экстрагирующего вещества. Кроме этого, к основным технологическим показателям, от которых зависит содержание экстрактивных веществ, относятся: температурный режим, оптимальный экстрагент, степень измельченности.

Более того, необходимо отметить, что в современной отечественной научной медицине используется около 300 видов растений, которые включены в Государственный реестр лекарственных растений. Как показывают исследования фармацевтического рынка, то в настоящее время фитопрепараты составляют примерно 25% от общего числа лекарственных средств. Именно эти данные подтверждают актуальность, проведенного исследования и способствуют дальнейшему изучению экстрактивных веществ, содержащихся в растительном сырье.

В современном мире проведение данного исследования является актуальной темой развития фармацевтической промышленности. Определение биологически активных веществ в неофициальном сырье позволяет исследовать новые фитопрепараты с целью улучшения терапевтического эффекта при лечении различных заболеваний. Разработка новых фитопрепаратов проводится в виде биологически активных добавок, необходимых для комплексного лечения заболеваний. Из-за высокой схожести химического строения активных веществ и биохимических процессов в организме человека, данные лекарственные вещества оказывают многостороннее, мягкое, регулирующее и безопасное при длительном применении действие. Расширение сырьевой базы за счёт использования неофициального сырья, приведёт к повышению требований к анализу и стандартизации, используемого растительного сырья.

1. Государственная фармакопея Российской Федерации / МЗ РФ. – XIII изд. – Т.1. – Москва, 2015. – 1470 с.
2. Исякаева Р.Р., Мажитова М.В., Голубкина Е.В., Сухенко Л.Т., Хазова Н.А. Изучение условий экстракции растения рода Солерос (*Salicornia*)// Актуальные проблемы науки, производства и химического образования: сборник материалов IX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. 21–24 ноября 2018 г. / сост. С. Б. Носачев; под ред. Э. Ф. Матвеевой. – Астрахань: Астраханский государственный университет, Издательский дом «Астраханский университет», 2019., - С 19-21.
3. Уранова В.В., Мажитова М.В., Уранов И.О. Изучение особенностей технологии водных извлечений на основе тысячелистника // В книге: Актуальные вопросы современного химического и биохимического материаловедения. Материалы V Международной молодежной научно-практической школы-конференции. Башкирский государственный университет; отв. ред. О. С. Куковинец. 2018. С. 278-281.

Эркинбаева Н.А.¹, Ысманов Э.М.², Ташполотов Ы.^{2,3}

Технология получения редкоземельных элементов из шлака Кадамжайского сурьмяного комбината с применением неорганических и органических реагентов методом осаждения

¹*Ошский технологический университет*

²*Институт природных ресурсов ЮО НАН КР*

³*Ошский Государственный Университет
(Киргизия, Ош)*

doi: 10.18411/lj-06-2021-78

Аннотация

В статье рассмотрены технологии получения редкоземельных элементов из шлака Кадамжайского сурьмяного комбината (КСК) на основе применения неорганических и органических реагентов осадителя (фосфат аммония, магниезильной

смеси, хлорид олова, раствор соляной кислоты) и осаждались ионы металлов (Ba^{2+} , Sh^{2+} , Pv^{2+} , Mg^{2+} , As^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ag^{+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} и др.).

Экспериментально исследовано извлечение редкоземельных элементов (РЗЭ) от примесей и определено специфичность органических реагентов-осадителя (диметилглиоксим, купферон, 8-оксихолин) и последовательное применение реагентов приводит к осадку внутрикompлексного соединения металлов, магния, цинка, алюминия, кадмия, меди, железа, кобальта, никеля и др. Изучено последовательное добавление неорганических и органических осадителей методом экстракции, в результате чего образуется осадок и каждый раз выливается осадок на отвал. Полученный раствор фильтруется через ткань, и определяются содержания РЗЭ фотометрическим методом.

Ключевые слова: РЗЭ, вторичные отходы цветных металлов, органические и неорганические реагенты, извлечение, осаждение, РН среда, маскировка, нейтрализация, буферный раствор, экстрагирование, оптическая плотность, фотометр, сравнение, градуировка, выщелачивание.

Abstract

The article discusses technologies for obtaining rare earth elements from slag of the Kadamzhai Antimony Combine (KSK) based on the use of inorganic and organic reagents of the precipitant (ammonium phosphate, magnesian mixture, tin chloride, hydrochloric acid solution) and precipitated metal ions (Ba^{2+} + Sh^{2+} + Pv^{2+} + Mg^{2+} + As^{2+} + Fe^{3+} + Al^{3+} + Cr^{3+} + Ag^{+} + Hg^{2+} + Ca^{2+} , etc.).

The extraction of rare earth elements (REE) from impurities has been experimentally investigated and the specificity of organic reagents (dimethylglyoxime, kupferon, 8-hydroxycholeline) has been determined and the sequential use of reagents leads to the precipitation of an intracomplex compound of metals, magnesium, zinc, aluminum, cadmium, copper, iron, cobalt, nickel. The sequential addition of inorganic and organic precipitants by the extraction method was studied, as a result of which a precipitate is formed and each time the precipitate is poured onto the dump. The resulting solution is filtered through a cloth, and the REE content is determined by a photometric method.

Keywords: REE, secondary waste of non-ferrous metals, organic and inorganic reagents, extraction, precipitation, PH medium, masking, neutralization, buffer solution, extraction, optical density, photometer, comparison, calibration, leaching.

Введение

В работе [1] определены химический состав твердых отходов Кадамжайского сурьмяного комбината. Установлено, что в отходах имеются следующие редкоземельные (РЗЭ) и особо ценные элементы: иттербий, иттрий, лантан, скандий, титан, ванадий, вольфрам, ниобий, индий, германий, галлий, тантал, молибден, стронций, бериллий, цирконий, кобальт и др. В связи с этим целью данной статьи является извлечение РЗЭ и ценные элементы из отходов КСК.

Извлечение РЗЭ из отходов промышленности требует разработку новых технологий и при этом такая технология является более сложной по сравнению с известными технологиями извлечения цветных металлов из руды из-за сложности компонентов вторичного сырья.

В работе [2] разработан способ извлечения редкоземельных металлов (РЗМ) и иттрия из углей и золошлаковых отходов, на основе выщелачивания и экстракции из растворов РЗМ и иттрия трибутилфосфатом азотной кислотой.

В работе [3] описаны технологии извлечения редких и редкоземельных металлов из природного органического сырья-угля и продуктов сжигания золошлаковых отходов, и из комплексной переработки гипса методом выщелачивания на основе раствора серной кислоты.

Работы [4,5] относятся к извлечению редкоземельных элементов из отходов производства минеральных удобрений–фосфогипса. При этом процесс извлечения включает в себя карбонизации с получением карбоната кальция, с образованием оксида кальция и выщелачивания раствором хлорида аммония с получением РЗЭ.

Экспериментальная часть.

Техногенный отход (шлак отвалная) КСК сушат в естественных условиях, измельчают в щековой дробилке с размерами фракции от 0,1 до 1,0 мм, а затем в шаровой мельнице пропускают через вибросито с ячейки 0,04 мм. В техногенных отходах (шлак отвалная) кроме РЗЭ содержится различные химические соединения [6]. Поэтому для извлечения РЗЭ от примесей взвешивают 100 кг исследуемой пробы. Использовали неорганические реагенты осадителя.

1. Для растворения исследуемой пробы использовали 10% раствор серной кислоты. В процессе растворения шлака осаждаются ионы Ba^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+} в виде сульфатов (MSO_4):

2. Исследуемый раствор фильтруется и определяют pH среды раствора. pH раствора должен быть равной 9, для осаждения ионов Mg^{2+} добавляют раствор $(NH_4)_2HPO_4$ (pH=9), осаждаются $Mg^{2+} + (NH_4)_2HPO_4 + NH_3 + 6H_2O = MgNH_4PO_4 \cdot H_2O + 2NH_3$ [7].

3. Раствор нейтрализуется раствором гидроксида натрия для осаждения ионов As^{3+} и Fe^{2+} . Для этого используется 16,5% раствор магниальной смеси ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$) в избытке гидроксида аммония и при этом происходит следующая реакция [6]:

Магниальная смесь дает с арсенат ионами белый кристаллический осадок арсената магния аммония. А так же в процессе реакции гидроксид аммоний осаждают катионы железа, алюминия и хрома Fe^{3+} Al^{3+} Cr^{3+} :

4. Для осаждения двухвалентных ионов железа Fe^{2+} применяли 10% раствор хлорида олова $Fe^{2+} + SnCl_2 = FeCl_2 \downarrow + Sn$ раствор хлорида олова осаждают Fe^{2+} железоматематический осадок хлорида железа (II)

5. Для осаждения ионов Ag^+ , Ag^{2+} используют 2% раствор HCL осаждаются в виде хлоридов $2Ag^+ + 2HCl = 2AgCl \downarrow + H_2$
 $2Hg^{2+} + 2HCl = Hg_2Cl_2 \downarrow + H_2$

Применение органических осадителей

6. Для осаждения ионов Ca^{2+} используют раствор $(NH_4)_2C_2H_4$ (оксалат аммоний) $Ca^{2+} + (NH_4)_2C_2H_4 = CaC_2H_4 + 2NH_4^+$

Органические осадители образующихся с катионами металлов устойчивые внутрикомплексные соединения обладают рядом преимуществ по сравнению с использованными типичными неорганическими реагентами:

- внутрикомплексное соединение металлов как правило обладают очень незначительной растворимостью в воде, что обеспечивает высокую полноту осаждения определяемого иона металла.
- возможно селективное (специфическое) осаждение катиона какого-либо металла из раствора в присутствии катионов других металлов.
- осадки с органическими реагентами имеют молекулярную кристаллическую решетку что уменьшает их загрязнение примесями за счет поверхностной адсорбции. Для очистки техногенного отхода от примесей приготовили 1 М раствор реагента осадителя, для разделения

примесей использовали 1 литр, делительной воронкой наливали из раствора техногенного отхода, при добавлении реагентов осадителей, каждый раз делали экстрагирование и осадок выливали на отвал. Фильтрацию растворов содержащих взвеси затруднительно так как обычно проходит через постельную ткань.

7. Для осаждения ионов Ni^{2+} , Pd^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} используют диметилглиоксим $\text{C}_4\text{H}_6(\text{NOH})_2$

8. Для осаждения ионов Cu^{2+} используется купферон $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNO}(\text{ONH}_4)$

9. Для осаждения ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} используется 8-оксихолин $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ [15], рис.1. После осаждения примесей от раствора повторно проводится фильтрация раствора, чистый раствор с содержанием РЗЭ испаряют и остаток сушат в сушильном шкафу при температуре 150°C, далее 2 мл полученного фильтрата помещают в колбу емкостью 50 мл, прибавляют 10 мл воды и 1 мл 1% –ной аскорбиновой кислоты (для маскировки ионов железа) перемешивают и выдерживают 2 мин, прибавляют 0,5 мл 1% сульфаниловой кислоты и 3 капли 1% раствора динитрофенола и нейтрализуют с 25% гидроксидом аммония до желтой окраски, далее прибавляют каплями 3-4% раствор до обесцвечивания раствора, прибавляют 5 мл буферного раствора (pH=2,2) и 2 мл 0,1% раствора арсеназо(III), перемешивают раствор в колбе, доводят водой до метки и перемешивают. Через 30 минут измеряют величину оптической плотности раствора на КФК-01-3 в кювете толщиной 30 мм при длине волны 680 нм по отношению к раствору сравнения, т.е. определение содержания РЗЭ проводится путем сравнения. Далее по градуировочному графику определяют сумму РЗЭ в миллиграммах [7-9]. Стандартный раствор соли лантана растворяют в дистиллированной воде 2,05823 г лантан азотнокислый 6-водный ($\text{La}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в 1000 мл – мерной колбе.

Расчеты эксперимента:

$$x = \frac{(A - a) \cdot 1000}{V};$$

где: А – количество лантана в пробе найденное по калибровочной кривой. мг;

а – количество лантана найденное в холостой пробе. мг;

V – объем раствора взятой для анализа;

$$x = \frac{(A - a) \cdot 1000}{V} = \frac{(4,99 - 0,0) / 1000}{V} = 99,8 \text{ мг/л}$$

Выводы:

1. Исследование проводилось извлечением РЗЭ методом экстракции с применением неорганического реагента осадителя. Осаждаются ионы металлов: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , As^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ag^{+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} .
2. Экспериментально изучено извлечение РЗЭ от примесей и определено специфичность органического реагента осадителя последовательным применением реагентов, образуется осадок внутрикомплексного соединения металлов (магния, цинка, алюминия, кадмия, меди, железа, кобальта, никеля и др.)
3. Практически изучено последовательное добавление неорганических и органических реагентов осадителей, методом экстрагирования образуется осадок и каждый раз выливается осадок на отвал, полученный раствор фильтруется и через постельную ткань промывают несколько раз дистиллированной водой.
4. Содержание РЗЭ в растворе определили фотометрическим методом в среде (pH=2,2) с прибавлением арсеназо(III) при длине волны 680 нм по отношению к раствору сравнения. Масса суммы лантана составила в 9,98 мг /л.

Рис-1. Схема очистки отходов КСК от примесей для получения РЗЭ и особо ценных элементов.
 Примечание: Технология извлечения РЗЭ должен происходить последовательно согласно данной схемы.

1. Эркинбаева Н.А., Ташполотов Ы., Ысманов Э.М. Исследование химического состав промышленных отходов Кадамжайского сурьмяного комбината [текст]//Бюллетень науки и практики, 2020, №12, с.73-78.
2. Способ извлечения редкоземельных металлов и иттрия из углей и золошлаковых отходов от их сжигания. Патент РФ №2293134.
3. Способ извлечения редкоземельных элементов из углей и золошлаковых отходов от их сжигания. Патент №27450, Казахстан.
4. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Патент №25549.Казахстан.
5. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Патент №26590.Казахстан.
6. Ысманов Э.М., Абдалиев У.К., Ташполотов Ы. Осаждение мышьяка и железа из промышленных отходов (штейна и шлака) Кадамжайского сурьмяного комбината химическим методом// Международный журнал экспериментального образования, 2017, №1, С.44-47.
7. Крешкова.П. Основы аналитической химии .Теоретические основы. Количественного анализа М.; Химия 1976,-480С.
8. Цитович И. К. Аналитическая химия. М.; Высшая школа, 1985. 319 С.
9. Способ фотометрического определения редкоземельных элементов.-Патент РФ. 25113 75