

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

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРАТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЦИРКОНИЕВЫХ РУД АЛГАМИНСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

<https://doi.org/10.31643/2018-7.50>

Лихникевич Е.Г., Ожогина Е.Г.

ORCID:

0000-0001-7845-2654

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского», г. Москва, Россия

Аннотация. *Циркониевые руды отличаются переменным содержанием циркона и бадделеита, которые концентрируются в материале крупностью менее 0,05мм. Присутствие в рудах инертных минералов (циркона и бадделеита) позволило разработать принципиальную схему термохимической переработки концентрата гравитационного обогащения.*

Цирконийсодержащие руды Алгаминского рудопроявления, приуроченные к природно дезинтегрированным терригенно-карбонатным и карбонатным породам, характеризуются одновременным присутствием двух главных циркониевых минералов, встречающихся в тесной ассоциации друг с другом.

Руды отличаются переменным составом по содержанию бадделеита и циркона, сконцентрированных преимущественно в шламовом материале крупностью -0,05 мм, который представляет собой алевро-пелитовую составляющую песчано-глинистых пород, в различной степени карбонатизированных и ожелезненных. Количественное соотношение минералов циркония варьирует в значительных пределах, что определяет минеральный тип руд.

Форма выделения полезных минералов разнообразная. Они присутствуют в виде индивидуализированных зерен, колломорфных моно- и полиминеральных агрегатов [1].

Бадделеит присутствует в руде в виде полиминеральных агрегатов, в которых он тесно ассоциирует с порообразующими минералами и иногда с цирконом, а также образует колломорфные выделения. Зерна минерала имеют таблитчатую и пластинчатую форму, нередко встречаются фрагменты кристаллов. Размер индивидов значительно меньше 1 мкм, преобладают зерна размером 16-20 нм. Размер колломорфных выделений грозде-почковидной, сферолитовой, секториальной формы варьирует от долей микрометра до 8 мкм.

Циркон отмечается в виде индивидуализированных зерен и колломорфных образований, в которых в значительном количестве присутствуют порообразующие минералы, в первую очередь, слоистые алюмосиликаты. В основном зерна циркона имеют размер от 0,1 до 7 мкм, но отмечаются и более мелкие зерна размером первые нанометры. Размер колломорфных агрегатов преимущественно почковидной и хлопьевидной формы может достигать 80 мкм. В таких агрегатах отмечаются элементы перекристаллизации материала с образованием слабо индивидуализированных зерен. Тонкодисперсные образования циркона нередко встречаются на поверхности кварца, карбонатов, глинистых минералов. Иногда наблюдаются сростки гидроксидов железа с цирконом. Минерал представлен двумя разновидностями: неизменным цирконом, содержание которого в руде незначительно, и измененным в различной степени, количество которого изменяется от 5% до 30%.

Циркониевые минералы (бадделеит и циркон) распределены в руде неравномерно, практически всегда приурочены к тонкодисперсной составляющей руды. Тесно ассоциируют с порообразующими минералами, иногда между собой. В случаях совместного нахождения минералов в прожилках гетита установлено замещение отдельных зерен циркона бадделеитом.

Породообразующие минералы присутствуют преимущественно в виде обломков и свободных зерен и их агрегатов микрометрового и нанометрового размера. Главный породообразующий минерал – кварц, второстепенные – карбонаты (доломит, кальцит), в тонкой фракции установлено повышенное содержание слоистых алюмосиликатов – каолинита, иногда иллита.

Уран присутствует в структуре цирконийсодержащих минералов в виде изоморфной примеси, также отмечается в гидроксидах железа, в которых не обнаружены его самостоятельные фазы, и в растворимых формах. В связи с повышенными концентрациями урана руды характеризуются повышенной радиоактивностью.

Главным промышленным способом, широко используемым в технологии применительно к трудно вскрываемому редкометалльному сырью, является термохимический способ, основанный на спекании с гидроксидами и карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов.

Спекание с гидроксидами и карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов является эффективным средством воздействия на структуру рудных и породообразующих минералов. Разложение концентратов спеканием сопровождается образованием новых твердых фаз, состав и свойства которых зависят от условий спекания (температура, продолжительность и расход реагентов). Различие в растворимости продуктов разложения минеральных компонентов в составе сырья позволяет спрогнозировать степень концентрирования извлекаемого компонента в нерастворимом остатке и полноту отделения от сопутствующих рудных и породообразующих минералов, а также выбор оптимальных режимов на стадии вскрытия и выщелачивания для получения продуктов заданного состава [2].

Экспериментальные исследования по термохимической переработке, проведенные на концентрате гравитационного обогащения, минеральный и химический составы которого представлены в табл. 1 и 2, показали, что проведение процесса спекания в течение 2-3 часов при температуре 1050 -1100°C при составе шихты: концентрат обогащения: $\text{CaCO}_3:\text{CaCl}_2 = 1:2,5:0,1$ и последующее двухстадиальное кислотное выщелачивание спека (50г/л - 250г/л HCl) обеспечивает извлечение в раствор 94% ZrO_2 и 95% WO_3 , а также 62% урана.

Таблица 1 – Минеральный состав концентрата гравитационного обогащения

Минерал	Компонент	Содержание, масс. %
Бадделеит	ZrO_2	53
Циркон	ZrSiO_4	7
Кварц	SiO_2	33
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	4
Кальцит	CaCO_3	1

Таблица 2 – Химический состав концентрата гравитационного обогащения, масс. %

ZrO_2	P_2O_5	Fe_2O_3	HfO_2	SiO_2	U	CaO	Y_2O_3	Al_2O_3	WO_3
56,02	0,67	0,91	0,71	34,27	0,029	2,12	0,07	0,38	1,20

С целью оптимизации параметров вскрытия были проведены исследования по оценке влияния механоактивации на параметры переработки концентратов обогащения, которые показали, что приготовление исходных смесей, содержащих концентрат, кальцит и хлорид кальция в режиме предварительной механоактивации (при соотношении компонентов шихты 1:1, время активации – 10 мин), позволяет снизить температуру спекания с 1150 - 1200°C до 900°C (на 200- 250°C) при обеспечении высокой

степени образования цирконата кальция для дальнейшей переработки на товарный диоксид циркония.

Для сорбционному извлечению урана из солянокислого раствора, полученного от вскрытия циркон-бадделеитового концентрата в качестве сорбента был использован сильноосновной анионит гелевой структуры АМП, представляющий собой сополимер стирола и дивинилбензола с бензилпиридиниевыми функциональными группами в Cl^- форме. Перед сорбцией раствор был нейтрализован гидроксидом натрия до значения pH 3,1. Элюацию (десорбцию) урана с насыщенной смолы осуществляли меланжевым раствором 1M NH_4NO_3 +0,1M HNO_3 . Из товарного элюата со средним содержанием U 4,15 г/л осаждение урана аммиаком обеспечило получение концентрата, содержащего ~ 75% урана, при извлечении ~ 73% (от исходного содержания в концентрате).

Раствор после сорбционного выделения урана направляется на упаривание до 1/3 первоначального объема, затем на кристаллизацию $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, (температура 20°C). Выпавшие кристаллы отфильтровывается, в фильтрат добавляется горячий аммиачный раствор (25%-ный NH_4OH); после отстаивания в течение 8-12 часов выпавшая вольфрамовая кислота отделяется от раствора декантацией. Для предотвращения адсорбции на поверхности вольфрамовой кислоты растворимых примесей из раствора ее промывают подкисленным 5%-ным раствором HCl , отжимают на центрифуге и сушат при температуре 105°C, последующая прокалка осадка позволила получить вольфрамовый ангидрид (99,5% WO_3).

Кристаллы $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ растворяли в воде при температуре 80°C в течении часа. Раствор направляли на упаривание, а вновь выпавшие кристаллы прокачивали с получением товарного ZrO_2 .

На основании проведенных экспериментальных исследований разработана принципиальная технологическая схемы термохимической переработки концентрата гравитационного обогащения (рис.2).

Основными операциями являются:

– спекание концентрата при температуре 900- 1100°C, продолжительность 2-3 часа (состав шихты - концентрат: $CaCO_3:CaCl_2 = 1:2-2,5:0,1$);

– кислотное выщелачивание спека (1 стадия выщелачивания: 50 г/л HCl ; $t=18^\circ C$; Т:Ж = 1:10; $\tau=1$ ч; 2 стадия выщелачивания: 250 г/л HCl ; $t = 70-80^\circ C$; Т:Ж =1:5; $\tau=1$ ч.);

– сорбционное выделение урана из цирконийсодержащего раствора;

– осаждение вольфрамовой кислоты 25%-ным раствором аммиака с последующим получением вольфрамового ангидрида;

– упаривание солянокислого фильтрата и кристаллизация $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с последующей прокалкой для получения диоксида циркония;

– нейтрализация солянокислого фильтрата (от 1 стадии кислотного выщелачивания) для приготовления оборотного раствора.

Таким образом, опережающее углубленное изучение минерального и химического составов циркон-бадделеитовых руд Алгаминского рудопроявления, высокое содержание в них химически инертных минералов бадделеита и циркона предопределяет необходимость использования для их вскрытия «жестких» условий спекания с карбонатом кальция, которые обеспечивают перевод бадделеита и циркона в цирконат кальция при температуре не ниже 900-1100°C и продолжительности процесса не менее 3 часов. Последующее двух стадийное кислотное выщелачивание спека позволяет перевести в раствор основную массу циркония, селективно отделив ее от кремния и получить раствор, пригодный для извлечения из него товарных соединений циркония, вольфрама и уранового химконцентрата.

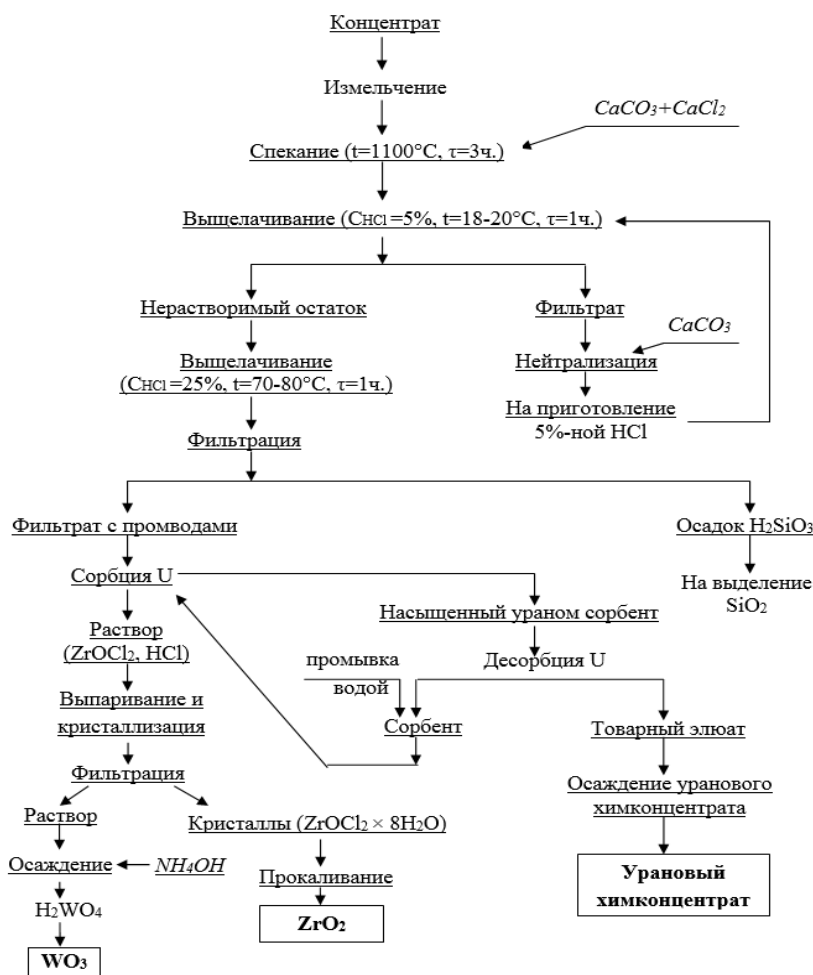


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема термохимической переработки концентрата гравитационного обогащения руды Алгаминского рудопроявления

ЛИТЕРАТУРА

1. Левченко М.Л., Ожогина Е.Г. Минералогия бадделеит-цирконовых руд Алгаминского месторождения // Разведка и охрана недр. - 2016. - № 3. - С.43-47.
2. Сидоренко Г.А. Александра И.Т., Петрова Н.В. Технологическая минералогия редкометалльных руд. – Спб.: Наука, 1992. 236 с.

MINERALOGICAL FEATURES OF CONCENTRATES ZIRCONIUM ORES ALGAMINSKOGO ORE, DETERMINE THE CHOICE OF TECHNOLOGY FOR THEIR PROCESSING

Likhnikovich E.G., Ozhogina E.G.

ORCID: 0000-0001-7845-2654

All-Russian Scientific Research institute of Mineral Resources named after N.M. Fedorovsky, Moscow, Russia

Abstract. Zirconium ore different content variables zircon and baddeleyite content which are concentrated in the material with less than 0.05 mm. Presence in ores inert minerals (zircon and baddeleyite content) allowed us to develop the concept of thermochemical processing of concentrate gravity concentration.