

УДК:546.41(575.2) (04)

Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович

д.х.н., профессор, зав. лаборатории переработки минерального и органического сырья
Института химии и фитотехнологии НАН КР

Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович

х.и.д., профессор, минералдык жана органикалык сырьену кайра иштетүү
лабораториясынын башчысы, КР УИАнын Химия жана фитотехнология институту

Murzubraimov Bektemir Murzubraimovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of laboratories for processing mineral and organic raw materials of the Institute of Chemistry and Phytotechnology of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic

Кочкорова Зарипа Бекмырзаевна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Института химии и
фитотехнологии НАН КР

Кочкорова Зарипа Бекмырзаевна

х.и.к., улук илимий кызматкер, КР УИАнын Химия жана фитотехнология институту

Kochkorova Zaripa Bekmyrzaevna

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Institute of Chemistry and Phytotechnology of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic

Турдубай кызы Айну

старший научный сотрудник, Института химии и фитотехнологии НАН КР

Турдубай кызы Айну

КР УИАнын Химия жана фитотехнология институтунун улук илимий кызматкери

Turdubai kyzy Ainur

Senior Researcher, Institute of Chemistry and Phytotechnology of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic

Шаршенбек кызы Анаркүл

научный сотрудник, Института химии и фитотехнологии НАН КР

Шаршенбек кызы Анаркүл

КР УИАнын Химия жана фитотехнология институтунун илимий кызматкери

Sharshenbek kyzy Anarkul

Researcher, Institute of Chemistry and Phytotechnology of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic

Сапарова Айжан Дүйшенбековна

научный сотрудник, Института химии и фитотехнологии НАН КР

Сапарова Айжан Дүйшенбековна

КР УИАнын Химия жана фитотехнология институтунун илимий кызматкери

Saparova Aizhan Dyishenbekovna

Researcher, Institute of Chemistry and Phytotechnology of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
СПЕКА НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ САНДЫКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

**САНДЫК АЙМАГЫНДАГЫ НЕФЕЛИНДҮҮ СИЕНИТТЕРДИН
ЭРИБЕГЕН КАТУУ КАЛДЫГЫН АЖЫРАТУУДА КИСЛОТАНЫН ЖАРАТЫЛЫШЫНА
БОЛГОН ТААСИРИН ИЗИЛДӨӨ**

STUDY OF THE EFFECT OF ACID NATURE ON THE LEACHING PROCESS OF THE SINTER OF NEPHELINE SYENITES OF THE SANDYK DEPOSIT

Аннотация. Исследован элементный состав твердых нерастворимых остатков, полученных при разложении нефелиновых сиенитов методом спекания с использованием углекислого калия и последующего выщелачивания азотной и серной кислотами. Показано, что соединения содержащие алюминий, железо, щелочные, щелочно-земельные металлы в одинаковой степени хорошо растворяются и в азотной и в серной кислотах. В азотной кислоте лучше растворяются соединения марганца, свинца и редкоземельные металлы, а в серной кислоте – соединения стронция и титана.

Показана возможность осаждения алюминия и железа при $\text{pH}=5$ из азотнокислого раствора и получения оксидов металлов с содержанием алюминия 80,6% и железа 19,1%, а также редкоземельных металлов 0,15%.

Ключевые слова: нефелиновые сиениты, спекание, углекислый калий твердый нерастворимый остаток, азотная кислота, серная кислота, алюминий, железа, редкоземельные металлы.

Аннотация. Нефелиндүү сиениттердин куйкумун азот жана күкүрт кислоталары менен ажыратуудан калган эрибеген катуу калдыктын элементтик составы изилденди. Алюминийдин, темирдин, щелочтуу жана щелочтуу жер металлдардын бирикмеси азот жана күкүрт кислоталарында бирдей деңгээлде жакшы эригендиги көрсөтүлдү. Марганецтин, коргошундун жана сейрек кездешүүчү жер металлдар азот кислотасында жакшыраак эресе, ал эми стронцийдин жана титандын бирикмелери күкүрт кислотасында көбүрөөк эригендиги аныкталды.

Азот кычкыл эритмеден алюминийди жана темирди $\text{pH}=5$ чөйрөсүндө чөктүрүүнүн мүмкүнчүлүгү жана алынган металлдардын оксидинде алюминийдин сандык катышы 80,6% ды жана темир 19,1%ды, ал эми сейрек кездешүүчү жер металлдар 0,15% ды түзөөрү көрсөтүлдү.

Негизги сөздөр: нефелиндүү сиениттер, куйкумдоо, калийдин карбонаты, катуу эрибеген калдык, азот кислотасы, күкүрт кислотасы, алюминий, темир, сейрек кездешүүчү металлдар

Annotation. The elemental composition of solid insoluble residues obtained by decomposition of nepheline syenites by sintering using potassium carbonate and subsequent leaching with nitric and sulfuric acids was studied. It was shown that compounds containing aluminum, iron, alkaline, and alkaline-earth metals dissolve equally well in both nitric and sulfuric acids. Manganese, lead, and rare-earth metals dissolve better in nitric acid, while strontium and titanium compounds dissolve better in sulfuric acid. The possibility of aluminum and iron precipitation at $\text{pH}=5$ from a nitric acid solution and the production of metal oxides with an aluminum content of 80.6% and an iron content of 19.1%, as well as rare-earth metals with an content of 0.15%.

Keywords: nepheline syenites, sintering, potassium carbonate, solid insoluble residue, nitric acid, sulfuric acid, aluminum, iron, and rare-earth metals.

Анализ литературных источников приведенный в ранее опубликованной работе [1] показывает, что при переработке руд и отходов производства содержащие определенное количество редкоземельных металлов (РЗМ) в основном применяется гидрометаллургический процесс с использованием неорганических кислот. При этом выявлено, что степень извлечения РЗМ во

многим определяется применяемой кислотой.

В ранее опубликованной работе [2] показано, что в нефелиновых сиенитах Сандыкского месторождения содержится множество металлов, такие как соединений алюминия, железа, кремния, щелочные и щелочно-земельные металлы, легкие, тугоплавкие, редкие, редкоземельные и др. металлы.

С целью данной работы было исследование элементного состава твердого нерастворимого остатка от разложения нефелиновых сиенитов и выявление влияние природы кислоты на процесс растворения соединений металлов включенных нефелиновых сиенитах.

В исследовании использован атомно-эмиссионный спектрометр ICP - AES (Agilent 5900) (для определения содержания алюминия и железа) и ICP-AES/MS (Agilent 7850) (для определения содержания редких и редкоземельных металлов).

Объектом исследования выбрана технологическая проба №2 нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения, имеющая следующий химический состав, масс. %: SiO_2 -56,0; Al_2O_3 -19,65; Fe_2O_3 -2,53; TiO_2 -0,4; K_2O -11,24; Na_2O -2,17. Данные получены на основе силикатного анализа и опубликованы в работе [3].

Разложение нефелиновых сиенитов проведено методом спекания с использованием углекислого калия с последующим выщелачиванием азотной и серной кислотами по методике описанной в работе [4,5]. Твердый нерастворимый остаток от разложения нефелиновых сиенитов отделялся от раствора и промывался дистиллированной водой до удаления сульфат- или нитрат- ионов и сушился при температуре 105-110°C до постоянной массы. Подготовленная проба твердого нерастворимого остатка нефелиновых сиенитов анализировалась на элементный состав с помощью атомно-эмиссионным спектрометра.

В табл.1 представлены элементный состав исходного нефелинового сиенита и твердого нерастворимого остатка, нефелиновых сиенитов.

Таблица 1. Элементный состав исходного нефелинового сиенита и твердого нерастворимого остатка, полученного при разложении нефелиновых сиенитов методом спекания с углекислым калием и последующей обработки азотной и серной кислотой

№	Металлы	Содержание металла					
		Исходный нефелиновые сиениты мг/кг	В твердом нерастворимом остатке полученном при разложении				
			HNO_3		H_2SO_4		
			мг/кг	%	мг/кг	%	
1	2	3	4	5	6	7	
1	Al	97421,34	11892	12,2	11371	11,7	
2	Ba	722,472	118	16,3	108	14,9	
3	Ca	17592,69	2088	11,9	2441	13,9	
4	Ce	47,920	21,6	45,1	32,2	67,2	
5	Cr	70,880	21,7	30,6	18,5	26,1	
6	Dy	1,541	0,93	60,3	0,99	63,6	
7	Er	0,900	0,52	57,8	0,55	61,1	
8	Eu	0,600	0,30	50,0	0,50	83,3	
9	Fe	18363,37	3606	19,6	2251	12,3	
10	Gd	2,221	0,80	36,0	0,87	39,2	
11	Ho	0,328	0,19	57,9	0,17	51,8	
12	K	69152,55	14224	20,6	16428	23,8	
13	La	20,660	8,33	27,2	12,2	59,0	

14	Lu	0,125	20,10	80,0	<0,10	80,0
15	Mg	2886,26	268	9,3	280	9,7
16	Mn	322,691	46,0	14,2	30,0	9,3
17	Na	16029,94	479	2,9	564	3,5
18	Nd	15,506	6,38	41,1	6,86	44,2
19	P	645,222	23,9	3,7	12,2	1,9
20	Pb	35,419	5,85	16,5	27,3	77,1
21	Pr	4,535	1,83	40,4	2,35	51,8
22	S	1575,63	-	-	-	-
23	Sm	2,991	1,28	42,8	1,17	39,1
24	Sr	404,103	72,5	17,9	154	38,1
25	Tb	0,302	0,15	49,7	0,13	43,0
26	Ti	2397,99	2137	89,1	707	29,5
27	Tm	0,147	0,10	68,0	20,10	68,2
28	Yb	0,919	0,76	82,7	0,76	82,7
29	Zn	49,233	11,2	22,7	7,59	15,5
30	Zr	379,184	347	91,5	355	93,6

Из таблицы следует, что по содержанию металлов в твердом нерастворимом остатке, полученном после разложения спека нефелиновых сиенитов, можно судить о том, что азотная и серная кислота по разному влияет на растворимость соединений металлов. Так, если соединения содержащие алюминий, железо, щелочные, щелочно-земельные металлы почти одинаково хорошо растворяются и в азотной и в серной кислоте, то соединения металлов содержащие марганец, свинец и редкоземельные металлы в 1,5, 4,7 и в 1,4 раза (по сравнению серной кислотой), соответственно, лучше растворяются в азотной кислоте, а соединения стронция и титана в 4,7 и 1,4 раза (по сравнению с азотной кислотой) в серной кислоте.

Из редкоземельных металлов металлы цериевой группы, такие как церий, лантан и европий в 1,5, 1,7 и в 2,2 раза, соответственно лучше растворяются в азотной кислоте.

Соединения редкоземельных металлов входящие иттриевую группу, как лютеций и иттербий практически мало растворяются в азотной и серной кислотах, где их остаточное содержание в твердом остатке составляет 80-82%. Следует отметить что соединения циркония в нефелиновых сиенитах практически не разлагаются, их содержание в твердом нерастворимом остатке составляет 91,5-93,6%. Последнее указывает на то, что твердый остаток нефелиновых сиенитов можно перерабатывать на получение соединений циркония.

В работе также рассматриваются результаты исследований по совместному осаждению ионов железа и алюминия при pH=5 из азотнокислого раствора, полученного при разложении спека нефелиновых сиенитов с углекислым калием. Выбор pH=5 раствора осаждения ионов Fe₃⁺ и Al₃⁺ было связано с тем, чтобы в какой-то степени исключить соосаждения гидроксидов щелочно-

земельных и редкоземельных металлов в осадок, так как у последних образование гидроксидов в основном происходит при pH среды выше 6,3 [6]. Кроме того, осаждение ионов Al_3^+ и Fe_3^+ при pH=5 дает возможность при меньшем влиянии алюминия и железа выделить из раствора РЗМ.

Осаждение гидроксидов ионов Fe_3^+ и Al_3^+ из азотнокислого раствора производили раствором гидроксида натрия (концентрация NaOH в пересчете на Na2O 155 г/л) до pH=5.

Контроль pH раствора осуществлялся pH-метром. Осадок промывался до отрицательной реакции на нитрат-ион с дифениламинол. Промытый осадок высушился и прокаливался при температуре 9000С. Полученный продукт подвергался анализу на элементный состав с помощью атомно-эмиссионного спектрометра.

В табл.2 представлены данные элементного состава продукта выделенного из азотнокислого раствора, полученного при разложении нефелиновых сиенитов.

Таблица 2. Элементный состав продукта, полученного осаждением металлов при pH=5 раствором гидроксида натрия из азотнокислого раствора

№	Название металла	Содержание металла в продукте, мг/кг	Процентное содержание металла, %
1	Al	173258	80,6
2	Fe	41040	19,1
3	Ba	100,61	0,05
4	Ga	59,7	0,03
5	Pb	26,9	0,01
6	Sr	20,8	0,01
7	Zr	36,4	0,02
8	Th	81,9	0,04
9	РЗМ	411,8	0,19

Как следует из таблицы, в полученном продукте в основном присутствует алюминий (80,6%) и железо (19,1%), а содержание бария, галлия, свинца, стронция, тория, циркония и РЗМ составляет в пределах 0,01-0,04 и 0,15%, соответственно. Эти данные свидетельствуют о возможности достаточного осаждения ионов Al_3^+ и Fe_3^+ из раствора при pH=5.

Из полученного осадка гидроксидов алюминия и железа извлекали алюминий, путем растворения гидроксидов в растворе гидроксида натрия и получения алюмината натрия. Из алюминатного раствора выделяли гидроксид алюминия раствором азотной кислоты, далее осадок промывался,

высушивался при 1050С и прокаливался при температуре 9500С до постоянной массы.

Методами рентгенографического и электронно-микроскопического исследований изучен фазовый состав и морфология частиц полученного оксида алюминия.

Снимки рентгенограмм оксида алюминия проводили на дифрактометре XRD-27 mini Китай (CuK_2 -излучение). Был исследован диапазон углов $2\theta:50-890$ с шагом 0,0260. Форму и размер частиц полученного оксида алюминия изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA3.

В табл. 3 приведены значения межплоскостных расстояний полученного оксида алюминия и табличные данные эталонных образцов оксида алюминия [7].

Таблица 3. Сравнение межплоскостных расстояний полученного оксида алюминия с эталонными образцами оксида алюминия

Экспериментальные d, Å	Табличные d, Å	
	γ - Al ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃
4,528	4,56	-
2,739	2,80	-
2,413	2,409	-
2,305	2,282	-
1,981	1,979	-
1,518	-	1,513
1,398	1,393	-
1,142	-	1,146

Как видно из таблицы 3 на рентгенограмме имеются пики с межплоскостными расстояниями 4,528; 2,739; 2,413; 2,305; 1,981 и 1,398 Å, характерные для γ -Al₂O₃. Наличие рефлексов со значением межплоскостных

расстояний 1,518 и 1,142 Å свидетельствует о присутствии в полученном продукте α -Al₂O₃.

Снимок СЭМ (рис.1) показывает, что полученный оксид алюминия преимущественно представлен из мелких и крупных агломератов с размером до 500 мкм.



Рис.1. Электронномикроскопический снимок-Al₂O₃, выделенного из натриевого алюминатного раствора

Из изложенного можно заключить, что соединения металлов, присутствующих в нефелиновых сиенитах по разному растворяется в азотной и серной кислоте. Последняя оказывает одинаковое растворяющее действие на соединения алюминия, железа, щелочных, щелочно-

земельных металлов, в азотной кислоте лучше растворяются соединения марганца, свинца и РЗМ, а соединения стронция и титана в серной кислоте.

Показана возможность выделения алюминия и железа в присутствии примесных ионов металлов при pH=5 из азотнокислого раствора.

Литература

1. Кочкорова З.Б., Турдубай кызы А., Шаршенбек кызы А., Мурзубраимов Б.М. Исследование возможности вскрытия нефелиновых сиенитов месторождения Сандык сульфатом аммония для извлечения редкоземельных металлов. //Изв.вузов Кыргызстана. -2025. -№4. -С.170-176.
2. Мурзубраимов Б.М., Кочкорова З.Б., Турдубай кызы А. К вопросу по вскрытию нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения методом спекания с использованием хлорида кальция // ж. Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. -2024. -№7. -с.91-94
3. Шаршенбек кызы А., Кочкорова З.Б., Мурзубраимов Б.М. Исследование возможности разложения нефелиновых сиенитов месторождения Сандык серной кислотой //Известия Ошского технологического университета. -2020. -№2. -с.153-159.
4. Шаршенбек кызы А., Кочкорова З.Б., Мурзубраимов Б.М. Исследование возможности применение карбонатом калия для вскрытия нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения //Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. -2022. -№8. -с.76-80.
5. Шаршенбек кызы А., Кочкорова З.Б., Мурзубраимов Б.М. к вопросу переработки нефелиновых сиенитов методом спекания //Известия НАН КР. -2023. -№1. _с.156-160.
6. Рябчиков Д.И. аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. /Д.И.Рябчиков, В.А. Рябухин. -Москва: Наука. 1966. -455с
7. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов М.: Изд-во литературы по геологии и охрана недр. -1957. 867с. Рентгенометрический определитель минералов. /Под редакцией И.В.Михеевой Птом. Изд-во «Недра» Ленинград.1965. 363с