

УДК 669.85./863+661.683

З.Б. Каршигина¹, Е.Г. Бочевская², Э.А. Саргелова¹, А. Акчил³, З.С. Абишева¹

¹Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева, Алматы, Республика Казахстан,

²Центр наук о земле, металлургии и обогащения, Алматы, Республика Казахстан,

³Университет имени Сулеймана Демиреля, Турция, г. Испарта
zaure_karshyga@mail.ru)

ПЕРЕРАБОТКА РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУНДЫБАЙ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУЧЕНИЕМ СИЛИКАТНОГО РАСТВОРА

Аннотация. Представлены результаты исследований по щелочной и кислотной переработке руды месторождения Кундыбай. Щелочная переработка заключалась в автоклавном выщелачивании, а также сплавлении руды с щелочью и дальнейшим водным выщелачиванием плава при обычных условиях (в термостатированной ячейке) и под давлением в автоклаве. Кислотная обработка осуществлялась как выщелачиванием серной кислотой, так и высокотемпературной обработкой (сульфатизация) в смеси с серной кислотой и водным выщелачиванием полученного сульфатного продукта (спек). Показано, что наиболее приемлемыми являются кислотные способы обработки руды с извлечением редкоземельных металлов в раствор и получением кремнийсодержащего кека. Силикатный раствор, полученный при щелочном автоклавном выщелачивании кремнийсодержащего кека может быть пригодным для получения осажденного диоксида кремния.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, сульфатизация, выщелачивание, спек, извлечение, кремнийсодержащий кек.

Казахстан обладает значительными запасами редкоземельного сырья. Одним из перспективных источников получения редкоземельных металлов (РЗМ) является руда месторождения Кундыбай.

Основными носителями РЗМ в руде являются глинистые минералы коры выветривания. Пороодообразующие минералы в условиях химического выветривания трансформируются в глинистые минералы, которые при этом сорбируют большую часть высвобождающихся РЗМ. Помимо этого, редкоземельные металлы изоморфно входят в остаточные эндогенные минералы (апатит, биотит, гранат и др.), а также присутствуют в составе собственно редкоземельных гипергенных минералов: черчит, иттриевый и неодимовый бастнезит, иттрорабдофанит, иттриевый и неодимовый паризит [1]. Из них самым распространенным минералом является черчит.

Сложный состав руды, очень тонкое прораствание и концентрирование РЗМ на пустой породе предопределило трудности традиционных способов обогащения [2]. Руда месторождения Кундыбай является высококремнистой и содержит ~ 60 % SiO₂. Поэтому представляла интерес комплексная переработка руды с применением металлургических способов с извлечением редкоземельных металлов и дальнейшим получением осажденного диоксида кремния.

Объектом исследования служила технологическая проба руды следующего состава, % (мас.): 59,06 SiO₂; 19,14 Al₂O₃; 6,21 Fe₂O₃; 0,54 CaO; 0,0403 Σ оксидов РЗМ и др.

Методика проведения эксперимента. Автоклавное выщелачивание проводили на установке, которая представляла собой воздушный термостат с перемешивающей крестовиной для 6 автоклавов. Контроль давления внутри автоклава, температуры среды и задатчика программы температурного режима осуществляли с помощью электронного блока управления нагревом с индикацией температуры. Опыты по сульфатизации - в муфельной печи марки «SNOL 7,2/1300» при заданных температуре и времени выдержки. Опыты по выщелачиванию в обычных условиях - в термостатированной ячейке с механической мешалкой «OST basic», обеспечивающей фиксированное число оборотов. Постоянство температуры поддерживали термостатом LT-100.

Полученные кеки, фильтраты и спекы анализировали на содержание ΣРЗМ, алюминия, железа и кремния.

Рентгенофазовый анализ производился на приборе D8 ADVANCE (Bruker AXS GmbH) с кобальтовым анодом, излучение α -Cu. Расшифровку дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводили с помощью программного обеспечения EVA, расшифровка проб и поиск фаз – по программе «Search/match» с использованием базы данных карточек ASTM [3].

Результаты и их обсуждение. Согласно данным рентгенофазового анализа руда месторождения Кундыбай имеет следующий минералогический состав, мас. %: мусковит $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ – 31,3; каолинит $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ – 29; кварц α - SiO_2 – 27,1; монтмориллонит $\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – 7,9; клинохлор $(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ – 2,5 и гетит $\text{FeO}(\text{OH})$ – 2,3 (рисунок 1).

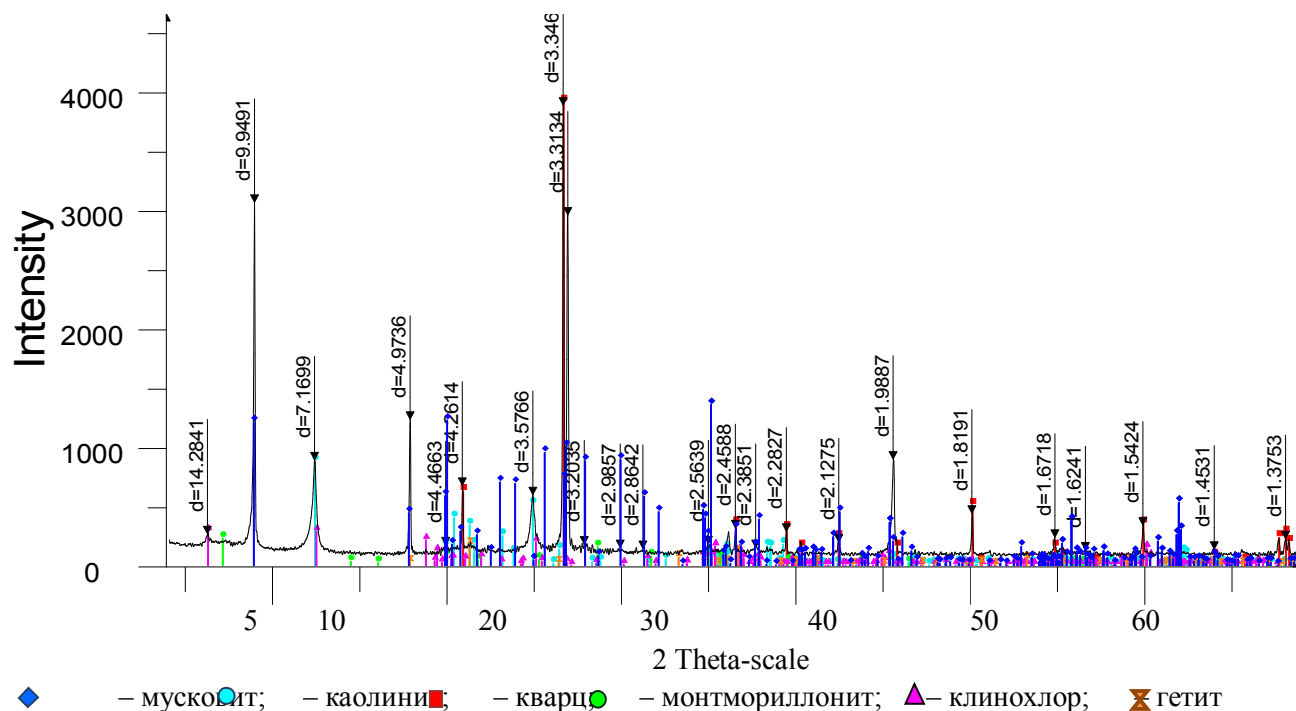


Рис. 1. Дифрактограмма пробы руды месторождения Кундыбай

Вследствие того, что кремнезема в руде больше половины, представлялась наиболее эффективной щелочная обработка руды с переводом основной части кремния в раствор в виде силиката натрия и получением в твердом остатке концентрата гидроксидов редкоземельных металлов. Так как кремний в руде в основном находится в составе минералов, трудноразлагаемых при обычных условиях, было проведено выщелачивание руды раствором гидроксида натрия в автоклаве.

Автоклавное выщелачивание руды. Условия выщелачивания: навеска руды 22 г, температура 220 °С, $C_{\text{NaOH}} = 310 \text{ г/дм}^3$, Т:Ж = 1: 6, продолжительность 3 ч. Результаты автоклавного выщелачивания руды представлены в таблице 1.

Таблица 1. Автоклавное выщелачивание руды раствором гидроксида натрия

Содержание в кеке, мас. %			Раствор			
			концентрация, г/дм ³		извлечение, %	
SiO ₂	Al ₂ O ₃	∑ оксидов РЗМ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
33,7	24,6	0,054	43,0	0,42	57,8	12,0

Вес кека, полученного в результате автоклавного выщелачивания гидроксидом натрия сократился только в ~1,4 раза. Присутствие в исходной руде алюминия ~ 20 мас. %, привело, по всей видимости, в результате вторичных реакций взаимодействия алюмината и силиката натрия к образованию осадка гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) [4], что являлось причиной потери кремния и низ-

кой степени его извлечения в раствор ~58 % (таблица 1). Алюминий большей частью оставался в кеке. РЗМ при обработке сырья щелочными растворами обычно в раствор не переходят.

Дальнейшая переработка кеков с извлечением РЗМ может быть целесообразной в случае предварительной щелочной автоклавной обработки при более низких температурах (около 140 °С), так как при повышении температуры до 200 °С образуются труднорастворимые гидроксиды РЗМ, что, возможно, объясняется частичной их дегидратацией [5]. Однако понижение температуры автоклавного выщелачивания может привести к еще более низкому извлечению кремния в раствор.

В настоящее время основным источником промышленного получения осажденного диоксида кремния является силикатная глыба, приготовленная сплавлением расчетного количества песка с гидроксидом натрия при температуре 1400-1700 °С [6-8]. Затем в автоклаве развариванием силикатной глыбы получают раствор силиката натрия с концентрацией 50–60 г/дм³ SiO₂. Далее раствор перерабатывают с получением осажденного диоксида кремния («белой сажи»). Для извлечения диоксида кремния и получения силикатного раствора руду месторождения Кундыбай, аналогично вышеописанному способу, сплавляли с гидроксидом натрия.

Сплавление руды с гидроксидом натрия и выщелачивание полученного плава. Состав шихты: 50 г исходной руды, 50 г NaOH; 23,5 г H₂O (влажность шихты 19 %). Вследствие присутствия глинистых минералов, а также интенсивного улетучивания щелочи из образующегося алюмината натрия при температурах выше 1250 °С [4], шихту выдерживали при 1250 °С в течение 3 ч. После сплавления получили плав, содержащий, мас. %: SiO₂ 35,5, Al₂O₃ 12,8 и Σ оксидов РЗМ 0,0264. Полученный стекловидный плав имел желтоватый цвет.

С измельченным плавом провели водное выщелачивание при обычных условиях (в термостатированной ячейке) и под давлением в автоклаве. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, концентрация и степень перехода алюминия в раствор при выщелачивании в ячейке находились на низком уровне, кремний также большей частью оставался в кеке. Автоклавное выщелачивание плава привело к увеличению концентрации и извлечения кремния в раствор в 2 раза, однако, в целом результаты находились на сравнительно невысоком уровне. Возможно, присутствующий в плаве алюминий привел к потерям кремния в осадок.

Таблица 2. Извлечение кремния и алюминия из полученного плава при проведении водного выщелачивания в ячейке и автоклаве (условия: Т:Ж=1: 6, τ = 3 ч)

Способ выщелачивания	Концентрация в растворе, г/дм ³		Извлечение в раствор, %	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Выщелачивание в ячейке: t = 80 °С	5,0	0,30	9,8	1,6
Автоклавное выщелачивание: t = 180 °С	10,4	0,04	18,26	0,7

Полученные результаты исследований показали, что первичная автоклавная щелочная обработка руды или ее сплавление с гидроксидом натрия и последующим водным выщелачиванием плава для получения силикатного раствора и концентрата РЗМ в твердом остатке не целесообразны.

В связи с этим представляет интерес, первоначально из руды извлекать редкоземельные металлы с переводом их в раствор и последующим концентрированием. Кремний должен остаться в кеке, который в дальнейшем может быть переработан на осажденный диоксид кремния. Поэтому на следующем этапе рассмотрены кислотные способы переработки руды.

Сернокислотное выщелачивание руды месторождения Кундыбай. Авторами публикации [9] предлагалось извлекать РЗМ из кор выветривания без разрушения кристаллической структуры минералов-носителей – кислотное декатионирование, которое заключалось в обработке руды при невысоких температурах (20-60 °С) серной кислотой в количестве 10–15 % от стехиометрии, что составляло 80 г/дм³ H₂SO₄ при соотношении Т:Ж = 1:2. В раствор извлекалось до 72 % РЗМ. Полученные кеки рекомендовано использовать в строительной индустрии.

Для установления возможности избирательного перевода основной части РЗМ в раствор проведены исследования процесса выщелачивания высококремнистой руды месторождения Кундыбай раствором серной кислоты.

При соблюдении условий, описанных выше, для исследуемой руды количество добавляемой серной кислоты составляло 19 % от стехиометрии.

Выщелачивание руды проводили при соблюдении следующих условий: навеска исходной руды 100 г, Т:Ж=1:2, $C_{H_2SO_4} = 80 \text{ г/дм}^3$; $n=1000 \text{ об/мин}$; продолжительность – 6 ч, температура – 25, 40, 60 °С. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.

Таблица 3. Влияние температуры на выщелачивание руды раствором серной кислотой с концентрацией 80 г/дм³

Т, °С	Концентрация							Извлечение в раствор, %		
	в растворе, г/дм ³			в кеке, мас. %						
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	∑РЗМ	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	∑ _{окс.} РЗМ	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	∑ РЗМ
25	0,98	1,49	0,077	5,07	18,76	0,027	60,4	2,33	1,16	33,95
40	1,39	1,70	0,085	5,07	18,37	0,023	61,2	4,12	1,63	43,28
60	4,68	3,78	0,097	4,06	17,73	0,024	63,3	13,56	3,55	48,38

Как видно из таблицы 3, с повышением температуры от 25 до 60 °С концентрации и степень перехода в раствор железа, алюминия и ∑РЗМ увеличивались. При этом, значения концентраций и извлечений в раствор алюминия возрастая в ~2,5-3 раза, оставались на достаточно невысоком уровне. С повышением температуры процесса извлечение ∑РЗМ в раствор, несмотря на некоторое увеличение, имело низкие показатели (34-48 %). При этом концентрации ∑РЗМ в растворе достигли достаточно хорошего уровня, за счет концентрирования при использовании соотношения Т:Ж = 1:2 и составили ~0,077-0,097 г/дм³. Железо переходит в раствор, достигая при температуре 60 °С степени извлечения ~14 %.

Концентрации алюминия и кремния, в полученных кеках, незначительно отличались от их значений в исходной руде. Концентрация железа в кеке несколько ниже его содержания в исходной руде, что подтверждалось более высоким его извлечением в раствор (в 3-5 раз), по сравнению с алюминием.

Проведенный процесс выщелачивания РЗМ из минералов-носителей без разрушения их структурных решеток, несмотря на свою привлекательность, показал невысокие результаты. Данный процесс имеет свои перспективы и, вероятно, требует доработок. Однако данная руда имеет сложный минеральный состав, где часть РЗМ присутствует в виде собственных минералов, в основном в виде фосфатов, сернокислотное разложение которых, по всей видимости, необходимо проводить при более высоких температурах [5]. К тому же, необходимо помимо извлечения из руды РЗМ, также получить кремнийсодержащий кек, в котором должно быть по возможности минимальное количество легко-разлагаемых щелочами соединений алюминия.

Поэтому с целью разложения составляющих руды проведены эксперименты по ее высокотемпературной обработке серной кислотой (далее сульфатизация) с последующим выщелачиванием сульфатного продукта (далее спек).

Сульфатизация руды с последующим выщелачиванием спека. При взаимодействии с кислотами (кроме плавиковой) кремний остается в твердой фазе, а в раствор вместе с РЗМ переходят алюминий и железо, которые являются мешающими примесями и в дальнейшем необходимо проводить от них очистку РЗМ-содержащих растворов.

Сульфатизация проводилась с применением в качестве вскрывающего агента концентрированной серной кислоты. Смесь руды (навеска 25 г) и концентрированной серной кислоты ($H_2SO_4 = 18,62 \text{ моль/дм}^3$) при соотношении Т:Ж = 1:0,36 перемешивали и устанавливали в печь при температурах 200 и 500 °С с выдержкой в течение 2 ч. Затем измельченный сульфатный спек выщелачивали водой при соотношении Т:Ж = 1:2 и температуре 60 °С в течение 4 ч. Результаты исследований представлены в таблице 4.

Таблица 4. Влияние температуры сульфатизации на извлечение ∑РЗМ, алюминия и железа в раствор в процессе водного выщелачивания сульфатных спеков

Сульфатизация	Водное выщелачивание						
	Т, °С	Концентрация в растворе, г/дм ³			Извлечение в раствор, %		
		∑РЗМ	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	∑РЗМ	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
200	0,112	45,70	12,59	85,25	66,76	68,59	
500	0,108	42,80	9,3	80,72	64,33	47,99	

Как видно из таблицы 4, концентрация и извлечение в раствор ∑РЗМ, алюминия и железа после водного выщелачивания сульфатного спека, полученного при температуре сульфатизации 200 °С

выше, чем при 500 °С. Температура сульфатизации оказывала более выраженное влияние на степень перехода в раствор железа, нежели алюминия и Σ РЗМ.

Более предпочтительной являлась температура сульфатизации 200 °С, при которой концентрация и извлечение РЗМ в раствор имели более высокие значения и составили 0,112 г/дм³ и 85,25 %, соответственно.

Раствор, содержащий РЗМ, в дальнейшем необходимо подвергать дополнительной очистке от солей железа и алюминия существующими способами. Затем для концентрирования раствора по редкоземельным металлам его направляют либо на сорбцию, либо на экстракцию известными из литературы методами.

Кек после водного выщелачивания предварительно промывали горячей водой до нейтральной реакции и затем направляли на автоклавное выщелачивание крепким раствором гидроксида натрия в пересчете на Na₂O 240 г/дм³ при температуре 220 °С, Т:Ж=1:6 и $\tau = 3$ ч. Результаты исследований представлены в таблице 5.

Как видно из таблицы 5, кек, полученный после водного выщелачивания спека, содержал, %: ~79 SiO₂ и ~7 Al₂O₃. В результате автоклавного выщелачивания кремнийсодержащего кека раствором гидроксида натрия получен силикатный раствор, содержащий 77,5 г/дм³ SiO₂. Извлечение кремния в раствор составило ~90 %.

Таблица 5. Автоклавное выщелачивание кека, полученного после водного выщелачивания продуктов высокотемпературной кислотной обработки руды

Содержание в кеке, %		Автоклавное выщелачивание			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Концентрация в растворе, г/дм ³		Извлечение в раствор, %	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
78,8	6,80	77,5	2,05	89,63	23,48

Полученный силикатный раствор может быть пригодным для получения осажденного диоксида кремния. На рисунке 2 представлена технологическая схема по комплексной переработке руды месторождения Кундыбай, позволяющая в перспективе получать концентрат РЗМ, осажденный диоксид кремния и строительный материалы.

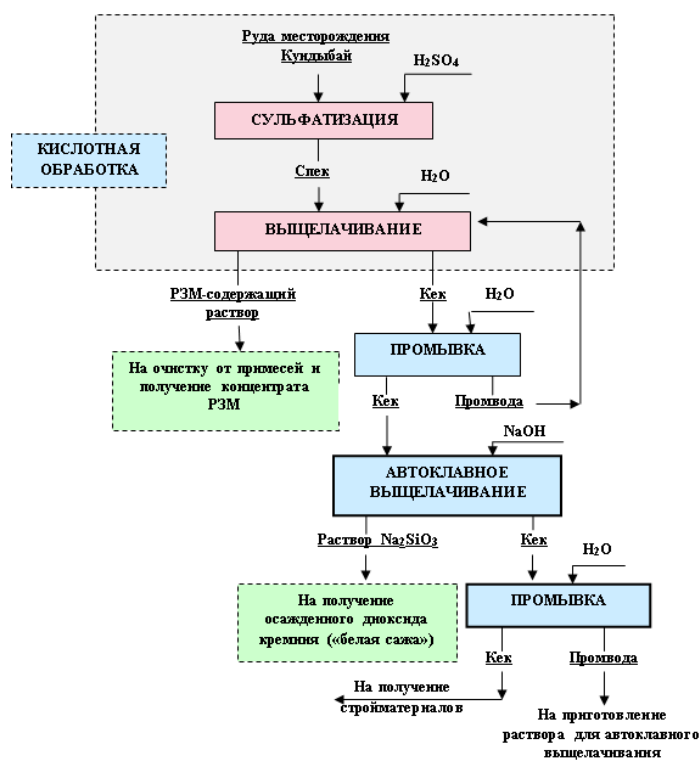


Рис. 2. Технологическая схема переработки руды месторождения Кундыбай с извлечением РЗМ и получением раствора силиката натрия

Выводы. Результаты исследований показали, что наиболее предпочтительными являются кислотные способы переработки руды месторождения Кундыбай с извлечением в раствор редкоземельных металлов, где в качестве реагента можно использовать серную кислоту. Полученный после сульфатизации и водного выщелачивания кек может быть пригодным для производства осажденного диоксида кремния.

Работа выполнена по гранту № 1524 ГФ.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Исаева Л.Д., Дюсембаева К.Ш., Кембаев М.К., Юсупова У., Асубаева С.К. Формы нахождения редкоземельных элементов в коре выветривания месторождения Кундыбай (Северный Казахстан) // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. – 2015. - № 2. – С. 23-30.

[2] Уласюк С.М., Киселева В.С. Изучение вещественного состава и технологических особенностей редкоземельной коры выветривания // Технологическая оценка минерального сырья: сб. научн. трудов. – Алма-Ата: КАЗИМС, 1981. - С. 38-44.

[3] Powder Diffraction File. Search Manual. Hana Walt Method. / Inorganic. International center for diffraction data. - 1987.

[4] Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. – М.: Metallurgia, 1978. – 344 с.

[5] Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Metallurgia редких металлов. Учебник. – М.: Metallurgia, 1991. – 431 с.

[6] Handbook of Extractive Metallurgy. / Edited by Fathi Habashi, Germany, Heidelberg: WILEY- VCH, 1984. - Vol. 4. - Pp. 584 - 660.

[7] Некрасов Б.В. Курс общей химии. - М.: Химия, 1952. - 970 с.

[8] Рыдник В.Л., Чернега Л.Г. Технично-экономическое сравнение методов получения белой сажи / Сб. трудов НИОХИМ. – 1963. - Т. 15. - С. 110 - 119.

[9] Шарипов М.Ш., Стряпков А.В. Гидрохимическое извлечение РЗЭ из высококремнистого глинозёмсодержащего сырья // Проблемы химии и металлургии Центрального Казахстана: сб. матер. в 4-х т. – Алма-Ата: Наука, 1985. – Т. 1. - С. 118-125.

Каршигина З.Б., Бочевская Е.Г., Саргелова Э.Э., Акчил А., Әбішева З.С.

Силикатты ерітінді мен сирек жер металдарын бөліп ала отырып Құндыбай кен орнының кенін өңдеу.

Түйіндеме. Мақалада Құндыбай кен орнының кенін сілтілі және қышқылды өңдеуді зерттеу нәтижелері келтірілген. Сілтілі өңдеу автоклавты сілтілеу, сонымен қатар кенді сілтімен балқыту және кейін балқыманы қалыпты жағдайда (термостатты ұяшықта) сумен және қысыммен автоклавта сілтілеумен тұжырымдалды. Қышқылды өңдеу күкірт қышқылмен сілтілеумен қатар, күкірт қышқылымен араластырып жоғары температурада өңдеу (сульфатизация) және алынған сульфатты өнімді (күйежентек) сулы сілтілеумен жүзеге асырылды. Кремний құрамды кек және сирек жер металдарын ерітіндіге бөліп ала отырып, кенді қышқылды өңдеу әдістері анағұрлым тиімді екені көрсетілді. Кремний құрамды кекті автоклавта сілтімен сілтілеуде алынған силикатты ерітінді тұндырылған кремний диоксидін алуға пайдаға асуы мүмкін.

Түйін сөздер: сирек жер металдар, сульфатизация, сілтілеу, күйежентек, бөліп алу, кремний құрамды кек.

Karshigina Z.B., Bochevskaya Ye.G., Sargelova E.A., Akcil A., Abisheva Z.S.

Processing of Kundybay deposit ore with recovery of rare earth metals and obtaining of a silicate solution

Summary. The article presents the results of studies on the alkaline and acidic processing of Kundybay deposit ore. Alkaline processing was to autoclave leaching and ore fusing with alkali and further aqueous leaching of melted product under the usual conditions (in a thermostated cell) and under pressure in autoclave. Acid treatment was performed both the sulfuric acid leaching and high temperature treatment (sulphatization) in a mixture of sulfuric acid and water leaching of the resulting sulfate product (sinter). It was shown that acidic methods of ore processing for recovery of rare earth metals in solution and produce the silicon-containing cake were the most suitable. A silicate solution obtained by alkaline leaching of silicon-containing cake in the autoclave can be suitable for obtaining of precipitated silicon dioxide.

Key words: rare earth metals, sulphatization, leaching, sinter, recovery, silicon-containing cake.