

# ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОКРЕМНИСТОЙ И ТРУДНООБОГАТИМОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ РУДЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТА РЗМ И ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Бочевская Е.Г.<sup>1</sup>, Каршигина З.Б.<sup>2</sup>, Саргелова Э.А.<sup>3</sup>, Абишева З.С.<sup>4</sup>

Email: Bochevskaya636@scientifictext.ru

<sup>1</sup>Бочевская Елена Геннадьевна - кандидат технических наук, доцент, и. о. заведующего лабораторией;

<sup>2</sup>Каршигина Зауре Байтасовна - доктор философии (PhD), научный сотрудник;

<sup>3</sup>Саргелова Эльмира Абдикаликовна - магистр, инженер,  
лаборатория редких рассеянных элементов,

Акционерное общество «Институт металлургии и обогащения»;

<sup>4</sup>Абишева Зинеш Садыровна - академик Национальной Академии наук Республики Казахстан,  
доктор технических наук, профессор,

директор,

Горно-металлургический институт,  
Некоммерческое акционерное общество

«Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева»,  
г. Алматы, Республика Казахстан

**Аннотация:** в статье представлена технологическая схема переработки высококремнистой и труднообогатимой руды месторождения Кундыбай с получением концентрата  $\Sigma$  оксидов РЗМ и осажденного диоксида кремния («белой сажи»). Определены режимные параметры основных операций. Технология проверена в укрупнено-лабораторных условиях. Сквозное извлечение  $\Sigma$  оксидов РЗМ в концентрат и кремния в товарный продукт от их исходного содержания в руде составило ~ 82,7 и 73,4% соответственно. Концентрат содержит ~1,0%  $\Sigma$  оксидов РЗМ, в нем преобладают церий, неодим, иттрий и лантан. Получен образец «белой сажи» с содержанием диоксида кремния 87% и удельной поверхностью 312 м<sup>2</sup>/г.

**Ключевые слова:** руда, редкоземельные металлы, осажденный диоксид кремния, извлечение, концентрат, белая сажа, технология.

## THE TECHNOLOGY OF COMPLEX PROCESSING OF HIGH-SILICON AND DIFFICULT-TO-DIGEST MINERAL ORE WITH OBTAINING OF REM CONCENTRATES AND HIGHLY DISPERSES SILICON DIOXIDE

Bochevskaya Ye.G.<sup>1</sup>, Karshigina Z.B.<sup>2</sup>, Sargelova E.A.<sup>3</sup>, Abisheva Z.S.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Bochevskaya Yelena Gennadyevna - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Acting Head;

<sup>2</sup>Karshigina Zauze Baytasovna - Doctor of Philosophy (PhD), Researcher;

<sup>3</sup>Sargelova Elmira Abdikhalikovna - Master, Engineer,  
LABORATORY OF RARE SCATTERED ELEMENTS;

JOINT STOCK COMPANY "INSTITUTE OF METALLURGY AND BENEFICIATION", ALMATY, KAZAKHSTAN;

<sup>4</sup>Abisheva Zinesh Sadyrovna - Academician of National Academy of Science of Republic Kazakhstan,

Doctor of Technical Sciences, Professor, Director,

MINING AND METALLURGICAL INSTITUTE,

NON-COMMERCIAL JOINT-STOCK COMPANY

"KAZAKH NATIONAL RESEARCH UNIVERSITY NAMED AFTER K.I. SATPAEV",

ALMATY, REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**Abstract:** in the article the technological scheme of processing of high-silicon and difficult-enriching ore of the Kundybai deposit with the production of a concentrate of  $\Sigma$  REM oxides and precipitated silica ("white soot") is presented. The mode parameters of the basic operations are determined. The technology has been tested in the enlarged-laboratory conditions. The end-to-end recovery of the REM oxides into the concentrate and silicon into the commercial product from their initial content in the ore was ~ 82.7 and 73.4%, respectively. The concentrate contains ~ 1.0% of  $\Sigma$  REM oxides; cerium, neodymium, yttrium and lanthanum predominate in it. A sample of "white soot" with a silica content of 87% and 312 m<sup>2</sup>/g specific surfaces was obtained.

**Keywords:** ore, rare earth metals, precipitated silicon dioxide, recovery, concentrate, white soot, technology.

УДК 546.28'21 + 669.85/.86:622-15

За последние 50 лет объем производства редкоземельных металлов увеличился в 25 раз (с 5 тыс. т до 125 тыс. т в год) [1]. Развитие высокотехнологичных областей техники влечет за собой увеличение спроса на РЗМ. По оценкам консалтинговой компании Industrial Mineral Company of Australia (IMCOA), ежегодный мировой спрос на редкие земли к 2020 г. достигнет 200–240 тыс. т [2].

Перед металлургической отраслью Казахстана в Послании Президента Республики Казахстан Н.А. Назарбаева «Стратегия – 2050» поставлена задача «наращивать разработку редкоземельных металлов (РЗМ), учитывая их значимость для наукоемких отраслей – электроники, лазерной техники, коммуникационного и медицинского оборудования».

В Казахстане, несмотря на имеющийся потенциал, переработка собственных редкоземельных ресурсов находится на начальном этапе. Имеющееся предприятие ТОО «Иртышская редкоземельная компания» (IRESCO), где перерабатывают привозные концентраты из Соликамского магниевых завода с получением редкоземельных металлов, не загружено в полную мощность в связи с недостаточностью обеспечения сырьем – кондиционными редкоземельными концентратами. В настоящее время в качестве потенциальных источников редкоземельных металлов рассматриваются урановые хвостохранилища, растворы подземного выщелачивания урановых руд и минеральные месторождения РЗМ.

В Казахстане из собственно редкоземельных месторождений наиболее перспективным является месторождение Кундыбай, расположенное в Костанайской области. Содержание суммы редких земель в руде находится в пределах 0,048-0,064%, а по некоторым данным [3] достигает 0,320%, в том числе неодима, тербия и европия, являющихся наиболее ценными из них – 0,120, 0,020 и 0,006%, соответственно.

Рудопроявление месторождения Кундыбай представляет собой новый генетический тип месторождений РЗМ, не имеющий аналогов в мире [4]. Оно характеризуется связью с корой выветривания метаморфических пород, неизвестной ранее ассоциацией минералов РЗМ (черчит, иттрорадофанит, неодимовый и иттриевый бастнезит) при уникально высоких содержаниях европия и других дефицитных лантаноидов. Значительная часть РЗМ находится в форме неизвлекаемой при флотационном и гравитационном методах обогащения. В связи с этим в качестве альтернативы могут быть эффективны гидрометаллургические способы извлечения редкоземельных металлов.

На сегодняшний день основным видом сырья для производства РЗМ в мире служит монацит. Монацитовый концентрат перерабатывается сернокислотным и щелочным способами [5]. Больше предпочтение отдается сернокислотному способу, т.к. он более экономичен и универсален. Следует отметить, что в монацитовом концентрате содержание суммы оксидов РЗМ находится на уровне 58 - 65%, а руда месторождения Кундыбай содержит примерно в 600 раз меньше РЗМ и значительно больше примесей.

Известны способы [6], когда гидрохимической обработке подвергались редкоземельные коры выветривания, в которых  $\sum R_2O_3$  составляла 0,10–0,15%. Способы основаны на сернокислотном выщелачивании сырья, извлечении и концентрировании РЗМ из сернокислых растворов. Полученные шламы не подвергаются дальнейшей обработке. Авторами [7] опубликованы результаты исследований по извлечению РЗМ из раствора выщелачивания кор выветривания Китая. Для извлечения РЗМ из растворов рассмотрены экстракционный, сорбционный и мембранный способы.

При переработке руд месторождения Кундыбай предусматривается получение не только концентрата РЗМ, но также и осажденного диоксида кремния, что накладывает определенные требования и условия к рассматриваемым процессам и требует создания новой технологической схемы.

Осажденный диоксид кремния («белая сажа»), обладающий высокой удельной поверхностью и специфичной структурой, применяется как усиливающий наполнитель для шинных резин, искусственных кож и обувных материалов [8-11].

Аморфный диоксид кремния в чистом виде почти не встречается в природе. Его можно получить только технологическим способом. В зависимости от способа получения известны как пирогенный, так и осажденный аморфный диоксид кремния [12]. При производстве осажденного кремнезема обычно используют силикат щелочного металла и серную кислоту. Кварцевый песок является кремнийсодержащим материалом, из которого получают силикат щелочного металла [13].

Пирогенный диоксид кремния по своим качественным характеристикам превосходит осажденный, однако, он более дорогостоящий. Получение осажденного диоксида кремния дешевым способом, который бы максимально близко соответствовал пирогенному продукту, - одна из важнейших задач в производстве диоксида кремния.

Производство осажденного кремнезема в США составляет около 145,000 тонн  $SiO_2$  [14] и цены на него меняются в значительной степени (от \$1 до \$4,5 за кг) в зависимости от области его применения.

Особенностью доступных казахстанских сырьевых источников является низкое содержание РЗМ и сложный минералогический состав, заключающийся, как правило, в высоком содержании кремнийсодержащих соединений.

Высококремнистые руды месторождения Кундыбай, содержащие в своем составе, соответственно, около 60% (масс.) кремния в пересчете на его диоксид, могут стать перспективными сырьевыми источниками получения не только редкоземельных металлов, но и высокодисперсного диоксида кремния. Переработка этих руд до сих пор не осуществляется из-за отсутствия эффективной технологии.

Объектом исследований являлась руда, % (масс.): 59,06  $SiO_2$ , 19,14  $Al_2O_3$ , 6,21  $Fe_2O_3$ , 0,68  $TiO_2$ ; 1,55  $K_2O$ ; 1,26  $MgO$ ; 0,54  $CaO$  и др., сумма редкоземельных элементов ( $\sum PЗЭ$ ) составляла 438,0 г/т.

В работе представлена технологическая схема комплексной переработки труднообогатимой минеральной руды с получением концентрата РЗМ и осадченного диоксида кремния (рисунок 1).

Технологическая схема переработки руды (рисунок 1) включает операции: сульфатизацию, выщелачивание сульфатного продукта (спек) водой, осаждение РЗМ-содержащего гидратного осадка из раствора щелочью, выщелачивание РЗМ-содержащего осадка, получение оксалатов РЗМ с последующим их прокаливанием и получением концентрата  $\Sigma$  оксидов РЗМ, промывка кремнийсодержащего кека, его автоклавное выщелачивание с получением силикатного раствора ( $78-85 \text{ г/дм}^3 \text{ SiO}_2$ ), очистка раствора силиката натрия от алюминия и осаждение из него «белой сажи».

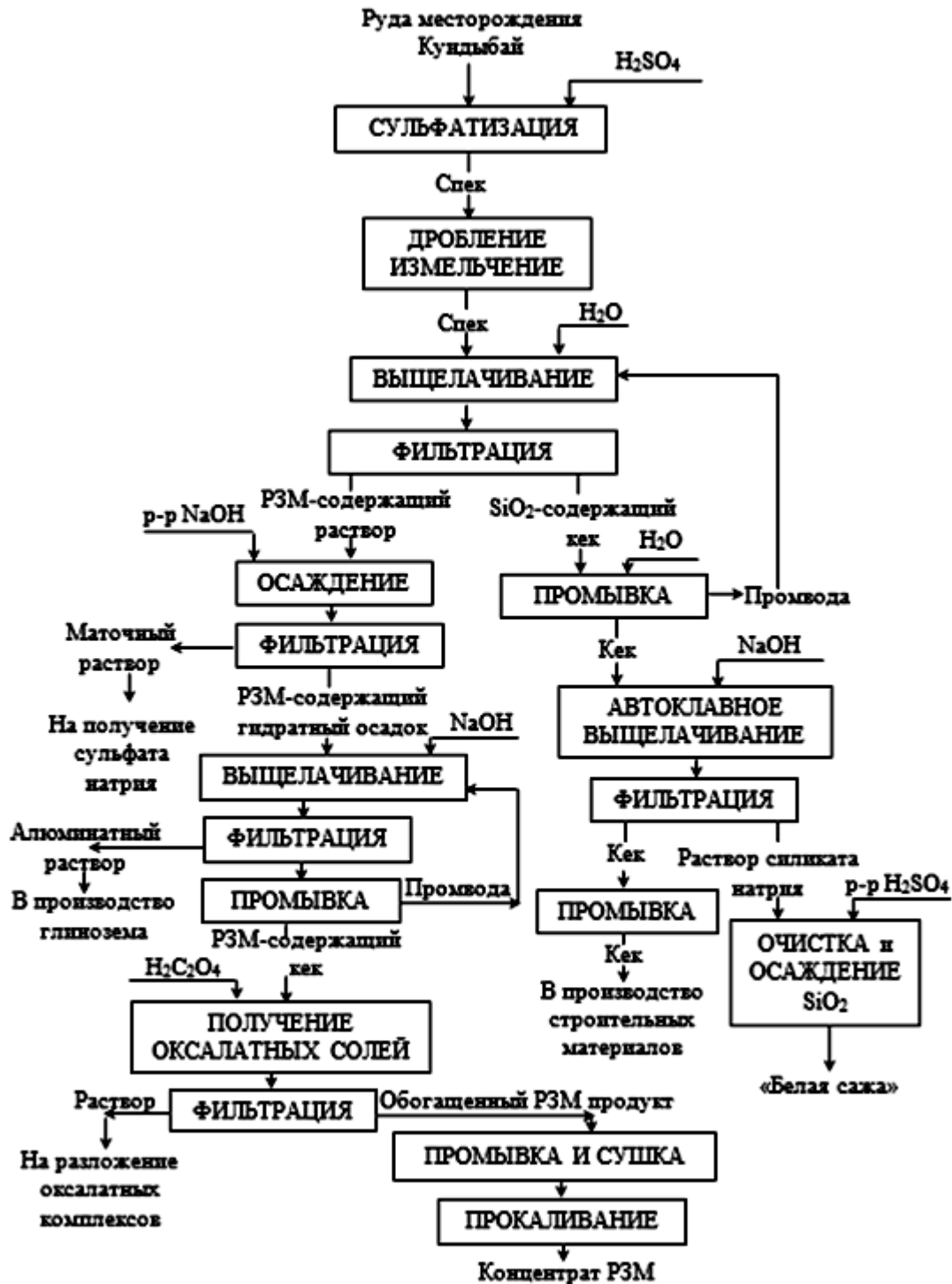


Рис. 1. Технологическая схема переработки руды месторождения Кундыбай с получением концентрата РЗМ и «белой сажи»

Разработанная технология проверена в крупнено-лабораторных условиях на имеющемся оборудовании.

Режимные параметры технологии комплексной переработки руды:

- Сульфатизация проводилась с рудой, предварительно смешанной с раствором 9 моль/дм<sup>3</sup> серной кислоты при соотношении Т:Ж = 1:0,36 и температуре 200°C. Время сульфатизации 2 ч. Полученный РЗМ-содержащий сульфатный спек, содержащий, % (масс.): 48,7 SiO<sub>2</sub>, 15,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,18 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,03051 ΣРЗМ.

- Водное выщелачивание измельченного сульфатного спек осуществляли при интенсивном перемешивании с включенной вращающейся мешалкой n = 500 об/мин и поддержании следующих условий: температура 90°C; соотношение Т:Ж = 1:2,5; продолжительность – 4 ч. При оптимальных условиях водного выщелачивания получен кремнийсодержащий кек, % (масс.): 64-70 SiO<sub>2</sub>; 12-15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4-6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- Осаждение РЗМ-содержащего гидратного осадка проводили при температуре 50°C и постоянном перемешивании полученного сульфатного раствора с добавлением раствора гидроксида натрия с концентрацией 310 г/дм<sup>3</sup> до pH = 7. После окончания добавления раствора NaOH пульпа перемешивается в течение 2 ч. Полученный РЗМ-содержащий гидратный осадок, % (масс.): 0,16 ΣРЗМ, 29,3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 13,9 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выщелачивали раствором гидроксида натрия при интенсивном перемешивании и заданных температуре и времени процесса.

- Получение оксалатных солей осуществляли при постоянном перемешивании и контактировании РЗМ-содержащего кека с раствором 2 моль/дм<sup>3</sup> щавелевой кислоты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, температуре 90°C, соотношении Т:Ж = 1:5 в течение 3 ч. Промывка обогащенного РЗМ продукта горячей водой, сушка и его прокаливание при температуре 900°C в течение 2 ч с получением концентрата Σоксидов РЗМ.

Концентрат РЗМ, содержит ~1,0% Σоксидов РЗМ, 14,8 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 70,1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание оксидов редкоземельных металлов в концентрате РЗМ представлено в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, в полученном продукте из металлов группы редких земель преобладают церий, неодим, иттрий и лантан.

Таблица 1. Содержание оксидов РЗМ в концентрате

Оксид РЗМ	Содержание, %	Оксид РЗМ	Содержание, %
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1543	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0620
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0323	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0061
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1365	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0342
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2398	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0034
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0859	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0073
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1640	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0019
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0298	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0130
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0082	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0037

Концентрат проанализирован на содержание редких земель с использованием нейтронно-активационного метода анализа. Результаты анализов подтверждают состав и указывают на присутствие металлов группы редких земель в концентрате.

- Автоклавное выщелачивание кремнийсодержащего кека раствором 180 г/дм<sup>3</sup> гидроксида натрия при соотношении Т:Ж=1:6, температуре 220°C и продолжительности процесса – 3 ч проводилось на автоклавной установке, которая представляет собой воздушный термостат с перемешивающей крестовиной для установки 6 автоклавов объемом 0,3 дм<sup>3</sup>. Скорость перемешивания крестовины – 60 об/мин. Контроль давления внутри высокотемпературного реактора, температура среды и задатчика программы температурного режима осуществляли с помощью электронного блока управления нагревом с индикацией температуры. Давление внутри реактора 2,0 – 2,5 мПа.

- Очистка раствора силиката натрия от алюминия и осаждение «белой сажи» проводится постепенным добавлением 40% раствора серной кислоты при интенсивном перемешивании с включенной вращающейся мешалкой.

- Промывка осажденного диоксида кремния до pH 6–6,5, сушка осадка при 300°C, истирание «белой сажи» на сите 0,14.

Обработка результатов крупнено-лабораторных испытаний и их анализ показал, что извлечение ΣРЗМ из руды месторождения Кундыбай на различных переделах составило на стадии, %: сульфатизации руды – 100,0; водного выщелачивания спека – 84,0; осаждения гидратного осадка – 100,0; выщелачивания гидратного осадка – 100,0 и получения концентрата Σоксидов РЗМ – 98,5.

В таблице 2 представлен состав «белой сажи». Осадок «белой сажи» соответствует требованиям ГОСТа 18307-78. Содержание диоксида кремния в «белой саже» составило 87 %. Удельная поверхность (S) полученного осажденного диоксида кремния составила 312 м<sup>2</sup>/г.

Таблица 2. Физико-химические показатели «белой сажи», полученной в результате укрупненно-лабораторных испытаний

Вес «белой сажи», г	Содержание, % (масс.)					S, м <sup>2</sup> /г	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> O
ГОСТ 18307 - 78							
	87,0	0,1	0,8		0,17	1,1	120±20
Осадок «белой сажи»							
3235	87,0	0,08	0,32		0,07	н/о	312

Сквозное извлечение  $\Sigma$  оксидов РЗМ в концентрат и кремния в товарный продукт от их исходного содержания в руде составило ~ 82,7 и 73,4%, соответственно.

Укрупненно-лабораторные испытания показали принципиальную возможность переработки труднообогатимой высококремнистой минеральной руды месторождения Кундыбай с получением концентрата РЗМ и осажденного диоксида кремния - «белой сажи», удовлетворяющей требованиям ГОСТа 18307-78.

Предлагаемая технология позволит дополнительно выпускать экспортно-ориентированную продукцию и решить проблему импортозамещения тонкодисперсного диоксида кремния в Республике Казахстан. Потенциальными потребителями предлагаемой технологии могут являться компании, заинтересованные в получении диоксида кремния и редкоземельной продукции.

Работа выполнена по гранту № 1524/ГФ4 Министерства образования и науки Республики Казахстан

#### Список литературы / References

1. Самсонов М.Ю., Семягин И.Н. Обзор мирового и российского рынка редкоземельных металлов [Электронный ресурс]. 2014. lib.ieie.su/docs/SamsonovObzorECO2014-2.pdf/ (дата обращения: 20.04.2014).
2. Редкие элементы: рынок дает добро // Международный деловой журнал KAZAKHSTAN. Редакционный обзор, 2013. № 3. С. 56-58.
3. Козлов В.А. Научное обоснование развития собственной сырьевой базы редких и редкоземельных металлов Казахстана. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://ign.kz/index.php?dn=down&to=open&id=52/> (дата обращения: 20.04.2014).
4. Найманбаев М., Бектурганов Н., Лохова Н., Балтабекова Ж. Технологии для редкоземельной индустрии // Горно-металлургическая промышленность, 2015. № 7. С. 56-61.
5. Зеликман А.Н. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. М.: Metallurgizdat, 1960. 384 с.
6. Шарипов М.Ш., Стряпков А.В. Гидрохимическое извлечение РЗЭ из высококремнистого глинозёмсодержащего сырья // Сб.: Проблемы химии и металлургии Центрального Казахстана. В 4-х т. Т. 1. Цветная металлургия и неорганическая химия. Алма-Ата: Наука, 1985. С. 118-125.
7. Tian Jun, Yin Jingqun, Chen Kaihong, Rao Guohua, Jiang Mintao, Chi Ruan. Extraction of rare earths from the leach liquor of the weathered crust elution-deposited rare earth ore with non-precipitation // International Journal of Mineral Processing, 2011. V. 98. P. 125–131.
8. Silicas // Elastomerics, 1991. 123. № 8. P. 31.
9. Cochrane H. and Lin C.S. The influence of fumed silica properties on the processing, curing and reinforcement properties of silicone rubber // Rubber Chem. and Technol., 1993. 66. № 1. P. 48-60.
10. Заявка 2302325 Япония. Метод извлечения кремния из кислых стоков. / Сёва дэнко К.К. Заявл.17.05.1989. Оpubл.14.12.1990.
11. Патент Японии JP 09286611 A2 Manufacture of high-purity silica for sealing material fillers for electric devices from metal smelting slags / Nippon Steel Chemical Co. Ltd. Japan, 4 Nov. 1997.
12. Fathi Habashi. Handbook of Extractive Metallurgy. WILEY-VCH, Heidelberg, Germany, 1984. Vol. 4. P. 584 - 660.
13. Smart M. Silicates and Silicas. Chemical Economics Handbook Marketing Research Report 766 - 4000 A, 2001. 126 p.
14. Flerke O.W. and etc. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany Wiley-VCH Verlag GmbH. 8087, 2001. 193 p.