

REPORTS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 2224-5227

Volume 3, Number 307 (2016), 93 – 101

UDC 669.85./863

## SULFURIC ACID OPENING OF KUNDYBAY DEPOSIT ORE WITH RECOVERY OF RARE EARTH METALS

Z.B. Karshigina, Z.S. Abisheva, Ye.G. Bochevskaya, E.A. Sargelova, S.T. Akchulakova

“Centre of Earth Sciences, Metallurgy and Ore Beneficiation” JSC, Almaty, Kazakhstan  
zaure\_karshyga@mail.ru

**Key words:** rare earth metals, sulphatization, leaching, sinter, recovery, silicon-containing cake.

High-siliceous ore of Kundybay deposit is one of the promising sources of precipitated silicon dioxide and rare earth metals (REMs) in Kazakhstan. In the article high-temperature method of ore processing in a mixture with sulfuric acid (hereinafter sulphatization) is shown. In purpose of ore opening and rare earth metals recovery the effect of solid-to-liquid (S: L) ratio, temperature, sulfuric acid concentration and duration on the sulfation process was studied. Sulphatization product (hereinafter sinter) was studied using chemical and instrumental methods of analysis. The optimum parameters of ore sulphatization process: S: L ratio is 1: 0.36; temperature is 200 ° C; sulfuric acid concentration is 9 mol/dm<sup>3</sup>; process time is 2 h. The article presents the results of research on water leaching of the sinter obtained after ore sulphatization. The effect of S: L ratio, temperature and duration on water leaching of the sinter was studied. The optimum parameters of water leaching of the sinter were determined: S: L ratio is 1: 2.5, temperature is 90 ° C, duration is 4 hours. Under these conditions, recovery of REMs in the solution were ~ 84 %. The obtained silicon-containing cake was studied by physical and chemical methods of analysis. Cake contains about 70 % SiO<sub>2</sub> and further may be useful for producing of precipitated silicon dioxide ("white soot").

УДК 669.85./863

## СЕРНОКИСЛОТНОЕ ВСКРЫТИЕ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУНДЫБАЙ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

З.Б. Каршигина, З.С. Абишева, Е.Г. Бочевская, Э.А. Саргелова, С.Т. Акчулакова

АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** редкоземельные металлы, сульфатизация, выщелачивание, спек, извлечение, кремнийсодержащий кек.

Высокремнистая руда месторождения Кундыбай является одним из перспективных источников получения осажденного диоксида кремния и редкоземельных металлов (РЗМ) в Казахстане. В статье показан способ высокотемпературной обработки руды в смеси с серной кислотой (далее сульфатизация). С целью вскрытия руды и извлечения редкоземельных металлов изучено влияние соотношения Т:Ж, температуры, концентрации серной кислоты и продолжительности на процесс сульфатизации. Продукт сульфатизации (далее спек) изучен с применением химических и инструментальных методов анализа. Определены оптимальные параметры процесса сульфатизации руды: соотношение Т:Ж = 1:0,36; температура – 200°С; концентрация серной кислоты – 9 моль/дм<sup>3</sup>; продолжительность процесса – 2 ч. Представлены результаты исследований по водному выщелачиванию спека. Изучено влияние соотношения Т:Ж, температуры и продолжительности процесса на водное выщелачивание спека. Определены оптимальные условия водного выщелачивания спека: соотношение Т:Ж = 1:2,5; температура 90 °С и продолжительность процесса – 4 часа. При этих условиях извлечение РЗМ в раствор составило ~84 %. Раствор в дальнейшем предполагается

направлять на очистку от примесей железа и алюминия. Полученный кек изучен физико-химическими методами анализа. Кек содержит ~70 %  $\text{SiO}_2$  и в дальнейшем может быть пригодным для получения осажденного диоксида кремния («белой сажи»).

Рост мирового спроса на РЗМ непосредственным образом оказывает влияние на развитие редкоземельной отрасли с привлечением минерального сырья сложного состава. Одним из таких источников редкоземельного сырья является месторождение Кундыбай, расположенное в Северном Казахстане [1].

Руда представлена в основном минералами: мусковитом  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ , каолинитом  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ , кварцем  $\alpha\text{-SiO}_2$ , в небольших количествах присутствуют монтмориллонит  $\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , клинохлор  $(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  и гетит  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Редкие земли в коре выветривания находятся в глинистых минералах (каолинит, галлуазит, гетит) в сорбированном ассоциированном состоянии, вероятно, в узлах и междуузлиях их структурных решеток в виде отдельных ионов и небольших агрегатов, которые высвобождаются в процессе выветривания порообразующих минералов. Помимо этого, РЗМ присутствуют в составе собственно редкоземельных минералов: черчит, иттриевый и неодимовый бастнезит, иттрорабдофанит, иттриевый и неодимовый паризит [2,3].

Вследствие очень тонкого прораствания и аккумуляции редкоземельных металлов на пустой породе традиционные способы обогащения являлись малоэффективными [4,5]. Имеются исследования [6], где при переработке руды месторождения Кундыбай, использовали нестандартные приемы, которые заключались в сочетании гидрометаллургических способов с традиционными технологиями обогащения. В работах [7,8] рассматривается возможность гидрометаллургической переработки руды с извлечением РЗМ без разрушения структуры минералов-носителей. Весьма сложный и неоднородный состав руд, где с глинистыми минералами может быть связано от 13 до 90,3 % от валового содержания [3], предполагает использование способов, приемлемых для всех имеющихся форм нахождения РЗМ. Эффективная переработка сырья с низким содержанием ценного компонента металлургическими способами предполагает комплексное его использование.

Руда месторождения Кундыбай содержит ~60%  $\text{SiO}_2$  и может служить также источником получения осажденного диоксида кремния, который является одним из востребованных продуктов в различных отраслях промышленности [9-15]. В связи с этим представляло интерес изучить разложение руды металлургическими способами с извлечением из нее ценных компонентов.

**Объект, цели и задачи исследований.** Объектом исследований являлась руда месторождения Кундыбай следующего состава, мас. %: 59,06  $\text{SiO}_2$ , 19,14  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6,21  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,68  $\text{TiO}_2$ ; 1,55  $\text{K}_2\text{O}$ ; 1,26  $\text{MgO}$ ; 0,54  $\text{CaO}$  и др. Сумма редкоземельных элементов ( $\Sigma\text{РЗЭ}$ ) составляет 438,0 г/т.

Задачами исследования являлось определение оптимальных условий вскрытия руды способом сульфатизации с целью извлечения в раствор РЗМ и получение кремнийсодержащего кека, который в дальнейшем можно перерабатывать на «белую сажу».

**Методика проведения экспериментов.** Эксперименты по сульфатизации проводили в муфельной печи марки «SNOL 7,2/1300» при заданных температуре и времени выдержки.

Опыты по выщелачиванию осуществляли в термостатированной ячейке емкостью 0,2  $\text{дм}^3$  при перемешивании механической мешалкой «OSTbasic» со скоростью вращения – 500 об/мин. Постоянство температуры поддерживали с помощью термостата LT-100.

При определении оптимальных условий сульфатизации руды водное выщелачивание сульфатных спеков проводили при поддержании следующих условий: температура – 60 °С, соотношение Т:Ж = 1: 6, продолжительность – 4 ч.

Полученные спеки, фильтраты и кеки анализировали на содержание  $\Sigma\text{РЗМ}$ , алюминия и железа.

**Методы анализа.** Количественное содержание элементов и фазовый состав спека и кека определяли химическим и рентгенофазовым методами анализа.

Для химического анализа состава проб использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр 180-50 фирмы «Hitachi», оптической эмиссионной спектрометрии (Optima 2000 DV с индукционно-связанной плазмой фирмы «PerkinElmerSCIEX»), гравиметрический, пламенно-фотометрический, фотометрический и титриметрический методы анализа.

Рентгенофазовый анализ производился на приборе D8 ADVANCE (Bruker AXS GmbH) с кобальтовым анодом, излучение  $\alpha$ -Cu. Расшифровку дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводили с помощью программного обеспечения EVA, расшифровка проб и поиск фаз – по программе «Search/match» с использованием базы данных карточек ASTM [16].

**Результаты и их обсуждение.** Ранее проведенные исследования [17-19] по определению способа вскрытия высококремнистой руды месторождения Кундыбай показали, что наиболее эффективным является процесс сульфатизации с использованием в качестве вскрывающего реагента серной кислоты.

*Определение оптимальных условий процесса сульфатизации руды.* Изучено влияние соотношения Т:Ж, температуры, концентрации серной кислоты и продолжительности процесса. Эксперименты проводили при соблюдении следующих постоянных условий: температура – 200 °С; концентрация  $H_2SO_4$  – 18,62 моль/дм<sup>3</sup>; продолжительность – 2 ч; соотношение Т:Ж – 1:0,36. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

*Влияние соотношения Т:Ж* изучалось при следующих варьируемых значениях – 1:0,36; 1:0,46; 1:0,58; 1:0,68; 1:0,76; 1:0,86.

Целесообразно на достаточном уровне перевести в раствор алюминий, так как присутствие его в кремнийсодержащем кеке в форме легко разлагаемых соединений может привести при дальнейшей его переработке на осажденный диоксид кремния к снижению показателей процесса.

Таблица 1 – Влияние условий сульфатизации руды на извлечение РЗМ, алюминия и железа

Изучаемые параметры сульфатизации	Концентрация в растворе после водного выщелачивания			Извлечение в раствор при выщелачивании, %		
	$\Sigma$ РЗМ, мг/дм <sup>3</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , г/дм <sup>3</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , г/дм <sup>3</sup>	$\Sigma$ РЗМ	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Соотношение Т:Ж	Влияние соотношения Т:Ж					
1:0,36	41,50	12,93	3,24	87,05	62,40	62,26
1:0,46	41,55	15,60	3,98	87,10	75,90	64,26
1:0,58	41,65	16,00	4,21	87,14	78,55	74,07
1:0,68	41,71	16,20	4,25	87,20	79,00	74,86
1:0,76	41,83	16,30	4,31	87,29	79,99	75,67
1:0,86	42,00	16,36	4,56	87,40	80,28	77,68
Температура, °С	Влияние температуры сульфатизации					
100	37,62	2,22	3,59	82,80	12,71	63,00
200	41,50	12,93	3,24	87,05	62,40	62,26
300	41,25	13,40	2,70	87,02	64,90	48,20
400	38,85	14,00	1,38	84,25	66,35	26,20
500	36,62	14,70	0,52	81,27	69,10	11,91
600	36,50	15,05	0,45	81,21	75,20	10,60
700	33,83	8,22	0,06	78,78	39,39	1,31
Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	Влияние концентрации серной кислоты					
3	24,43	1,12	0,61	65,61	5,26	8,50
6	28,00	3,38	1,40	71,12	15,62	19,88
9	40,94	8,82	1,55	85,89	40,28	23,10
12	41,02	10,16	1,88	86,07	49,80	37,73
15	41,28	11,66	3,27	86,79	57,71	63,40
18,62	41,50	12,93	3,24	87,05	62,40	62,26
Время, часы	Влияние продолжительности сульфатизации					
0,5	36,84	2,83	2,09	81,90	14,85	39,96
1	37,27	9,69	2,13	82,69	42,56	41,54
1,5	39,76	10,57	3,08	85,09	47,93	59,25
2	41,50	12,93	3,24	87,05	62,40	62,26
2,5	41,59	13,79	3,68	87,12	65,00	65,81

Как показано в таблице 1, увеличение соотношения Т:Ж не оказывало существенного влияния на концентрацию  $\Sigma$ РЗМ. Концентрации алюминия и железа при увеличении Т:Ж до 1:0,58 немного возрастали и далее практически не изменялись. Извлечение  $\Sigma$ РЗМ в раствор уже достигло максимальных значений при соотношении Т:Ж = 1:0,36, что соответствует ~79 % от стехиометрии реакций взаимодействия серной кислоты с основными составляющими руды. Извлечение

алюминия и железа с увеличением Т:Ж возрастало. Наиболее оптимальным соотношением Т:Ж являлось 1:0,36, при котором уже достигнуто извлечение  $\Sigma$ РЗМ 87 %.

Влияние температуры сульфатизации изучалось при поддержании следующих значений температур – 100; 200; 300; 400; 500; 600; 700 °С.

С повышением температуры сульфатизации концентрация и извлечение железа в раствор значительно понижались, что возможно объясняется частичной потерей серной кислоты при температурах выше 200 °С, максимальное количество которой к тому же не превышает 79 % от стехиометрического количества и, как следствие, не происходит в полной мере образования водорастворимого сульфата железа. К тому же, при температурах выше 500 °С образующийся сульфат железа разлагается с образованием его оксида и серного ангидрида. Полученный при температуре 500 °С спек подтверждает отсутствие в нем фазы сульфата железа (рисунок 1), так как железо присутствует в форме гематита  $Fe_2O_3$ .

Сульфатный спек состоит, мас.% из: биотита  $H_4K_2Mg_6Al_2Si_6O_{24}$  – 33,4, миллосевичита  $Al_2(SO_4)_3$  – 21,9, кварца  $\alpha-SiO_2$  – 13,5, каолинита  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$  – 9,1, гидроалюмосиликата калия  $K_{10,9}Al_{11,1}O_{72}Si_{24,9} \cdot 25H_2O$  – 5,9, диоксида кремния  $SiO_2$  – 5,5, алунита  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  – 4,1, сульфата алюминия-калия  $KAl(SO_4)_2$  – 3,1, гематита  $Fe_2O_3$  – 1,7, альбита  $Na(AlSi_3O_8)$  – 0,9 и хромистого мусковита  $K(Al,Cr)_2(AlSi_3)O_{10}(OH,F)_2$  – 0,8.

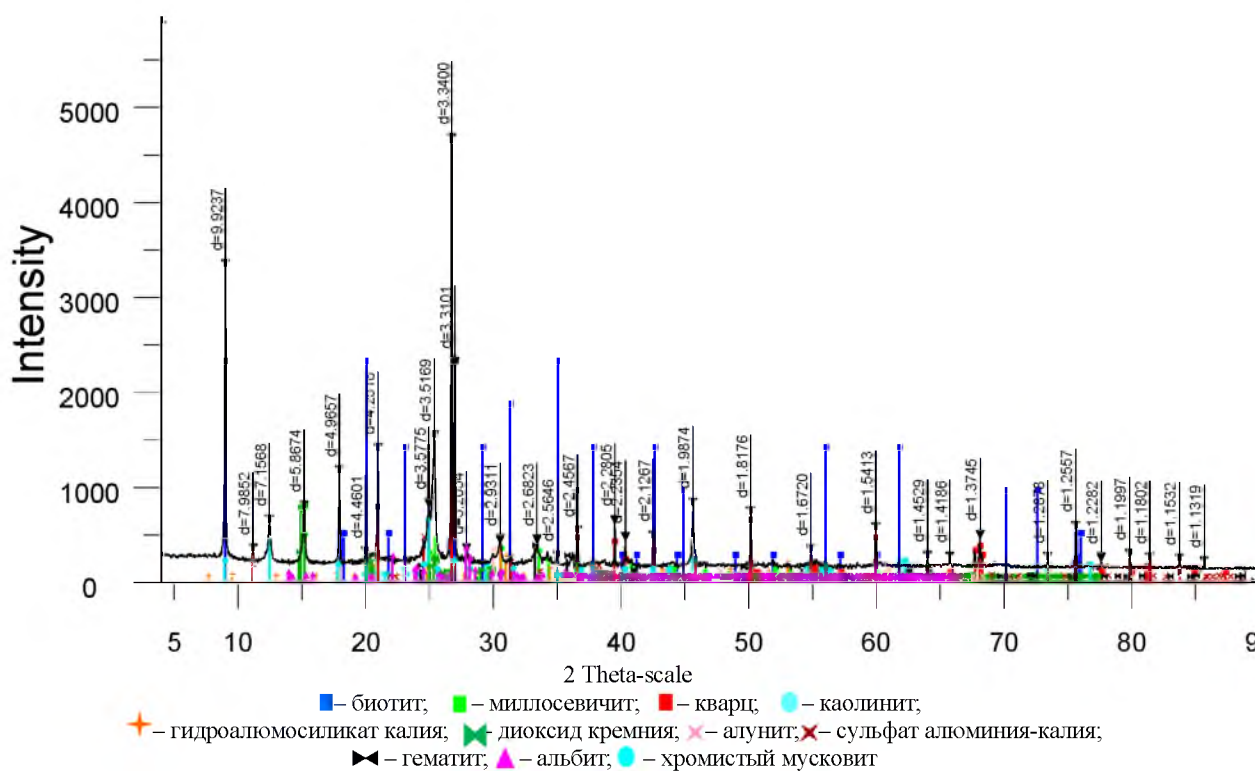


Рисунок 1 – Дифрактограмма спека

Концентрация и переход алюминия в раствор с повышением температуры от 100 до 600 °С увеличивались, при этом, имея наибольший скачок в диапазоне температур 100-200°С. Как показал рентгенофазовый анализ спека, соединения алюминия при взаимодействии с серной кислотой образуют водорастворимый сульфат алюминия – миллосевичит, который разлагается на оксид алюминия и серный ангидрид лишь при температурах 770 °С и выше. Возможно, понижение извлечения алюминия при температуре 700 °С связано с частичным разложением сульфата алюминия и образованием его оксида. Концентрация и извлечение в раствор  $\Sigma$ РЗМ при температуре сульфатизации 200 °С достигли максимальных значений, а с дальнейшим увеличением температуры уменьшались. Разложение сульфатов РЗМ в основном начинается от 800 °С, за исключением эрбия и гадолиния, температуры разложения которых несколько ниже и составляют 400 и 555 °С, соответственно. Вероятно, при высоких температурах уже начинается

частичное разложение сульфатов РЗМ, в особенности указанных элементов, что стало одной из причин пониженного извлечения редких земель. Исходя из полученных данных, наиболее оптимальной температурой являлась 200 °С.

*Влияние концентрации серной кислоты* осуществляли при следующих варьируемых значениях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 3; 6; 9; 12; 15; 18,62 моль/дм<sup>3</sup>.

С повышением концентрации серной кислоты (таблица 1) концентрации и извлечение алюминия и железа в раствор увеличивались. С увеличением концентрации серной кислоты при сульфатизации с 3 до 9 моль/дм<sup>3</sup> концентрация и извлечение в раствор  $\Sigma$ РЗМ возрастали и при дальнейшем повышении концентрации кислоты практически оставались на достигнутом уровне. Наиболее оптимальной концентрацией серной кислоты являлась 9 моль/дм<sup>3</sup>, при которой концентрация и извлечение  $\Sigma$ РЗМ в раствор имели почти максимальные значения, извлечение алюминия также находилось на достаточном уровне.

*Влияние продолжительности процесса сульфатизации* проводили при следующих значениях выдержки – 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 ч.

С увеличением времени сульфатизации концентрация и извлечение  $\Sigma$ РЗМ, алюминия и железа в растворе возрастали. Наиболее оптимальной продолжительностью процесса сульфатизации являлось 2 ч, при этом степень извлечения и концентрация  $\Sigma$ РЗМ в растворе достигли максимальных значений, алюминий также извлекался на достаточно хорошем уровне.

Исходя из полученных результатов исследований, оптимальными параметрами процесса сульфатизации руды месторождения Кундыбай являлись: соотношение Т:Ж = 1:0,36; температура – 200 °С; концентрация серной кислоты – 9 моль/дм<sup>3</sup> и продолжительность процесса – 2 ч.

Спек, полученный после сульфатизации при оптимальных условиях, согласно данным рентгенофазового анализа состоит, мас.% из: глауконита  $(\text{K, Na})(\text{Fe, Al, Mg})_2(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  – 31,5, кварца  $\alpha\text{-SiO}_2$  – 20,3, каолинита  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$  – 7,4, мусковита  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$  – 3,3. В нем присутствуют сульфаты железа в виде соединений: микасаит  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  – 5,8, бутлерит  $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2$  – 3,1 и алюминия – миллосевичит  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – 3,8.

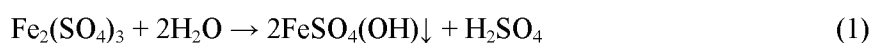
Как показали результаты анализов, в спеке алюминий присутствует помимо мусковита, в виде частично разлагаемых серной кислотой фазы каолинита, также в виде водорастворимого сульфата алюминия – миллосевичита, а железо содержится в форме водорастворимого сульфата – микасаита. Редкоземельные элементы в процессе сульфатизации, по всей видимости, переходят в форму растворимых сульфатов [20].

**С целью извлечения РЗМ в раствор на следующем этапе были проведены исследования условий водного выщелачивания сульфатных спеков. Эксперименты проводились со спеком следующего состава, мас. %: 15  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 5,18  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 48,7  $\text{SiO}_2$ ; 0,0359  $\Sigma$ окс.РЗМ и др.**

Изучено влияние следующих физико-химических параметров водного выщелачивания РЗМ-содержащих сульфатных спеков: соотношение Т:Ж, температура и продолжительность процесса. Исследования проводились при поддержании следующих постоянных условий: соотношение Т:Ж– 1:2,5; температура 90 °С и продолжительность процесса – 4 ч. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

*Влияние соотношения Т:Ж* изучалось при варьировании следующих значений Т:Ж– 1:1,5; 1:2; 1:2,5; 1:3; 1:3,5 и 1:4.

С увеличением соотношения Т:Ж концентрации  $\Sigma$ РЗМ, алюминия и железа уменьшались. Извлечение железа в раствор уменьшалось, что, по всей видимости, связано с увеличением степени гидролиза перешедшего в раствор сульфата железа, который обычно имеет место при повышенных температурах. Снижение извлечения железа в раствор с увеличением соотношения Ж:Т возможно объясняется следующим. В результате реакции гидролиза (1) образуется серная кислота:



Увеличение соотношения Ж:Т сопровождается увеличением количества воды на выщелачивание спека и снижением концентрации образующейся серной кислоты, что, в свою очередь сдвигает равновесие реакции (1) в правую сторону, т.е. в сторону увеличения степени

гидролиза. В результате гидролиза часть железа выпадает в осадок и извлечение его в раствор понижается.

Таблица 2 – Влияние соотношения Т:Ж на извлечение в раствор  $\Sigma$ РЗМ, алюминия и железа при водном выщелачивании спека

Исследуемый параметр выщелачивания	Концентрация в растворе			Извлечение в раствор, %		
	$\Sigma$ РЗМ, мг/дм <sup>3</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , г/дм <sup>3</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , г/дм <sup>3</sup>	$\Sigma$ РЗМ	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Соотношение Т:Ж	Влияние соотношения Т:Ж					
1:1,5	128,10	32,30	10,40	80,03	31,82	28,03
1:2	112,00	28,55	9,95	81,05	32,51	26,32
1:2,5	99,00	25,67	9,41	83,86	33,85	24,79
1:3	74,10	23,40	8,30	83,87	34,02	22,19
1:3,5	64,50	21,20	7,20	83,89	34,50	19,85
1:4	58,30	19,40	6,19	83,92	34,92	18,02
Температура, °С	Влияние температуры выщелачивания					
25	78,16	20,36	13,22	76,85	29,09	42,49
40	79,63	21,02	11,90	76,89	30,05	38,85
60	83,73	22,76	10,65	78,98	31,33	33,25
80	90,20	23,52	9,88	80,50	32,78	28,06
90	99,00	25,67	9,41	83,86	33,85	24,79
Время, часы	Влияние продолжительности выщелачивания					
1	77,51	22,03	10,55	76,50	31,04	32,73
2	82,02	23,53	10,20	78,08	32,82	30,92
3	89,95	24,62	9,91	80,15	33,31	28,55
4	99,00	25,67	9,41	83,86	33,85	24,79

Извлечения  $\Sigma$ РЗМ и алюминия в раствор возрастали, достигнув максимальных значений при соотношении Т:Ж = 1:2,5, и с дальнейшим увеличением Т:Ж держались на достигнутом уровне. Исходя из полученных данных наиболее оптимальным соотношением выбрано Т:Ж = 1:2,5.

Влияние температуры процесса изучалось при поддержании следующих температур выщелачивания: 25, 40, 60, 80 и 90 °С.

С увеличением температуры процесса (таблица 2) концентрации и извлечение в раствор  $\Sigma$ РЗМ и алюминия возрастали. Концентрация и переход в раствор железа, напротив, с ростом температуры понижались, что аналогично может объясняться увеличением степени гидролиза сульфата железа. Наиболее оптимальной выбрана температура выщелачивания 90 °С.

Влияние продолжительности процесса исследовали при выдержке следующих значений длительности процесса – 1; 2; 3 и 4 ч.

Как видно из таблицы 2, концентрации и извлечение в раствор  $\Sigma$ РЗМ и алюминия повышались с увеличением продолжительности выщелачивания с максимальными показателями при времени 4 ч. Напротив, концентрация и переход в раствор железа уменьшались с увеличением времени выдержки при высоких температурах, что также может объясняться увеличением длительности процесса гидролиза сульфата железа. По результатам экспериментов, наиболее оптимальным являлось время выщелачивания – 4 ч.

Выбраны следующие оптимальные параметры водного выщелачивания сульфатного спека: соотношение Т:Ж = 1:2,5; температура 90 °С; продолжительность процесса – 4 ч. При этом извлечение  $\Sigma$ РЗМ составляло ~84, железа ~25 и алюминия ~34 %.

Кек, полученный при оптимальных условиях, имеет следующий состав, мас. %: 70,2 SiO<sub>2</sub>; 4,2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12,3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,013  $\Sigma$ окс. РЗМ и др.

По результатам рентгенофазового анализа кек состоит из следующих фаз, мас. %: кварц  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> – 51,4, мусковит KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub> – 41,7, алюмосиликат натрия NaAl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>11</sub> – 4,5 и альбита Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) – 0,9 (рисунок 2).

Кремний в кеке большей частью представлен кварцем, который поддается разложению щелочными растворами при высокой температуре под давлением выше атмосферного. Поэтому в дальнейшем предполагается проведение автоклавного выщелачивания кеков раствором

гидроксида натрия с получением силикатных растворов, из которых впоследствии возможно получение высокодисперсного диоксида кремния («белой сажи»).

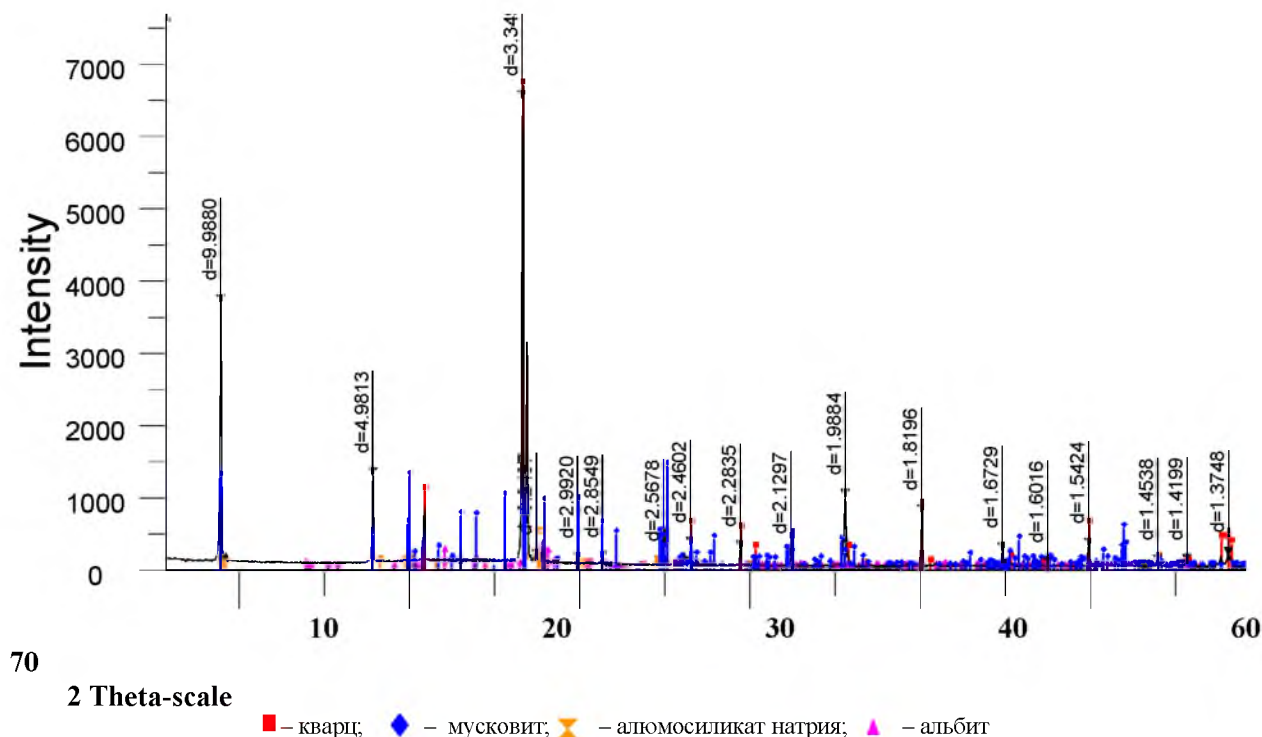


Рисунок 2 – Дифрактограмма кека

### Заключение

Проведенные исследования показали, что редкоземельные металлы можно достаточно эффективно перевести в раствор высокотемпературной обработкой руды месторождения Кундыбай в смеси с серной кислотой с последующим водным выщелачиванием полученного спека. При этом легко разлагаемые соединения алюминия также извлекаются в раствор, обеспечивая образование пригодного для получения «белой сажи» кека, в котором алюминий большей частью присутствует в составе трудновскрываемого мусковита.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Джафаров Н. Н., Джафаров Ф. Н. Полезные ископаемые Джетыгаринского рудного района (Костанайское Зауралье). – Алматы: «Алеем», 2002. – 244 с. ISBN 9965-551-71-8
- [2] Л.Д. Исаева, А.Н.Сарсенбаева. Редкоземельные минералы в коре выветривания месторождения Кундыбай // «Роль и место молодых ученых в реализации стратегии «КАЗАХСТАН-2050», посвященных 80-летию КазНТУ им. К.И. Сатпаева. Тр. меж. Сатпаевских чтений. - Алматы: КазНТУ, 2014. - Том 2. - С. 54-58.
- [3] Исаева Л.Д., Дюсембаева К.Ш., Кембаев М.К., Юсупова У., Асубаева С.К. Формы нахождения редкоземельных элементов в коре выветривания месторождения Кундыбай (Северный Казахстан) // Известия Национальной академии наук Республики Казахстан. – 2015. - № 2. – С. 23-30.
- [4] Уласюк С.М., Киселева В.С. Изучение вещественного состава и технологических особенностей редкоземельной коры выветривания // Технологическая оценка минерального сырья: сб. научн. трудов. – Алма-Ата: КазИМС, 1981. - С. 38-44.
- [5] Шаутинов М.Р., Телков Ш.А., Безгинова Л.И., Мотовилов И.Ю. Исследование гравитационной обогатимости руды месторождения Кундыбай. Тезисы трудов международной научно-практической конференции «Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспективы». – Казахстан - Алматы, 2012. - С. 177 - 179.
- [6] Алимжанова А.М., Ешмолдаева А.Б., Айменова Ж.А., Баудагулова Г.Т., Козлов В.А. Новые перспективы развития процесса обогащения полиметаллических руд двойной упругости // Вестник КазНТУ. – 2015. – № 4. – С. 465-469.
- [7] Шарипов М.Ш., Стряпков А.В. Гидрохимическое извлечение РЗЭ из высококремнистого глинозёмсодержащего сырья // Проблемы химии и металлургии Центрального Казахстана: сб. матер. в 4-х т. – Алма-Ата: Наука, 1985. – Т. 1. - С. 118-125.



- [8] Балбекова Б.К. Гидрометаллургическое извлечение редкоземельных элементов из нового типа редкометалльного сырья // Труды Университета. Караганда: КарГТУ – 2002. - № 1. С.17-19.
- [9] Яхнин С.Е., Садовникова Л.С. и др. Новый кремнеземный наполнитель из отходов производства для подошвенных резин // Всесоюз. научн.-технич. Конференция «Качество и ресурсосберегающие технологии в резиновой промышленности» / Яросл. политехн. ин-т. – Ярославль. –1991. – с.115.
- [10] Handbook of Extractive Metallurgy, Edited by Fathi Habashi, WILEY- VCH, Heidelberg, Germany. - 1984. - Vol.4. - pp. 584-660.
- [11] Iizuka K., Yamamoto K., Kobayashi A. Патент Японии JP 09286610 A2 High-purity silica powder, its manufacture, and use as filler in resin and/or rubber compositions. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 4 Nov 1997 Heisei, 7.
- [12] Goerl U. Eur. Patent Appl. EP 745558 A2 Preparation of precipitated silica for use in vulcanizable rubber mixtures. 4 Dec 1996, 14.
- [13] Patkar S.D., Swift H.E., Scott W.B. PCT Int. Appl. WO 9952979 A1 Dispersible free flowing particulate silica for rubber composition. 21 Oct 1999, 47.
- [14] Scholl T. Eur. Patent. Appl. EP 890600 A1 Preparation of filled rubber compositions. 13 Jan 1999, 12.
- [15] Koshibe S., Патент Японии JP 2000299326 A2 Silica-filled adhesives for semiconductor devices. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 24 Oct. 2000, 6.
- [16] Powder Diffraction File. Search Manual. Hana Walt Method. / Inorganic. International center for diffraction data. - 1987.
- [17] Каршигина З.Б., Бочевская Е.Г., Саргелова Э.А., Абишева З.С. Извлечение редкоземельных металлов из высококремнистых техногенных минеральных образований // Матер. Конгресса с международ. участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Техноген'2014). – Екатеринбург, Россия, 2014. - С. 186 – 190.
- [18] Абишева З.С., Каршигина З.Б., Бочевская Е.Г., Саргелова Э.А. Вскрытие кремнийсодержащего минерального сырья высокотемпературными сернокислотными способами с извлечением редкоземельных металлов и осажденного диоксида кремния // Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов, посв. 70-летию основания ИМО-АО «ЦНЗМО»: матер.междунар. науч. конф. - Казахстан - Алматы, 2015. - С. 153 - 156.
- [19] З.С. Абишева, Е.Г. Бочевская, З.Б. Каршигина, Э.А. Саргелова, Н.С. Бектурганов. Инновационный патент № 29419; опубл. 25.12.2014 г., Бюл. № 12. Способ извлечения редкоземельных элементов из высококремнистой руды.
- [20] Зеликман А.Н. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана – М.: Металлургиздат, 1961. – 380 с.

## REFERENCES

- [1] Dzhabarov N. N., Dzhabarov F. N. Minerals of Dzhetysay ore district (Kostanay Urals). Almaty: Aleem, **2002**. 244 p. ISBN 9965-551-71-8. (in Russ.).
- [2] Isaeva L.D., Sarsenbaeva A.N. Rare earth minerals in the weathering crust of Kundybay deposits. "The role and place of young scientists in the implementation of the" KAZAKHSTAN-2050 Strategy ", dedicated to the 80th anniversary of KazNTU named after K.I.Satpayev. Proceedings of International Satpayev readings. Almaty: KazNTU, **2014**, 2, 54-58. (in Russ.).
- [3] Isaeva L.D., Dyusembaeva K.Sh., Kembaev M.K., Yusupova U., Asubaeva S.K. News of the *National Academy of Sciences of the republic of Kazakhstan*, **2015**, 2, 23-30 (in Russ.).
- [4] Ulasyuk S.M., Kiseleva V.S. *Technological evaluation of mineral raw materials: collection of scientific works*. Alma-Ata: KazIMS, **1981**, 38-44 (in Russ.).
- [5] Shautenov M.R., Telkov Sh.A., Bezginova L.I., Motovilov I.Ju. The study of gravitational enrichability of Kundybay deposits ore. Abstracts of works of the international scientific-practical conference "Mining and Metallurgy in Kazakhstan. Status and Prospects". Almaty, **2012**, 177 - 179. (in Russ.).
- [6] Alimzhanova A.M., Eshmoldaeva A.B., Ajmenova Zh.A., Baudagulova G.T., Kozlov V.A. *Vestnik KazNTU*. **2015**, 4, 465-469. (in Russ.).
- [7] Sharipov M.Sh., Stryapkov A.B. *Problems of Chemistry and Metallurgy of Central Kazakhstan: material collection in 4 volumes*. Alma-Ata: Nauka, **1985**, 1. 118-125. (in Russ.).
- [8] Balbekova B.K. *University works*. Karaganda: KarGTU. **2002**, 1, 17-19. (in Russ.).
- [9] Yahnin S.E., Sadovnikova L.S. i dr. New silica filler from waste products for plantar rubbers. All-Union Scientific-Technical Conference "Quality and resource-saving technologies in the rubber industry" Yaroslavl Polytechnic Institute. **1991**, p.115. (in Russ.).
- [10] Handbook of Extractive Metallurgy, Edited by Fathi Habashi, WILEY- VCH, Heidelberg, Germany. **1984**, 4, 584-660. (in Eng.).
- [11] Iizuka K., Yamamoto K., Kobayashi A. Japanese patent JP 09286610 A2 High-purity silica powder, its manufacture, and use as filler in resin and/or rubber compositions. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 4 Nov **1997** Heisei, 7. (in Eng.).
- [12] Goerl U. Eur. Patent Appl. EP 745558 A2 Preparation of precipitated silica for use in vulcanizable rubber mixtures. 4 Dec **1996**, 14. (in Eng.).
- [13] Patkar S.D., Swift H.E., Scott W.B. PCT Int. Appl. WO 9952979 A1 Dispersible free flowing particulate silica for rubber composition. 21 Oct **1999**, 47. (in Eng.).
- [14] Scholl T. Eur. Patent. Appl. EP 890600 A1 Preparation of filled rubber compositions. 13 Jan **1999**, 12. (in Eng.).
- [15] Koshibe S. Japanese patent JP 2000299326 A2 Silica-filled adhesives for semiconductor devices. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 24 Oct **2000**, 6. (in Eng.).
- [16] Powder Diffraction File. Search Manual. Hana Walt Method. Inorganic. International center for diffraction data. **1987**. (in Eng.).



[17] Karshigina Z.B., Bochevskaja E.G., Sargelova Je.A., Abisheva Z.S. Recovery of rare earth metals from high-silicon technogenic mineral formations. Materials of Congress with international participation and elements of young scientists school "Fundamental research and applied development of processing processes and recycling of technogenic formations" (Tehnogen'2014). Yekaterinburg, Russia. **2014**. 186 – 190 (in Russ.).

[18] Abisheva Z.S., Karshigina Z.B., Bochevskaya E.G., Sargelova Ehl.A. Opening of silicon containing mineral raw materials with high temperature sulfuric acid method with recovery of rare earth metals and precipitated silicon dioxide. Resource-saving technologies in enrichment of ore and non-ferrous metallurgy, dedicated to the 70th anniversary of foundation of the MOBI-"CESMOB"JSC: materials of the international scientific conference. Kazakhstan. Almaty, **2015**, 153 - 156. (in Russ.).

[19] Z.S. Abisheva, E.G. Bochevskaja, Z.B. Karshigina, Je.A. Sargelova, N.S. Bekturganov. Innovative patent № 29419; publ. 25.12.2014 Bulletin № 12. A method for the recovery of rare earths from high-silicon ore. (in Russ.).

[20] Zelikman A.N. Metallurgy of rare earth metals, uranium and thorium. M.: Metallurgizdat, **1961**. 380 p. (in Russ.).

### **СИРЕК ЖЕР МЕТАЛДАРЫН БӨЛІП АЛА ОТЫРЫП, ҚҰНДЫБАЙ КЕНОРНЫҢ КЕНДЕРІН КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛДЫ АШУ**

**З.Б. Каршигина, З.С. Әбишева, Е.Г. Бочевская, Э.Ә. Саргелова, С.Т. Ақшолақова**

«Жер туралы ғылымдар, металлургия және кен байыту орталығы» АҚ, Алматы қ., Қазақстан

**Түйін сөздер:** сирек жер металдар, сульфатизациялау, сілтілеу, күйежентек, бөліп алу, кремний құрамды кек.

Құндыбай кенорнының жоғары кремнийлі кені Қазақстанда сирек-жер металдар (СЖМ) және тұндырылған кремний диоксидін алуға негізгі өндіру көздерінің бірі болып табылады. Мақалада кенді күкірт қышқылымен жоғары температурада өңдеу әдістері (ары қарай сульфатизациялау) келтірілген кенді ашу және сирек жер металдарын бөліп алу мақсатында сульфатизациялау үрдісіне К:С қатынасы, температураның, күкірт қышқылының концентрациясы, және үрдістің жүру ұзақтығының әсері қарастырылды. Сульфатизациялау өнімі (ары қарай күйежентек) химиялық және аспаптық сараптамалар әдістерінің көмегімен зерттелді. Кенді сульфатизациялау үрдісінің оптималды көрсеткіштері анықталды: К:С қатынасы = 1:0,36; температура - 200 °С, күкірт қышқылының концентрациясы – 9 моль/дм<sup>3</sup>; үрдіс ұзақтығы – 2 сағ. Күйежентекті сулы сілтілеудің зерттеу нәтижелері келтірілген. Сулы сілтілеуге К:С қатынасы, температураның және үрдістің жүру ұзақтығының әсері зерттелді. Күйежентекті сулы сілтілеудің тиімді көрсеткіштері анықталды: К:С = 1:2,5, температура 90 °С және үрдіс ұзақтығы - 4 сағ. Осы шартты жағдайда СЖМ-ды ерітіндіге бөліп алу 84 % құрайды. Ерітінді ары қарай алюминий мен темірдің қоспаларынан тазартуға жіберіледі деген болжам бар. Алынған кек физика-химиялық сараптамалар әдістерімен зерттелді. Кек ~70 % SiO<sub>2</sub> құрайды және ары қарай тұндырылған кремний диоксидін («ақ күйе») алу үшін тиімді болуы мүмкін.

*Поступила 16.05.2016 г.*