

ABSTRACT

In production of steel by LD – process a significant amount of ferriferous dust which is caught then in systems of wet purification of flue gases is formed. The sludge emitted at the same time is a major source of raw materials for the production of cast iron and steel because of content in it a large amount of iron. It is also characterized by the increased content of zinc. Recycling of this waste solves the problem of natural resources saving and significantly reduce environmental load. The main objective at recycling of sludge is decrease the content of zinc in them to the acceptable indicators (less than 0,5 %). Results of the research of process of dezincing the sludge by hydrometallurgical method – leaching of zinc from the sludge by solutions of hydrochloric acid are presented in the article. An object of the research was the BOF sludge which contains 1,24 % of zinc. The leaching was carried out in the laboratory conditions at the room temperature. Based on the experimental data, the optimal conditions were determined for leaching the sludge: hydrochloric acid concentration – 15%, process duration – 90 min., the phase's ratio of liquid : solid = 6:1. Allocated at the same time iron cake contains 0,43 % of zinc and it can be returned in production cycle at a stage of agglomeration of iron ore raw materials.

Keywords: BOF sludge, hydrochloric acid, leaching, extent of zinc passing into solution, cake

Поступила 07.02.2017.

УДК 669.85/86:553.495

**Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2017.**

*Б. К. КЕНЖАЛИЕВ¹, Т. Ю. СУРКОВА¹, С. Б. ЮЛУСОВ¹,
Э. А. ПИРМАТОВ², А. П. ДУЛЕНИН²*

¹*Институт Металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан, tu-surkova@mail.ru*

²*Стенногорский горно-химический комбинат, Стенногорск, Казахстан*

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ И ПРОМПРОДУКТОВ УРАНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Резюме: На основании анализа технологии переработки урансодержащего сырья выявлены потенциальные источники редкоземельных элементов из числа промпродуктов и отходов: хвосты сорбции урана, серноокислые растворы кучного выщелачивания урана, техногенные минеральные образования от переработки фосфатных урановых руд. Всестороннее изучение процессов очистки серноокислых маточных растворов кучного выщелачивания урановых руд от железа, извлечения РЗЭ методами сорбции и экстракции позволили предложить технологию получения из них концентрата, которая включает частичное осаждение трехвалентного железа щелочью и восстановление оставшегося сульфитом натрия, сорбционное и экстракционное концентрирование РЗЭ, сушку и прокалку осадка при 500 С⁰. Полученный концентрат представляет собой сумму оксидов редкоземельных элементов с примесью оксидов алюминия и железа. При достаточно низком исходном содержании РЗЭ в растворе кучного выщелачивания и отсутствии селективных сорбентов, сквозное их извлечение невелико. В этой связи более предпочтительным является использование в качестве сырьевого источника техногенных минеральных образований (ТМО) от переработки фосфатных урановых руд, содержание редкоземельных элементов в которых достигает 5,0 %. В ходе исследований уделено значительное внимание вопросам вскрытия ТМО кислотным и щелочным способами, дана оценка каждого из них. Определены оптимальные условия выщелачивания ТМО в две стадии. Приведены данные экстракционного извлечения суммы РЗЭ с получением концентрата. Показана возможность выделения фосфора в отдельный продукт. На основании полученных результатов предложена технологическая схема извлечения редкоземельных элементов в виде концентрата из ТМО от переработки фосфатных урановых руд с содержанием суммы оксидов РЗЭ свыше 60 %. Хвосты сорбции, с технологической точки зрения, а также по химическому составу, являются сложным сырьем. Практика показала, что извлечение из них РЗЭ малорентабельно.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, хвосты сорбции, растворы кучного выщелачивания, техногенные минеральные образования, выщелачивание, сорбция, экстракция, концентрат

Введение. Промышленно-экономический уровень страны, по мнению специалистов, определяется, в том числе, и масштабами потребления редкоземельных элементов, которые играют ключевую роль в производстве материалов для высо-

котехнологичных сфер потребления. Увеличение спроса на РЗЭ, в свою очередь, требует изыскания дополнительных сырьевых источников. Одним из них могут быть промпродукты и отходы урановой промышленности [1-3].

В зависимости от технологии, заложенной в основное производство, редкоземельные элементы концентрируются в хвостах сорбции, продуктивных растворах, а также техногенных минеральных образованиях [4,5]. Так при автоклавном содовохлоридном вскрытии урановых руд РЗЭ практически не переходят в раствор, а сосредоточены в твердой фазе и при сорбционном извлечении урана из пульпы поступают в составе хвостов сорбции на шламовые поля. Содержание редкоземельных элементов в хвостах не превышает 0,05% и обычно колеблется в пределах 0,0065-0,01%. Практика показала, что при столь низком содержании РЗЭ и сложном составе сырья извлечение последних становится малорентабельным.

Более интересным сырьевым источником, с точки зрения содержания редкоземельных элементов, являются сернокислые растворы кучного выщелачивания урановых руд, а наиболее перспективным - техногенные минеральные образования от переработки урановых руд – ТМО. Концентрация РЗЭ в растворах кучного выщелачивания составляет 20-50 мг/дм³, а содержание РЗЭ в ТМО - порядка 5,0%, что сравнимо с содержанием редкоземельных элементов в отдельных минералах. Следует отметить, что утилизация ТМО решает не только приоритетную задачу – извлечение РЗЭ, но и затрагивает вопросы экологической безопасности.

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала для экспериментальных целей использовали сернокислые маточные растворы кучного выщелачивания урановых руд следующего состава, мг/дм³: Y-4,46; Ce - 8,41; Dy -2,01; La - 1,55; Sm-2,47 и г/дм³: Fe³⁺ - 4,3; Al – 0,9 и ТМО от переработки фосфатных урановых руд. Состав ТМО приведен ниже.

В качестве реагентов применяли гидроксид натрия квалификации «технический», ГОСТ 2263-79, азотную кислоту квалификации «хч», ГОСТ 4461-77, серную кислоту квалификации «техническая», ГОСТ 2184-77, сульфит натрия квалификации «чда», ГОСТ 195-77, гидразин сернокислый квалификации «ч», ГОСТ 5841-74, бикарбонат аммония квалификации «технический» ГОСТ 3762-78, трибутилфосфат (ТБФ) ТУ2435-305-05763458-01, керосин ГОСТ 305-8

Методика проведения эксперимента. Эксперименты по выщелачиванию ТМО вели в термостатированном реакторе по общепринятой методике. Перемешивание пульпы осуществляли мешалкой марки «Stirrer – BS» с регулируемым числом оборотов. Постоянство температуры стабилизировали

с помощью термостата марки «TERMEX M01M». Сорбционное и экстракционное концентрирование вели по общеизвестным методикам [6].

Методы анализа. Количественное содержание железа и алюминия определяли химическими методами анализа. Количественное содержание редкоземельных элементов определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 8300DV.

Результаты и их обсуждение. Из приведенного выше химического анализа сернокислых маточных растворов кучного выщелачивания урановых руд следует, что содержание в них железа в несколько раз превышает концентрацию редкоземельных элементов. Из литературных источников и собственного опыта известно [7,8], что трехвалентное железо, в отличие от двухвалентного, оказывает негативное влияние на сорбционное и экстракционное концентрирование РЗЭ. В этой связи нами были исследованы варианты очистки промышленных растворов от трехвалентного железа восстановлением до двухвалентного состояния. В качестве восстановителей использовали гидразин сульфат и сульфит натрия.

Две пробы исходного раствора обрабатывали восстановителями, а затем из них вели сорбцию РЗЭ ионитом КУ-2-8н. Количество восстановителя соответствовало стехиометрически необходимому. Оба реагента-восстановителя показали близкие результаты, предпочтение было отдано сульфиту натрия, как более дешевому и менее токсичному реагенту.

Следующая серия опытов предусматривала очистку исходного раствора от железа осаждением щелочью. Осаждение вели при изменении pH в интервале 2,8 - 4,0. В таблице 1 представлен состав растворов после осаждения железа при разных значениях pH.

Таблица 1 - Состав растворов при разных значениях pH

Значение pH	Содержание мг/дм ³					г/дм ³
	Y	Ce	Dy	La	Sm	Fe ³⁺
Раствор при pH 3,0	4,01	7,640	1,78	1,27	1,81	0,060
Раствор при pH 3,6	3,61	5,225	1,34	1,08	1,53	0,010
Раствор при pH 4,0	1,78	3,460	0,88	0,74	1,27	0,001

Как следует из таблицы, при более глубоком осаждении железа (pH=4) происходит соосаждение редкоземельных элементов. В этой связи было решено совместить два процесса: частичное осаждение трехвалентного железа щелочью и последующее восстановление оставшегося количества сульфитом натрия.

Итогом исследований явился комбинированный способ очистки продуктивного раствора: частичное осаждение трехвалентного железа щелочью при pH 2,7- 2,8 и восстановление оставшегося железа сульфитом натрия [9]. Исследования показали, что при содержании железа до 1 г/дм³ возможно использовать только восстановление сульфитом натрия без предварительного снижения pH, но применяя избыток восстановителя (120-140 % от стехиометрически необходимого).

Концентрирование РЗЭ проводили сорбционным и экстракционным методами. Использовали в первом случае иониты КУ-2-8н, СГ-1М, С-100, КХ-100, во втором - экстрагенты трибутилфосфат и ди-2-этилгексилфосфорную кислоту разной концентрации, а также их смесь. Элюирование вели растворами азотной кислоты (60-120 г/дм³), азотнокислого аммония (60-120 г/дм³), и их смесью (60 г/дм³ азотной кислоты + 60 г/дм³ азотнокислого аммония), а рекстракцию – щавелевой кислотой, щавелевокислым аммонием и смесью щавелевой кислоты и щавелевокислого аммония.

Комплекс проведенных исследований позволил предложить технологическую схему получения концентрата редкоземельных элементов из растворов кучного выщелачивания урановых руд, которая включает очистку от железа, последующую сорбцию на смоле КУ-2-8н, десорбцию смесью азотной кислоты и нитрата аммония, экстракцию ди-2-этилгексилфосфорной кислотой, рекстракцию одним из указанных выше рекстрагентов, последующее осаждение РЗЭ карбонатом аммония и прокаливание осадка при 500 °С. Полученный концентрат представляет собой сумму оксидов редкоземельных элементов с примесью оксидов алюминия и железа.

Следует отметить, что при достаточно низкой концентрации редкоземельных элементов в растворе кучного выщелачивания урана и отсутствии селективных сорбентов, сквозное их извлечение невелико, в этой связи более предпочтительным сырьевым источником являются техногенные минеральные образования от переработки

фосфатных урановых руд, содержание РЗЭ в которых, как было сказано выше, достигает 5,0%. Состав усредненной пробы ТМО представлен в таблице 2.

Из таблицы следует, что содержание оксидов редкоземельных элементов легкой группы составляет 2,0-3,0 масс. %, средней и тяжелой групп до 1,0-2,0 %.

В научной литературе из минералов, содержащих РЗЭ, наиболее широко представлены варианты способов переработки моноцита. В про-

Таблица 2 –Химический состав усредненной пробы ТМО

Наименование	Содержание, %												
	РЗЭ тяжелой подгруппы												
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y	ΣTR _γ	ΣTR	
ТМО	0,182	0,037	0,162	0,027	0,175	0,041	0,196	-	0,67	1,030	1,917	4,952	
	Содержание, %												
	РЗЭ легкой подгруппы						Примеси						
	La	Ce	Pr	Nd	ΣTR _{ce}	Fe	Mg	Al	Th	Ca	P		
	0,94	1,430	0,091	0,574	3,035	11,1	1,20	3,06	0,05	2,65	15,5		

мышленной практике используют два основных способа разложения моноцитовых концентратов: кислотный и щелочной [10, 11], которые были взяты за основу переработки ТМО и дополнены собственными результатами.

В усредненном сырье содержится более 20 % влаги и около 5 % органических соединений. Исходную пробу ТМО прокалили при температуре 450 °С в муфельной печи в течение 2 ч. Далее прокаленную пробу смешали с концентрированной серной кислотой и спекли в муфельной печи при температуре 230 °С в течение 2-х ч при соотношении ТМО:Н₂SO₄=1:1,5. Химический состав спека представлен в таблице 3, из которой следует, что благодаря удалению из исходного сырья влаги и летучих органических веществ, удалось повысить содержание редкоземельных элементов в спеке по сравнению с исходным составом почти вдвое.

Таблица 3 –Химический состав усредненной пробы ТМО после прокалки и сульфатизации

Наименование	Содержание, %												
	РЗЭ тяжелой подгруппы												
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y	ΣTR _γ	ΣTR	
Спек	0,297	0,063	0,295	0,051	0,339	0,082	0,715	0,002	0,153	2,180	4,177	8,873	
	Содержание, %												
	РЗЭ легкой подгруппы						Примеси						
	La	Ce	Pr	Nd	ΣTR _{ce}	Fe	Mg	Al	Th	Ca	P		
	1,520	2,150	0,146	0,880	4,696	16,5	1,38	1,33	0,08	3,69	28,71		

В ходе исследований было установлено, что повышение температуры сульфатизации свыше 240 °С способствует образованию труднораство-

римого соединения - пирофосфата тория, которое частично захватывает с собой редкоземельные элементы, т.е. повышение температуры сульфатизации будет способствовать выведению тория на данной стадии, однако будут потери РЗЭ.

Полученный спек далее выщелачивали водой. Исследования показали, что при водном выщелачивании степень извлечения РЗЭ составила 87,5 %, а извлечение примесей - соответственно, %: Fe – 57,6; Mg – 37,7; Al – 60,5; Th – 50; Ca – 56,1; P – 90,1.

Щелочное вскрытие вели путем как непосредственного выщелачивания ТМО в растворе щелочи, так и предварительного спекания со щелочью.

Концентрация щелочи при выщелачивании изменялась от 80 до 300 г/дм³. Исследования показали, что с ростом концентрации щелочи увеличивается степень перевода в раствор соединений фосфора, однако повышается себестоимость конечной продукции. Оптимальной концентрацией щелочи следует считать 180-200 г/дм³.

После фильтрации кек отмывали водой и выщелачивали серной кислотой в диапазоне pH 1,2-4,0 (таблица 4), а из щелочного раствора упариванием и последующим охлаждением осаждали ортофосфат натрия (рисунок 1).



Рисунок 1 – Кристаллы ортофосфата натрия, полученного в процессе щелочного выщелачивания ТМО

Из представленных результатов видно, что максимальная степень извлечения редкоземельных элементов наблюдается при pH=1,2 и составляет 79,98 %, при pH=2,3 – 48,2 %, а при pH=4 – менее 1 %.

При сравнении кислотного и щелочного способов вскрытия ТМО видно, что в первом – в раствор вместе с РЗЭ переходит фосфор, усложняя солевой состав продуктивного раствора, направляемого на экстракционное концентрирование, второй способ позволяет выделить фосфаты в отдельный продукт.

Таблица 4 – Выщелачивание кека серной кислотой при различных значениях pH

Значение pH	Содержание, мг/дм ³												
	РЗЭ тяжелой подгруппы											ΣTR _γ	ΣTR
Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y	ΣTR _γ	ΣTR		
4,0	4,8	1,4	0,6	0,9	0,5	2,1	2,3	0,0	0,3	5,5	18,3	31,6	
	Содержание, мг/дм ³												
	РЗЭ легкой подгруппы					Примеси							
	La	Ce	Pr	Nd	ΣTR _{Ce}	Fe	Mg	Al	Th	Ca	P		ΣTR
	3,0	4,8	4,2	1,2	13,3	65,4	1870,0	747,0	0,0	986,0	0,4		
2,3	Содержание, мг/дм ³												
	РЗЭ тяжелой подгруппы											ΣTR _γ	ΣTR
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y	ΣTR _γ		
		59,9	154,0	69,4	127,0	42,9	177,0	20,7	26,1	17,6	442,0	1136,6	2390,6
	Содержание, мг/дм ³												
	РЗЭ легкой подгруппы					Примеси							
La	Ce	Pr	Nd	ΣTR _{Ce}	Fe	Mg	Al	Th	Ca	P	ΣTR		
	448,0	616,0	45,0	145,0	1254,0	2410,1	4000,0	410,0	3,8	2920,0	0,32		
1,2	Содержание, мг/дм ³												
	РЗЭ тяжелой подгруппы											ΣTR _γ	ΣTR
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y	ΣTR _γ		
		58,50	20,50	154,0	31,10	233,0	40,7	164,0	19,3	153,0	2350	3224,5	3965,9
	Содержание, мг/дм ³												
	РЗЭ легкой подгруппы					Примеси							
La	Ce	Pr	Nd	ΣTR _{Ce}	Fe	Mg	Al	Th	Ca	P	ΣTR		
	289,0	282,0	39,40	131,0	741,4	1237,0	1630,0	358,0	1,2	99,0	0,7		

В целях выбора оптимальной концентрации кислоты для процесса выщелачивания и последующего экстракционного извлечения РЗЭ, полученный вторично после щелочного вскрытия кек, промытый водой, направляли на кислотное выщелачивание серной и азотной кислотами разной концентрации при комнатной температуре. Отношение Т:Ж равнялось 1:3, продолжительность процесса – 8 ч. Результаты представлены на рисунке 2.

Из рисунка следует, что степень перехода редкоземельных элементов в раствор выше при выщелачивании кека азотной кислотой по сравнению с серной и увеличивается по мере роста концентрации кислоты. Оптимальной концентрацией следует считать 1,5М для серной кислоты и 2,5М для азотной. Полученные результаты показали, что при таких условиях степень выщелачивания РЗЭ превышает 90 %.

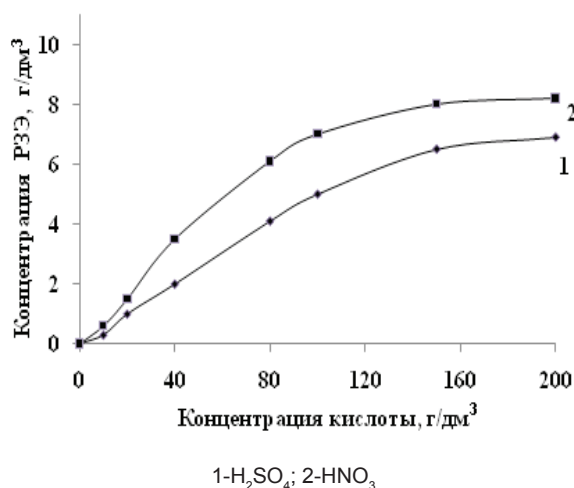


Рисунок 2 – Кислотное выщелачивание кека после щелочного вскрытия ТМО

Таблица 5 – Выщелачивание спеков серной кислотой

Соотношение ТМО: щелочь	Содержание, мг / дм ³												
	РЗЭ тяжелой подгруппы												
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y	ΣTR _γ	ΣTR	
1:0,6	141,0	32,0	138,0	22,0	145,0	34,0	80,0	5,0	39,0	756,0	1376,0	4569,0	
	Содержание, мг/дм ³												
	РЗЭ легкой подгруппы						Примеси						
	La	Ce	Pr	Nd	ΣTR _{Ce}	Fe	Mg	Al	Th	Ca	P		
	1050	1450	140,0	537,0	3177,0	1210,0	82,0	74,0	3,0	1490,0	383,0		
1:0,8	Содержание, мг/дм ³												4100
	РЗЭ тяжелой подгруппы												
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y	ΣTR _γ		
	157,0	157,0	147,0	26,0	149,0	34,0	143,0	5,0	46,0	608,0	1351,0		
	Содержание, мг/дм ³												
	РЗЭ легкой подгруппы						Примеси						
La	Ce	Pr	Nd	ΣTR _{Ce}	Fe	Mg	Al	Th	Ca	P			
1280,0	782,0	129,0	558,0	2749,0	3250,0	85,0	440,0	2,5	1490,0	0,19			
1:1	Содержание, мг/дм ³												3194
	РЗЭ тяжелой подгруппы												
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y	ΣTR _γ		
	108,0	24,0	110,0	19,0	117,0	30,0	99,0		52,0	790,0	1359,0		
	Содержание, мг/дм ³												
	РЗЭ легкой подгруппы						Примеси						
La	Ce	Pr	Nd	ΣTR _{Ce}	Fe	Mg	Al	Th	Ca	P			
596,0	861,0	35,0	353,0	1845,0	1080,0	712,0	610,0	5,6	2460,0	0,23			
1:1,2	Содержание, мг/дм ³												2808
	РЗЭ тяжелой подгруппы												
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y	ΣTR _γ		
	117,0	28,0	112,0	21,0	115,0	26,0	88,0	6,0	47,0	523,0	1083,0		
	Содержание, мг/дм ³												
	РЗЭ легкой подгруппы						Примеси						
La	Ce	Pr	Nd	ΣTR _{Ce}	Fe	Mg	Al	Th	Ca	P			
454,0	806,0	91,0	374,0	1725,0	1310,0	1150,0	950,0	8,0	352,0	142,0			

Во второй серии опытов ТМО сплавляли со щелочью при отношении 1 : 0,6 -1,2 с последующей отмывкой водой при температуре 90 °С до рН 5,0-6,0. В ходе эксперимента в раствор перешло свыше 60 % фосфора. Редкоземельные элементы практически полностью остались в кеке. Отмытый спек выщелачивали серной кислотой при рН=1,2. Полученные результаты представлены в таблице 5, из которой следует, что степень извлечения редкоземельных элементов снижается от 92,2 до 56,7 % по мере увеличения соотношения ТМО: щелочь при сплавлении.

При сравнении результатов кислотного выщелачивания кека после щелочного вскрытия ТМО, видно, что степень перехода РЗЭ в раствор не зависит от способа предварительного вскрытия (прямое щелочное выщелачивание или спекание со щелочью). Однако второй способ более энергоемкий, а, следовательно, менее предпочтительный.

Таким образом, исследования показали, что вскрытие ТМО целесообразно вести в две стадии: на первой – выщелачивать щелочью с концентрацией 180-200 г/дм³ при температуре 80 °С и отношении Т:Ж= 1:3 в течение 4 ч, на второй – азотной кислотой с концентрацией 2,5М. При этом на первой стадии свыше 60 % фосфора переходит в раствор.

Далее полученный в процессе выщелачивания азотнокислый раствор поступал на очистку от железа и тория, а затем - на концентрирование РЗЭ. Очистку раствора от железа вели описанным выше способом, а от тория - ступенчатой нейтрализацией [12] с осаждением фосфатов. Способ основан на различии рН выделения фосфата тория и фосфатов редкоземельных элементов. Состав продуктивного раствора после очистки представлен в таблице 6.

Из данного раствора редкоземельные элементы концентрировали экстракцией. В качестве экстрагента использовали 40 % ТБФ в керосине. В процессе твердофазной рекстракции карбонатом

аммония и последующего прокаливании получен концентрат редкоземельных элементов в виде оксидов, состав которого представлен в таблице 7.

Таблица 7 - Состав концентрата редкоземельных элементов

Содержание, %													
РЗЭ тяжелой подгруппы													
Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Y	ΣTR _γ	ΣTR			
1,57	0,45	2,76	0,37	2,42	0,46	1,53	1,17	18,4	29,13			66,4	
Содержание, %													
РЗЭ легкой подгруппы						Примеси							
La	Ce	Pr	Nd	ΣTR _{ce}	Fe	Al	Th	Ca	P				
11,57	16,61	1,67	7,42	37,27	0,52	0,22	0,004	13,79	17,46				

Как вариант, продуктивный раствор после очистки от железа и тория можно направлять непосредственно на разделение РЗЭ по известной методике [13,14].

Таким образом, исследования показали возможность извлечения РЗЭ как из маточных растворов кучного выщелачивания урановых руд, так и техногенных минеральных образований. Второй сырьевой источник более предпочтителен ввиду более высокого содержания РЗЭ.

Выводы. На основании анализа технологии переработки урансодержащего сырья, выявлены потенциальные источники редкоземельных элементов из числа промпродуктов и отходов. Такими сырьевыми источниками могут быть хвосты сорбции урана, сернокислые растворы кучного выщелачивания и техногенные минеральные образования от переработки фосфатных урановых руд.

Ввиду сложного состава и низкого содержания РЗЭ, извлечение редкоземельных элементов из хвостов сорбции урана малорентабельно. Более предпочтительными и перспективными источниками, с точки зрения содержания редкоземельных элементов, являются сернокислые растворы кучного выщелачивания урановых руд и техногенные минеральные образования от переработки урановых руд – ТМО.

Таблица 6 – Состав продуктивного раствора после очистки

Наименование	Содержание, г/дм ³													
	РЗЭ тяжелой подгруппы													
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y	ΣTR _γ	ΣTR		
Раствор после очистки	0,32	0,27	0,52	0,15	0,84	0,23	0,17	0,07	0,36	6,8	9,96	19,42		
	Содержание, г/дм ³													
	РЗЭ легкой подгруппы						Примеси							
	La	Ce	Pr	Nd	ΣTR _{ce}	Fe	Al	Th	Ca	P				
	3,90	3,75	0,71	1,10	9,46	0,123	0,055	0,001	3,93	4,82				

Комплекс проведенных исследований позволил предложить технологическую схему получения концентрата редкоземельных элементов из растворов кучного выщелачивания урановых руд, которая включает очистку от железа, последующую сорбцию на смоле КУ-2-8н, десорбцию смесью азотной кислоты и нитрата аммония, экстракцию ди-2-этилгексилфосфорной кислотой, реэкстракцию щавелевой кислотой, щавелевокислым аммонием или их суммой, последующее осаждение РЗЭ карбонатом аммония и прокаливание осадка при 500°C. Полученный концентрат представляет собой сумму оксидов редкоземельных элементов с примесью оксидов алюминия и железа.

Разработано два варианта вскрытия ТМО: кислотный и щелочной. Показаны достоинства и недостатки каждого из них. Лучшим вариантом является щелочной, который включает выщелачивание исходного сырья гидроксидом натрия концентрации 180-200 г/дм³ при температуре 80-85°C на первой стадии и азотной кислотой концентрации 2,5М - на второй. При этом на первой стадии свыше 60 % фосфора переходит в раствор. Далее следует экстракционное концентрирование РЗЭ и твердофазная реэкстракция. Предложенная технология переработки позволяет получить концентрат с содержанием суммы РЗЭ свыше 65 % и выделить фосфаты в отдельный продукт.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Раденко Н.Л., Корецкая Т.Д. О перспективах редкоземельного оруднения Казахстана // Топорковские чтения: матер. междунар. конф. – Рудный, Казахстан, 1999. – С. 187-195.
- 2 Поцелуев А.А., Рихвалов Л.П., Николаев С.Л. О комплексном характере урановых руд и редкометалльных месторождений Северо-Казахстанской рудной провинции // Минеральные ресурсы – важнейший фактор интеграции Республики Казахстан в систему мировой экономики: матер. междунар. конф. – Алматы, Казахстан, 1993. – С. 169-171.
- 3 Бектурганов Н.С., Найманбаев М.А., Суркова Т.Ю. Перспективы развития редкоземельной подотрасли в Казахстане // Цветные металлы. – 2010. – № 4. – С.48-50.
- 4 Ужкенов Б.С., Каюпов С.К. Техногенные минеральные образования предприятий горнопромышленного производства, возможности их использования и геолого-экономическая характеристика. – Алматы: Инф.-аналит. центр геологии и мин. ресурсов РК, 2005. – 28 с.
- 5 Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. – М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005 – 407 с.
- 6 Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов в гидрометаллургии – М.: Metallurgia, 1982. – 375 с.
- 7 Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов – Томск: изд. Томск, 1961 – Т. I и II. – 490 с.
- 8 Бектурганов Н.С., Суркова Т.Ю., Юлусов С.Б., Павлов А.В. Извлечение редкоземельных элементов из промпродуктов

урансодержащего сырья // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: докл. междунар. науч. конф. – Екатеринбург, Россия, 2010. – С. 25-28.

9 Пат. 24889 РК. Способ извлечения редкоземельных элементов из маточных растворов уранового производства / Суркова Т.Ю., Мукушева А.С., Юлусов С.Б., Дуленин А.П., Гуцин А.П., Барменшинова М.Б. Опубл. 15.12.2014., Бюл. № 12.

10 Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. – М.: Высшая школа, 1978. – 361 с.

11 Зеликман А.Н. Metallurgia редкоземельных металлов, тория и урана. – М.: Metallurgizdat, 1960. – 380 с.

12 Каплан Г.Е., Успенская Т.А., Зарембо Ю.И., Чирков И.В. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология. – М.: Атомиздат, 1960. – 143 с.

13 Чернобров С.М. Применение ионообменной хроматографии в технологии редких металлов. – М.: Наука, 1969. – 287 с.

14 Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. – М.: Высшая школа, 1968. – 280 с.

REFERENCES

- 1 Radenko N.L., Koretskaya T.D. *O perspektivakh redkozemelnogo orudneniya Kazakhstana* (Perspectives of rare-earth oreing of Kazakhstan). *Toporkovskie chtenia: materi. mezhdunar. konf.* (Toporkov readings: proceedings of internation. conf.) Rudnyj, Kazakhstan, **1999**. 187–195 (in Russ.)
- 2 Potseluev A.A., Rihvalov L. N., Nikolaev S.L. *O kompleksnom kharaktere uranovykh rud i redkometal'nykh mestorozhdenij Severo-Kazakhstanskoy rudnoj provintsii* (About complex character of uranium ores and rare-metal deposits of North-Kazakhstan ore province). *Mineralnye resursy – vazhnejshij faktor integratsii Respubliki Kazakhstan v sistemu mirovoj ehkonomiki: mater. mezhdunar. konf.* (Mineral resources – important factor for Republic Kazakhstan integration into system of world economy: proceedings of Internation. Conf) Almaty, Kazakhstan, **1993**. 169-171 (in Russ.)
- 3 Bekturganov N.S., Naimanbayev M.A., Surkova T.Yu. *Perspektivy razvitiya redkozemel'noj Podotrasli v Kazakhstane* (Perspectives of rare-earth sub-industry development in Kazakhstan). *Tsvetnye metally = Non-ferrous metals*. **2010**, 4. 48-50. (in Russ.)
- 4 Uzhkenov B.S., Kayupov S.K. *Tekhnogennye mineral'nye obrazovaniya predpriyatij gornopromyshlennogo proizvodstva, vozmozhnosti ikh ispol'zovaniya i geologo-ekonomicheskaya kharakteristika* (Techno waste mineral mass of mining industry enterprises, possibilities of their use and geology and economy characteristic). Almaty: Inform. – analytical center of geology and mineral resources of RK, **2005**. 28. (in Russ.)
- 5 Turaev N.S., Zherin I.I. *Khimiya i tekhnologiya urana* (Chemistry and technology of uranium). Moscow: Tsniiatominform, **2005**. 407. (in Russ.)
- 6 Vol'dman G.M. *Osnovy ehkstratsionnykh i ionoobmennyykh protsessov v gidrometallurgii* (Bases of extraction and ion-exchange processes in hydro-metallurgy). Moscow: Metallurgy, **1982**. 375. (in Russ.)
- 7 Serebrennikov V.V. *Khimiya redkozemel'nykh ehlementov* (Chemistry of rare-earth elements). Tomsk: Tomsk Publisher. **1961**. I, II, 490. (in Russ.)
- 8 Bekturganov N.S., Surkova T.Yu., Yulusov S.B., Pavlov A.V. *Izvlachenie redkozemel'nykh ehlementov iz promproduktov pererabotki uransoderzhashchego syr'ya* (Rare-earth elements recovery from by-products of uranium-containing minerals processing) *Nauchnye osnovy i praktika pererabotki rud i tekhnogennogo syr'ya: dokl. mezhdunar. konf.* (Scientific bases and practice of ores and tech waste processing: proceedings of Internation. Conf.) Ekaterinburg, Russia. **2010**. 25-28. (in Russ.)

9. Pat. 24889 RK *Sposob izvlecheniya redkozemel'nykh ehlementov iz matochnykh rastvorov uranovogo proizvodstva* (Method for rare-earth elements recovery from mother liquors of uranium production) Surkova T.Yu., Mukusheva A.S., Yulusov S.B., Dulenin A.P., Guchshin A.P., Barmenshinova M.B. Opubl. 15.12.2014. 12. (in Russ.)

10. Bol'shakov K.A. *Khimiya i tekhnologiya redkikh i rasseyannykh ehlementov* (Chemistry and technology of rare and scattered elements). Moscow: Higher school, 1978. 361. (in Russ.)

11. Zelikman A.N. *Metallurgiya redkozemel'nykh ehlementov, toriya i urana* (Metallurgy of rare-earth elements, thorium and uranium). Moscow: Metallurgy press, 1960. 380. (in Russ.)

12. Kaplan G.E., Uspenskaya T.A., Zarembo Yu.I., Chirkov I.V. *Torij, ego syr'evye resursy, khimiya i tekhnologiya* (Thorium, its mineral resources, chemistry and technology). Moscow: Atom press, 1960. 143. (in Russ.)

13. Chernobrov S.M. *Primenenie ionoobmennoj khromatografii v tekhnologii redkikh metallov* (Ion-exchange chromatography use in rare metals technology). Moscow: Science, 1969. 287. (in Russ.)

14. Ajvazov B.V. *Prakticheskoe rukovodstvo po khromatografii* (Practice handbook for chromatography). Moscow: Higher school, 1968. 280. (in Russ.)

ТҮЙІНДЕМЕ

Уранқұрамды шикізаттарды қайта өңдеудегі технологияның талдау негіздерімен, екіаралықөнімдер мен қалдықтардың санынан сирек кездесетін элементтердің потенциалды көзқарастары анықталды: қалдықтан уранды сорбциялау, уранды үйінді шаймалаудың күкіртқышқылды ерітінділері, фосфатты уранды кендерді қайта өңдегендегі техногенді минералдардың пайда болуы. Темірден уран кендерін үйінді шаймалаудағы күкіртқышқылды өзекті ерітінділерден тазалау үрдістері жан жақты зерттелінді, яғни, СКЭ сорбция және экстракция әдістерімен бөліп ала отырып, концентраттан үшвалентті темірді біртіндеп сілтімен шөктіру және қалған натрий сульфитін тотықсыздандыру, СКЭ сорбциялық және экстракциялық концентрлеу, кептіру және 500 С° қыздырып шөгілдіру арқылы оларды алудың технологиясы ұсынылды. Алынған концентрат, сирек кездесетін элемент тотықтырымен алюминий және темір тотығының кірмелер қосындысынан тұрады. Үйінді шаймалау ерітіндісінде бастапқы СКЭ үлесі анағұрлым төмен және таңдамалы сорбенттердің қастысынсыз оларды нақты бөліп алу мүмкін емес, бұл жағдайда, фосфатты уранды кендерді қайта өңдеп, бастапқы шикізат ретінде техногенді минералдардың туындауын қолдану анағұрлым қолайлы, әрі ондағы сирек кездесетін элементтердің үлесі шамамен 5,0% құрайды. Зерттеу барысында, қышқылды және сілтілі әдістермен ТМТ ашудағы мәселелерге анағұрлым көңіл аудара отырып, олардың әрқайсысына баға берілді. Екі сатыда, техногенді минеральды туындаудың шаймалағандағы оңтайлы жағдайы анықталды. СКЭ қатынасын экстракциялық бөліп алғандағы концентраттың бастапқы деректері келтірілді. Фосфорды басқа өнім ретінде бөліп алудың мүмкіндігі көрсетілді. Алынған зерттеу нәтижелер негізімен, фосфатты уран кендерін қайта өңдей отырып, яғни ондағы СКЭ тотығының үлесі 60% жоғары болатын, ТМТ –нан сирек кездесетін элементтерді концентрат түрінді бөліп алудағы технологиялық сұлба ұсынылды.

Технологиялық көзқарас, сондай-ақ химиялық құрамы жағынан сорбциялық қалдықтар өте күрделі шикізат болып табылады. Ал тәжірибе барысында, СКЭ оларды бөліп алу тиімділігі аз екендігін көрсетті.

Түйінді сөздер: сирек кездесетін элементтер, сорбциялық қалдықтар, үйінді шаймалаудағы ерітінділер, техногенді минералдардың туындауы, шаймалау, сорбция, экстракция, концентрат

ABSTRACT

Based on the analysis of technology for processing of uranium-containing raw materials, potential sources of rare earth elements were identified among the industrial products and waste: uranium sorption tailings, sulfuric acid solutions of heap leaching of uranium, industrial waste mineral formations from uranium phosphate ores processing. Comprehensive study of processes of sulfuric mother liquors after uranium ores heap leaching cleaning from iron, extraction REE (rare earth elements) by methods of adsorption and extraction allowed to offer technology for producing from them the concentrate, which includes the partial precipitation of ferric alkali and reduction the remaining sodium sulfite, sorption and extraction concentration of REE, drying and calcination of precipitate at 500 °C. The resulting concentrate is the sum of REE oxides with admixture of oxides of aluminum and iron. At low initial content of REE in solution of heap leaching and absence of selective sorbents, through their recovery is small. So, more preferable is use as a raw material source of industrial waste mineral formations (IWMF) from phosphate uranium ore processing, the content of REE in which reaches up to 5.0 %. Studies paid considerable attention to opening the IWMF by acidic and alkaline methods, each of them was estimated. The optimum conditions for IWMF leaching in two stages were determined. Data on extraction recovery of REE sum with obtain the concentrate were presented. The possibility of phosphorus isolation as a separate product was shown. Based on these results flow-sheet was offered for extracting REE into the concentrate containing over 60% rare earth oxides from IWMF after processing of phosphate uranium ores. Sorption tails, from a technological point of view and by the chemical composition are difficult raw material. Practice has shown that the extraction of REE from them is unrewarding.

Key words: rare earth elements, sorption tailings, heap leach solutions, industrial waste mineral formations, leaching, sorption, extraction, concentrate

Поступила 19.01.2017.