

Исследование условий выщелачивания редкоземельных элементов из хвостов сорбции урана

**Найманбаев М.А., Лохова Н.Г.,
Балтабекова Ж.А., Квятковская М.Н.**

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

Физико-химические исследования карбонатной урановой руды и хвостов сорбции урана показали, что редкоземельные элементы присутствуют в виде минералов: фосфоритов, редкоземельного апатита и паризита. Исследование влияния температуры, концентрации кислоты, продолжительности процесса и соотношения Т : Ж на серноокислотное выщелачивание редкоземельных элементов из хвостов сорбции урана показало, что извлечение редкоземельных элементов в раствор не превышает 60 %.

Ключевые слова: хвосты сорбции урана, редкоземельные элементы, фосфаты редкоземельных элементов, паризит, выщелачивание.

Фізико-хімічні дослідження карбонатної уранової руди та хвостів сорбції урану показали, що рідкоземельні елементи знаходяться у вигляді мінералів: фосфоритів, рідкоземельного апатиту та паризиту. Дослідження впливу температури, концентрації кислоти, тривалості процесу та співвідношення Т : Ж на сірчаноокислотне вилугування рідкоземельних елементів з хвостів сорбції урану показало, що видобування рідкоземельних елементів у розчині не перевищують 60 %.

Ключові слова: хвости сорбції урану, рідкоземельні елементи, фосфати рідкоземельних елементів, паризит, вилугування.

Известно [1, 2], что редкоземельные элементы (РЗЭ) присутствуют в урановых месторождениях. В связи с актуальностью решения задачи по извлечению РЗЭ из техногенного сырья проблемой является определение их форм нахождения в карбонатной урановой руде, перерабатываемой на одном из предприятий НАК «Казатомпром».

Природные соединения редкоземельных элементов обладают в большинстве своем высокой химической прочностью, что затрудняет их переработку, поэтому для определения промышленной ценности руд и возможности извлечения РЗЭ, кроме содержания полезных компонентов, не меньшее значение имеет изучение минеральных форм их нахождения в руде.

В исследованиях по определению минеральных форм РЗЭ в карбонатной урановой руде физико-химическими методами использовали образец руды текущей переработки следующего состава, % (мас.): SiO₂ – 55,38; CO₂ – 4,90; P₂O₅ – 0,26; FeO – 4,50; Fe₂O₃ – 2,14; CaO – 3,50; K₂O – 3,00; MgO – 2,78; ZnO – 0,027; ΣРЗЭ – 0,003.

Рентгенофазовый анализ проводили на аппарате BRUKER D8 ADVANCE на медном излучении при ускоряющем напряжении 36 кВ, токе 25 мА. Анализ показал, что основной фа-

зой исследуемого образца является кварц SiO₂, в меньшем количестве определены мусковит KAl₂[OH]₂(AlSi₃O₁₀), каолинит Al₂Si₂O₅(OH)₄, доломит CaMg(CO₃)₂ и не более 10 % ангидрита CaSO₄, глинистого минерала CaO·Al₂O₃·SiO₂, параволластонита CaSiO₃.

Для установления участков концентрирования РЗЭ и определения элементов, к которым они тяготеют, был использован микрорентгеноспектральный анализ.

Анализы элементного состава руды (микровключений) и фотосъемку в разных видах излучений выполняли с использованием энерго-дисперсионного спектрометра INCA ENERGY фирмы OXFORD INSTRUMENTS (Англия), установленного на электронно-зондовом микроанализаторе Superprobe 733 при ускоряю-

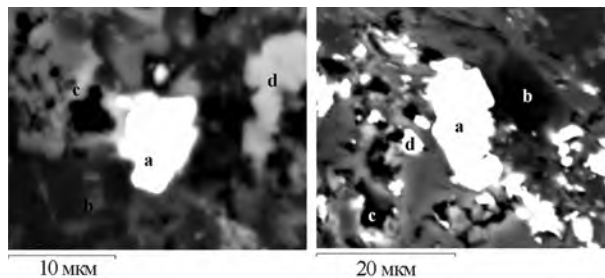


Рис.1. Микрофотографии образцов 1 и 2.

Таблица 1. Химический состав образца 1 карбонатной руды, % (мас.)

Фаза	O	F	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Mn	Fe	La	Ce	Pr	Nd
Фосфорит (а)	27,75	–	–	–	–	13,39	–	0,23	–	–	17,52	30,18	2,62	8,30
Апатит (b)	36,24	10,39	0,18	0,66	2,40	16,74	0,32	32,65	–	0,42	–	–	–	–
Доломит (с)	53,32	–	8,71	0,41	1,17	–	0,06	25,51	0,48	10,34	–	–	–	–

Таблица 2. Химический состав образца 2 карбонатной руды, % (мас.)

Фаза	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	La	Ce	Pr	Nd	O
Фосфорит рутил (а)	32,80	–	–	–	12,27	0,77	0,14	3,81	–	15,19	26,17	2,26	6,59	32,80
Каолинит (b)	48,93	0,83	16,54	22,57	–	9,19	–	0,31	1,63	–	–	–	–	48,93
Апатит (с)	37,99	4,19	0,16	1,32	1,01	17,89	1,04	35,01	–	0,40	–	–	–	–

щем напряжении 25 кВ и токе зонда 25 нА. (Анализ выполнен группой микро- и наноминералогии ТОО «Институт геологических наук» им. К.И.Сатпаева).

На микрофотографиях образцов карбонатной урановой руды (рис.1, образец 1) видно, что зерно, содержащее РЗЭ (участок а), не является вкраплением в один из присутствующих минералов. В образце руды 1 редкоземельные элементы представлены в основном в виде фосфатов (табл.1, 2). На микрофотографиях образца 2 (рис.1) видно, что в окружении минералов РЗЭ (а) и урана (d) преобладает апатит (b). Отмеченный факт логически оправдан и обусловлен наличием в кристаллической решетке

этих минералов группы – PO_4^- . В свою очередь фосфорсодержащие минералы окружены основными фазами руды: мусковитом и доломитом.

Известно [2], что в щелочных комплексах минералов наблюдается накопление РЗЭ с высокой основностью (лантан, церий, празеодим, неодим), что совпадает с результатами исследований. Для РЗЭ очень характерен изоморфизм с кальцием [3]. При этом компенсация изменений в анионной части решетки происходит вследствие включения в решетку минералов ионов фтора и гидроксид-ионов.

В редкометалльных минералах РЗЭ чаще всего ассоциируются с кальцием, железом, ниобием, танталом, титаном, стронцием, торием, ураном,

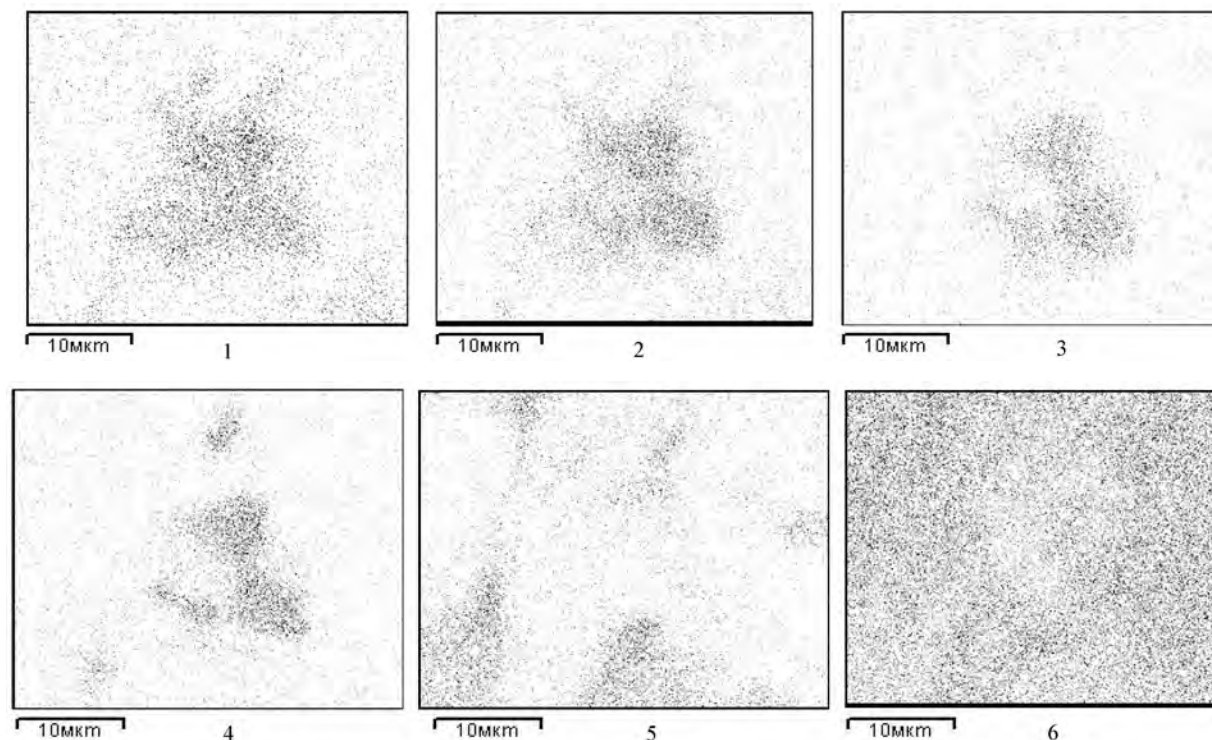


Рис.2. Распределение атомов: 1 – лантана; 2 – церия; 3 – неодима; 4 – фосфора; 5 – кальция; 6 – кислорода.

Таблица 3. Влияние температуры на выщелачивание РЗЭ из хвостов сорбции урана

Номер опыта	Температура, °С	Содержание в кеке, %			Выход кека, %	Кислотоемкость, 1 г H ₂ SO ₄ на 100 г хвостов	Содержание в растворе, г/дм ³		
		ΣДЦУ	Si	Fe			ΣДЦУ	Si	Fe
1	30	0,0036	30,6	2,30	91,1	29,32	0,0014	20,8	11,1
2	40	0,0028	30,1	1,57	62,1	30,75	0,0149	19,7	14,8
3	65	0,0030	30,1	1,22	63,8	37,76	0,0152	16,9	15,9
4	80	0,0026	30,8	0,87	62,4	38,51	0,0181	14,6	17,7
5	95	0,0031	31,5	0,94	66,1	39,69	0,0149	9,0	16,9

Примечание. Время – 3 ч, концентрация H₂SO₄ – 200 г/дм³, Т : Ж = 1 : 4.

Таблица 4. Влияние концентрации кислоты на выщелачивание РЗЭ из хвостов сорбции урана

Номер опыта	Концентрация H ₂ SO ₄ , г/дм ³	Содержание в кеке, %			Выход кека, %	Кислотоемкость, 1 г H ₂ SO ₄ на 100 г хвостов	Содержание в растворе, г/дм ³		
		ΣРЗЭ	Si	Fe			ΣДЦУ	Si	Fe
6	40	0,0028	24,2	4,66	94,4	–	0,0093	2,1	0,8
7	90	0,0029	25,0	2,36	79,6	19,77	0,0162	15,5	12,1
8	200	0,0058	23,1	1,57	62,1	30,75	0,0149	19,7	14,7
9	315	0,0030	26,1	1,30	60,4	47,37	0,0136	10,6	15,6
10	400	0,0032	26,1	1,17	67,8	55,57	0,0071	1,7	15,6

Примечание. Время – 3 ч, температура – 40 °С, Т : Ж = 1 : 4.

фтором, углеродом и фосфором, а в щелочных массивах, кроме того, с натрием и кремнием.

Изучение распределения элементов вблизи зерна, содержащего РЗЭ исследуемых образцов карбонатной урановой руды, показан на рис.2 (негатив). Характер расположения атомов неодима и фосфора (№№ 3, 4) свидетельствует о нахождении неодима в руде в виде фосфата Na₃Nd(PO₄)₃. Сравнение распределения атомов лантана и церия с атомами фосфора (№№ 1, 2, 4) показало, что лантан и церий связаны не только с фосфором, а из распределения атомов кислорода (№ 6) видно, что это не оксиды, а, вероятнее всего, карбонаты РЗЭ. Наложение картины распределения атомов кальция (№ 5) на зерно, содержащее РЗЭ, позволяет предположить существование соединения, в составе которого присутствуют кальций и РЗЭ.

Таким образом, в составе карбонатной урановой руды физико-химическими методами анализа установлены минералы, содержащие РЗЭ: фосфаты и карбонаты редкоземельных элементов. Показано, что соединения РЗЭ тяготеют к апатиту, мусковиту и доломиту, которые, в свою очередь, имеют сродство к карбонатным урановым минералам.

Согласно технологической схеме переработки урановой руды, содовая пульпа после автоклавного выщелачивания направляется на сорбцию урана. Хвосты сорбции урана содержат такие ценные компоненты, как РЗЭ, и могут служить источником для их получения.

В исследованиях использовали хвосты сорбции урана следующего состава, % (мас.): ΣРЗЭ

– 0,0064; Si – 23,3; Fe – 4,54. Содержание наиболее представительных элементов, % (мас.): Y – 0,0023; La – 0,0028; Sm – 0,0006; Dy – 0,0004; Eu – 0,0002; Gd – 0,0001.

Возможности термического анализа позволяют определить фазовый состав микропримесей, так как наличие термоинертных фаз в интервале температур 20–1000 °С увеличивает чувствительность метода до сотых и даже тысячных долей процента. В связи с этим был проведен термический анализ пробы хвостов сорбции урана с использованием прибора DERIVATOGRAPH Q-1000 (рис.3).

Интенсивный экзотермический эффект на кривой ДТА при 470 °С характеризует окисление пирита. Минимум на кривой ДТГ при 560 °С, со-

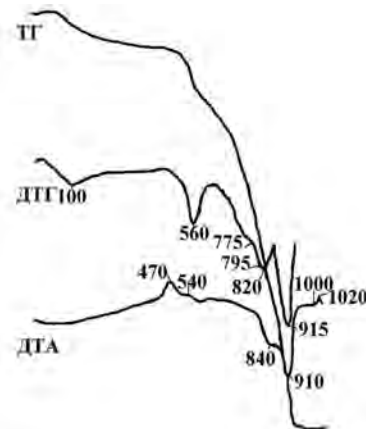


Рис.3. Термограмма образца хвостов сорбции урана.

Таблица 5. Влияние продолжительности процесса на выщелачивание РЗЭ из хвостов сорбции урана

Номер опыта	Продолжительность опыта, ч	Содержание РЗЭ в кеке, %			Выход кека, %	Кислотоемкость, 1 г H ₂ SO ₄ на 100 г хвостов	Содержание в растворе, г/дм ³		
		ΣРЗЭ	Si	Fe			ΣРЗЭ	Si	Fe
11	0,5	0,0049	30,8	1,05	85,6	21,87	0,00122	17,8	18,3
12	1,0	0,0047	30,6	1,06	64,0	34,69	0,0136	17,9	18,5
13	2,0	0,0040	30,1	0,87	62,5	35,43	0,0158	18,9	18,5
14	3,0	0,0035	31,6	0,87	63,2	37,76	0,0187	19,5	18,4
15	4,0	0,0036	31,6	0,87	63,3	40,20	0,0160	17,8	18,2
16	6,0	0,0036	31,2	0,85	63,3	42,82	0,0152	12,8	18,0

Примечание. Время — 3 ч, температура — 80 °С, Т : Ж = 1 : 4.

Таблица 6. Влияние соотношения Т : Ж на выщелачивание РЗЭ из хвостов сорбции урана

Номер опыта	Т : Ж	Содержание РЗЭ в кеке, %			Выход кека, %	Кислотоемкость, 1 г H ₂ SO ₄ на 100 г хвостов	Содержание в растворе, г/дм ³		
		ΣРЗЭ	Si	Fe			ΣРЗЭ	Si	Fe
17	1 : 3	0,0028	23,1	1,57	72,1	30,75	0,0149	19,7	14,8
18	1 : 4	0,0023	26,3	1,28	64,2	23,25	0,0186	29,1	16,9
19	1 : 5	0,0024	26,6	1,33	64,3	18,14	0,0177	28,1	16,7
20	1 : 6	0,0034	27,0	1,30	63,6	19,03	0,0167	27,7	16,9

Примечание. Концентрация H₂SO₄ — 200 г/дм³.

проводящийся наибольшей потерей массы образца, отражает разложение карбонатов — сидерита FeCO₃ и паризита Ca(Ce,La)₂(CO₃)₃F₂, кроме того, в наложении сочетание этого минимума с экзотермикой на кривой ДТА, имеющей вершину при 1020 °С, является проявлением какого-либо глинистого минерала, возможно, каолинита. Слабый экзотермический эффект на кривой ДТА с экстремумом при 540 °С отражает изменение структуры фосфата РЗЭ, скорее всего Na₃Nd₂(PO₄)₃. Минимум на кривой ДТГ при 775 °С характеризует проявление редкоземельного апатита. Эндотермика с экстремумом при 840 °С отражает дегидратацию мусковита KAl₃(Si₃Al)₁₀(OH₁F)₂. Наиболее интенсивные

эндотермики на кривой ДТА с экстремумами при 840 и 910 °С отражают разложение доломита CaMg(CO₃)₂.

Проведенный термический анализ хвостов сорбции урана показал, что РЗЭ присутствуют в виде нескольких минеральных форм: фосфоритов, редкоземельного апатита и карбоната — паризита.

Исследования некоторых условий кислотного вскрытия минералов, содержащих РЗЭ, проводили с использованием серной кислоты — реагента, применяемого в основном производстве. На кислотную обработку брали от 60 до 135 г высушенных при 105 °С хвостов сорбции урана. При исследовании условий выщелачивания РЗЭ проводили контроль за поведением соединений кремния и железа — наиболее вредных

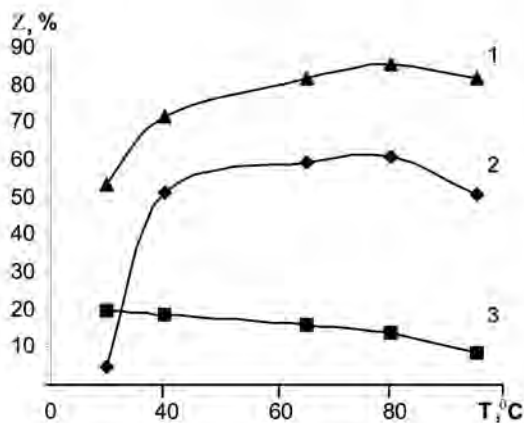


Рис. 4. Зависимость степени выщелачивания компонентов (Z) от температуры (Т : Ж = 1 : 4, C_{H₂SO₄} — 200 г/дм³): 1 — Fe; 2 — РЗЭ; 3 — Si.

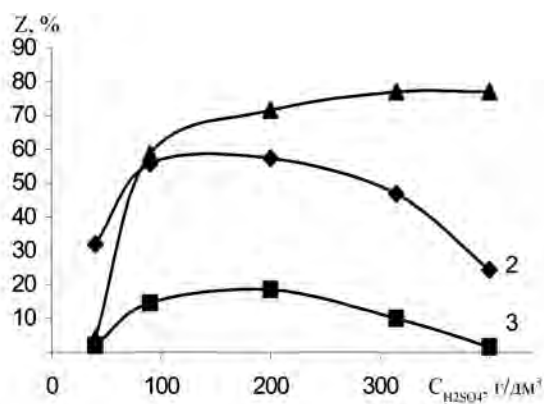


Рис. 5. Зависимость Z от C_{H₂SO₄} (40 °С, 3 ч, Т : Ж = 1 : 4): 1 — Fe; 2 — РЗЭ; 3 — Si.

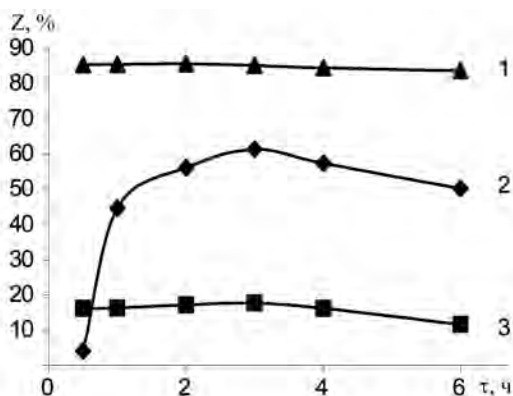


Рис.6. Зависимость Z от продолжительности процесса (40 °C, 3 ч, Т : Ж = 1 : 4): 1 — Fe; 2 — PЗЭ; 3 — Si.

примесей, влияющих на процессы сорбции и экстракции PЗЭ.

Изучение зависимости степени извлечения PЗЭ, кремния и железа в раствор от температуры показало, что с ростом температуры кислотомкость процесса возрастает (табл.3), так как в реакцию с серной кислотой вступает большее количество компонентов хвостов сорбции урана. В интервале 30–80 °C растет степень перехода в раствор PЗЭ и железа, на этом фоне извлечение соединений кремния монотонно убывает (рис.4).

Известно, что при взаимодействии кремнийсодержащих и глинистых минералов с кислотами образуется кремниевая кислота, которая с повышением температуры полимеризуется, а при нагревании раствора свыше 80 °C коагулирует и выделяется в осадок. Снижение степени извлечения PЗЭ и железа и, как следствие, содержания их в растворе при проведении выщелачивания при 95 °C (табл.3, опыт 5) связано с их сорбцией на развитой поверхности осадка кремниевой кислоты.

Анализ содержания примесных компонентов в растворах после выщелачивания хвостов сорбции урана показал, что отделение кремния можно проводить при температуре процесса свыше 90 °C, при этом содержание PЗЭ в растворе остается достаточно высоким.

Степень выщелачивания PЗЭ существенно зависит от концентрации кислоты. Из полученных результатов видно (табл.4, рис.5), что наилучшее соотношение масс PЗЭ и примесей в растворе достигается при концентрации кислоты 90–110 г/дм³ (соотношение масс TR₂O₃, кремния и железа в хвостах сорбции ~ 1 : 3600 : 710, в растворе 1 : 950 : 710).

Продолжительность выщелачивания в течение 30–60 мин достаточна для достижения равновесных значений по железу и кремнию (табл.5, рис.6). Рост степени извлечения PЗЭ в

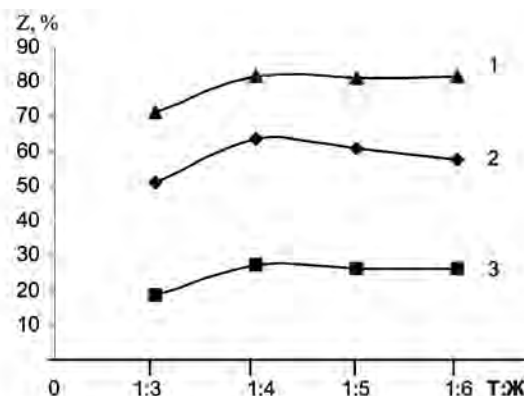


Рис.7. Зависимость Z от соотношения Т : Ж (40 °C, 3 ч): 1 — Fe; 2 — PЗЭ; 3 — Si.

раствор с увеличением продолжительности процесса свидетельствует о затруднениях при взаимодействии фосфатов PЗЭ с серной кислотой, и для наиболее полного извлечения PЗЭ требуется увеличение времени выщелачивания до 180 мин. Дальнейший рост продолжительности кислотного выщелачивания хвостов сорбции урана приводит к осаждению кремниевой кислоты и адсорбции сульфатов PЗЭ на поверхности аморфного осадка.

Для рационального использования серной кислоты целесообразно поддерживать наименьшее соотношение жидкой и твердой фаз в процессе выщелачивания. Предварительные опыты показали, что эффективное перемешивание пульпы лопастной мешалкой возможно при Т : Ж = 1 : 2,5. Однако, в вязкой и плотной пульпе замедляются диффузионные процессы, что негативно отражается на показателях выщелачивания редкоземельных элементов из хвостов сорбции урана (табл.6, рис.7).

Таким образом, исследования сернокислотного выщелачивания хвостов сорбции урана показало, что извлечение редкоземельных элементов в раствор не превышает 60 %. Полученные растворы после очистки от железа пригодны для проведения сорбции PЗЭ.

Список литературы

1. Найманбаев М.А. Современное состояние технологии производства редкоземельных элементов // Горн. журн. Казахстана. — 2009. — № 2. — С. 24–25.
2. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. — М. : Металлургия, 1987. — 232 с.
3. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. — Томск : Том. гос. ун-т, 1959. — Т. 1. — 521 с; 1961. — Т. 2. — 802 с.

Поступила в редакцию 28.09.09

The Investigation of Rare-Earth Elements Leaching Conditions from Uranium Sorption Tails

*Najmanbaev M. A, Lokhova N.G.,
Baltabekova Z.A., Kvjatkovskaya M. H.*

JSC «Center of Earth Sciences, Metallurgy and Benefication», Almaty, Kazakhstan

It is displayed by physical and chemical researches of carbonate uranium ore and tails of uranium sorption that rare-earth elements are presented as minerals: phosphorites, rare-earth apatite and parisite. The investigation of temperature influence, acid concentration, process duration and S:L ratio on rare-earth elements from tails of uranium sorption sulfuric acid leaching display that rare-earth elements into solution extraction ratio does not exceed 60 %.

Key words: uranium sorption tails, rare-earth elements, rare-earth elements phosphates, parisite, leaching.

Received 28 September, 2009

УДК 669.168

Способы переработки отходов ферросплавного производства

Нохрина О.И., Рожихина И.Д.

*ГОУ ВПО «Сибирский государственный
индустриальный университет», Новокузнецк, Россия*

Приведены результаты изучения технологических параметров переработки отходов производства марганцевых сплавов с целью извлечения из них ценного компонента — марганца. Использование автоклавной обработки раствором хлорида кальция с добавками хлорида железа позволяет извлекать 72–86 % марганца из отвальных шлаков и шламов газоочистки. При этом получается высококачественный марганцевый концентрат с содержанием марганца 58–62 %, а «хвосты» являются сырьем для производства строительных материалов.

Ключевые слова: отходы, шламы, шлаки, кальцийхлоридный способ, марганцевый концентрат.

Наведено результати вивчення технологічних параметрів переробки відходів виробництва сплавів марганцю з метою видобування з них цінного компоненту — марганцю. Використання автоклавної обробки розчином хлориду кальцію з домішками хлориду заліза дає змогу видобувати 72–86 % марганцю з відвальних шлаків та шламів газоочищення. При цьому одержують високоякісний марганцевий концентрат із вмістом марганцю 58–62 %, а «хвости» використовуються як сировина для виробництва будівельних матеріалів.

Ключові слова: відходи, шлами, шлаки, кальційхлоридний спосіб, марганцевий концентрат.

Важнейшей задачей металлургии является уменьшение вредного воздействия отходов металлургического производства на окружающую среду. С этой целью необходимо разрабатывать и внедрять в производство технологические процессы, обеспечивающие уменьшение отходов и их утилизацию.

Ферросплавное производство — крупный источник отходов: отвальных шлаков и пылегазовых выделений. Так, при производстве марганцевых сплавов кратность шлака колеблется от 0,8 до 2,0–2,5. В отвальных шлаках содержится 10–20 % марганца.