

УДК 669.85/.86:
553.495

В.А. КОЗЛОВ, Т.Ю. СУРКОВА, С.Б. ЮЛУСОВ, М.Н. КВЯТКОВСКАЯ

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ УРАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы
(Представлена академиком Пономаревой Е.И.)

После извлечения урана, молибдена и ванадия из продуктивных растворов переработки черносланцевых руд последние содержат 70-90 мг/дм³ редкоземельных элементов и значительное количество примесных – железа и алюминия, отрицательно влияющих на сорбционное и экстракционное извлечение РЗЭ. В статье рассмотрены вопросы очистки данных растворов от примесных элементов термогидролизом. Рассчитаны порядок реакции, константа скорости и эффективная энергия активации, определены оптимальные условия ведения процесса гидролитического осаждения. Показана принципиальная возможность последующего сорбционного извлечения РЗЭ из очищенных растворов с одновременным частичным их разделением.

На сегодняшний день запасы богатых руд практически исчерпаны, что требует вовлечения в сферу производства некондиционного сырья с низким содержанием ценных компонентов, так называемого «забалансового». К некондиционному или забалансовому сырью относятся черные сланцы. В состав черносланцевых руд входят минералы, содержащие такие ценные компоненты, как ванадий, уран, молибден, марганец, редкоземельные элементы [1,2].

При переработке черносланцевых руд промышленные растворы, после извлечения урана, молибдена и ванадия, содержат 70-90 мг/дм³ редкоземельных элементов, спрос на которые на мировом рынке резко возрос в последние годы. В растворах также имеет место повышенное содержание железа и алюминия, негативно влияющих [3,4] на сорбционное и экстракционное извлечение РЗЭ.

В задачи исследований входило изучение условий гидролитического осаждения примесных элементов с последующим сорбционным извлечением редкоземельных.

Объект и задачи исследований. Объектом исследований явились техногенные растворы переработки черносланцевых руд после извлечения из них урана, молибдена и ванадия. Состав растворов следующий, г/дм³: Fe – 7,76, Al – 8,71, V – 0,79, Cr – 0,18, Mn – 0,019, As – 0,008, Σ РЗЭ – 0,087. Содержание отдельных редкоземельных элементов составляет, мг/дм³: La – 3,3, Ce – 10,0, Y – 37,2, Dy – 5,1, Pr – 3,4, Nd – 16,2, Sm – 3,9, Gd – 8,6.

В задачи исследований входило отделение примесных элементов от РЗЭ и последующее их сорбционное извлечение.

Методика проведения экспериментов.

Гидролитическое осаждение примесных элементов вели при температурах 50-95⁰С. Исходный раствор нагревали до заданной температуры, нейтрализовали до pH 4 и постепенно охлаждали, анализируя на содержания редкоземельных и примесных элементов через определенные промежутки времени. [5]

Сорбцию из очищенных растворов вели по общепринятой методике при перемешивании. [6]

Методы анализа.

Концентрацию редкоземельных элементов в растворе определяли с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно- связанной плазмой Optima 2000DV фирмы Perkin Elmer (США) 2001.

Фазовый состав осадка определяли на рентгеновском дифрактометре «Bruker D8 Advance».

Термические кривые были получены в ходе нагрева осадка до температуры 830⁰С со скоростью 10⁰С/мин. в атмосфере высокоочищенного аргона. Использовали синхронный термический анализатор STA 449 F3. Величина навески составляла 0,264г.

Результаты и их обсуждение. Наиболее эффективным методом осаждения поливалентных металлов, в частности, железа, является гидролитический способ.

В этой связи исследование кинетики процесса термогидролиза представляет интерес с практической точки зрения, т.к. способствует выявлению факторов, оказывающих наибольшее влияние на скорость и степень осаждения элементов.

Результаты гидролитического осаждения примесных элементов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Кинетические зависимости гидролитического осаждения примесных элементов

Время, мин.	Содержание, г/дм ³								
	Fe	Al	V	Fe	Al	V	Fe	Al	V
	Температура 50 ⁰ С			Температура 70 ⁰ С			Температура 90 ⁰ С		
15	0,47	5,52	0,014	0,48	8,04	0,013	0,44	8,42	0,012
30	0,31	4,91	0,012	0,34	7,81	0,012	0,28	8,13	0,011
60	0,26	4,73	0,011	0,28	7,62	0,011	0,23	8,01	0,010
120	0,21	4,42	0,010	0,31	7,73	0,011	0,25	8,21	0,011
240	0,20	4,41	0,010	0,35	8,01	0,010	0,36	8,31	0,011

Как следует из таблицы, гидролитическое осаждение примесей целесообразно вести при 50⁰С, при более высокой температуре наблюдается частичное растворение образовавшегося осадка.

Изменение концентрации редкоземельных элементов в процессе термогидролиза при 50⁰С представлено в таблице 2. Как следует из таблицы, уже в течение первых 15 минут термогидролиза (50⁰С) наблюдается соосаждение редкоземельных элементов с примесными. В течение первого часа железо осаждается в среднем на 95 %, осаждение алюминия составляет свыше 50%, ванадия – свыше 90 %, $\Sigma_{PЗЭ}$ – около 20 %, что подтверждено термогравиметрическими исследованиями данного осадка, фиксирующими присутствие в нем соединений редкоземельных элементов (рисунок 1а,в,с).

Таблица 2. Кинетика осаждения редкоземельных элементов в процессе термогидролиза

№ п/п	Время термогидролиза,	Содержание, мг/дм ³							
		La	Ce	Y	Dy	Pr	Nd	Gd	Sm
1	Исходный р-р	3,31	10,0	32,52	5,11	3,42	16,21	8,66	3,92
2	15 минут	3,14	9,15	30,08	5,01	3,22	15,74	8,28	3,82
3	30 минут	2,94	8,64	28,57	4,57	3,05	13,66	7,49	3,71
4	60 минут	2,71	8,11	26,01	4,23	2,91	12,63	7,35	3,53
5	120 минут	2,69	8,07	25,87	4,01	2,89	12,47	7,08	3,31

Из рисунка №1а видно, что кривая ДТА не несет практически никакой информации. С целью получения более подробных сведений с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus была получена первая производная от вышеназванной кривой (рисунок 1в). На ней проявился ряд термических эффектов, некоторые из которых, предположительно, можно связать с проявлениями соединений РЗЭ. Эндотермический эффект с экстремумом при 423⁰С может отражать фазовый переход $La_2O_3 \cdot 11Fe_2O_3 \cdot 2FeO$. Эндотермический эффект с экстремумом при 470⁰С, возможно, является проявлением фазового перехода $La(FeO)$. Слабый эндотермический эффект с максимальным развитием при 637⁰С, проявившийся на фоне более сильного эффекта, развитого в области 600 – 650⁰С, может отражать плавление $Er_2(SO_4)_3$.

Увеличенный фрагмент кривой приведен на рисунке 1с. Такой же слабый эндотермический эффект с экстремумом при 655⁰С может отражать фазовый переход Pr_2O_3 . В наложение здесь же может проявиться Mo_4O_{11} . Эндотермические эффекты с экстремумами при 409,490⁰С могут отражать плавление RbO_2 и Rb_2O_3 соответственно.

Учитывая, что исследуемые растворы представляют собой сложные системы, в процессе термогидролиза целесообразно говорить о массовой кристаллизации. Скорость массовой кристаллизации – сложная функция многих переменных. Общий вид зависимости изменения концентрации железа и алюминия во времени при массовой кристаллизации представлен на

рисунке 2. Как следует из рисунка, для данного процесса индукционный период кристаллизации не характерен. Скорость кристаллизации описывается уравнениями формальной кинетики химических реакций [7].

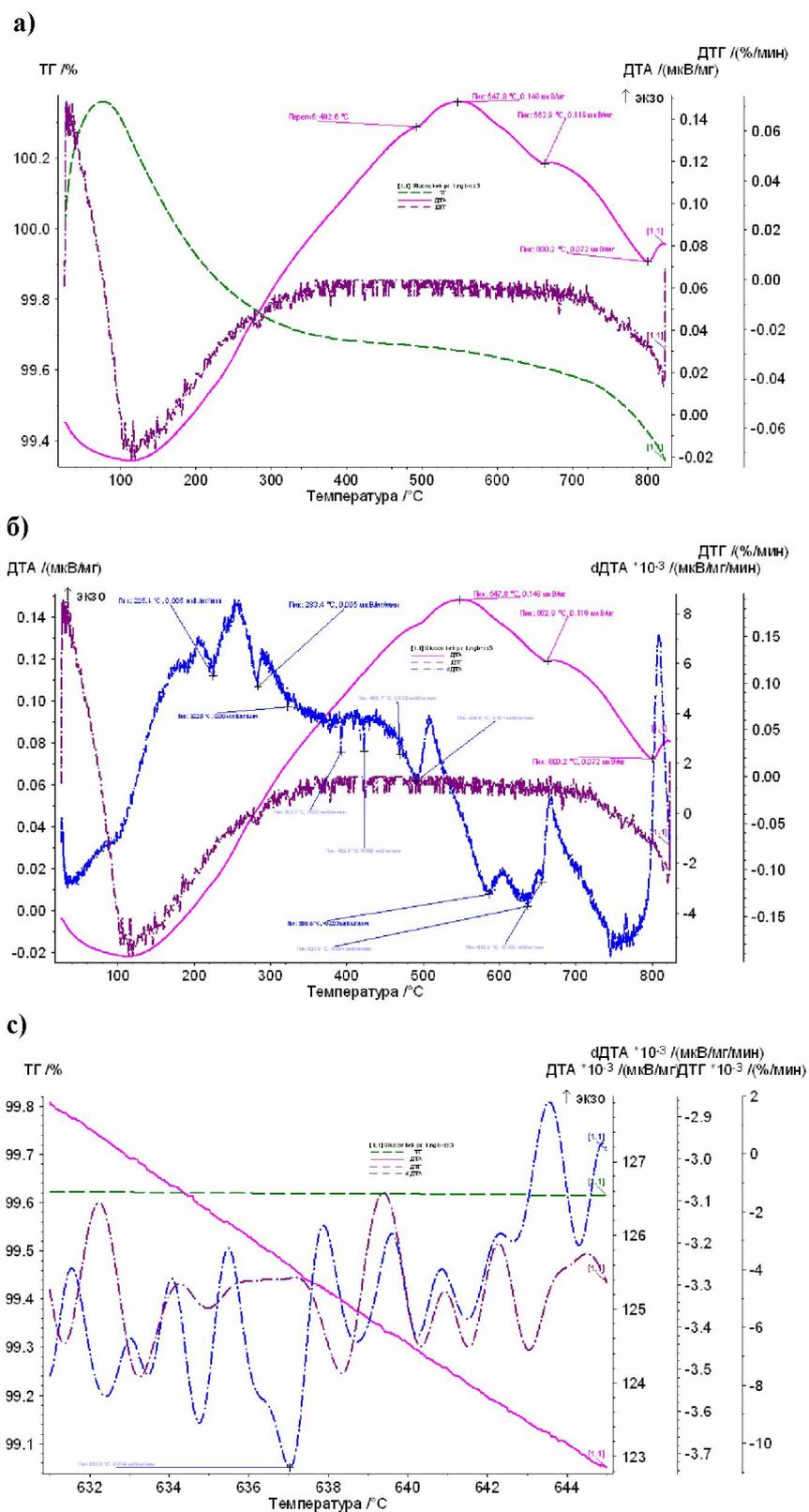


Рис. 1. Дериватограммы осадка

Уравнение скорости кристаллизации, предложенное Фишером, имеет вид:

$$-dC/d\tau = K\alpha^n S/V,$$

где C – концентрация кристаллизующего вещества в растворе в данный момент; S – поверхность кристаллов; V – объем раствора; α – абсолютное пересыщение; K , n – константа скорости и порядок химической реакции.

При $V=1$ и $\alpha = C - C_n$ представленное выше уравнение примет вид:

$$-dC/d\tau = K(C - C_n)^n S.$$

Постоянная n , соответствующая порядку химической реакции, зависит от природы растворенного вещества, пересыщения, температуры, скорости перемешивания и определяется числом стадий образования центров кристаллизации и числом направлений его роста, а также законом роста.

Из анализа кинетических кривых рисунка 2 видно, что осаждение железа протекает с большей скоростью по сравнению с алюминием. Так, снижение концентрации железа в растворе за 30 минут достигает 95%, в то время как алюминия – только 45%.

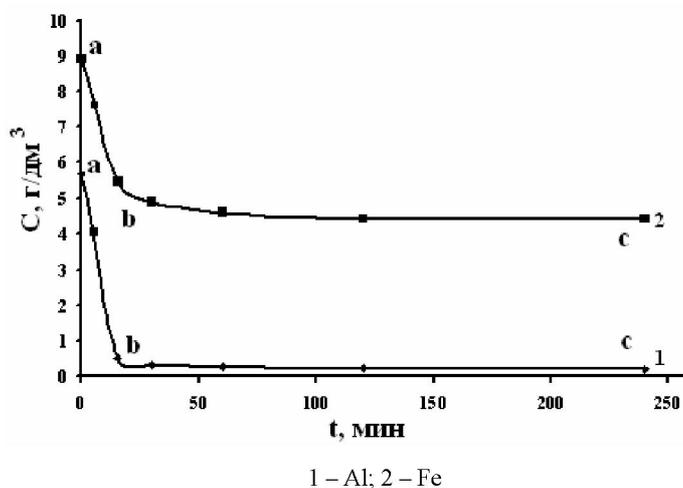


Рис. 2. Изменение концентрации примесных элементов в процессе термогидролиза

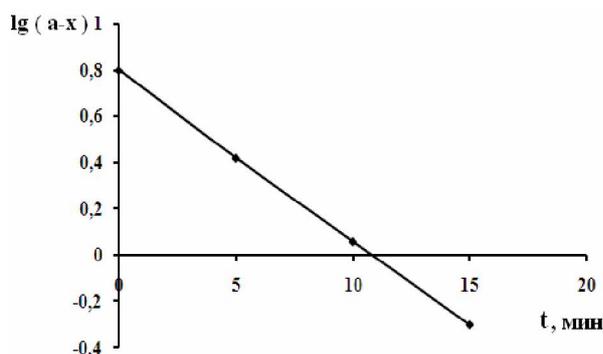


Рис. 3. Определение константы скорости процесса термогидролиза

Кинетические кривые условно можно разделить на два участка **ab** и **bc**. На основании полученных экспериментальных данных был рассчитан порядок реакции, константа скорости и значение эффективной энергии активации на участке **ab** для железа, которое осаждается с большей скоростью, а значит, является определяющим в системе [8]. Порядок реакции и константу скорости определяли графическим путем. Построенная в координатах $\lg(a-x) - t$ зависимость (рисунок 3) является прямой, следовательно, имеет место первый порядок реакции. По тангенсу наклона прямой определена константа скорости осаждения, которая равна $1,69 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Константу скорости рассчитывали при трех температурах и далее эффективную энергию активации процесса определяли согласно уравнению Аррениуса: $K = A_0 e^{-E/RT}$ графическим путем: по-

строением графика зависимости в координатах $\lg K - 1/T$, где $\operatorname{tg} \alpha = -E/2,303R$. Полученная величина, равная 41,5 кДж/моль, указывает на реализацию реакции в кинетической области [7,8]. На основании проведенных исследований можно констатировать, что гидrolитическое осаждение примесных элементов является реакцией первого порядка, которая реализуется в кинетической области.

Таким образом, из полученных данных следует, что процесс гидротермального осаждения примесных элементов из техногенных растворов переработки черносланцевых руд целесообразно вести при предварительном нагреве раствора до температуры 50 °С и последующей корректировке рН до 4. Для интенсификации процесса необходимо резкое охлаждение раствора.

Производственные растворы часто содержат механические примеси, которые могут служить центрами зародышеобразования и кристаллизации. В зависимости от размеров посторонних частиц и близости их кристаллической структуре кристаллизуемой соли их присутствие в различной степени облегчает кристаллизацию. В этой связи было исследовано гидrolитическое осаждение примесных элементов в присутствии затравки. В качестве затравки использовали часть осадка от предыдущего опыта. Рентгенофазовый анализ данного осадка показал (рисунок 4) наличие в нем аморфной фазы, оксида трехвалентного железа, а также сложных соединений AlFeO_3 , $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$.

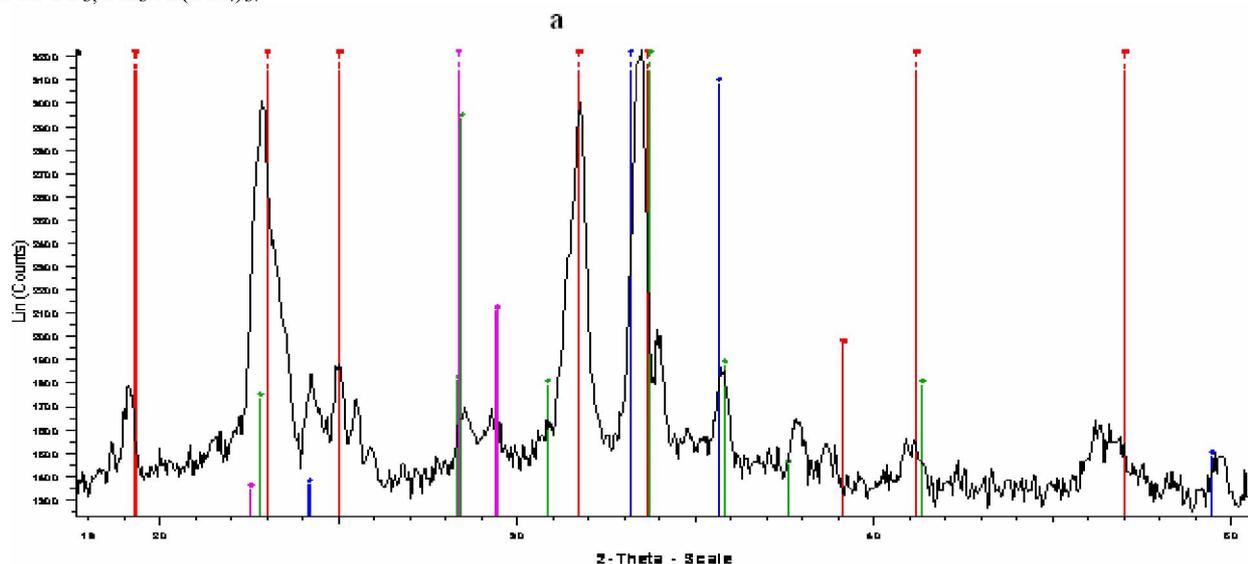


Рис. 4. Рентгенограмма осадка

Критерием подготовки растворов является сорбция. После фильтрации осадка раствор направляли на сорбцию РЗЭ, которую вели в статических условиях на ионитах КУ-2-8н и КХ-100. Установлено, что по снижению степени сорбции элементы можно расположить в ряд: $\text{Ce} - \text{Y} - \text{La} - \text{Sm} - \text{Dy}$. На основании полученных данных были рассчитаны коэффициенты распределения отдельных РЗЭ при сорбции, которые равны на ионите КУ-2-8н: $\text{Y} - 0,55$; $\text{Ce} - 0,41$; $\text{Sm} - 0,35$; $\text{Dy} - 0,34$; $\text{La} - 0,31$, а на ионите КХ-100: $\text{Y} - 0,58$; $\text{Ce} - 0,46$; $\text{Sm} - 0,38$; $\text{Dy} - 0,35$; $\text{La} - 0,32$.

Из представленных данных видно, что коэффициенты распределения РЗЭ на ионите КХ-100 выше, чем на ионите КУ-2-8н. Такие элементы, как Pr , Nd и Gd практически не сорбируются, т.е. в процессе сорбции возможно частичное разделение редкоземельных элементов.

Заключение

Проведенными исследованиями установлено, что промышленные растворы после выщелачивания черносланцевых руд и извлечения из них урана, молибдена и ванадия могут являться исходным сырьем для извлечения редкоземельных элементов. Эффективным способом очистки растворов от примесей железа и алюминия является гидrolитическое осаждение, которое целесообразно вести при предварительном нагреве исходных растворов до температуры 50 °С и последующей корректировке рН до 4. Для интенсификации процесса необходимо резкое охлаждение раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов В.А., Батракова Л.Х., Гражданова Я.В. Комплексная переработка кварцитов Каратау // Сборн. тезисов докладов VIII Всерос. совещ. по химии, технологии и применению ванадиевых соединений – Чусовой, 2000. – 265с.
2. Аймбетова И.О. Разработка технологии производства метавана-дата аммония из черных сланцев месторождения «Баласаускандык» // Промышленность Казахстана, №10, 2010. С.74-76.
3. Суркова Т.Ю., Юлусов С.Б., Павлов А.В. Извлечение редкоземельных элементов из растворов кучного выщелачивания урановых руд // Доклады Международной научной конференции «Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан – 2030» – Караганда, 2010. С. 135-137.
4. Бектурганов Н.С., Суркова Т.Ю., Юлусов С.Б., Павлов А.В. Извлечение редкоземельных элементов из промпродуктов урансодержащего сырья // Доклад на Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Екатеринбург, 2010. -с.121.
5. Трушин Г.А. Физико-химические исследования и разработка технологии получения триоксида молибдена из бедных растворов молибдата натрия. Докт. дисс. техн. наук. – Алматы, 2004. – 280с.
6. Загородняя А.Н., Абишева З.С., Шарипова А.С., Садыканова С.Э., Боброва В.В. Влияние структуры анионитов на сорбцию рения и урана из индивидуальных растворов и растворов их совместного присутствия // Доклады НАН РК, №6, 2011. С.42-47.
7. Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. – М.:Металлургия, 1983. – 423 с.
8. Оспанов Х. К. Кинетика гомогенных и гетерогенных химических процессов. – Алматы: Комплекс, 2006.- 290с.

REFERENCES

1. Kozlov V.A., Batrakova L.Kh., Grazhdanova Ya.V. Karatau quartzites integrated utilization//Proceedings of VIII All Russia Conference for vanadium compounds chemistry, technology and applications. – Chusovaya, 2000. – 265p.
2. Ayimbetova I.O. Technological developments in ammonium metavanadate production from Balasauskandyk black shales //Industry of Kazakhstan, 2010, 10, p.74-76.
3. Surkova T.Yu., Yulussov S.B., Pavlov A.V. Rare-earth elements recovery from uranium ores heap leaching solutions. //Proceedings of International conference “Science and education – determining factor of national strategy “Kazakhstan-2030”. Karaganda, 2010. P.135-137.
4. Surkova T.Yu., Yulussov S.B., Barmenshinova M.B. Behavior characteristics of impurities in process of rare-earth elements recovery from uranium ores //KazNTU Vestnik, 2010, No.5, p.42-45.
5. Trushin G.A. G.A. Chemophysical study and technological developments in molybdenum trioxide production from lean sodium molybdate solutions. D.Ing. Degree thesis. – Almaty, 2004. – 280 p.
6. Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sharipova A.S., Sadykanova S.E., Bobrova V.V. Effects of anionites structures on rhenium and uranium sorption from individual solutions and their co-presence solutions // RK NAS Reports and proceedings 2011, No.6, p.42-47.
7. Zelikman A.N. Theory of hydrometallurgical process. – M.: Metallurgy, 1983. – 423 p.
8. Ospanov Kh.K. Kinetics of homogeneous and heterogeneous chemical processes. – Almaty.: Complex 2006, 290 p.

Козлов В.А., Суркова Т.Ю., Юлусов С.Б., Квятковская М.Н.

**ҚҰРАМЫНДА УРАНЫ БАР ШИКІЗАТТАРДАН СИРЕК ЖЕР
ЭЛЕМЕНТТЕРІН АЛУ МҮМКІНДІКТЕРІ**

Қара тақтатасты кендердің тиімді ерітінділерінен уранды, молибденді және ванадийді алып болғаннан кейін, соңғысында 70-90 мг/ дм³ сирек жер элементтері және қоспалардың айтарлықтай мөлшері-темір, алюминий сирек жер элементтеріне сорбциялық және экстракциялық алу әдісі кері әсерін тигізеді. Мақалада жылу гидролизі арқылы қоспасы бар элементтерден берілген ерітінділерді тазарту мәселелері қарастырылған. Реакция реті, жылдамдық константасы және тиімді жылу активациясы, гидролитикалық тұнбалар түзілу әдісінің тиімді шарттары анықталып есептелген. Сирек жер элементтерін тазартылған ерітінділерден бір уақытта бөлшектеп алудың белгілі мүмкіндіктері көрсетілген.

Kozlov V.A., Surkova T.YU., Yulussov S.B., Kvyatkovskaya M.N.

**ABOUT POSSIBILITY OF EXTRACTION OF RARE-EARTH ELEMENTS FROM
URANIFEROUS RAW MATERIALS**

After extraction of uranium, molybdenum and vanadium from productive solutes of processing of black shale ores, the last contain 70-90 mg/dm³ rare earth elements and a significant amount of impurity – iron and aluminum, negatively affecting on sorption and extraction recovery of P3Э. In the article are considered questions of clearing of the given solutes from impurity elements by thermal- hydrolysis. There are calculated order of reaction, constant of speed and effective energy of activation, also defined optimum conditions of conducting process of hydrolytic sedimentation. There is shown principal possibility of the subsequent sorption extraction P3Э from the cleared solutes with their simultaneous partial division.