

Байкелова Г.Ш., Тусунбаев Н.К., Догаева К.А

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗМ ИЗ ХВОСТОВ АКТЮЗСКОЙ ОФ

G.Sh. Baykelova, N.K. Tusupbaev, K.A. Nogaeva

REMOVAL OF REM TAILS OF AKTYUZ

УДК: 622.7/Б-18

В статье исследовано выщелачивание хвостов флотации растворами серной кислоты различной концентрации. Установлены оптимальные параметры выщелачивания, изучена экстракция с различными экстрагентами, а также исследован осадительный метод РЗЭ.

In the article, desalination of floatation tailings with sulfuric acid solution of different concentration was investigated. The optimal parameters of desalination were identified and extraction with various extractants was examined. Also precipitation technique of rare earth metals was investigated.

Как известно технология извлечения ценных компонентов из техногенных отходов-хвостов обогатительных фабрик отличается от технологии переработки исходной руды. Это объясняется тем, что структура вещественный состав природной руды и хвостов различаются причиной чего является изменения структуры материала в процессе переработки, низкое содержание и интенсивная вкрапленность рудных минералов, значительно большее по сравнению с природными рудами количество минеральных форм, высокая степень измельчения. По этой причине не удалось применить технологию обогащения редкоземельной руды ранее действующей Актюзской ОФ к переработке материалов хвост хранилищ. Флотационное обогащение хвостов не дало положительных результатов при извлечении редких и редкоземельных элементов, однако флотацией удалось извлечь попутные элементы (Pb, Zn, Cu). Сумма редкоземельных большей частью была сконцентрированы в хвостах флотации.

Нами проведены исследования по выщелачиванию РЗМ из хвостов флотации растворами серной кислоты. Химический анализ хвостов флотации приведен в таблице 1.

Содержание РЗМ в хвостах флотации

Таблица 1.

№№ п/п	Наименование продукта	Содержание, г/т					
		La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ΣРЗМ
1	Хвосты флотации	55,8	114,2	11,7	35,5	108,3	325,5

Выщелачивание РЗМ из хвостов флотации осуществляли растворами серной кислоты различной концентрации: 20; 50; 100 г/л H₂SO₄. Использовали также растворы, содержащие 50 г/л H₂SO₄ + 20 г/л HNO₃. Полученные результаты исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты выщелачивания РЗМ растворами H₂SO₄ (Т:Ж = 1:4)

№№ п/п	Наименование продукта	Концентрация кислоты, г/л	t, °C	Содержание в растворе, мг/л					
				La	Ce	Pr	Nd	Y	ΣРЗМ
1	Хвосты флотации	20 г/л H ₂ SO ₄	-	1,7	3,6	0,03	1,3	2,8	9,43
2	-«-	50 г/л H ₂ SO ₄	-	4,5	9,8	0,9	3,49	8,8	27,49
3	-«-	100 г/л H ₂ SO ₄	-	9,1	12,5	0,018	5,6	11,6	37,81
4	-«-	50 г/л H ₂ SO ₄ + 20 г/л HNO ₃	-	5,8	11,7	0,9	0,04	9,24	27,68
5	-«-	20 г/л H ₂ SO ₄	50	4,7	10,1	0,11	3,2	8,9	27,01
6	-«-	50 г/л H ₂ SO ₄	50	4,2	10,6	0,08	3,5	9,1	27,48
7	-«-	100 г/л H ₂ SO ₄	50	5,4	12,1	0,13	3,2	11,4	32,23
8	-«-	50 г/л H ₂ SO ₄ + 20 г/л HNO ₃	50	1,1	2,7	0,2	0,7	1,9	6,6

При выщелачивании хвостов обогащения наилучшие результаты получены при использовании раствора 100 г/л H₂SO₄ - концентрация ΣРЗМ в растворе выщелачивания составила 37,81 мг/л. Повышение температуры в процессе выщелачивания до 50 °C не оказывает существенного влияния на извлечение РЗМ (рисунок 1).

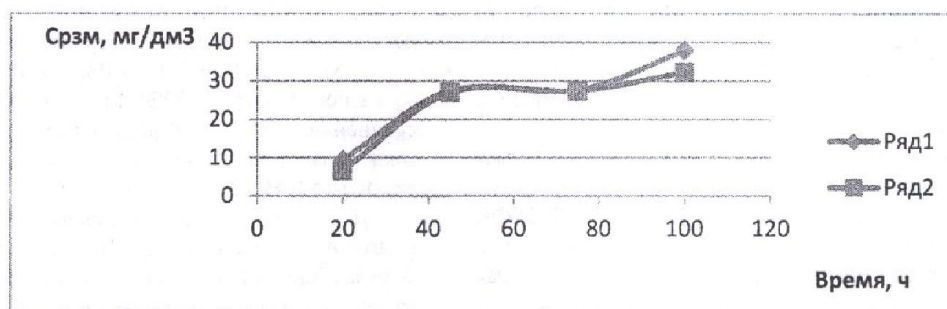


Рис.1. Влияние концентрации серной кислоты в растворе на выщелачивание РЗМ в зависимости от температуры (1- без нагрева; 2 – при 50°С)

Проведены эксперименты по выщелачиванию хвостов обогащения 25 % раствором H_2SO_4 (таблица 3). Выщелачивание проводили в 3 стадии, используя на каждом этапе свежую порцию раствора (I стадия – опыты № 1, II стадия – опыты № 2, III стадия – опыты №3). Результаты опытов, приведенные в

таблице 3, показали, что наибольшая концентрация суммы редкоземельных металлов получена при выщелачивании хвостов флотации на I стадии, $E_{рэм}$ и составляет 26,1 мг/дм³ на II и III стадии концентрация Σ РЗМ снижается (19,32 и 11,28 мг/дм³ соответственно).

Таблица 3

Результаты выщелачивания РЗМ из хвостов флотации 25 % раствором серной кислоты.

№ №	Наименование продукта	Содержание, мг/дм ³									
		La	Ce	Pr	Nd	Y	Σ РЗМ	Fe, г/дм ³	Pb	Cu, г/дм ³	Zn, г/дм ³
1	-хвосты флотации I стад.	4,4	10,1	0,1	3,2	8,3	26,1	0,7	0,02	0,024	0,05
2	-хвосты флотации II стад.	3,3	8,27	0,4	2,2	5,15	19,32	0,50	0	0,014	0,03
3	-хвосты флотации III стад.	2,4	4,17	0,3	1,3	3,11	11,28	0,3	0	0,009	0,01

Содержание примесей (Fe, Pb, Cu, Zn) в растворе после выщелачивания наиболее высокое. Повышению концентрации примесей в растворе способствует, вероятно, высокая концентрация H_2SO_4 в исходном растворе для выщелачивания.

Из полученных данных следует, что повышение концентрации серной кислоты выше 100 г/дм³ нецелесообразно, так как при повышении концентрации (25 %) увеличивается количество примесей, переходящих в раствор, а количество РЗМ в растворе не увеличивается.

Изучение кинетики процесса выщелачивания хвостов обогащения раствором 20 г/дм³ H_2SO_4 показало (рисунок 2), что основная часть РЗМ выщелачивается в течение 4-8 часов (при изменении Т:Ж от 1:4 до 1:6). Дальнейшее увеличение продолжительности выщелачивания приводит к снижению концентрации Σ РЗМ в растворе. Здесь, вероятно, действует вторичный процесс: при длительном реагировании снижается избыточная серная кислота и РЗМ в виде сульфатов – соосаждаются.

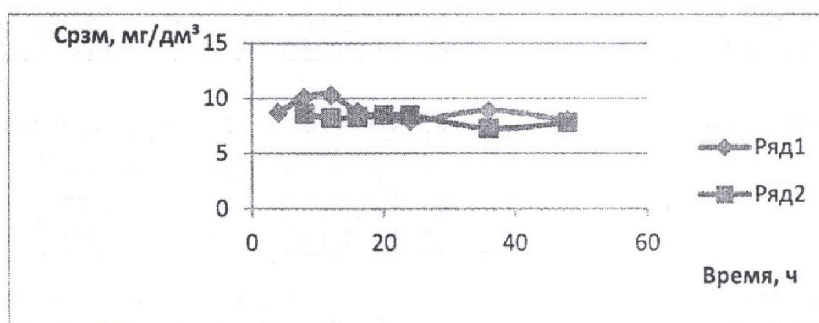


Рис. 2 - Кинетика выщелачивания редкоземельных металлов из хвостов флотации раствором 20 г/дм³ серной кислоты (1 – Т:Ж = 1:6; 2 – Т:Ж = 1)

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

Применение жидкостной экстракции позволяет решить проблему селективного извлечения редкоземельных металлов из хвостов флотации. Д2ЭГФК обычно используют в виде раствора в керосине или другом углеводородном разбавителе. Алкил фосфорная кислота находится в разбавителе в димеризованном состоянии, ионизация кислоты протекает по уравнению: $(HR_2PO_4)_2 H^+ + N(R_2PO_4)_2$.

Соответственно этому при экстракции РЗМ образуется соль состава $P3[H(R_2PO_4)7]_3$:
 $(P3)_B^{3+} + 3(HR_2PO_4)_2 \rightarrow P3[H(R_2PO_4)_2]_3 + 3H_B^+$.

Преимущества Д2ЭГФК - более высокие по сравнению с ТБФ коэффициенты разделения РЗМ, а также возможность экстрагирования из слабых кислотных растворов (рН 0,3-К3).

Для проведения экспериментов нами был приготовлен раствор 0,25 М Д2ЭГФК в керосине. Экстракцию редкоземельных металлов проводили из раствора после выщелачивания хвостов флотации раствором $50 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ (таблица 4).

Таблица 4

Результаты экстракции редкоземельных металлов 0,25 М Д2ЭГФК в керосине из раствора после выщелачивания хвостов флотации

№№ п/п	Наименование продукта	Концентрация металлов, мг/дм ³				
		Pr	Nd	Ce	Y	La
1	Исходный раствор	1,32	6,8	21,75	19,2	9,7
2	Рафинат 1-й ступени	1,31	6,6	21,5	19,16	9,5
3	Рафинат 2-й ступени	1,29	6,3	21,0	18,5	9,4
4	Рафинат 3-й ступени	1,28	6,0	21,4	18,8	9,3
5	Рафинат 4-й ступени	1,26	6,1	21,3	18,9	9,1
6	Рафинат 5-й ступени	1,30	6,2	21,1	19,0	9,2

Концентрация Σ РЗМ в растворе составляет $58,77 \text{ мг/дм}^3$, величину рН регулировали введением H_2SO_4 1:1 до значения рН 1,5. Процесс экстракции проводили 0,25 М Д2ЭГФК в делительной воронке при О:В=1:15 и температуре $18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Время экстракции – 10 минут. Экстракционное извлечение РЗМ осуществляли в 5 ступеней, используя на каждой следующей ступени новую порцию исходного раствора. Опытные данные показывают (таблица 4), что экстракция празеодима, серия, иттрия и неодима происходит преимущественно на первых ступенях, затем извлечение РЗМ снижается, вероятно, вследствие насыщения экстрагента.

Для повышения извлечения редкоземельных металлов проводили экстракцию из растворов 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, приведенные в таблице 5, показывают, что неодим и иттрий церий лантан экстрагируются полностью, в то время как празеодим практически не экстрагируется (таблица 5).

Таблица 5

Результаты экстракции РЗМ 0,25 М Д2ЭГФК (исходный раствор после выщелачивания хвостов флотации $50 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 20 \text{ г/дм}^3 \text{ HNO}_3$)

№ п/п	Наименование продукта	Концентрация металлов, мг/дм ³							
		Ce	Pr	Nd	La	Y	Fe, г/дм ³	Cu, г/дм ³	Zn, г/дм ³
1	Исходный раствор	17,62	0,05	5,6	8,9	15,1	0,44	0,032	0,025
2	Рафинат 1-й ступени	17,3	0,05	5,03	8,2	14,9	0,35	0,036	0,021
3	Рафинат 2-й ступени	17,37	0,05	5,07	8,0	14,6	0,42	0,033	0,023

Таблица 6

Извлечение РЗМ экстракцией 0,25 М Д2ЭГФК из растворов после выщелачивания хвостов флотации

Ступени экстракции	Извлечение ϵ , %							
	Ce	Pr	Nd	La	Y	Fe	Cu	Zn
I ступень	95,6	-	98,1	67,4	98,4	16,0	27,0	14,6
II ступень	92,0	-	98,7	61,2	96,8	16,0	27,0	14,6

Полученные данные показывают, что при экстракции редкоземельных металлов соэкстрагируется значительное количество примесей. Вероятно, более высокому извлечению РЗМ мешают сопутствующие примеси Fe, Cu, Zn, содержащиеся в растворе после выщелачивания, извлечение которых при экстракции составляет соответственно 16,0; 27,0 и 14,6 %.

В редкоземельной промышленности широко используется трибутилфосфат (ТБФ), экстрагирующий РЗМ по сольватному механизму. При экстракции трибутилфосфатом из нитратных растворов, содержащих нитраты РЗМ, процесс протекает с образованием трисольвата:



Экстракцию редкоземельных металлов с использованием ТБФ осуществляли из растворов после выщелачивания хвостов флотации раствором $100 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 20 \text{ г/дм}^3 \text{ HNO}_3$. Опыты проводили в делительной воронке с различной концентрацией ТБФ: 10, 30 и 70 % в очищенном керосине, а также 100 % ТБФ. Соотношение органической и водной фаз в растворе составляло $\text{O:B}=1:15$. Продолжительность одной ступени экстракции – 15 минут. При экстракции ТБФ наблюдается образование третьей фазы, в наибольшей степени при использовании 100 % ТБФ, расслаивание органической и водной фаз из-за присутствия эмульсии происходит медленно. С уменьшением концентрации экстрагента до 10 %

ТБФ в керосине сокращается продолжительность расслаивания. Экспериментальные данные показывают, что лучшие результаты при экстракции редкоземельных металлов получены в опытах при использовании 100 % ТБФ.

Проведены опыты по экстракции РЗМ с использованием смеси экстрагентов ТБФ и Д2ЭГФК. Проведенные опыты показывают (таблица 7), что наиболее высокая концентрация РЗМ получена в рафинате после экстракции смесью 50 % ТБФ + 0,25М Д2ЭГФК из раствора выщелачивания $100 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$ при $\text{O:B} = 1:2$. При этом экстракция Ce, Nd и Y протекает достаточно успешно, в то время как Pr экстрагируется в меньшей степени.

Результаты экстракции РЗМ смесью 50 % ТБФ + 0,25М Д2ЭГФК из раствора выщелачивания $100 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$ табл.7

№ п/п	Наименование продукта	Концентрация металлов, мг/дм ³				
		La	Ce	Pr	Nd	Y
1	Исходный раствор	15,01	30,7	0,03018	10,54	27,23
2	Рафинат	15,1	30,9	0,030	10,67	27,7

Одним из возможных методов выделения РЗМ из растворов является химическое осаждение. Нами использован осадительный метод выделения редкоземельных металлов при нейтрализации гидроксидом аммония. При этом образуется коллоидный многокомпонентный осадок, содержащий соединения редких земель, железа, меди, цинка. Количество и состав осадка зависит от состава исходного раствора, значений pH нейтрализованной суспензии, температуры. При нейтрализации NH_4OH поддер-

живали pH раствора на уровне 6-8, при этом осаждается основная часть РЗМ.

Проведены исследования по осаждению редкоземельных металлов из растворов выщелачивания хвостов флотации растворами различной концентрации H_2SO_4 : 20, 50 и 100 г/дм^3 . Лучшие результаты, приведенные в таблице 8, получены при осаждении РЗМ из растворов выщелачивания хвостов флотации $100 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ – осадок содержит 1745,7 г/т оксидов РЗМ.

Таблица 8

Содержание оксидов РЗМ в кеке после осаждения

№	Наименование продукта	Содержание оксидов РЗМ, г/т					
		La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Y_2O_3	$\Sigma \text{РЗМ}$
1	Осадок из раствора выщелачивания $20 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$	67,0	356,8	14,4	77,4	96,0	3822,8
2	Осадок из раствора выщелачивания $50 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$	85,4	353,0	26,6	103,2	695,0	1263,2
3	Осадок из раствора выщелачивания $100 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$	120,5	273,0	53,4	142,8	1156,0	1745,7

В дальнейшем осадок пере растворяется в растворе серной кислоты с получением более концентрированного по содержанию РЗМ раствора, который направляется на экстракцию.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность извлечения РЗМ из хвостов флотации флотационного обогащения материала хвостах. Выделение РЗМ из растворов выщелачивания возможно при осаждении и получении концентрированных растворов, перерабатываемых с использованием экстракции.

Список использованных источников:

1. Старшинова В.С. Экстракционное извлечение и разделение лантаноидов при переработке бедного
2. Борбат В.Ф., Адеева Л.Н. и др. Исследование возможности получения редкоземельных элементов из золы уноса ТЭЦ. Тез. докл. Межд. Конф. «Редкоземельные элементы: переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе». Красноярск. 1995. С. 108-10
3. Пат. 2170775. Россия. Борбат В.Ф., Адеева Л.Н. и др. Способ извлечения редкоземельных и радиоактивных металлов из окисленного технологически упорного сырья. Заявл. 26.01. 2000г.
4. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Под ред. Большакова К. А. -М.-1976.

Рецензент: к.т.н. Мамырбаев Н.А.