

Physical and Chemical Investigation of Carbonate Uranium Containing Kazakhstan Ores and Rare-Earth Elements Extraction Prospects

Bekturganov S.N., Surkova T.Ju., Julusov S.B., Pavlov A.V.

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

The data of thermodynamic analysis of carbonate uranium ores interaction with acidic and alkaline reagents are considered. The obtained data can become the basis for industrial products and waste of uranium manufacture selection as man-caused raw materials for extraction of rare-earth elements.

Key words: carbonate uranium ore, rare-earth elements, thermodynamic analysis.

Received September 28, 2009

УДК 669.734.048.5

Дистилляционное рафинирование черного кадмия с высоким содержанием примесей

Володин В.Н., Акчулакова С.Т., Рузахунова Г.С., Храпунов В.Е.

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

В результате исследования фазового равновесия жидкость-пар в системах кадмия с металлами-примесями и технологических испытаний разработан процесс рафинирования черного кадмия дистилляцией в вакууме с попутным извлечением таллия в виде черного металла. Для предотвращения кристаллизации никеля, меди и серебра процесс испарения кадмия предложено вести при давлении до 2 кПа.

Ключевые слова: кадмий, рафинирование, дистилляция, вакуум.

У результаті дослідження фазової рівноваги рідина-пара у системах кадмію з металами-домішками та технологічних випробовувань розроблено процес рафінування чорного кадмію дистилляцією у вакуумі з супутнім вилученням талію у вигляді чорного металу. Для запобігання кристалізації нікеля, міді та срібла процес випаровування кадмію запропоновано проводити при тиску до 2 кПа.

Ключевые слова: кадмій, рафінування, дистилляція, вакуум.

Институтом металлургии и обогащения АН КазССР (ныне АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения») для предприятий республики была разработана технология вакуумного рафинирования таллия дистилляцией в непрерывном режиме работы тарельчатого аппарата [1].

Использование технологии ограничивало содержание никеля в исходном черном кадмии до 0,2 % (мас.). Превышение концентрации никеля сверх указанного приводило к образованию кадмий-никелевого осадка, выпадающего на тарелях при обеднении расплава кадмием, а также к остановке аппарата.

В настоящее время технологический процесс организован периодически с дистилляцией кадмия из брикетов. При этом обязательным условием получения металла марки Кд-0 является ограничение концентрации цинка в брикетированном кадмии до 3,0 % (мас.), таллия — 0,1 % (мас.) [2].

В результате систематических исследований фазового равновесия жидкость-пар в бинарных системах кадмия с цинком [3], свинцом [4], таллием [5], медью [6], серебром [7], сурьмой [8], ртутью [9] и мышьяком получены полные диаграммы состояния, приведенные на рис.1–5, при атмосферном давлении и в вакууме (100 и 10 Па).

Анализируя диаграммы состояния, можно видеть, что разделение бинарных систем при низком давлении не составляет затруднений, за исключением систем кадмия с цинком и мышьяком. В первом случае форма области сосуществования жидкости и пара предполагает несколько циклов испарения-конденсации, во втором — причиной затруднений является наличие азеотропной смеси, а также форма области жидкость + пар, прилегающая к кадмиевому краю диаграммы состояния.

Понижение давления над сплавами в равновесных условиях до 10 Па сопровождается снижением температуры кипения жидких растворов и вследствие этого возможен процесс кристаллизации кадмия в интервале 307–321 °С в двухфазной области (Cd + Ж), что приведет к образованию настывлей на элементах конструкции. Во избежание последнего давление в системе должно быть более 20 Па ($1,5 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст.).

При рассмотрении систем кадмия с тугоплавкими примесями можно видеть, что в системах Cu-Cd и Ag-Cd область существования жидкой фазы при атмосферном давлении (101325 Па) очень ограничена, а область сосуществования жидкой и паровой фаз, наоборот, очень велика. Понижение давления до 100 Па в предположении существования сильно переохлажденных жидких растворов приводит к практическому вырождению области существования жидких сплавов. Превышение концентрации меди в сплаве вследствие испарения кадмия более 4,4 % (ат.) (или 2,6 % (мас.)) приведет к выпадению твердой фазы $CuCd_3$ и технологическим затруднениям. Превышение концентрации серебра в сплаве вследствие испарения кадмия более 3,9 % (ат.) (или 3,8 % (мас.)) переводит систему в двухфазную область ϵ -фазы

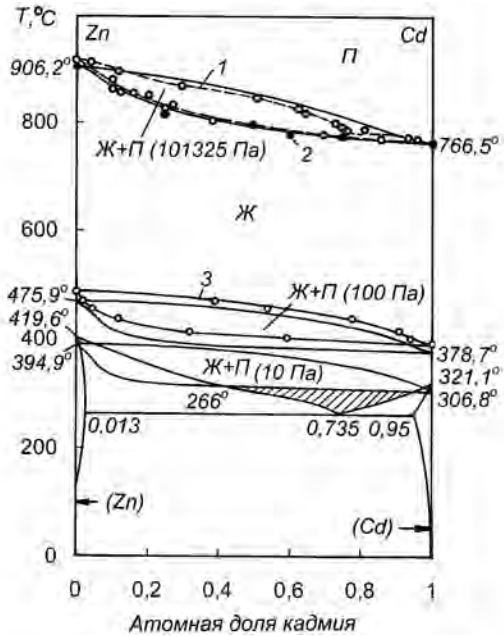


Рис.1. Фазовая диаграмма системы цинк—кадмий по данным [10] (1), [11] (2) и [12] (3) при 133,3 Па.

+ жидкость, далее в область присутствия кристаллической ϵ -фазы и также вызовет технологические затруднения. В системе серебро—кадмий понижение давления в равновесных условиях до 10 Па сопровождается сдвигом температуры кипения системы кадмий—серебро в область твердых растворов и делает невозможным процесс испарения кадмия из жидкой фазы.

В связи с отсутствием данных о системе никель—кадмий, не исследованной к настоящему времени, можно предположить схожесть формы области сосуществования жидкости и пара при атмосферном и низком давлении с системой медь

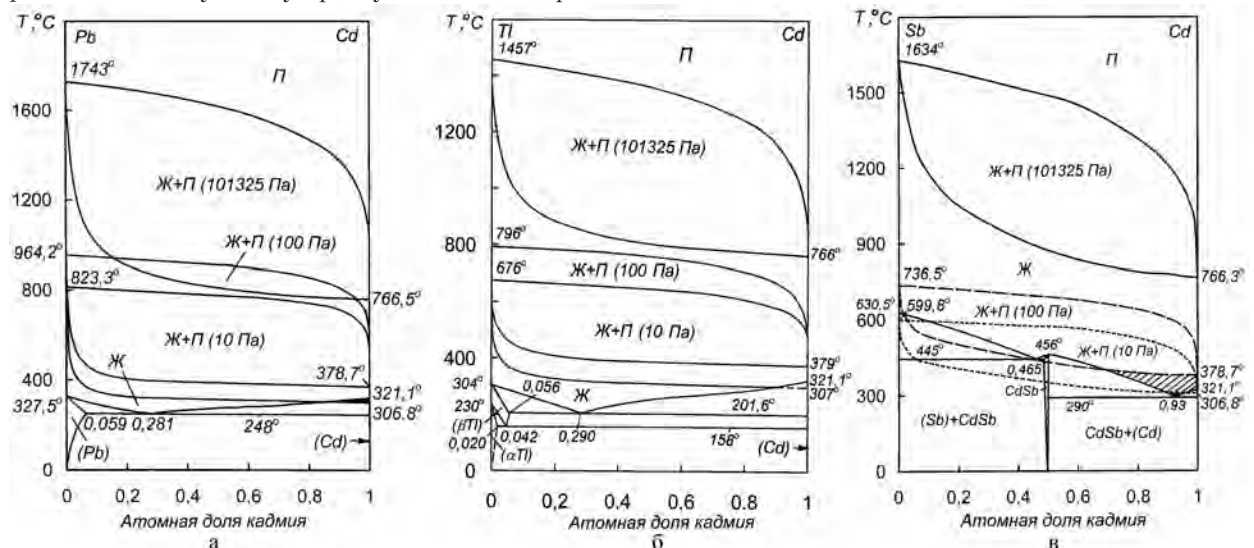


Рис.2. Фазовая диаграмма систем свинец—кадмий (а), таллий—кадмий (б), сурьма—кадмий (в).

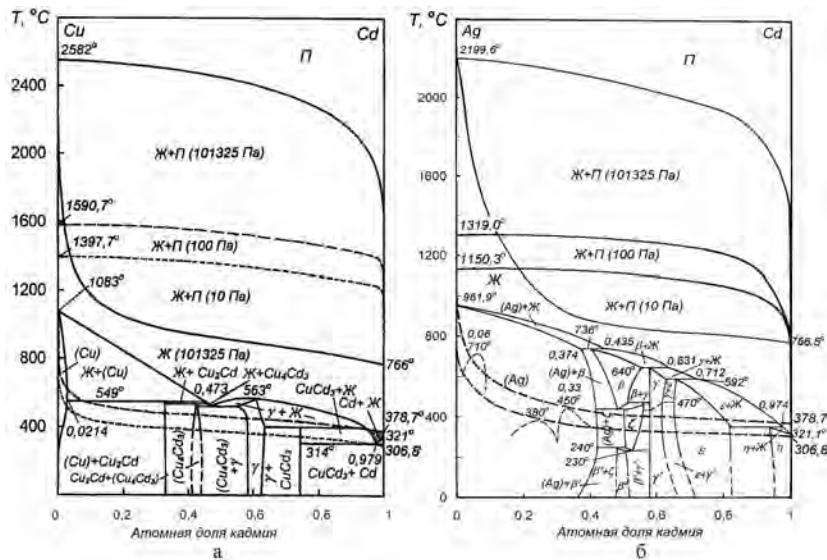


Рис.3. Фазовая диаграмма систем медь—кадмий (а) и серебро—кадмий (б).

— кадмий, а также поведения составляющих системы компонентов при понижении давления.

В системе сурьма—кадмий область жидких растворов при 100 Па существенно уменьшается и ограничена концентрацией Sb 30 % (ат.) в кадмии и температурой кипения 378,8–400 °С (на диаграмме заштриховано). При давлении 10 Па область жидких растворов практически вырождена. Это накладывает ограничения на степень разрежения при дистилляционном процессе. Во избежание испарения кадмия из гетерогенных фаз [CdSb + Ж и Cd + Ж] давление при реализации процесса необходимо поддерживать не менее 20 Па. Концентрация сурьмы в остатке от дис-

тиллации не должна превышать 13–15 % (ат.) (или 13,9–16,0 % (мас.)).

В настоящее время при переработке черного кадмиевого порошка рациональной является предварительная плавка под слоем щелочи, что сопровождается удалением цинка, сурьмы и мышьяка в щелочной плав и упрощает подачу исходного черного металла в вакуумный аппарат.

Нами предложена и опробована схема переработки черного кадмия с высоким содержанием примесей (до 2,5 % (мас.) Тl) и попутным извлечением таллия в виде марочного металла [14], частично прошедшая заводские испытания (рис.6).

Схема включает три стадии: на 1-й — процесс испарения Кd до содержания примеси таллия в остатке дистилляции не более 15 %; на 2-й — дистилляция остаточного кадмия с получением оборотного конденсата, который объединяют с черновым кадмием; на 3-й — дистилляция таллия из остатка второй стадии с получением черного таллия и накоплением тугоплавких примесей (никель, медь) в остатке в твердой фазе.

На 1-й стадии получают кадмий марки Кд-0 при прямом извлечении около 80 % от загруженного черного. Извлечение кадмия из остатка 1-й стадии дистилляцией на 2-й при 450–470 °С сопровождается получением оборотного конденсата кадмия, содержащего таллия (2–3)·10⁻² %, меди 1·10⁻⁴ % и (4–6)·10⁻⁴ % никеля, который объединяют с исходным черновым металлом.

В результате дистилляции на 3-й стадии получают черновой таллий с содержанием 95–98 % основного элемента при сквозном извлечении 98–99,5 %. Остаток дистилляции 3-й стадии представляет собой спеченную массу, на 80–90 % представленную никелем, при массовом выходе 0,2–0,8 % (от загруженного), и утилизация его не представляет затруднений.

Для разработанного технологического процесса, как и для процесса дистилляции из брикетов, характерно использование ручного труда на операциях

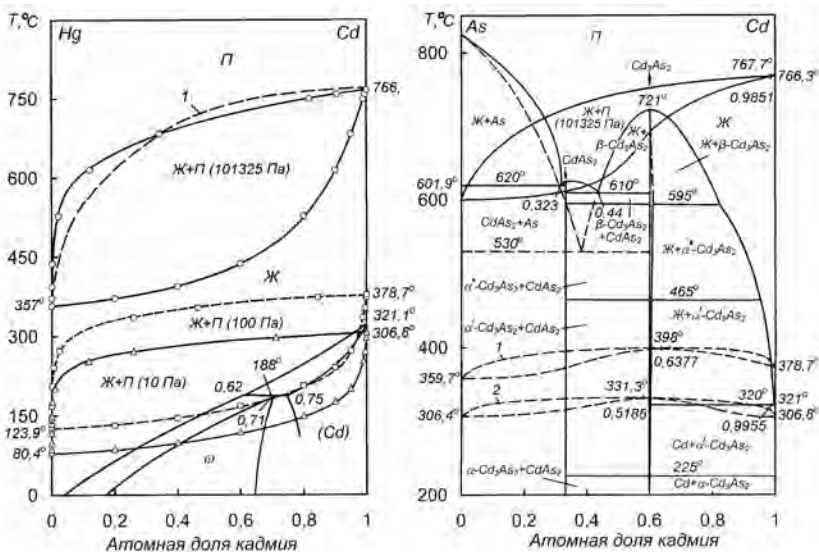


Рис.4. Фазовая диаграмма системы ртуть—кадмий: 1 — [13].

Рис.5. Фазовая диаграмма системы мышьяк — кадмий при давлениях 100 (1) и 10 (2) Па.



Рис.6. Схема переработки вакуумной дистилляцией черного переплавленного кадмия с высоким содержанием таллия.

сборки и разборки вакуумного оборудования, загрузки брикетов и выгрузки остатков от переработки.

Предотвращение кристаллизации кадмия путем повышения давления в системе привело к разработке технологии переработки черного кадмия с высоким содержанием тугоплавких по отношению к кадмию примесей: никеля, меди и серебра. Переработка такого кадмия сопровождается образованием и выпадением тугоплавкого осадка на испарителях в непрерывном процессе дистилляции. В этой связи возникает технологическая возможность переработки в непрерывном режиме черного кадмия с высоким содержанием тугоплавких примесей, в основном никеля, при повышенном давлении относительно используемого в настоящее время.

При 500 °С область жидких растворов простирается, в соответствии с диаграммой состояния, до 8,5 % (ат.) (или 4,6 % (мас.)) Ni. Для поддержания этой температуры испарения необходимо давление 1840–1950 Па (14–15 мм рт. ст.), удельная производительность в этом случае составляет 0,69–0,74 т/(м²·сут). Учитывая, что в исходном черном кадмии концентрация никеля не превышает 1 % (мас.), возможно понижение технологического давления и повышение удельной производительности оборудования и, в конечном итоге, перевод процесса производства марочного кадмия в непрерывный режим с отдельной переработкой остатка от дистилляции.

Таким образом, на основании теоретических и технологических исследований разработаны и реализованы технологические приемы переработки черного кадмия с высоким содержанием примесей и попутным извлечением их в виде товарного продукта. В технологии не

используются химические реагенты, а рафинирование и выделение сопутствующих элементов осуществляется физическим способом — дистилляцией в герметичном вакуумном оборудовании, что весьма важно с точки зрения экологии и промышленной санитарии при переработке вредного и токсичного сырья.

Список литературы

1. Есютин В.С., Тазиев Ж.Ш., Нургалиев Д.Н. Вакуумное рафинирование кадмия // Цв. металлы. — 1978. — № 10. — С. 53–56.
2. Воронин И.С., Неверов Л.П., Марчук А.П. и др. Промышленное освоение вакуумного рафинирования кадмия // Процессы цветной металлургии при низких давлениях. — М.: Наука, 1983. — С. 111–113.
3. Володин В.Н. Термодинамические свойства жидких растворов и паровой фазы системы кадмий–цинк // Компл. исп. мин. сырья. — 2007. — № 3. — С. 75–81.
4. Володин В.Н. Термодинамические свойства системы свинец-кадмий // Там же. — 2002. — № 4. — С. 19–25.
5. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Исакова Р.А. Давление насыщенного пара в системе таллий-кадмий // Журн. физ. химии. — 2008. — Т. 82, № 7. — С. 1221–1226.
6. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Исакова Р.А., Молдабаев М. Термодинамические свойства жидкой и паровой фаз в системе Cu-Cd // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2005. — № 6. — С. 17–22.
7. Володин В.Н., Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К. и др. Термодинамическое исследование системы серебро-кадмий с определением верхней границы существования жидких сплавов // Там же. — № 3.
8. Володин В.Н. Равновесие жидкость-пар и термодинамические свойства фаз в системе кадмий-сурьма при низких давлениях // Комплекс. использование минерал. сырья. — 2008. — № 2. — С. 34–40.
9. Володин В.Н. Фазовое равновесие жидкость-пар в системе кадмий-ртуть // Там же. — № 6. — С. 72–79.
10. Чижиков Д.М., Севрюков Н.Н. Непрерывное рафинирование цинка ректификацией // Изв. АН СССР. — 1941. — № 9. — С. 89–97.
11. Цветков Ю.В., Эдельштейн В.М. О влиянии давления на активность компонентов в кипящих сплавах кадмий-цинк // Журн. прикл. химии. — 1962. — Т. 35, № 9. — С. 1927–1933.
12. Котов Е.И. Получение цинка и кадмия высокой чистоты путем дистилляции в вакууме // Тр. Сев.-Кавказ. ГМИ. — 1951. — № 9. — С. 107–131.
13. Dobovisek B., Paulin A. Report on Determination of Evaporation Diagrams by DTA // Mining and Met. Quarterly. — 1964. — № 3. — P. 51–59.
14. Пат. 11414 Респ. Казахстан. Способ рафинирования черного кадмия / В.Н.Володин, Б.К.Кенжалиев, Р.А.Исакова, В.Е.Храпунов. — Оpubл. 14.04.06, Бюл. № 4.

Поступила в редакцию 28.09.09

Distillation Refinement of Draft Cadmium with Impurities High Content

Volodin V.N., Akchulakova S.T., Ruzahunova G.S., Khrapunov V.Ye.

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

The process of draft cadmium purification in vacuum with incidental thallium as draft metal extraction is developed. The process development is the result of liquid and steam phase balance in cadmium with metals impurities systems investigation and technological examinations. It is proposed to conduct cadmium evaporation process at pressures less than 2 kPa for nickel, copper and silver crystallization prevention.

Key words: cadmium, refinement, distillation, vacuum.

Received September 28, 2009

УДК 549.43:553.522:622.775

Переработка алюмосиликатного сырья гидрохимическим способом с предварительным химическим обогащением

**Ковзаленко В.А., Мылтыкбаева Л.А.,
Тастанов Е.А., Бейсембекова К.О.**

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

Представлены результаты переработки алюмосиликатного сырья гидрохимическим способом с предварительным химическим обогащением. Определены технологические условия получения глинозема, силикатных продуктов и цемента.

Ключевые слова: нефелины, автоклавное выщелачивание, силикатный раствор, глинозем.

Представлено результати переробки алюмосиликатної сировини гідрохімічним способом з попереднім хімічним збагаченням. Визначено технологічні умови одержання глинозему, силікатних продуктів та цементу.

Ключові слова: нефеліни, автоклавне вилуговування, силікатний розчин, глинозем.

В настоящее время в Казахстане выявлены различные виды алюминиевого сырья: бокситы, нефелиновые сиениты, глины, золы и отвалы. Промышленное применение находят только бокситы, запасы которых весьма ограничены. В связи с этим наряду с бокситами для производства глинозема необходимо использование других видов алюмосиликатного сырья, одним из которых могут быть нефелины. Вовлечение в производство новых видов сырья позволит не только расширить сырьевую базу алюминиевой отрасли, но и более рационально разместить алюминиевую промышленность.

В Казахстане не существует готовой технологии переработки нефелиновых руд, хотя геологиче-

ские запасы этого сырья огромны. Возникает необходимость разработки и освоения принципиально новых технологий переработки нефелиновых руд с получением конкурентоспособных по качеству и себестоимости полезных компонентов и материалов.

В различных регионах Казахстана имеется несколько десятков массивов нефелиновых пород: Есильский, Кентасский, Державинский, Карсакпайский, Шынсайский, Ирисуйский, Машатский, Бадамский, Куландинский, Семейтаусский и др. Геологические запасы глинозема этого сырья на указанных месторождениях огромны – исчисляются миллиардами тонн.

Одним из перспективных месторождений нефелиновых сиенитов Есильского массива яв-