов Я.К. Технология извлечения висмута из упорных мышьяксодежащих руд // «Труды института Средазниипроект». – 1979. – № 23. – С. – 122-128.
3. Соловьева В.И., Хан О.А. Об электролитическом рафинировании висмутистого свинца в азотнокислом электролите // Журнал прикладной химии. – 1962. – №35. – Вып. 2. – С. 15-22.

4. Способ отделения висмута от свинца: Пат. 2049158 Россия, МКИ6 с 25 с 1/18/ Смольков А.А., Медков М. А., Захаров Б.П.; № 5065121/02; Заявл. 14.8.92; Опубл. 27.11.95, Бюл. №23.
5. Dyakova E.I., Gordeeva G.I., Logvinenko A.T., Uryvaeva G.D. About the phase composition of phosphorus slags // Complex Use Mineral Raw Mater. – 2010. - №4. – P. 22–26.
6. Abisheva Z.S., Bochevskaya E.G., Zagorodnyaya A.N., Phrangulidi L.Kh., Habashi F. Phosphorus Slags as Raw Materials for Production of Precipitated Silicon Dioxide and Mineral Additives // Proceedings of the XXIII International Mineral Processing Congress, Istanbul, Turkey. – 2006. – vol. 2. - pp. 1287–1292.
7. Alonso E., Sherman A.M., Wallington T.J., Everson M.P., Field F.R., Roth R., Kirchain R.E. Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies // Environ. Sci. Technol. – 2012. - №46. – P. 3406–3414.
8. Kuzmin V.I., Pashkov G.L., Kartseva N.V., Okhlopov S.S., Kychkin V.R., Suleimanov A.M. A method for extracting rare-earth metals and yttrium from coals and ash-and-slag wastes of their incineration // Pat. Russian Federation No 2293134, IPC C22 B 59/00, C 22 B 3/06, C 22 B 3/26. – 2007. - Applicant and Patentee: Institute of Chemistry and Chemical Technology of SB RAS (ICCT SB RAS); “Nizhne-Lenskoye” PC; Filed 26.05.2005; Publ. 10.02.2007.