

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

ИНСТИТУТ ГЕОМЕХАНИКИ И ОСВОЕНИЯ НЕДР

Диссертационный совет Д 25.12.039

На правах рукописи
УДК622.17.(043.3)Б.18

БАЙКЕЛОВА ГУЛМИРА ШАКИНОВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ ХВОСТОВ АКТЮЗСКОЙ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ**

**Специальность: 25.00.13-«Обогащение полезных ископаемых»
05.16.02-«Металлургия черных, цветных и
редких металлов»**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Бишкек – 2013

Работа выполнена в Институте Горного Дела и Горных технологий Кыргызского Государственного Технического Университета им. У. Асаналиева.

Научные руководители: доктор технических наук
Тусупбаев Несипбай Куандыкович

кандидат химических наук
Ногаева Кулжамал Абдраимовна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,
академик НАН РК
Бектурганов Нуралы Султанович

доктор технических наук
Даулетбаков Тимур Султанович

Ведущая организация:

Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья
Республика Казахстан 050036, г. Алматы, ул. Джандосова, 67.

Защита состоится « 28» мая 2013 г. В 15⁰⁰ часов на заседании
Диссертационного совета Д 25.12.039 в Институте геомеханики и освоения
недр НАН Кыргызской Республики, по адресу: 720052, г Бишкек, ул.
Медерова, 98.

Факс +996(312)54-11-17

E-mail: ifmgp@yandex.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
геомеханики и освоения недр НАН Кыргызской Республики, г Бишкек,
ул.Медерова, 98.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. физ.- мат. наук

С.Б. Омуралиев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Редкоземельные элементы и редкие металлы большей частью используются в электронике, космической технике и в других отраслях промышленности. В последнее время резко сократился объем добычи редкометального сырья по многим причинам, одним из которых является снижение запасов существующих месторождений, в то время спрос на них ежегодно растет.

Проблема дефицита минерального сырья делает актуальным поиск его дополнительных источников. Большие перспективы в решении этой проблемы кроются в возможности вовлечение в разработку техногенных месторождений, представляющих отходы горного обогатительного металлургического и других производств и пригодные по количеству и качеству для промышленного использования, которое становится возможным по мере развития технологии их переработки и экономических условий. При этом следует иметь в виду, что техногенные отходы являются очагами загрязнения окружающей среды, объектами повышенной экологической опасности. Более перспективными по содержанию и запасам полезных компонентов по сравнению с отвалами горного производства являются хвосты обогащения руд редких металлов.

Хвостохранилища - малоизученные объекты со сложным химическим, минералогическим, гранулометрическим составом и с широким набором содержащихся в них полезных ископаемых (главных, попутных и т.д.).

Одним из таких техногенных месторождений является хвосты Актюзской обогатительной фабрики (далее ОФ), заскладированные в четырех хвостохранилищах. Актюзская ОФ в течение 30 лет перерабатывало руду месторождения Кутессай. Низкое содержание РЗЭ в этой руде, тонкая вкрапленность минералов редких металлов и применяемая технологии позволяли извлечь ценные компоненты только на 65-69%. Остальное сбрасывалось в хвосты, в том числе содержащие редкие и редкоземельные металлы. Вопросы переработки и извлечения редких металлов из хвостохранилищ рассматривались еще в постсоветское время, особенно после катастрофического разрушения хвостохранилища №2, где было заскладировано свыше 500тыс.м³ хвостов, однако исследования ограничивались только определением минералогического состава, химическим анализом. В настоящее время нет данных по разработке технологии переработки хвостов. В связи с этим более детальное исследование и разработка технологии извлечения редкоземельных и редких элементов, таких как, например, цирконий и ниобий, также попутное извлечение свинца, цинка и вольфрама является актуальным в настоящее время.

Связь данной работы с научно-исследовательскими работами. Работа выполнялась в соответствии с проектом научно-исследовательских

фундаментальных работ Кыргызского Института Минерального сырья Министерства образования и науки КР по теме: «Разработка технологических основ извлечения тантала, циркония, гафния и ниобия из отходов месторождения Кутессай II».

Целью диссертации является: Разработка комбинированной технологии извлечения редких и редкоземельных элементов при переработке хвостов Актюзской обогатительной фабрики.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучение вещественного и минералогического составов хвостов Актюзской обогатительной фабрики;
- исследование технологических свойств с целью извлечения и разделения редких элементов;
- разработка технологии обогащения хвостов с получением концентратов редких элементов;
- оптимизация процессов выщелачивания и осаждения РЗЭ с получением редкоземельных концентратов;
- анализ гидрометаллургических систем при переработке хвостов обогащения методом жидкостной экстракции с использованием высших карбоновых кислот;
- разработка технологической схемы разделения РЗЭ и сопутствующих им металлов.

Методы исследований. При решении вышеизложенных задач использованы методы теоретических и экспериментальных исследований. Теоретические исследования выполнялись использованием закономерностей гравитационно-магнитного обогащения и принципа минимизации энергии Гиббса. Экспериментальные исследования проводились в лабораторном и укрупнено-лабораторном экспериментах. Для аналитических исследований применялись методы физико-химического анализа: спектральный, рентгенофлуоресцентный, атомно-эмиссионный. Минералогический состав изучен методами рентгенофазового анализа методом порошка и растровой электронной микроскопии. Проведены анализ и обобщение литературных и фондовых материалов.

Научная новизна работы.

- Установлены минералогический состав лежалых хвостов Актюзской ОФ отличающийся от ранее проведенных минералогических исследований;
- Установлены количественные закономерности гравитационной и магнитной обогатимости технологических проб и выявлены оптимальные параметры магнитной сепарации.

- Разработана технологическая схема гравитационно-магнитного обогащения с выделением черного циркониевого концентрата;
- Созданы научные основы комбинированной технологии получения редкоземельного концентрата (12,2%) выщелачиванием и последующим осаждением;
- Предложена технологическая схема отделения редкоземельных элементов от сопутствующих металлов (железа и алюминия) методом жидкостной экстракции с использованием высших карбоновых кислот (олеиновая и нафтеновая кислоты) из сернокислых растворов.

Практическая значимость работы. Обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения черного цирконового концентрата гравитационно-магнитным обогащением; усовершенствована технология гидromеталлургической переработки хвостов флотации с получением редкоземельного концентрата с содержанием 12,2%; предложена технологическая схема отделения РЗЭ от сопутствующих металлов методом жидкостной экстракции.

Полученные результаты прошли укрупнено-лабораторные испытания в Центральной лаборатории Государственного агентства по геологии и минеральным ресурсам при правительстве Кыргызской Республики, КИМС и ОСОО «Централ Азия Металз Груп».

Экономическая значимость работы. Ориентировочный расчет условного экономического эффекта при переработке 500тыс.т. хвостов в год показал, что предлагаемая комбинированная технология является прибыльной и экономически целесообразной.

Научные положения, выносимые на защиту:

- Результаты установления изменения минералогического состава лежалых хвостов в сравнении с ранее проведенными минералогическими исследованиями;
- Установление количественных закономерностей гравитационно-магнитной обогатимости и оптимальных параметров магнитной сепарации для разделения минералов РЗЭ от других минералов;
- Выбранную оптимальную схему гравитационно-магнитного обогащения хвостов ОФ с получением черного коллективного концентрата;
- Разработанный реагентный режим свинцово-цинковой, пиритно-карбонатной флотации техногенных хвостов. Результаты исследования влияния традиционных реагентов(трилона Б)и новых комплексонов ЭАК-АК(этил 3-аминокротонат) на флотационные свойства редкоземельных элементов ;
- Оптимизированный процесс сернокислотного выщелачивания РЗЭ из

хвостов флотации и процесс экстракции традиционными экстрагентами. Разработанную технологическую схему получения редкоземельного концентрата из хвостов флотации с содержанием 12,2%;

- Результаты физико-химического анализа гидрометаллургических систем при переработке хвостов флотации методом жидкостной экстракции с использованием высших карбоновых кислот (олеиновая и нафтеновая кислоты);

- Результаты экспериментальных исследований экстракционного разделения РЗЭ и сопутствующих им металлов из сернокислых растворов.

Личный вклад автора. Представленная работа является результатом исследований, проведенных автором в Институте горного дела и горных технологий Кыргызского Государственного Технического Университета, в Центральной лаборатории Государственного агентства по геологии минеральным ресурсам при правительстве Кыргызской Республики и в лаборатории обогащения “АО Центр наук о земле, металлургии и обогащении” республики Казахстан. Личный вклад автора в работах, выполненных в соавторстве и включенных в диссертацию, заключается в выполнении экспериментальной части, проведении расчетов, обобщении полученных результатов исследований и их теоретическом обосновании.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы докладывались на ежегодных семинарах Кыргызского Института Минерального сырья Бишкек 2010, 2011, 2012 гг, на международных конференциях КГТУ Бишкек 2010, на 53 и 54 Научно-Технической Конференции Молодых Ученых и Студентов КГТУ 2011.

Полнота отражения результатов диссертации в публикациях. Результаты исследований и положения, отражающие основное содержание работы опубликовано в 10 печатных работах.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из 4 глав, выводы, списка использованной литературы, приложений. Диссертация содержит 138 страниц текста, 37 рисунков, 52 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследований, приведены основные положения, выносимые на защиту. Показана практическая и экономическая значимость работы.

В первой главе представлен аналитический обзор и анализ литературных источников по современному состоянию производства, потребления и методов переработки руд содержащих редкие металлы.

Отмечено что, состояние сырьевых баз многих важнейших горно-добывающих регионов и действующих предприятий резко ухудшилось в связи с истощением запасов, снижением их качественных и экономических

характеристик, усложнением условий отработки в результате длительной и интенсивной эксплуатации ранее освоенных месторождений.

За последние годы спрос на редкие металлы, необходимые для инновационного развития индустриальных держав, в долгосрочной перспективе будет оставаться стабильным и потребность в них ежегодно увеличивается.

Техногенные месторождения становятся все более важным источником многих видов минерального сырья. Известно, что они содержат определенное количество ценных минералов т.е суммарное содержание полезных компонентов сопоставимо, а иногда превышает их количество в ежегодно добываемых рудах.

Во второй главе приведены объекты и методы исследования вещественного состава и технологических свойств хвостов Актюзской ОФ.

В качестве объекта исследования выбраны техногенные отходы Актюзской ОФ, которые заскладированы в четырех хвостохранилищах с общим объемом 10 млн. т.

«Хвостохранилище» №1 находится непосредственно на территории пгт Актюз. Объем его составляет 370,6 тыс.м³. По данным химического анализа в нем содержатся следующие элементы (в %): свинец-0,46, молибден-0,018, сумма окислов редких земель -0,32, торий-0,05, диоксид циркония-0,47, медь-0,03.

«Хвостохранилище» №2 расположено на правом борту р Кичи-Кемин, в 500м. ниже пгт Актюз. Объем его-500тыс.м³. В отвалах установлено содержание следующих компонентов (в %); свинец-0,12, молибден-0,009, суммы окислов редких земель- 0,16, тория -0,05, меди-0,03, иттрия-0,04, диоксида циркония-0,52.

Для исследований технологических свойств отвалов были отобраны технологические пробы из хвостохранилищ №1 и №2. способом вычерпывания, которое применяется при опробовании длительно хранящихся отвалов фабрик. Пробы отбирались из хвостохранилищ №1 трубой диаметром 50мм, на глубине 1,5м по периметру хвостохранилища.

Из хвостохранилища №2 отбор проб осуществлялись по профилю 1:5000 масштабу. Расстояние между профилями по инструкции составляет 50м, между отборами проб составляло 20м. В данном случае учитывалось явление сегрегации, которая возникает в относительно мелко раздробленных рудах.

Для определения минералогического состава были проведены полуколичественный рентгенофазовый анализ методом порошка и электронно-микроскопическое исследования морфологии этих порошков, рентгеноспектральный анализ лежалых хвостов, также проведена растровая электронная микроскопия.

Результаты исследований цементированных шлифов техногенной пробы, результаты которых показали следующий минеральный состав:

Сульфиды: Сфалерит-ZnS содержит неравномерную эмульсионную вкрапленность халькопирита. Размер от 0,03мм до 0,1мм. Пирит-FeS₂, зерна размером от 0,01мм до 0,2мм. Халькопирит-CuFeS₂, в свободном виде и в кварце. Размер зерен до 0,02-0,05мм. Галенит-PbS, единичное зерно(0,02x0,03мм).

Оксиды и гидроксиды: Гематит, магнетит, гидроксиды железа- редко. Судя по рентгенограмме присутствует железосодержащий колумбит-(Fe,Mn)Nb₂O₆. По данным растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа присутствует пирохлор-(Ca,Na)₂Nb₂O₆(OH,F).

Фосфат редких земель: Монацит-(Ce, La...)PO₄. Редкоземельные минералы как правило очень мелкие и их трудно найти в световом микроскопе. На растровом снимке мы видим зерно размером 10 микрон, это всего лишь два маленьких в микроскопе.

Силикаты: Циркон-ZrSiO₄. Геденбергит- CaFe(Si₂O₆).

По гранулометрическому составу хвосты представляют собой измельченный продукт. Основная масса материала пробы хвостохранилища №1 около 90 % имеет крупность -0,8 +0,045мм. Проба из хвостохранилища №2 на 80% состоит из класса -0,355+0,045мм. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1-Результаты ситового анализа

Номера хвостохранилищ	Класс крупности мм	частный		суммарный
		Выход в г	%	%
№1	-2,0+0,80	28,83	6,4	6,4
	-0,80+0,355	98,25	21,9	28,3
	-0,355+0,200	132,55	29,5	57,05
	-0,200+0,045	172,86	38,51	96,1
	-0,045+0	17,5	3,9	100
№2	-2,0+0,80	24,56	5,5	5,5
	-0,80+0,355	21,91	4,9	10,4
	-0,355+0,200	18,87	4,2	14,5
	-0,200+0,045	344,08	76,5	91,0
	0,045+0	40,58	9,1	100

Для переработки отвалов обогатительной фабрики не требуются такие подготовительные процессы, как дробление, измельчение, так как продукт в основном состоит из класса размера -0,8 +0,045мм, что отчетливо видно на интегральной и дифференциальной гистограммах распределения частиц (рис.1).

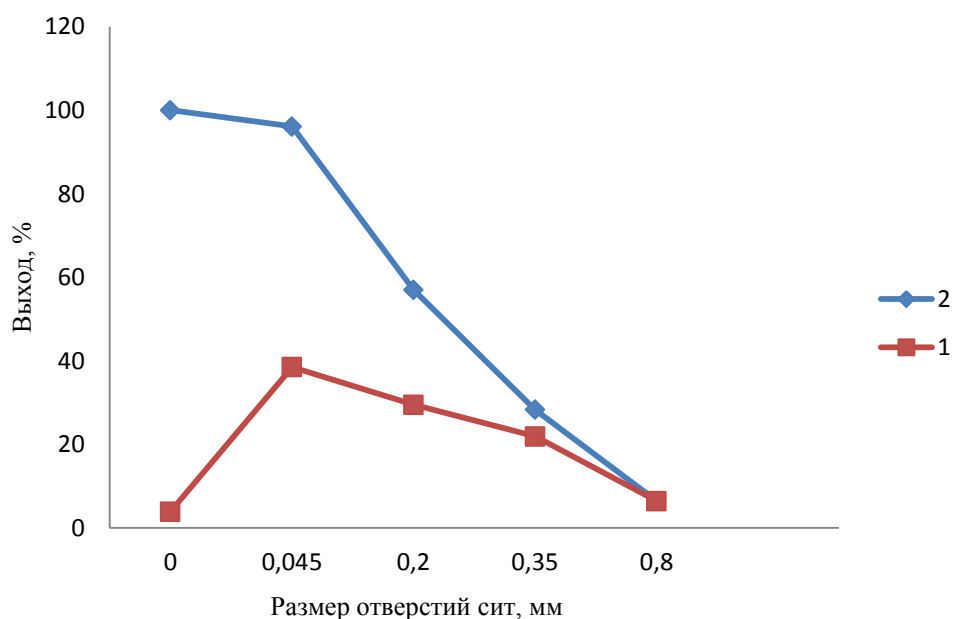


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) гистограммы распределения частиц минерального сырья хвостохранилища №1.

Проведенный седиментационный анализ показал, что распределение суммы редкоземельных металлов по классам крупности в основном равномерное и соответствует выходам данных классов.

Наблюдается небольшая аккумуляция редкоземельных металлов в классах менее -0,01 мм, что говорит об очень тонкой вкрапленности минералов, несущих редкие металлы (таблица 2).

Таблица 2 - Содержание и распределение сумма редкоземельных элементов

№	Крупности, мм	Выход, %	Содержание, %	Распределение, %
1.	+0.1	2,2	0,0657	2,2
2.	- 0,1 + 0.074	27,0	0,0625	25,1
3.	- 0,074 + 0.063	3,2	0,0619	3,0
4.	- 0,063 + 0.01	23,6	0,0661	23,2
5.	- 0,01 + 0.005	14,0	0,067	14,0
6.	- 0,005 + 0.001	20,5	0,0726	22,2
7.	- 0,001	9,5	0,073	10,3
8.	Исход.пр	100	0,0672	100

Даны данные исследований химического состава определяемые методами рентгенофлуоресцентного анализа, атомно-эмиссионной спектроскопией.

Исследование гравитационной обогатимости проводилось в лабораторных условиях в тяжелых средах, на концентрационном столе, центробежном сепараторе Кнелсон. Одностадиальное обогащение на концентрационном столе не дает желаемых результатов, однако цирконий и вольфрам извлекаются на 68-72%, 94-98%. Пробы были исследованы на флотационную обогатимость, которая не позволяет концентрировать минералы редких элементов в пенный продукт.

Исследование магнитных свойств показало, что при напряженности магнитного поля 1Тл все редкие элементы переходит в немагнитную фракцию, а при увеличении напряженности поле до 1,4Тл большая часть РЗЭ переходит в магнитную фракцию. Проведенные исследования определили выбор технологии обогащения.

В третьей главе приведены результаты гравитационного обогащения магнитной сепарации, свинцово-цинковой флотации.

Гравитационное обогащение хвостов ОФ было проведено в одну стадию на концентрационном столе СКО-0,5л. Выход концентрата составил -7,8%, шламов-85,7%, песка-6,5%. Содержание ценных элементов в этих трех фракциях исследовалась рентгенофлуоресцентным методом. Вольфрам извлекается на 98,73%, цирконий на 72,63%, а ниобий на 34,68%. Проведена контрольная гравитация пескового промпродукта на центробежном сепараторе (ЦБ). Выход концентрата составил – 7,6%, хвостов-92,4%. Проведена контрольная гравитация шламового продукта на ЦБ . Выход концентрата составляет -6,6%, хвостов -93,4%.

Основное количество РЗЭ концентрируется в хвостах центробежной сепарации -95,02% при содержании 0,528%. Более 90% цинка, железа, свинца извлекается в хвосты сепарации. При низком извлечении этих элементов в концентрат содержание в концентрате составляет: цинк-0,379%, железа - 6,911%, свинец-0,362%. Ниобий на 79,5% извлекается в концентрат и на 20,5% уходит в хвосты.

Таким образом, при основной гравитации на концентрационном столе контрольной гравитации промпродукта и шламового продукта на центробежном сепараторе извлекается цирконий, вольфрам и ниобий в черновой коллективный концентрат где суммарное содержание элементов составляет %: цирконий-3,616; ниобий-0,508; Σ РЗЭ-1,145; железа-18,169; свинец-0,881; цинк-0,833. В хвостах контрольной сепарации промпродукта и шламового продукта суммарное содержание элементов составляет%: Σ РЗЭ-0,895, ниобий -0,015, цирконий-0,112, железа-12,286, свинец-0,556, цинк-0,586. Хвосты контрольной сепарации являются отвальными только по цирконию и ниобию, по остальным элементам в частности по редкоземельным не являются отвальными. Далее была

проведена магнитная сепарация концентратов основной гравитации, концентратов ЦБ и хвостов ЦБ .

При значении индукции 1Тл извлечение железа, цинка, свинца, циркония, ниобия и РЗЭ в немагнитную фракцию составляют 88,67%, 88,40%, 88,35%, 94,93%, 90,52% и 88,37%, а в магнитную – на 11,33%, 11,60%, 11,65, 5,08%, 9,48% и 11,63% соответственно. Таким образом при индукции магнитного поля 1,0 Тл наблюдается наибольшее сосредоточение редких элементов в немагнитной фракции.

Однократная магнитная сепарация увеличивает содержания циркония, ниобия и РЗЭ в 1,2-1,5 раза.

Магнитная сепарация при 1,4 позволяет разделить цирконий от РЗЭ. Цирконий (свыше 97%) и ниобий (около 70%) сконцентрированы в немагнитных фракциях, РЗЭ (свыше 73%) – в магнитных фракциях. Полученный черновой циркониевый концентрат содержит 4,012 % циркония.

Пробы содержат минералы элементов: железа, свинца, цинка и других элементов, которые ухудшают селективное извлечение РЗЭ. Для концентрирования РЗЭ проведена свинцово-цинковая и пиритная флотация. Свинцовый цикл состоял из основной свинцовой флотации, контрольной флотации и двух перечисток свинцового концентрата. Цинковый цикл состоял из основной цинковой флотации, двух контрольных флотаций и двух перечисток цинкового концентрата. Перед флотацией проводилась обработка руды аэрацией в течение 10 минут в присутствии пенообразователя. В основную свинцовую флотацию подавались сернистый натрий, цинковый купорос и цианид натрия для депрессии цинковых минералов, собиратель – бутиловый ксантогенат натрия, пенообразователь – Т-80. В контрольную свинцовую флотацию подавали собиратель и вспениватель, в перечистки – цинковый купорос и цианид натрия для дополнительной депрессии цинка. В основную цинковую флотацию подавали регулятор среды-известь, для создания рН=10-10,5, медный купорос, как активатор цинковых минералов, собиратель-бутиловый ксантогенат натрия, пенообразователь-Т-80. В контрольные цинковые флотации подавали активатор, собиратель и вспениватель, в перечистки-известь для создания рН=10,5-10,8 и жидкое стекло для депрессии пустой породы. В результате флотации получен свинцовый концентрат с содержанием свинца 20,4 % при извлечении 72,6 % и цинковый концентрат с содержанием цинка 15,5 % при извлечении 74,98%.

По результатам анализа видно, что редкоземельные элементы распределены по продуктам обогащения примерно одинаково. Суммарное содержание редкоземельных элементов наблюдается в свинцовом и цинковом концентрате. Также были проведены опыты по исследованию распределения редкоземельных элементов в хвостах флотации. Схема

флотации состояла из основной пиритной флотации, контрольной и двух перечисток пиритного концентрата, основной карбонатной флотации, контрольной и двух перечисток карбонатного концентрата. В основную пиритную флотацию подавали жидкое стекло для депрессии пустой породы, бутиловый ксантогенат натрия и пенообразователь Т-80. Флотация проводилась при $\text{pH}=5,6-6,0$. Основная карбонатная флотация проводилась в присутствии жидкого стекла, олеиновой кислоты и вспенивателя Т-80. Из результатов видно, что наибольшее суммарное содержание редкоземельных элементов в производственных хвостах наблюдается в пиритной части.

В сумме во всех пиритных продуктах распределение РЗЭ составляет 12,3 %. В карбонатном цикле – 7,7 %.

Комплексоны типа Трилон Б являются селективными реагентами для РЗЭ и образует с ними устойчивые комплексные ионы и молекулярные соединения.

Для этой цели проводилась отработка схемы обогащения и реагентного режима флотации хвостов с использованием Трилона Б и нового комплексона ЭАК-АК (этил 3-аминокротонат) для концентрации редкоземельных элементов в пенных продуктах флотации. Опыты по флотации с использованием комплексонов проводились на производственных хвостах. Схема флотации включала агитацию с комплексоном в течении 10 минут, аэрацию с пенообразователем Т-80. Расход трилона Б менялся от 100 до 1500 г/т, расход Т-80 был постоянный и составлял 100 г/т.

При флотации хвостов ОФ суммарное содержание редкоземельных элементов в пенном продукте составило 193,5 г/т.

Расход комплексона ЭАК-АК в процессе флотации хвостов ОФ составлял 500 г/т. При этом не происходит существенного повышения содержания редкоземельных элементов в продуктах обогащения.

Из полученных данных следует, что наилучшая концентрация редкоземельных элементов (193,5 г/т) в концентрате при флотации производственных хвостов наблюдается при расходе трилона Б 500 г/т.

В четвертой главе представлены результаты разработки технологии выщелачивания полученного коллективного редкоземельного концентрата с использованием традиционных экстрагентов.

Выщелачивание редкоземельных металлов из хвостов флотации осуществляли растворами серной кислоты различной концентрации: 20, 50, 100 г/дм³ H₂SO₄, а также раствором 50 г/дм³ H₂SO₄ + 20 г/дм³ HNO₃. При концентрации 20 г/дм³ H₂SO₄ изменялось соотношение твердой и жидкой фаз, длительность опытов варьировалась от 4 до 48 часов.

При сернокислотном выщелачивании хвостов обогащения наилучшие

результаты получены при использовании раствора $100 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ - концентрация суммы редкоземельных металлов $\Sigma\text{РЗМ}$ в растворе после выщелачивания составила $37,81 \text{ мг/дм}^3$.

Повышение температуры в процессе выщелачивания до $50 \text{ }^\circ\text{C}$ не оказывает существенного влияния на извлечение РЗМ (рис. 2, кривая 2).

Для извлечения редкоземельных металлов из растворов после выщелачивания проводили катионообменную экстракцию с использованием в качестве экстрагента ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК).

Для повышения извлечения редкоземельных металлов проводили экстракцию из растворов после выщелачивания хвостов флотации раствором $50 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 20 \text{ г/дм}^3 \text{ HNO}_3$. Результаты экспериментов показывают, что неодим и иттрий экстрагируются полностью, в то время как празеодим практически не экстрагируется. Серий, лантан экстрагируются в небольшой степени.

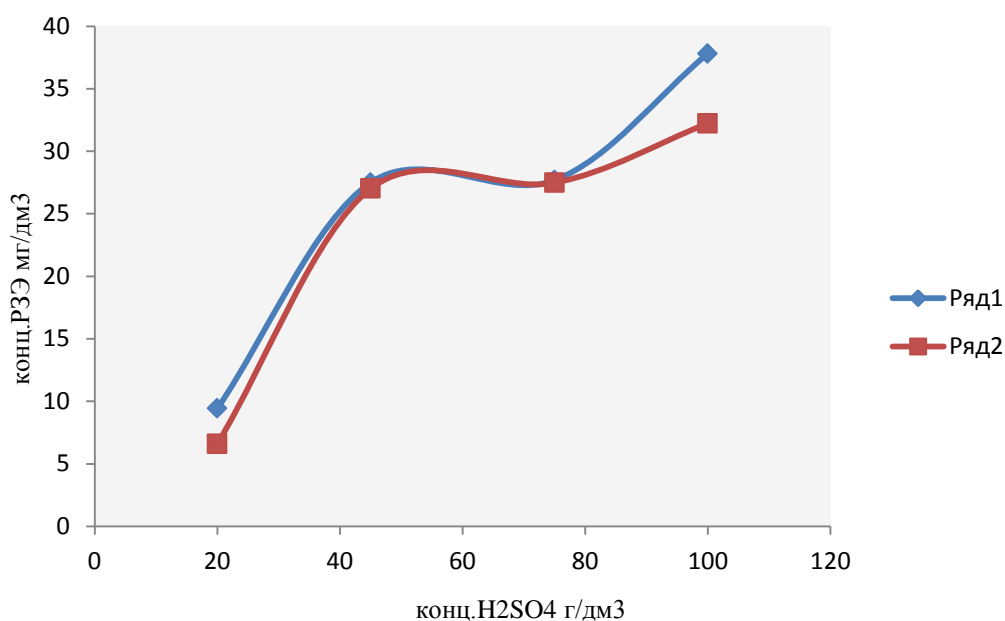


Рис. 2. Влияние концентрации серной кислоты в растворе на выщелачивание РЗМ в зависимости от температуры (1 - без нагрева; 2 – при 50°C).

Проведены опыты по экстракции редкоземельных металлов с использованием смеси экстрагентов ТБФ + Д2ЭГФК. Наиболее высокая концентрация РЗМ получена в рафинате после экстракции смесью $50\% \text{ ТБФ} + 0,25\text{М Д2ЭГФК}$ из раствора выщелачивания $100 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$ при $\text{O:B} = 1:2$.

При этом экстракция неодим и иттрий протекает достаточно успешно, в то время как празеодим экстрагируются в меньшей степени.

Использован осадительный метод выделения редкоземельных металлов при нейтрализации аммиаком NH_4OH поддерживали значение pH раствора на уровне 6-8, при котором осаждаются основная часть РЗЭ.

Из таблицы 3. видно, что лучшие результаты получены при осаждении РЗЭ из растворов выщелачивания хвостов флотации $100 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ – осадок содержит $564,7 \text{ г/т}$ оксидов РЗЭ.

Таблица 3 - Химический состав осадков РЗЭ из растворов после выщелачивания

№	Наименование продукта	Содержание оксидов РЗЭ, г/т					
		La ₂ O ₃	Ce ₂ O	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O	Y ₂ O ₃	ΣРЗЭ
1	Осадок из раствора выщелач. 20 г/дм ³ H ₂ SO ₄	37,0	181,8	6,4	37,4	46,0	308,6
2	Осадок из раствора выщелач. 50 г/дм ³ H ₂ SO ₄	45,4	176,0	12,6	53,2	239,2	526,4
3	Осадок из раствора выщелач. 100 г/дм ³ H ₂ SO ₄	80,5	132,0	23,4	72,8	256,0	564,7

Исследованы процессы растворения осадка гидроксидов в слабоконцентрированной азотной кислоте и дальнейшего осаждения редкоземельных металлов из полученных азотнокислых растворов в виде оксалатов щавелевой кислотой. После прокаливании осадка оксалатов полученный концентрат содержит 12,2 % редкоземельных металлов (рис. 3).

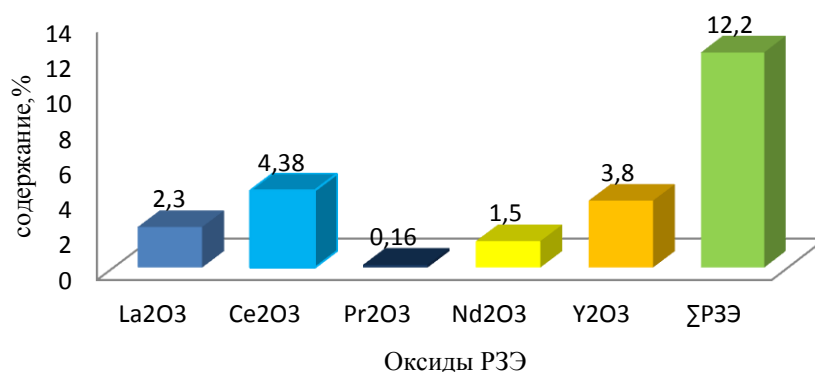


Рис.3. Диаграмма химического состава концентрата редкоземельных элементов.

На основании проведенных исследований по разработке технологии получения редкоземельных концентратов из хвостов предлагается технологическая схема переработки хвостов обогащения (рис 4).

Для извлечения РЗЭ были использованы различные методы (флотация, выщелачивания, метод многократного осаждения, экстракция и др.), а также помимо традиционных реагентов были применены дорогие комплексоны. Поэтому для упрощения схемы получения РЗЭ проведен экстракционные

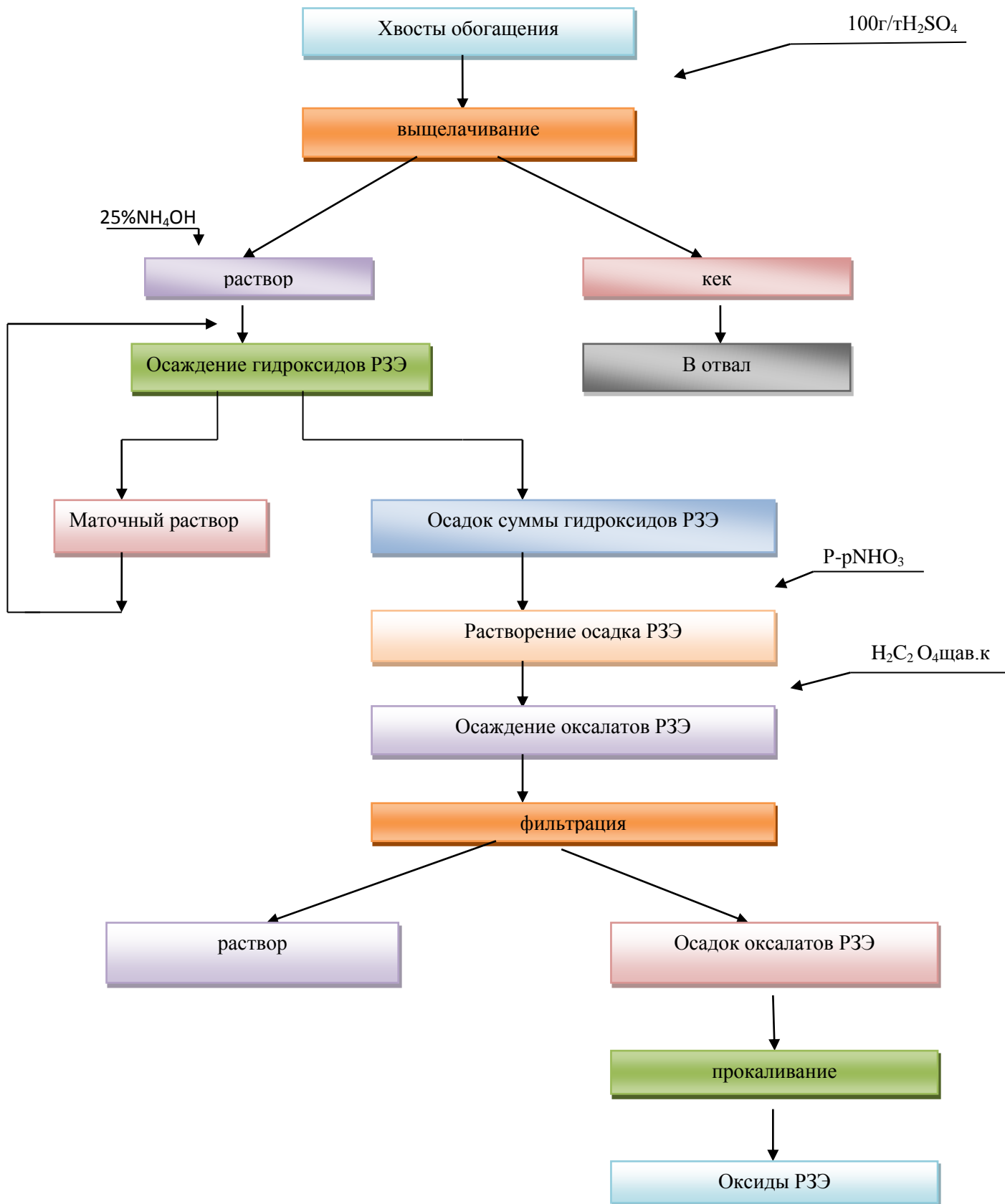


Рис. 4. Предлагаемая технологическая схема получения концентрата РЗЭ из хвостов.

опыты с использованием дешевых экстрагентов – высших карбоновых кислот(рис. 5).

Были исследованы экстрагируемость мешающих для выделения РЗЭ ионов железа, алюминия. С этой целью были приготовлены растворы $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$ с концентрацией ионов Fe^{+3} и Al^{+3} 0,015М и 0,07М соответственно.

В качестве экстрагента использовали олеиновую и нафтеновую кислоту в керосине. Экстракция проводилась в лабораторном экстракторе в течение 30 минут при постоянной температуре 25° С.

На основании термодинамических расчетов построены ряды экстрагируемости для некоторых РЗЭ, железа и алюминия при экстракции растворами олеиновой и нафтеновых кислот (таблица 4).

Таблица 4 - Ряд экстрагируемости катионов металлов при экстракции растворами олеиновой и нафтеновой кислоты хвостов флотации

Катион	Al^{3+}	La^{3+}	Y^{3+}	Fe^{3+}	Nd^{3+}	Ce^{4+}	Pr^{3+}	Экстр агент.
$\Delta G^0_{\text{солив.}}$, кДж/моль	-13,1	-17,2	-23,6	-26,5	-28,2	-29,7	-30,2	Олеиновая к-та
D при pH=5,0 и $C_{\text{экстр.}} = 0,5M$	9,4	4,7	15,6	191	39,2	72,3	92,4	
$\Delta G^0_{\text{солив.}}$, кДж/моль	-16,2	-9,3	-21,4	-27,2	-17,7	-19,4	-20,1	Нафтеновая к-та
D при pH=5,0 и $C_{\text{экстр.}} = 0,5M$	24,2	11,2	64,0	78,1	6,5	38,4	29,2	

По данным таблицы (4) значение энергий Гиббса железа, алюминия и РЗЭ различаются, т.е. термодинамически возможно разделение этих элементов.

Основываясь на экспериментальные данные можно отделить РЗЭ от примесных элементов используя процесс экстракции растворами олеиновой и нафтеновой кислот в разбавителе керосине.

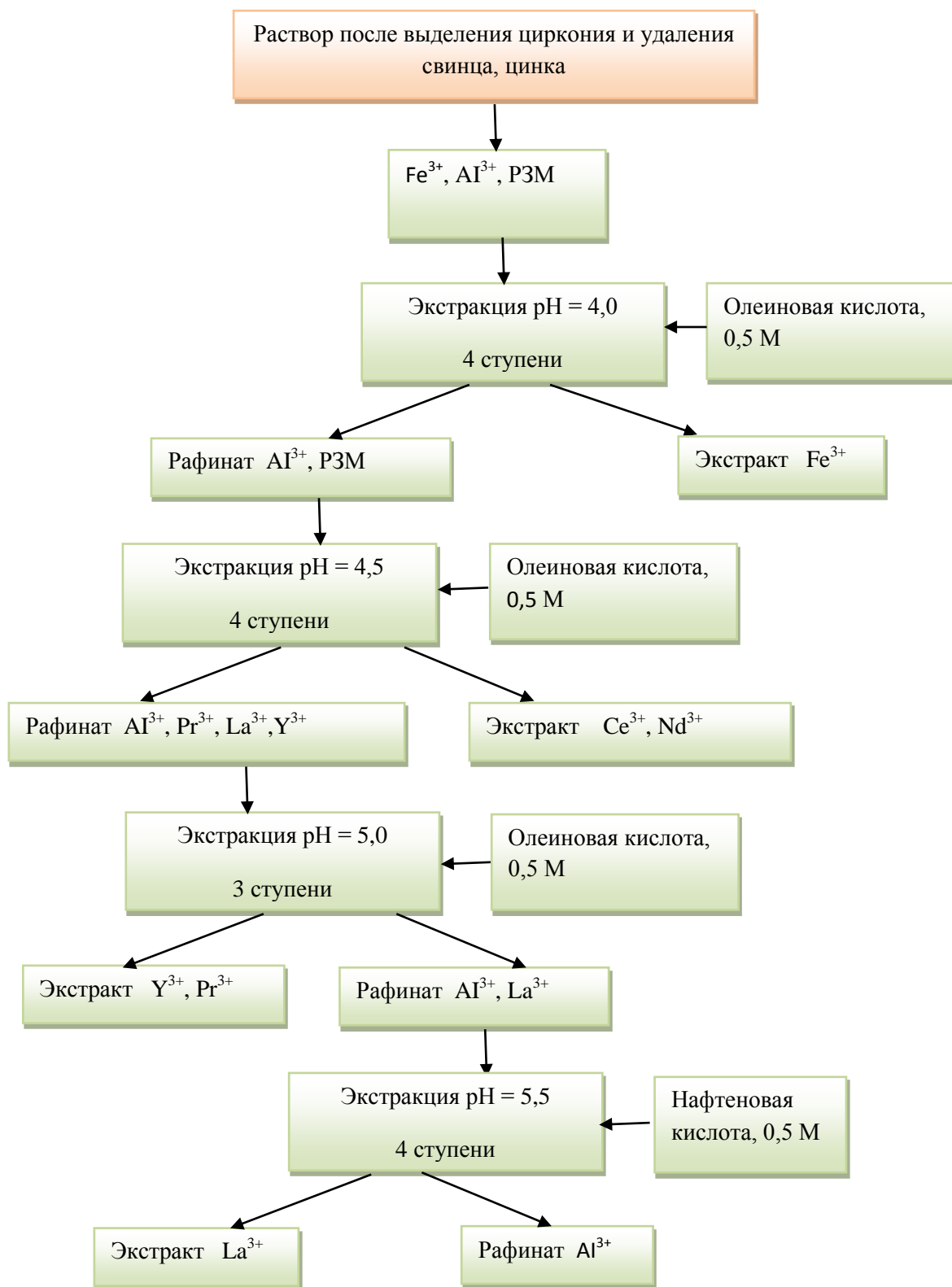


Рис.5. Принципиальная технологическая схема экстракционного разделения железа, алюминия и некоторых РЗЭ с применением растворов олеиновой и нафтенных кислот в керосине при отношении объемов фаз (органического и водного) О:В = 1:8 на каждой стадии.

ВЫВОДЫ

1. Проведен полуколичественный рентгенофазовый анализ методом порошка и электронно-микроскопические исследования, рентгеноспектральный анализ и растровая электронная микроскопия, установлено изменения минералогического состава отличающийся от ранее проведенных минералогических исследований. Рентгенофлуоресцентным и атомно-эмиссионным анализом установлен химический состав проб.

По гранулометрическому составу 80-90% техногенной руды содержится в классе $-0,8+0,045$ мм, распределение суммы редкоземельных металлов по классам крупности в основном равномерное. Наблюдается небольшая аккумуляция редкоземельных металлов в классах менее $-0,01$ мм, что говорит об очень тонкой вкрапленности минералов, несущих редкие металлы.

2. Исследованы гравитационная, флотационная обогатимость и магнитные свойства изучаемых проб. Выбраны оптимальные параметры магнитной сепарации для разделения РЗЭ от других минералов. На основе проведенных исследований разработана оптимальная схема обогащения.

3. Разработана технология гравитационно-магнитного обогащения. Одностадийное обогащение на концентрационном столе, дает возможность извлечь цирконий на 72,63%, вольфрам на 98,73%, ниобий 34,68%. Контрольная гравитация промпродуктов и хвостов на ЦБ увеличивает содержания циркония 7раз, ниобия 5раз. При первичной магнитной сепарации гравитационного концентрата получаем коллективный концентрат содержанием 2,558% циркония и суммы РЗЭ 0,579%. Магнитная сепарация коллективного концентрата при напряженности 1,4Тл разделяет РЗЭ в магнитную фракцию содержанием 0,924%, цирконий в немагнитную фракцию содержанием 4,012%.

4. Проведены работы по отработке технологических схем и реагентных режимов флотации. Получен свинцовый концентрат с содержанием свинца 20,4 % и цинковый концентрат с содержанием цинка 15,5 %. Исследовано распределение редкоземельных элементов по продуктам обогащения свинцовой и цинковой флотации. Редкоземельные элементы распределены по продуктам обогащения примерно одинаково. Большая часть редкоземельных элементов содержится в хвостах флотационного обогащения 87-95%. Проведена отработка обогащения и реагентного режима флотации хвостов с использованием Трилона Б и нового комплексона ЭАК-АК (этил 3-аминокротонат) для концентрации РЗЭ в пенных продуктах флотации. При флотации производственных хвостов с использованием Трилона Б суммарное содержание РЗЭ составило 193,5 г/т.

5. Проанализированы термодинамические свойства известных растворителей на основе сопоставления их реакционной способности при комнатной температуре с использованием программного обеспечения «Outokumpu».

Выбран эффективный растворитель- серная кислота. Выбраны оптимальные параметры выщелачивания раствором серной кислоты. Использован осадительный метод выделения редкоземельных металлов при нейтрализации раствором гидроксида аммония, с дальнейшим растворением и переосаждением щавелевой кислотой. После прокаливания осадка оксалатов полученный концентрат содержит 12,2 % редкоземельных металлов (в пересчете на оксиды РЗЭ).

6. Проведены опыты по экстракции редкоземельных элементов с применением экстрагентов высших карбоновых кислот(олеиновая и нафтенная кислоты). В процессе экстракции раствором 0,5М олеиновой кислоты при рН=4,0 в четыре ступени извлечение железа составляет 98%, при рН=4,5 степени извлечения церия и неодима составляет 91% и 93% соответственно. 0,5М раствором олеиновой кислоты при рН=5,0 степени извлечения иттрия и празеодима составляет 90% и 96% соответственно, Процесс экстракции лантана ведет в 4 ступени 0,5 М_раствором нафтенных кислот при рН=5,5, при этом извлечение лантана составляет 93 %.

Предложена принципиальная технологическая схема отделения редкоземельных элементов и иттрия от сопутствующих элементов(железа, алюминия).при комплексной переработке редкометалльного сырья.

ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Байкелова Г.Ш. Исследование возможности переработки отвалов Актюзской ОФ [Текст]/ Байкелова Г.Ш., Акматова М.Р., Алмакучукова Г.М. // Известия КГТУ им. И. Раззакова - 2010г.- №21. - С. 257-261
2. Байкелова Г.Ш. Исследование кинетики измельчения полиметаллической руды месторождения Кутессай-II [Текст]/ Байкелова Г.Ш., Ногаева К.А., Арстанбеков Т.Т., //Известия КГТУ им. И. Раззакова – 2010г.- №21.- С. 248-254
3. Байкелова Г.Ш. Гравитационная обогатимость итробастнезитовой руды месторождения Кутессай-II [Текст]/ Байкелова Г.Ш., Ногаева К.А., Арстанбеков Т.Т., // Известия КГТУ им.И.Раззакова -2010г. - №21. – С. 254-258
4. Байкелова Г.Ш. Седиментационный анализ хвостов ОФ [Текст]/ Байкелова Г.Ш. // Известия КГТУ им.И.Раззакова - 2011г. - №23. - С.247-252
5. Байкелова Г.Ш. Вещественный состав и характеристика основных железосодержащих минералов [Текст]/ Байкелова Г.Ш., Кабаев О.Д., Ногаева К.А. // Известия Вузов-2011г. - №5.- С. 54
6. Байкелова Г.Ш. Гравитационное обогащение хвостов ОФ [Текст]/ Байкелова Г.Ш. // Известия Вузов -2011г. - №9. - С. 25-28
7. Байкелова Г.Ш. Минералогический состав хвостов Актюзской ОФ [Текст]/ Байкелова Г.Ш., Нуркеев С.С., Ногаева К.А. // Вестник КазНТУ им.К.И.Сатпаева -2012г.-№1(89). -С238-242
8. Байкелова Г.Ш. Отработка технологических схем и реагентных режимов флотации хвостов Актюзской ОФ [Текст]/ Байкелова Г.Ш. // Республиканский научно-теоретический журнал Наука и Новые Технологии – 2012г. - №6. – С.21-23
9. Байкелова Г.Ш. Отработка технологических схем и реагентных режимов флотации хвостов ОФ с использованием новых комплексонов [Текст]/ Байкелова Г.Ш. // Наука и Новые Технологии - 2012г. - №6. – С. 37-40
10. Байкелова Г.Ш. Извлечение РЗМ из хвостов Актюзской ОФ [Текст]/ Байкелова Г.Ш., Тусупбаев Н.К., Ногаева К.А. // Известия Вузов – 2012г - №6. – С.36-40

25.00.13-«Пайдалуу кендерди байытуу» 05.16.02-«Кара, тустуу жана сейрек металлдардын металлургиясы» адистиги боюнча техника илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасын алуу учун «Актуздагы байытуучу фабрикасынын таштандыларынан сейрек металлдарды бөлүп алуу технологиясын иштеп чыгуу» темасындагы Байкелова Гулмира Шакиновнанын диссертациясынын

КОРУТУНДУСУ

Негизги сөздөр: байытуу, бөлүп алуу, ажыратуу, чөкмөгө чөктүрүү, экстракция, кайра иштетуу, озгоруу, калкып чыгуу, металлдар, минералдык курамы, концентрат, таштанды, иштеп чыгуу.

Изилдөөнүн объектиси: Актуздагы байытуучу фабрикасынын №1 жана №2 таштандыларды сактагычы.

Изилдөөнүн максаты: Актүз байытуучу фабрикасындагы таштандыларды кайра иштетүүнүн сейрек жана сейрек жер элементтерди бөлүп алуунун айкалыштырылган технологиясын иштеп чыгуу.

Изилдөөнүн методдору: Изилдөөнүн эксперименталдык жана теориялык методдору. Лабораториялык жана ири- лабораториялык эксперименталдык изилдөөнү өткөрүү; Гиббстин энергиясынын минималдуу принциптерин пайдаланып теориялык изилдөөлөрдү аткаруу; физикалык-химиялык анализдөөнүн спектралдык, рентгенофлуоресценттик, атомдук-эмиссиондук методдорун колдонуу менен минералдык курамын изилдөө; адабияттык жана фонддук материалдарды жалпылоо жана анализдеп корутундулоо.

Алынган жыйынтыктар жана алардын жаңылыгы: байытуучу фабрикасынын таштандыларынын минералдык жана рентгендик фазалык курамы изилденген; Актуздагы байытуучу фабрикасынын таштандыларды гравитациялык байытуунун закон ченемдүүлүктөрү белгиленген; сейрек элементтердин магниттик сепарациясынын негизинде алуунун оптималдуу параметри белгиленген; жаратылышы амфотердүү болгон жаңы комплексондорду, традициялык экстрагенттерди пайдалануу менен сейрек жер концентратын (12,2%) алуунун илимий негизги технологиясы түзүлгөн; күкүрткычкыл эритмелерден жогорку карбон кислоталарын пайдалануу менен экстракциялык ыкмаларынын негизинде кошо жүрүүчү металлдарды сейрек жер элементтеринен бөлүүнүн технологиялык схемасы сунуш кылынган.

Пайдалануу деңгээли: КМСИИ жана “Борбордук Азия Металз Групп” жоопкерчилиги чектелген мекемесинин Актуздагы байытуучу фабрикасынын таштандыларынын технологиясын иштеп чыгуу боюнча ири-лабораториялык сыноолорду өткөрүү убагында изилдөөнүн негизги илимий жыйынтыктары иш жүзүнө ашырылган.

Колдонуу областы:

Кутессай-II кен чыккан жерин иштетүү убагында сунушталган технологияны жана алынган жыйынтыктарды колдонсо болот.

РЕЗЮМЕ

диссертации Байкеловой Гулмиры Шакиновны на тему «Разработка технологии извлечения редких металлов из хвостов Актюзской ОФ» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 25.00.13-«Обогащение полезных ископаемых» 05.16.02-«Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Ключевые слова: обогащение, извлечение, выщелачивание, осаждение, экстракция, переработка, изменения, флотация, металлы, минеральный состав, концентрат, отходы, разработка.

Объект исследования. Хвостохранилище №1 и №2 Актюзской ОФ

Целью исследования. Разработка комбинированной технологии извлечения редких и редкоземельных элементов при переработке хвостов Актюзской обогатительной фабрики.

Методы исследований. Методы теоретических и экспериментальных исследований. Теоретические исследования выполнялись использованием принципа минимизации энергии Гиббса. Экспериментальные исследования проводились в лабораторном и укрупнено-лабораторном экспериментах.. Для аналитических исследований применялись методы физико-химического анализа: спектральный, рентгенофлуоресцентный, атомно-эмиссионный. Минералогический состав изучен методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Проведены анализ и обобщение литературных и фондовых материалов.

Полученные результаты и их новизна. Установлены минералогический состав лежалых хвостов; установлены количественные закономерности гравитационной обогатимости хвостов Актюзской ОФ; выявлены оптимальные параметры магнитной сепарации, созданы научные основы комбинированной технологии получения редкоземельного концентрата (12,2%) с использованием новых комплексонов амфотерной природы, традиционных экстрагентов, предложена технологическая схема отделения редкоземельных элементов от сопутствующих металлов методом жидкостной экстракции с использованием высших карбоновых кислот из сернокислых растворов.

Степень использования. Основные научные результаты исследований были реализованы при проведении укрупнено-лабораторного испытания по разработке технологии лежалых хвостов Актюзской обогатительной фабрики ОСОО «Централ Азия Металз Груп» и КИМС.

Область применения. Предложенную технологию и полученных результатов можно применять при разработке месторождения КутессайII.

RESUME

Baykelova Gulmira Shakinovna's dissertation to the theme " Technology Development of Rare Metals Extraction from Tails of Aktyuz Concentrating Factory" for scientific degree competition of Candidate of Technical Sciences on specialties 25.00.13 - "Mineral processing" 05.16.02 - "Metallurgy of non-ferrous and rare metals"

Keywords: enrichment, leaching, extraction, sedimentation, processing, exploration, modification, flotation, metal, mineral raw, concentrate, tails, development.

Object of research. Tailing dump No. 1 and No. 2 of Aktyuz Concentrating Factory.

Research Purpose. – Physical and chemical justification and technical solutions development for increase of the extraction efficiency of rare and rare-earth elements by the complex processing of Aktyuz concentrating factory`s tails.

Methods of Researches. Methods of experimental and theoretical studies. Experimental researches were conducted in laboratory and is integrated – laboratory experiments. Theoretical researches were carried out by use of the minimization principle of Gibbs energy. Methods of the physical and chemical analysis were applied to analytical researches: spectral, X-ray fluorescent, nuclear-emission. The mineralogical structure is studied by methods of the X-ray phase analysis and raster electronic microscopy. The analysis and generalization of literary and share materials are carried out.

The received results and their novelty. Distribution regularities of the initial technogenic mineral raw materials are revealed, the X-ray phase structure of the concentrating factory`s tails is studied, quantitative consistent patterns of a gravitational concentrating of the Aktyuz concentrating factory`s tails are determined, optimum parameters of magnetic separation of rare elements in the fields of a high induction are established and analytical dependences of their extraction on intensity of a magnetic field are received, scientific bases of the combined technology of receiving a rare-earth concentrate (12,2%) with use of new complexions of the amphoteric nature traditional extractants are created, the technological scheme of rare-earth elements office from accompanying metals by the method of liquid extraction with use of the highest carbonic acids from sulfate solutions is offered.

Extent of use. The main scientific results of researches were realized carrying out of the integrated - laboratory research on the technology development of the Aktyuz Concentrating Factory`s stale tails of the Limited Liability Company "Central Asian Metals Group" and Kyrgyz Institute of Minerals.

Scope. The offered technology and the received results can be applied by developing the Kutessay II Deposit