

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ

МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-практической конференции
ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНЫХ,
РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ



Алматы 2018 Almaty

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ**

**Металлургия ғылымы мен өнеркәсібінің мәселелеріне және белгілі
ғалым металлург, ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі,
Қазақстан Республикасы Мемлекеттік сыйлығының иегері
Болат Балтақайұлы Бейсембаевті еске алуға арналған
«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»
атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияның**

МАТЕРИАЛДАРЫ

МАТЕРИАЛЫ

**Международной научно-практической конференции
«Эффективные технологии производства цветных, редких и
благородных металлов», посвященной проблемам металлургической
науки и промышленности и памяти известного ученого-металлурга,
члена-корреспондента Академии наук РК,
лауреата Государственной премии Республики Казахстан
Булата Балтакаевича Бейсембаева**

PROCEEDINGS

**of International scientific and practical conference
“The Effective Technologies of Non-Ferrous,
Rare and Precious Metals Manufacturing” devoted to the metallurgy
science and industry concerns and in memory of well-known scientist
of metallurgy, Associate Member of the National Academy
of Sciences of Kazakhstan, the honoree of the State Prize of the
Republic of Kazakhstan Bulat Baltakayevich Beisembayev**

Алматы 2018

УДК 669
ББК 34.3
Э94

Ответственный редактор: д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К.

Жауапты редактор: т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К.

Редакционный совет: д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К., д.т.н., проф. Загородняя А.Н., д.т.н. Квятковский С.А., к.т.н. Кульдеев Е.И., к.х.н. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

Редакциялық алқа: т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К., т.ғ.д., проф. Загородняя А.Н., т.ғ.д. Квятковский С.А., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., х.ғ.к. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

«Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов»: Материалы Межд. научно-практ. конф. / Сост.: к.х.н. Темирова С.С., к.т.н. Кульдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 с.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»: Халықар. ғыл. практ. конф. материалдары / Құраст.: х.ғ.к. Темирова С.С., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 б.

ISBN 978-601-323-132-7

В Материалах конференции «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов» представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований в области металлургии цветных, редких и благородных металлов, обогащения минерального и техногенного сырья, получения высокочистых металлов и перспективных материалов, а также разработки новых и усовершенствования существующих технологических схем, процессов и аппаратов.

Материалы конференции предназначены для ученых и специалистов, работающих в области переработки минерального сырья и материаловедения.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары» атты конференцияның материалдарында түсті, сирек және асыл металдар металлургиясы, минералдық және техногенді шикізаттарды байыту, тазалығы жоғары металдар мен келешегі зор материалдарды алу, сонымен қатар жаңа технологиялық схемаларды, үрдістерді және аппараттарды жасап шығару және олардың бұрыннан келе жатқан түрлерін жетілдіру салаларындағы іргелі және қолданбалы зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Конференция материалдары материалтану және минералды шикізаттарды өңдеу саласында жұмыс жасайтын ғалымдар мен мамандарға арналған.

УДК 669
ББК 34.3

ISBN 978-601-323-132-7

© АО «ИМиО», 2018

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ИЗМЕНЕНИЯ pH ПРОДУКТИВНОГО РАСТВОРА

<https://doi.org/10.31643/2018-7.22>

***Есимова Д.М.¹, Кенжалиев Б.К.^{1,2}, Суркова Т.Ю.¹, Пирматов Э.А.³,**
ORCID: 0000-0002-1582-6732 0000-0003-1474-8354 0000-0001-8271-125X 0000-0001-6324-7332

Пирматов А.Э.³
0000-0002-4302-9124

¹АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан, *dina-28@inbox.ru;

²НАО «К азахский национальный исследовательский технический университет

имени К.И. Сатпаева», г. Алматы, Казахстан;

³ТОО «SARECO», г. Степногорск, Казахстан

Аннотация. В результате проведенных исследований и на основании анализа технологии извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) в виде концентрата из техногенных минеральных образований (ТМО) от переработки фосфатных урановых руд установлено, что соосаждение редкоземельных элементов с примесными превышает 30 % на стадии подготовки продуктивных растворов для осаждения концентрата. Всестороннее изучение процессов осаждением примесных элементов в диапазоне изменения pH от 1,7 до 4,0 показало, что фосфаты редкоземельных элементов и железа начинают формироваться уже при pH 1,6 - 1,7, в этих же условиях образуются сульфаты железа сложного состава, двойные сульфаты редкоземельных элементов и сульфаты натрия, в том числе, в виде тенардита и мирабелита.

В последние два десятилетия редкоземельная промышленность развивалась весьма высокими темпами – отмечался резкий рост производства, открывались и осваивались новые месторождения, были разработаны новые технологии получения рафинированных продуктов, расширялось их потребление. Увеличение спроса на редкоземельные элементы связано с разнообразными областями их применения. Редкие земли играют ключевую роль в производстве материалов для высокотехнологичных сфер потребления, таких как электронная и электрооптическая отрасли, информационные технологии, биомедицина, охрана окружающей среды, энергосбережение.

В Казахстане концентрат РЗЭ получают на ТОО «SARECO» из техногенных минеральных образований (ТМО) от переработки фосфатных урановых руд. Данное сырье содержит до 5,0 % РЗЭ и может конкурировать с минеральным. Технология включает следующие операции: вскрытие исходного сырья; очистка продуктивных растворов от примесей; получение концентрата редкоземельных элементов.

Наиболее ощутимые потери РЗЭ связаны со второй стадией – очисткой продуктивных растворов. Данная стадия предусматривает осаждение трехвалентного железа – основного примесного элемента и, частично, фосфора. В процессе осаждения железа соосаждается до 30 % редкоземельных элементов, которые достаточно сложно впоследствии отделить от примесей и выделить из осадка. В этой связи снижение соосаждения редкоземельных элементов в процессе очистки продуктивных растворов является актуальной проблемой для производства.

Целью работы являлось - усовершенствование способа очистки продуктивных урансодержащих растворов от примесей для извлечения из них редкоземельных элементов. Для поиска путей и способов решения проблемы были приготовлены модельные растворы, состав которых, по основным компонентам (железо, фосфор, РЗЭ), повторяет исходные продуктивные растворы от сернокислотного выщелачивания ТМО.

Модельный раствор имел следующий состав, г/дм³: Fe – 3,3; P – 2,8; ΣРЗЭ - 2,2; pH- 0,68. В ходе исследований подготовки продуктивных растворов нами был изучен

состав раствора и полученных осадков в процессе изменения pH раствора, а так же поведение компонентов при резком охлаждении раствора.

Учитывая значения pH осаждения трехвалентного железа [1-4], корректировку pH модельного раствора вели гидроксидом натрия в пределах: от 1,7 до 4,0. Откорректированную пробу спустя 0,5 часа фильтровали и фильтрат анализировали на содержание компонентов. Исследования показали (таблица 1), что, по мере увеличения значений pH модельного раствора от 1,7 до 4,0, степень осаждения железа увеличивается практически до 98 - 99 %, фосфора возрастает до 45 - 50 %, редких земель – резко возрастает до pH 3,2 – свыше 90 % - и далее возрастает медленно. При значении pH 1,6 - 1,7 степень соосаждения редкоземельных элементов составляет 25 - 26 %, а при 2,5 - свыше 80 %. Осаждение железа имеет место при pH 1,6 в меньшем количестве, чем при 1,7, т.е. осаждение примесных элементов следует вести при pH 1,7.

Таблица 1 – Степень осаждения редкоземельных и примесных элементов в зависимости от pH раствора

pH раствора	Содержание в растворе, г/дм ³			Степень осаждения, %		
	Fe	P	ΣРЗЭ	Fe	P	ΣРЗЭ
1,6	1,61	4,19	1,64	70,8	41,8	22,2
1,7	0,60	3,98	1,575	89,0	44,7	25,0
2,5	0,45	3,72	0,21	91,9	48,3	90,0
3,2	0,30	3,61	0,09	95,2	49,9	95,7
4,0	0,05	3,52	0,02	99,0	51,1	99,0

Согласно рентгенофазовому анализу осадков, полученных при корректировке pH в диапазоне 1,7 - 4,0, в первую очередь, в силу высокой исходной концентрации серной кислоты, используемой для выщелачивания техногенного сырья, и, соответственно, высокой концентрации гидроксида натрия, применяемого для нейтрализации раствора до определенных значений pH, образуются сульфаты натрия и железа сложного состава (таблица 2).

Таблица 2 – Фазовый состав осадка при разных значениях pH

Значение pH	Состав осадка
1,6 - 1,7	Thenardite – Na ₂ SO ₄ ; Na(PЗМ)(SO ₄) ₂ ; Iron Oxide Sulhate Hydrate – Fe ₁₄ O ₃ (SO ₄) ₁₈ *H ₂ O; Iron Phosphate - FePO ₄ ; (PЗМ) PO ₄ .
2,0 - 3,0	Thenardite – Na ₂ SO ₄ ; Iron Oxide Sulhate Hydrate – Fe ₁₄ O ₃ (SO ₄) ₁₈ *H ₂ O; Iron Phosphate - FePO ₄ ; (PЗМ) PO ₄ ; FeOOH; Fe ₂ O ₃ .
3,5 - 4,0	Thenardite – Na ₂ SO ₄ ; (PЗМ)PO ₄ * 0,5H ₂ O; FeOOH; Fe ₂ O ₃ .

Данные рентгенофазового анализа дополнены результатами ИК-спектроскопических исследований, согласно которым в спектрах зафиксированы полосы, относящиеся к колебаниям сульфат-иона в молекулах с симметрией C₂ или C₁ [31]: 1148,40; 1106,35 см⁻¹(ν₃) и 638,36; 616,98. см⁻¹(ν₄), т.е. имеет место образование двойных сульфатов (рисунок 1) предположительно редкоземельных элементов.

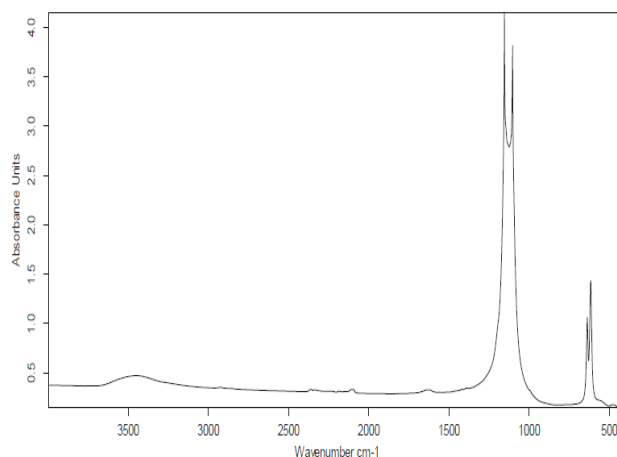


Рисунок 1 – ИК-спектры осадка, полученного при корректировке исходного раствора до рН 1,7

Таким образом, физико-химические исследования модельных растворов и осадков, полученных при их корректировке в режиме рН показали, что фосфаты редкоземельных элементов и железа начинают формироваться уже при рН 1,6 - 1,7, в этих же условиях образуются сульфаты железа сложного состава, двойные сульфаты редкоземельных элементов и сульфаты натрия, в том числе, в виде тенардита и мирабелита. Интенсивное образование осадка наблюдается до рН 3,2. При рН 2,5 в осадок выпадает свыше 80 % РЗЭ, а при рН 3,2 –свыше 90 %. Что касается железа, то по мере изменения рН раствора, начинают формироваться гидроксиды и оксиды железа, которые преобладают при рН 4,0.

Между тем, из литературных источников известно [1], что сульфаты РЗЭ обладают аномальным свойством: растворимость сульфатов увеличивается с понижением температуры раствора. В этой связи, нами был исследован процесс осаждения примесных элементов в условиях резкого снижения температуры.

Полученные результаты приведены на рисунке 2.

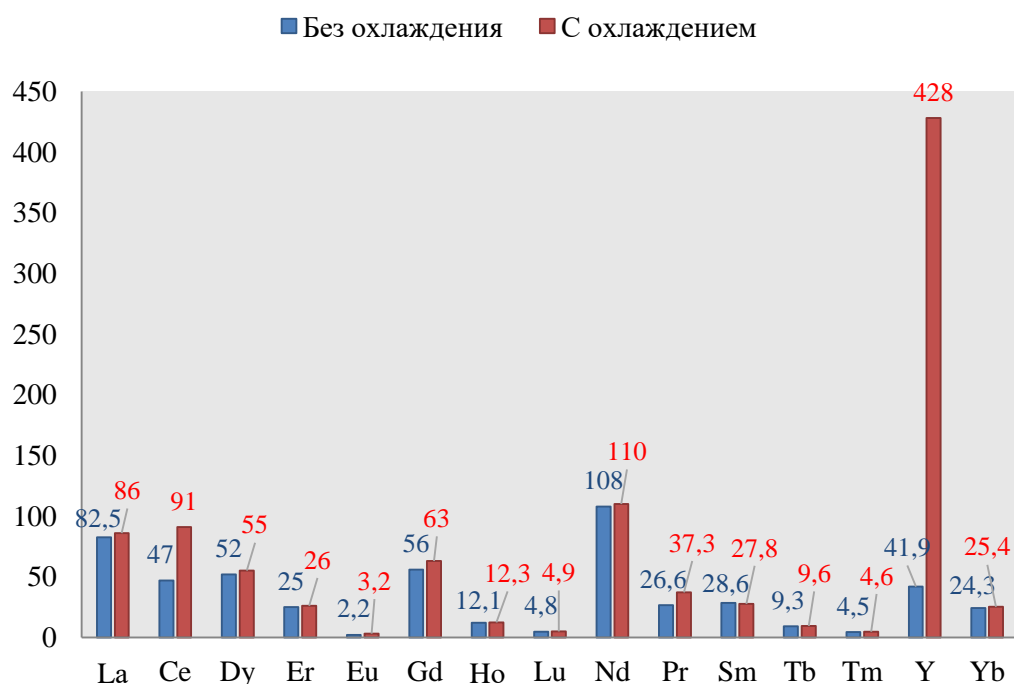


Рисунок 2 – Поведение РЗЭ в условиях изменения температуры раствора

Из представленных данных видно, что содержание в растворе всех редкоземельных элементов в процессе резкого охлаждения раствора выше, чем при медленном охлаждении, но в разной степени. Особенно это видно на примере церия и иттрия и, в меньшей степени, – лантана, диспрозия, гадолиния и празеодима. Такое поведение элементов связано с их исходной концентрацией, особенно для церия и иттрия, а для иттрия – также со строением его электронной оболочки.

Таким образом, комплекс проведенных исследований показал, что наименьшее соосаждение редкоземельных элементов с примесными наблюдается при рН 1,7 в режиме резкого охлаждения раствора.

ЛИТЕРАТУРА

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

2 Суркова Т.Ю., Пирматов Э.А., Пирматов А.Э., Юлусов С.Б., Бейсахметов Д.А. Получение концентрата редкоземельных элементов при переработке карбонатных урансодержащих руд // Комплексное использование минерального сырья. – 2012. - № 2. – С. 77-82.

3 Ахметов И.К., Бобир Н.М., Ферт М.И., Тюреходжаева Т.Ш. Проблема полноты использования фосфоритного сырья бассейна Каратау // Комплексное использование минерального сырья. - 1981. - № 2. - С. 59 - 62.

4 Moenke H., Mineralspektren, Acad. Verlag, Berlin, 1962, 394 s.

RESEARCH OF BEHAVIOR OF RARE-EARTH ELEMENTS IN THE PROCESS OF CHANGING THE pH OF PRODUCTIVE SOLUTION

*Yesimova D.M.¹, Kenzhaliev B.K.^{1,2}, Surkova T.Yu.¹, Pirmatov E.A.³,
ORCID: 0000-0002-1582-6732 0000-0003-1474-8354 0000-0001-8271-125X 0000-0001-6324-7332

Pirmatov A.E.³
0000-0002-4302-9124

¹“Institute of Metallurgy and Beneficiation” JSC, Almaty, Kazakhstan, *dina-28@inbox.ru;

²“Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev” NJSC,
Almaty, Kazakhstan;

³«SARECO” LLP, Stepnogorsk, Kazakhstan

Abstract. *As a result of the conducted studies and based on the analysis of the technology of extraction of rare-earth elements (REE) in the form of a concentrate from technogenic mineral formations (TMP) from processing of phosphate uranium ores, it was established that coprecipitation of rare-earth elements with impurity exceeds 30 % at the stage of preparation of productive solutions for concentrate precipitation. A comprehensive study of the processes of precipitation of impurity elements in the pH range from 1.7 to 4.0 showed that the phosphates of rare-earth elements and iron begin to form even at pH 1.6 - 1.7, iron sulphates of complex composition are formed under the same conditions, sulfates of rare earth elements and sodium sulfates, including, in the form of tenardite and mirabelite.*