tion of solutions of ammonium hexafluorine silicate with ammonia, and use of ammonia concentrated solution is more optimal in this case. The cake autoclave leaching technological regime was determined and results of alumina recovery are presented

Keywords: quartz ore, ammonium bifluoride, sintering, ammonium hexafluorine silicate, autoclave leaching, alumina, amorphous silica

Поступила 14. 05. 2013.

УДК 669.283:822.053.4

Комплексное использование минерального сырья. № 2. 2013.

Т.Ю. СУРКОВА[1], А.П. ДУЛЕНИН[2], М.Б. БАРМЕНШИНОВА[3], С.Б. ЮЛУСОВ[1], Д.А. БЕЙСАХМЕТОВ[1]*

[1]АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащении», г. Алматы, *tu-surkova@mail.ru
[2]ТОО «Степногорский горно-химический комбинат», г. Степногорск, adulenin@mail.ru
[3]Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы

СОПУТСТВУЮЩЕЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕКОНДИЦИОННЫХ УРАНСОДЕРЖАЩИХ РУД

В слабокислых растворах молибден находится в виде полианионов и сорбция его на анионитах из этих сред проходит с большей эффективностью, чем из карбонатных и нейтральных растворов. Нами была изучена зависимость изменения сорбционной емкости ионита А-500 от pH раствора в интервале значений от 1 до 7. Установлено, что наиболее эффективно молибден сорбируется при pH 4,0-5,0. Выщелачивание руды в данном интервале позволяет перевести в раствор 70-80 % молибдена, оставшийся выщелачивается вместе с ураном при pH 2,4-2,6. С целью определения параметров хлоридно-щелочной десорбции молибдена изучена кинетика процесса в сравнении с используемой в настоящее время в производственных условиях содово-хлоридной. Установлено, что щелочно-хлоридные растворы обладают более высокой скоростью десорбции молибдена по сравнению с содово-хлоридными. Молибден наиболее полно элюируется при концентрации хлорида натрия свыше 30 г/дм^3. Оптимальной концентрацией щелочи в элюирующих растворах следует считать 30-40 г/дм^3.

Ключевые слова: молибден, некондиционная урансодержащая руда, сорбция, десорбция, ионит

Введение. Особенностью урановых месторождений Казахстана является большое разнообразие типов по минералогическому и физико-химическому составам. Многие урановые месторождения являются комплексными, так как содержат такие ценные компоненты как молибден, цирконий, ванадий, вольфрам, скандий, рений и другие. При этом часто содержание сопутствующих ценных элементов в урановых рудах находится в пределах нескольких граммов на 1 т. Тем не менее, применение сорбционно-экстракционных методов позволяет извлечь их, очистить и выделить в виде чистых соединений. Выделение ценных компонентов в попутную продукцию способствует удешевлению производства урана, а руды, из которых их извлекают - представляют интерес для существенного расширения минерально-сырьевой базы получения ценных металлов. Как правило, основным сопутствующим

ценным элементом урановых руд является молибден. В связи с этим в данной работе было исследовано извлечение молибдена из некондиционных урановых руд.

Экспериментальная часть. Исходную урансодержащую руду, состава, масс. %: U-0,04; Fe - 2,48; Ca - 3,4; Al - 8,6; SiO_2 - 61,6; P_2O_5 - 1,73; CO_2 - 2,43; Mo - 0,01 вскрывали в режиме, описанном в работе [1]. Из полученных растворов вели сорбцию молибдена ионитом А-500, корректируя значения pH в интервале от 1 до 7. Концентрация молибдена равнялась 0,05 г/дм^3.

Сорбцию и десорбцию молибдена, а также кинетику процессов исследовали по известным методикам [2].

Кинетические зависимости сорбции молибдена ионитом А-500 определяли при pH 4,0 из растворов от выщелачивания урановых руд в статическом режиме в течение 6, 12, 18, 24, 36, 48, 60, 72 часов. Смолу отделяли от раствора, промывали, сушили и анализировали на содержание молибдена.

Обсуждение результатов. Из литературных данных следует, что для молибдена наблюдается большое разнообразие форм в водных растворах, которое зависит от многих факторов: pH среды, концентрации молибдена, присутствия других ионов (катионов и анионов), температуры и т.д.

Василенко Л.В., Казанцев Е.И. [3, 4], а также Холмогоров с авторами [5], методами ионного обмена убедительно подтвердили, что извлечение молибдена находится в большей зависимости от ионного состояния его в исследуемом растворе, чем от природы ионообменника.

Известно, что молибден в растворах склонен к полимеризации и образованию изо- и гетерополисоединений [6-9]. В слабокислых растворах молибден находится в виде полианионов [10] и сорбция его на анионитах из этих сред проходит с большей эффективностью, чем из карбонатных и нейтральных растворов.

В ходе исследований при корректировании pH раствора серной кислотой и аммиаком от выщелачивания урановой руды построена зависимость изменения емкости ионита А-500 от значений pH раствора, которая представлена на рисунке 1.

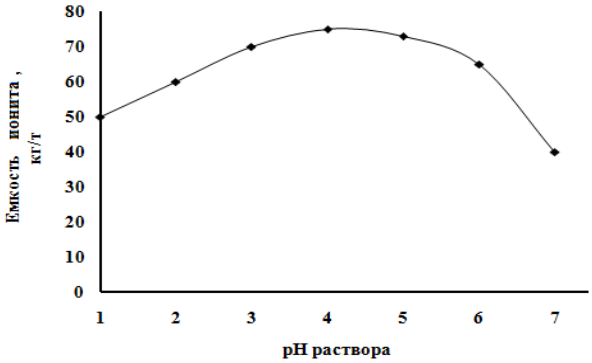


Рисунок 1 - Влияние pH раствора на емкость анионита А-500 по молибдену

Из рисунка следует, что максимальная емкость анионита А-500 по молибдену соответствует значению pH 4,0-4,5. Данная область характеризуется максимальной

степенью образования полианионов молибдена. Повышение pH раствора снижает степень образования полианионов и в данной области начинают преобладать молибдат – ионы (MoO_4^{2-}). Снижение pH ниже 4,0 увеличивает долю катиона MoO^{2+}. Таким образом, из полученных данных следует, что для сорбционного извлечения молибдена оптимальным значением pH является интервал 4,0-5,0.

Результаты по изучению кинетической зависимости сорбционного извлечения молибдена ионитом А- 500 представлены на рисунке 2.

Как следует из рисунка, кинетическая зависимость сорбции молибдена из промышленных растворов на ионите А-500 представляет пологую кривую.

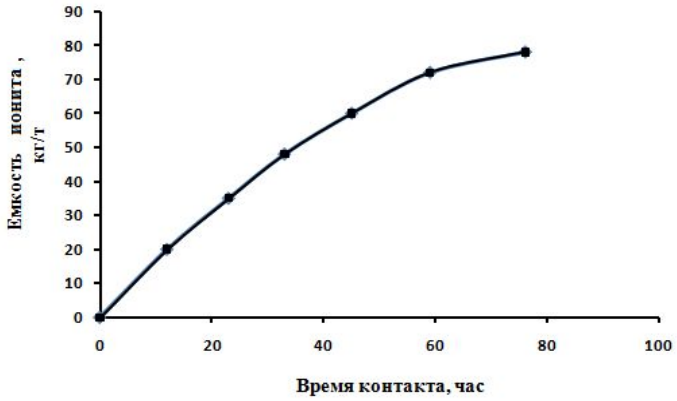


Рисунок 2 - Кинетические зависимости сорбции молибдена ионитом А-500

Максимальное насыщение анионита при времени контакта 72 часа составляет 83 кг/т. Дальнейшее контактирование не представляет практического интереса, так как увеличение времени контакта приводит к значительному возрастанию объема единовременной загрузки ионообменного материала на стадии сорбции.

Для десорбции молибдена с насыщенного анионита А-500 в условиях производства применяется содово-хлоридный раствор. В данном процессе сорбированные полианионы молибдена хлор-ионом вытесняются из фазы анионита в поровое пространство, где при взаимодействии с содой переходят в малосорбируемые молибдат-ионы.

Как показал опыт промышленной эксплуатации, содово-хлоридная десорбция не в полной мере удовлетворяет требованиям, предъявляемым для данного процесса (продолжительное время контакта смола:раствор, большая остаточная емкость по молибдену, низкие концентрации молибдена в десорбатах).

Для устранения указанных недостатков и совершенствования процесса элюирования была в сопоставлении исследована десорбция молибдена гидроксидом натрия и содой в присутствии хлорида натрия, так как из литературных источников известно [11], что молибден с высокоосновных анионитов эффективно элюируется щелочными растворами, содержащими добавку минеральной соли. Наиболее эффективно молибден десорбируется при наличии в растворе одновалентных анионов, имеющих минимальный ионный радиус. Поэтому в качестве солевой добавки было

принято решение использовать хлорид натрия, имеющий невысокую стоимость и широко используемый в действующей урановой технологии.

Для определения оптимальной концентрации хлорида натрия десорбцию вели с предварительно насыщенного молибденом ионита А-500 раствором щелочи с добавлением хлорида натрия. Концентрация щелочи равнялась 50 г/дм^3. На основании проведенных исследований была построена зависимость степени десорбции молибдена от концентрации хлорида натрия. Полученные данные представлены на рисунке 3.

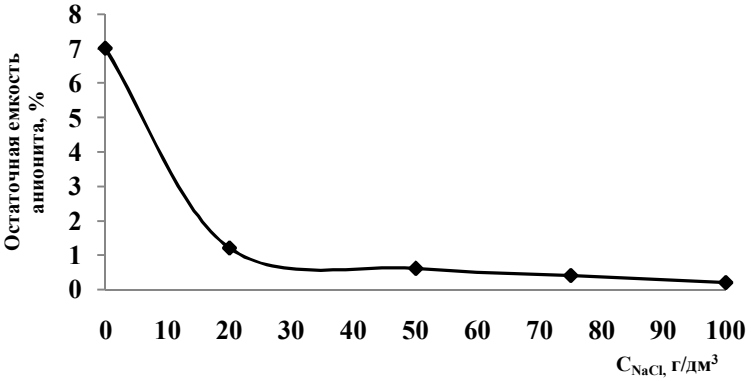


Рисунок 3 - Влияние концентрации NaCl на десорбцию молибдена

Как следует из рисунка, молибден наиболее полно элюируется при концентрации хлорида натрия в растворе свыше 30 г/дм^3. Снижение концентрации ниже 30 г/дм^3 уменьшает степень элюирования металла.

Проверено влияние содержание щелочи в элюирующих растворах с концентрацией хлорида натрия 40 г/дм^3 на полноту десорбции молибдена. Полученная зависимость приведена на рисунке 4, из которого видно, что повышение концентрации гидроксида натрия приводит к увеличению степени элюирования молибдена, но чрезмерное увеличение – способствует удорожанию процесса. Оптимальной концентрацией щелочи в элюирующих растворах следует считать 30-40 г/дм^3.

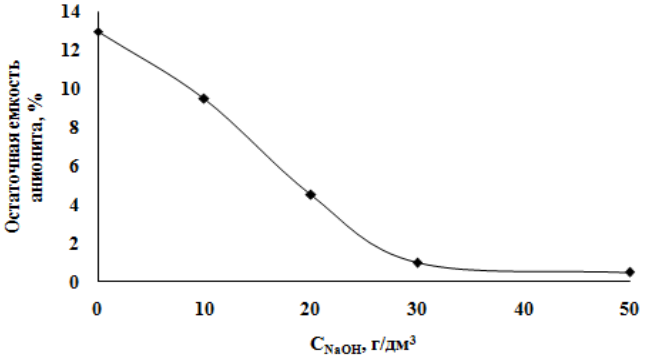
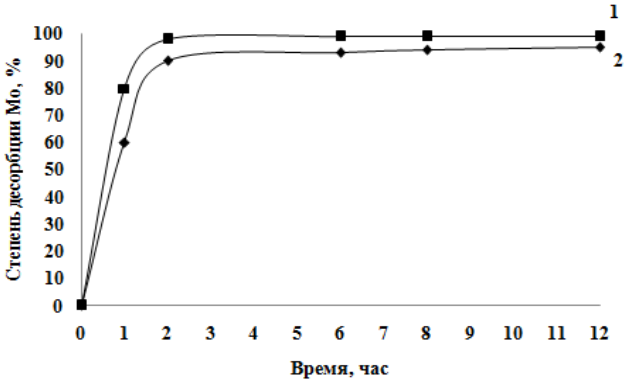


Рисунок 4 - Влияние концентрации едкого натра на десорбцию молибдена с ионита А-500 при щелочно-хлоридной десорбции

В ходе исследований была изучена кинетика хлоридно-щелочной десорбции молибдена в сравнении с используемой в настоящее время содово-хлоридной. Полученные зависимости представлены на рисунке 5, из которого видно, что щелочно-хлоридные растворы обладают более высокой скоростью десорбции молибдена по сравнению с содовыми. Степень десорбции молибдена составляет свыше 90 % при использовании хлоридно-щелочных растворов, а необходимое время контакта для достижения равновесия - около 3 часов.



1-50г/дм^{3}NaCl + 30г/дм^{3}NaOH; 2-50г/дм^{3}NaCl + 30г/дм^3Na_2CO_3

Рисунок 5 - Кинетика десорбции молибдена

Выводы. Таким образом, был исследован процесс сорбции молибдена в pH режиме на растворах от выщелачивания урановых руд ионитом А-500. Показано, что наиболее активно молибден сорбируется в диапазоне pH 4,0-5,0, что связано с ионным состоянием молибдена в водных растворах. Сорбция молибдена в данном диапазоне pH позволяет извлечь молибден из промышленных растворов на 90 %. В исследованиях по десорбции молибдена с ионита А-500 в сопоставлении с гидроксидом натрия и содой в присутствии хлорида натрия было установлено, что молибден наиболее полно элюируется при концентрации хлорида натрия в растворе свыше 30 г/дм^3. Повышение концентрации гидроксида натрия в элюирующих растворах приводит к увеличению степени десорбции молибдена, однако чрезмерное увеличение концентрации щелочи приводит к удорожанию процесса. Оптимальной концентрацией щелочи в элюирующих растворах следует считать 30-40 г/дм^3.

ЛИТЕРАТУРА

1 Суркова Т.Ю., Юлусов С.Б., Мукушева А.С., Бейсахметов Д.А. Извлечение ценных компонентов из некондиционных урановых руд // Весник Инженерной Академии,- 2013. - №1. - С 94-99

2. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Шарипова А.С. Садыканова С.Э.,Боброва В.В. Влияние структуры анионитов на сорбцию рения и урана из индивидуальных растворов и растворов их совместного присутствия // Доклады НАН РК - 2011. - № 6. - С.42-47

3 Василенко А.В., Казанцев Е.И. Ионообменное поведение молибдена на высокоосновных ионитах //Известия ВУЗов. Цветная металлургия. - 1974. - № 5. -С. 74-77

4 Василенко А.В., Казанцев Е.И. Исследование состава сорбированных ионов молибдена на анионитах методом ИК-спектроскопии //Известия ВУЗов. Цветная металлургия - 1970. - № 1. - С. 143-145

5 Холмогоров А.Г., Надольский А.П., Пилипчук Ю.К. Исследование сорбции молибдена с помощью ИК-спектроскопии //Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1974. №4. С. 109-113.

6 Спицин В.И. К вопросу о строении аквополи- и гетерополисоединений //Журнал неор ганической химии - 1957. - Т.II. вып.2. - С. 502-509.

7 Яцимирский К.Б., Алексеева И.И. Спектры поглощения изополикислот в растворе //Журнал неорганической химии. - 1963. - Т.VIII, вып.9. - С. 2513-2518.

8 Яцимирский К.Б., Алексеева И.И. О состоянии молибденовой кислоты в слабокислых растворах //Журнал неорганической химии - 1959. - Т. IV. вып.4. - С. 818-822.

9 Силлен Л.Г. О полианионах в растворах //Вестник ЛГУ - 1964. - Т.4. - С. 82-94.

10 Зеликман А.Н. Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов. - М.: Металлургия, 1973. - 425 с.

11 Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991. - 384 с.

12 Трушин Г.А., Мокрышев А.И., Сущенко С.Н. Сорбционное извлечение молибдена из концентрированных растворов хлорида натрия. - Алма-Ата: Наука, 1972. - 316 с.

REFERENCES

1 Surkova T.Y., Yulus S.B., Mukusheva AS Beysahmetov D.A. *Bulletin of Eng. Acad*, **2013**, *1,* 94-99. (in Russ.)

2 Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sharipova A.S., Sadykanova S.E., Bobrova V.V., *Reports of the National Academy of Sciences of Kazakhstan,* **2011**, *6*, 42-47. (in Russ.)

3 Vasilenko A.V., Kazancev E.I. *Izvestija VUZov. Tsvetnaja metallurgiya.* **1974,** *5,* 74-77. (in Russ.)

4 Vasilenko A.V., Kazancev E.I. *Izvestija VUZov. Tsvetnaja metallurgija.* **1970,** *1,* 143-145. (in Russ.)

5 Holmogorov A.G., Nadol'skij A.P., Pilipchuk Ju.K. *Izvestija VUZov. Tsvetnaja metallurgiya.* **1974,** *4,* 109-113. (in Russ.)

6 Spicin V.I. *Zhurnal neorganicheskoj himii.***1957**, *V.2, 2,* 502-509. (in Russ.)

7 Yacimirskij K.B., Alekseeva I.I. *Zhurnal neorganicheskoj himii.* **1963,** *V.8, 9,* 2513-2518. (in Russ.)

8 Yacimirskij K.B., Alekseeva I.I. *Zhurnal neorganicheskoj himii.* **1959,** *V.4, 4,* 818-822. (in Russ.)

9 Sillen L.G. *Vestnik LGU.* **1964**, *V.4,* 82-94. (in Russ.) (in Russ.)

10 Zelikman A.N. Meerson G.A. *M.: Metallurgiya redkikh metallov, M.: Metallurgiya,* **1973,** 425 p. (in Russ.)

11 Zelikman A.N., Korshunov B.G. *M.: Metallurgiya redkikh metallov, M:. Metallurgiya,* **1991,** 384 p. (in Russ.)

12 Trushin G.A., Mokryshev A.I., Sushhenko S.N. *Sorbcionnoe izvlechenie molibdena iz koncentrirovannykh rastvorov hlorida natriya. Alma-Ata: Nauka,* **1972,** 316 p. (in Russ.)

Түйіндеме

Әлсіз қышқыл ерітінділерінде молибден полианион түрінде болады және бұл орталардан сорбция оның анониттерінде карбонат және бейтарап ерітіндіге қарағанда жақсы

тиімділікпен өтеді. Біз pH ерітіндіден 1ден 7ге дейін аралықтағы мәндерімен А-500 иониттің сорбция сыйымдылығының өзгеруінің тәуелділігін зерттеп білдік. pH 4,0-5,0 де молибден өте тиімді сорбциялаған. Осы аралықта кенді сілтісіздендіру кезінде pH 2,4-2,6 уранмен бірге сілтісіздендіруге қалған ерітіндісіне 70-80 % молибденді өткізуге мүмкіндік беретіні анықталды. Қазіргі уақытта пайдаланатын өндірістік шарттардағы сода-хлоридпен салыстыруында молибденнің хлорид-сілтілі десорбция параметрін анықтау мақсатында процестің кинетикасы алынған. Сода-хлорид қарағанда хлорид-сілті ерітіндісі молибденнің десорбциясының жоғарғы жылдамдығына ие болатыны анықталған. Натрий хлорлы концентрациясы 30 г/дм^3 жоғары ерітіндісінде молибден өте толық элюирлейді.. Сілтілі концентрациясының элюирлейтін ерітінділерінде 30-40 г /дм^3 тиімді деп санауға болады.

Түйін сөздер: молибден, кондициоланбаған уранқұрамдас кен, сорбция, десорбция, ионит

Summary

In weak-acid solutions molybdenum is in the polyanion form and absorbed on the anion exchangers from these mediums with higher efficiency than from the carbonate and neutral solutions. We studied the dependence of the sorption capacity of resin A-500 on solution pH in the value range from 1 to 7. It was found that molybdenum is most efficiently adsorbed at pH 4.0-5.0. In the given interval leaching of the ore can transfer 70-80% of molybdenum into a solution, the remaining one is leached together with uranium at pH 2.4-2.6. In order to find the parameters of the alkaline-chloride molybdenum desorption, kinetics of the process was determined in comparison with currently used in the production soda-chloride environment. It is found that alkali chloride solutions have a higher rate of molybdenum desorption in comparison with soda-chloride solutions. Molybdenum is more fully eluted at sodium chloride concentrations in the solution above 30 g/dm^3. The optimum concentration of alkali in the eluting solvent should be considered as 30-40 g/dm^3.

Key words: molybdenum, uraniferous off-grade ore, sorption, desorption, ionite

Поступила 20. 05. 2013.

УДК *669.295'721.054.8:549.464.1*

Комплексное использование минерального сырья. № 2. 2013.

А.А. УЛЬТАРАКОВА*, М.А. НАЙМАНБАЕВ, М.И. ОНАЕВ, С.М. УЛАСЮК, Н.Ш. АЛЖАНБАЕВА

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы
*ult.alma@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ РАСТВОРОВ, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ СИНТЕЗА КАРНАЛЛИТА

Результаты исследований по выщелачиванию отработанного расплава титанового хлоратора (ОРТХ) водой показали, что с увеличением соотношения Т:Ж улучшается фильтрация и увеличивается извлечение солей калия и магния в раствор. При выщелачивании ОРТХ растворами соляной кислоты с увеличением концентрации содержание примесей в растворе увеличивается, что отрицательно сказывается на дальнейшей очистке раствора. По результатам исследований по выщелачиванию шламов магниевого производства растворами соляной кислоты различной концентрации было определено, что с увеличением концентрации увеличивается извлечение магния в раствор до 54%. В качестве реагентов для осаждения примесей из растворов от выщелачивания хлоридных отходов титано-магниевого производства использовали шламы магниевого производства. Луч -