

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

УДК 669.346.1:622.7:622.772

На правах рукописи

**ДЮСЕНОВА СЫМБАТ БЕРІКҚАЛИҚЫЗЫ**

**Разработка технологии комплексной переработки  
техногенных хвостов обогащения Донского ГОКа**

6D070900 – Metallургия

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:  
докт. техн. наук, профессор  
Кенжалиев Б.К.  
АО «ИМиО», Республика Казахстан

доктор PhD, профессор  
Бернс П.  
Университет Нотр-Дам, США

Республика Казахстан  
Алматы, 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....</b>	<b>4</b>
<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....</b>	<b>5</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>6</b>
<b>1    ОБОСНОВАНИЕ ВЫБРАННОГО НАПРАВЛЕНИЯ</b>	
<b>ИССЛЕДОВАНИЙ.....</b>	<b>11</b>
1.1    Переработка хромовых руд.....	12
1.1.1   Обогащение хромовых руд.....	14
1.1.2   Гидрометаллургические способы переработки хромовых руд.....	16
1.2    Характеристика сопутствующих продуктов комплексной переработки хвостов обогащения хромовой руды.....	21
1.3    Выводы по 1 главе и постановка задачи исследований.....	29
<b>2    ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ</b>	<b>31</b>
2.1    Методы исследования.....	31
2.2    Результаты исследований и их обсуждение.....	31
2.2.1   Изучение вещественного и фазового состава.....	31
2.2.2   Изучение форм нахождения основных компонентов.....	35
2.3    Расчет рационального состава хвостов обогащения.....	40
2.4    Выводы по 2 главе.....	42
<b>3    РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМИТОВОГО</b>	
<b>КОНЦЕНТРАТА ИЗ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ.....</b>	<b>43</b>
3.1    Методы исследования.....	43
3.2    Получение хромитового концентрата из хвостов обогащения ДГОК гравитационными методами.....	45
3.3    Гравитационное обогащение с предварительной химической активацией.....	49
3.3.1   Исследование механизма химической активации. Термодинамический расчет .....	49
3.3.2   Трансформация фаз хвостов обогащения при химической активации.....	53
3.3.3   Гравитационное обогащение хвостов после химической активации.....	59
3.4    Выводы по 3 главе.....	62
<b>4    РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ</b>	
<b>ОБЪЕДИНЕННЫХ ХВОСТОВ ГРАВИТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ И</b>	
<b>КЛАССА +0,2 ММ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ДГОК.....</b>	<b>63</b>
4.1    Определение оптимальных условий выщелачивания объединенных хвостов и регенерация кислотного реагента.....	64
4.1.1   Определение оптимальных условий выщелачивания объединенных хвостов .....	64
4.1.2   Исследование кинетики и механизма выщелачивания объединенных хвостов в растворе гидросульфата аммония.....	66
4.1.3   Регенерация раствора гидросульфата аммония.....	70
4.2    Комплексная переработка объединенных хвостов.....	76
4.2.1   Получение хромового концентрата.....	76
4.2.2   Получение концентрата редких металлов.....	78

4.2.3	Получение РЗЭ-содержащего продукта.....	83
4.2.4	Получение аморфного диоксида кремния.....	83
4.2.5	Получение концентрата цветных металлов.....	88
4.2.6	Получение соли двойного сульфата магния.....	88
4.3	Технологическая схема комплексной переработки объединенных хвостов .....	91
4.4	Выводы по главе 4.....	93
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>		<b>96</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>		<b>99</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А.....</b>		<b>104</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....</b>		<b>106</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В.....</b>		<b>109</b>

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

Правила присуждения ученых степеней, утвержденных приказом МОН РК от 31 марта 2011 года № 127.

ГОСО РК 5.04.034-2011 – Государственный общеобязательный стандарт образования Республики Казахстан послевузовское образование. Докторантура.

ГОСТ 7.12–93 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 7.32-2001 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

СТ РК ГОСТ Р 15.011-2005 – Патентные исследования.

ГОСТ 8.417-2002 – Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АС-furnace – электродуговые печи переменного тока

°С – температура в градусах по шкале Цельсия

DC-furnace – электродуговые печи постоянного тока

$E_a$  – энергия активации

EDS – Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

pH – водородный показатель

АО «ИМиО» – Акционерное общество «Институт металлургии и обогащения»

БЭТ – метод математического описания физической адсорбции

ДГОК – Донской горно-обогатительный комбинат АО ТНК «Казхром»

ДГП «ВНИИцветмет» НЦ КПМС РК – Дочернее Государственное Предприятие

«Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья

Республики Казахстан» «Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов»

ДТА – Дифференциальный термический анализ

ЕС – Европейский Союз

ИКС – инфрокрасная спектроскопия

К – температура в градусах по шкале Кельвина

РЗЭ – редкоземельные элементы

РФА – рентгенофазовый анализ

СНГ – Содружество Независимых Государств

США – Соединенные Штаты Америки

ТОО «НИИЦ ERG» - Товарищество с ограниченной ответственностью

«Научно-исследовательский и инжиниринговый центр ERG»

ЮАР – Южно-Африканская Республика

## ВВЕДЕНИЕ

**Оценка современного состояния решаемой научной проблемы.** В настоящее время, для мировой практики характерно повышение интереса к исследованиям переработки бедных хромовых руд, увеличения извлекаемости полезных компонентов из хвостов обогащения и отвалов, а также комплексного использования руд [1-2].

В последние годы на лидирующие позиции в производстве феррохрома вышел Китай, где широко используется новая технология получения феррохрома в электродуговых печах постоянного тока (DC-furnace). В ней, в отличие от классической технологии «AC-furnace», с успехом используются тонкие хромитовые концентраты, которые не требуют предварительной агломерации [3]. Основные производители хромитового сырья также увеличивают выпуск тонких хромовых концентратов. В частности, такие концентраты на некоторых рудниках ЮАР получают из отходов от извлечения платиноидов пласта UG-2. В Турции – одной из ведущих стран, добывающих хромиты, запасы руд составляют 26,6 млн.т. при среднем содержании 20% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и еще 400 млн.т. более бедных хромовых руд рассматриваются как ресурсный потенциал для использования в ближайшем будущем [4].

Исходя из вышеуказанного, месторождения и материалы – хвосты обогащения даже с очень низким содержанием хрома востребованы.

В Республике Казахстан при переработке хромовой руды на ДГОК АО «ТНК «Казхром»» образуются техногенные хвосты обогащения. Вовлечение в переработку хвостов позволит не только решить экологические аспекты, но и расширить сырьевую базу для получения хромитового концентрата и других сопутствующих ценных компонентов.

Анализ существующих способов переработки хромитсодержащих руд, материалов и хвостов обогащения показывает разнообразие существующих технологических приемов, включающих получение не только хромитового концентрата, но и возможное комплексное извлечение ценных сопутствующих компонентов [9-30].

Основным недостатком действующих технологий переработки бедных хромитовых руд является низкая эффективность, большой расход реагентов, применение энергозатратных операций обжига и образование токсичного отхода обогащения руды – шлама, складированного в шламонакопителях. Утилизация шлама нигде в мире не решена, что обусловило закрытие производства хрома в ряде развитых стран Европы и Японии. Высокое содержание оксида магния в шламе препятствует его использованию в производстве цемента, а высокое содержание кальция и кремния в производстве огнеупорных материалов.

Для решения существующей проблемы, связанной с большим количеством складированных техногенных хвостов и большим расходом реагентов при переработке известными способами в диссертационной работе предлагается новая эффективная технология комплексной переработки хвостов обогащения хромовой руды, включающая проведение химической активации,

гравитационное обогащение и выщелачивание с использованием регенерируемого реагента.

**Основание и исходные данные для разработки темы.** В диссертационной работе использованы результаты исследований комплексной переработки техногенных хвостов обогащения хромовой руды ДГОК, полученные при выполнении научно-исследовательских работ в рамках программно – целевого финансирования научных исследований на 2018-2020 годы «Разработка и реализация инновационных технологий, обеспечивающих повышение извлечения цветных, благородных, редких и редкоземельных металлов и решение производственных задач промышленных предприятий Республики Казахстан (BR05236406)» по теме: «Определение концентрирования редких и редкоземельных металлов по переделам АО ТНК «Казхром» и разработка способа переработки промпродуктов производства».

**Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы.** Извлечение хрома из техногенных образований шламохранилищ - хвостов обогащения хромовых руд, с учетом существующего спроса на хромовые концентраты, является важной практической задачей. Комплексная утилизация шламовых хвостов обогащения позволит повысить рентабельность производства и решить экологические проблемы региона.

**Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них.** В процессе выполнения работы проводился анализ литературных данных и патентные исследования по проблеме комплексной переработки хвостов обогащения хромовых руд. На основании чего можно заключить, что в связи с отсутствием технологий, позволяющих эффективно и комплексно перерабатывать тонкодисперсные хромитсодержащие хвосты обогащения результаты, полученные в диссертационной работе, являются востребованными, с точки зрения охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов. Новизна принятых технических решений подтверждена 3 патентами на изобретения РК и соответствует современному уровню научных исследований.

**Сведения о метрологическом обеспечении диссертации.** В процессе проведения научно-исследовательских работ метрологическое обеспечение определялось наличием сертифицированной химико-аналитической службы и лаборатории физических методов анализа. Метрологические измерения выполнялись на поверенных контрольно-измерительных приборах.

Национальная научная лаборатория по приоритетному направлению «Технологии для углеводородного и горно-металлургического секторов и связанных с ними сервисных отраслей» АО «Институт металлургии и обогащения» (АО «ИМиО»), НАО «КазНИТУ им. К.И.Сатпаева» аккредитована на техническую компетентность в Национальном центре аккредитации Комитета технического регулирования и метрологии – Аттестат аккредитации № KZ-И.02.1138 от 23 февраля 2016 г. (действителен до 23 февраля 2021 г., на соответствие требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»).

Научно-исследовательские работы выполнялись в лаборатории глинозема и алюминия АО «ИМиО».

**Актуальность темы.** Тема является актуальной и своевременной в связи с существующей необходимостью вовлечения в переработку накопленных на Донском ГОКе техногенных шламовых хвостов обогащения, с которыми теряется до 25% хрома. Снижение объемов первичного сырья и их качества требует расширения сырьевой базы и изыскания новых дополнительных источников сырья. Отсутствие рациональных технологий по переработке указанного материала требует проведения дополнительных научных исследований, направленных на расширение фундаментальной базы и наработки экспериментального материала для построения высокоэффективной технологии их переработки.

В диссертационной работе, впервые, показана возможность эффективной переработки хвостов обогащения хромовой руды путем гравитационного обогащения с предварительной химической активацией и последующей комплексной переработкой.

**Новизна темы заключается в:**

- разработке технологии комплексной переработки техногенных хвостов обогащения Донского ГОКа;
- установлении механизма трансформации фазовой структуры хвостов обогащения хромовой руды при химической активации раствором гидрокарбоната натрия;
- определении кинетических параметров и механизма выщелачивания объединенных хвостов обогащения раствором гидросульфата аммония;
- способе регенерации реагента выщелачивания объединенных хвостов обогащения – гидросульфата аммония, путем автоклавной обработки смеси сульфата аммония и серной кислоты;
- способе получения аморфного диоксида кремния из силикатного раствора обработки кека выщелачивания, путем карбонизации в растворе гидрокарбоната натрия.

Научная новизна исследований подтверждена 3 патентами на изобретение РК [5-7].

**Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами.** Результаты, полученные в данной диссертационной работе, тесно связаны с научными исследованиями, проводимыми в рамках решения задач по теме проекта «Определение концентрирования редких и редкоземельных металлов по переделам АО ТНК «Казхром» и разработка способа переработки промпродуктов производства».

**Целью диссертационной работы** является разработка технологии комплексной переработки техногенных хвостов обогащения Донского ГОКа.

**Объект исследования** – техногенные хвосты обогащения Донского ГОКа АО ТНК «Казхром».

**Предмет исследования** – физико-химический состав хвостов обогащения; механизм химической активации хвостов обогащения; процесс



гравитационного обогащения; процесс кислотного выщелачивания; переработка раствора выщелачивания с получением товарных продуктов.

**Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом.**

В задачи исследований входят:

- исследование физико-химических характеристик хвостов обогащения ДГОК;
- разработка технологии получения хромитового концентрата из хвостов обогащения;
- исследование механизма и трансформации фазовой структуры хвостов обогащения ДГОК при химической активации;
- исследование кинетики и механизма выщелачивания хвостов обогащения раствором гидросульфата аммония;
- разработка технологии комплексной переработки хвостов обогащения с получением хромового концентрата, концентратов цветных и редких металлов, РЗЭ содержащего продукта, аморфного диоксида кремния и двойного сульфата магния.

**Методологическая база.**

К числу основных методов исследования и анализов, примененных при выполнении диссертационной работы, относятся:

- критический анализ патентно-информационных источников;
- исследование механизма химической активации сырья методами химического, рентгенофазового, термического анализов и инфрокрасной спектроскопии;
- технологические исследования гравитационного обогащения на концентрационном столе СКО-1 и центробежном сепараторе Knelson KC-MD3 фирмы FLSmidth;
- кинетические исследования процесса сернокислотной технологии переработки шламов на лабораторном и укрупненно-лабораторном оборудовании «Пилотной установки по испытанию Байер-гидрогранатовой технологии» переработки алюмосиликатного сырья АО «ИМиО»;
- химический анализ образцов на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно – связанной плазмой Optima 2000 DV (США, PerkinElmer);
- рентгенофазовый анализ проб с использованием прибора D8 Advance (Bruker AXS GmbH) с помощью программного обеспечения EVA, Search/match и Базы данных карточек ASTM;
- минералогический анализ проб под микроскопом МИН-8, OLYMPUS, Leica DM 2500P с помощью программы Stream BasicR;
- термический анализ проб с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter посредством программного обеспечения NETZSCHProteus;
- исследование фазового состава проб методом инфрокрасной спектроскопии (ИКС) выполнено на ИК-Фурье спектрометре «Avatar 370CSi» посредством программы Transmission E.S.P;

– определение удельной поверхности частиц, удельного объема и среднего размера пор полученного аморфного кремнезема методом одноточечного БЭТ-анализа (метод Брунауэра-Эммета-Тейлера) на приборе «Сорботметр М» (фирма «Катакон», Россия).

**Положения, выносимые на защиту.**

На защиту диссертационной работы выносятся следующие положения:

- механизм трансформации фазового состава при химической активации хвостов обогащения хромовой руды;
- кинетика и механизм выщелачивания хвостов обогащения раствором гидросульфата аммония;
- технология комплексной переработки хвостов обогащения с получением товарных продуктов.

# 1 ОБОСНОВАНИЕ ВЫБРАННОГО НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

На общем фоне развития новых технологий во всех отраслях промышленности возникает потребность предприятий в новых видах сырья, используемого для производства конечной продукции. Изменения требований к новым видам сырья касаются, прежде всего, вопросов доступности сырьевой базы, экологичности и безотходности производства, также снижения себестоимости конечной продукции.

В настоящее время в мире характерно повышение интереса к исследованиям переработки бедных хромовых руд, а также комплексного извлечения полезных компонентов из хвостов обогащения и отвалов [1-2].

В последние годы на лидирующие позиции в производстве феррохрома вышел Китай, где широко используется новая технология получения феррохрома в электродуговых печах постоянного тока (DC-furnace). В ней, в отличие от классической технологии «AC-furnace», с успехом используются тонкие хромитовые концентраты, которые не требуют предварительной агломерации [3]. Основные производители хромитового сырья также увеличивают выпуск тонких хромовых концентратов. В частности, такие концентраты на некоторых рудниках ЮАР получают из отходов от извлечения платиноидов пласта UG-2. В Турции – одной из ведущих стран, добывающих хромиты, запасы руд составляют 26,6 млн.т. при среднем содержании 20%  $Cr_2O_3$  и еще 400 млн.т. более бедных хромовых руд рассматриваются как ресурсный потенциал для использования в ближайшем будущем [4]. В настоящее время в США реализуется проект «Минеральные пески Орегона» (Oregon Mineral Sands), цель которого заключается в промышленном освоении пляжевых песков Тихоокеанского побережья. Основным полезным компонентом является хромшпинелид, хотя содержание его в песках не превышает 10%. Общее количество запасов и ресурсов по месторождениям проекта составляет 11,23 млн.т. при среднем содержании 8,1% хромита (менее 5%  $Cr_2O_3$ ).

Хромовые руды (хромиты) – природные минеральные образования, содержащие хром в таких соединениях и концентрациях, при которых их промышленное использование технически возможно и экономически целесообразно. Среди хромсодержащих минералов только хромшпинелиды служат промышленным источником получения хрома. Главные минералы хромовых руд: хромшпинелиды и силикаты – серпентин, хлорит, иногда оливин, пироксен, плагиоклаз, уваровит, хромактинолит, тальк, брусит, карбонаты, сульфиды и др. Различают сплошные и вкрапленные хромовые руды; среди последних выделяют густовкрапленные (50-80% хромшпинелидов), вкрапленные (30-50%) и редковкрапленные (10-30%).

Наблюдается различное сочетание текстур массивных с полосчатовкрапленными, пятнистыми, нодулярными и др. Содержание важнейших компонентов в руде колеблется (весовые %): 10,5-62,0  $Cr_2O_3$ ; 4,0-34,0  $Al_2O_3$ ; 1,0-18,0  $Fe_2O_3$ ; 7,0-24,0  $FeO$ ; 10,5-33,0  $MgO$ ; 0,4-27,0  $SiO_2$ . В

некоторых рудых содержится 0,1-0,2 г/т элементов группы платины и до 0,2 г/т Au.

Лучшие сорта хромовых руд содержат 42-56% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10-26% FeO.

Цвет хромита меняется от смоляно-черного до коричневатого-черного, в тонких срезах – от прозрачного до непрозрачного; образцы с высоким содержанием хрома имеют красно-коричневый цвет, а с высоким содержанием алюминия – кофейный.

Хромовые руды и концентраты подразделяются на три основные группы: металлургические, огнеупорные и химические.

В металлургическом хромите должно быть не меньше 48% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с соотношением хрома и железа 3:1. Обычно предпочитают твердую кусковатую руду, но для некоторых применений в металлургии можно использовать мягкую руду или хромитовый концентрат.

Большинство руд представляют собой достаточно высокие сорта, и их можно использовать без обогащения. Обогащение руд на практике производится редко, так как оно хотя и увеличивает содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но обычно не улучшает соотношения между хромом и железом.

Хромовые руды выявлены в 36 странах и составляют 15,5 млрд. т. Основная часть их сосредоточена в Казахстане, Индии и ЮАР. Подтвержденные запасы хромовых руд разведаны в 29 странах и составляют 3,9 млрд. т. В мире разведано около 300 месторождений хромовых руд. На стратиформные месторождения приходится 87,5 % подтвержденных запасов. Большая часть их приурочена к глубоким горизонтам месторождений. Запасы хромитов преимущественно для подземной добычи разведаны на месторождениях ЮАР, Зимбабве, Турции, России и Казахстана, а для открытой добычи – на месторождениях Финляндии, Бразилии, Индии, Ирака, Пакистана, Филиппин, США и других стран. К уникальным относятся месторождения хромовых руд с запасами в сотни миллионов тонн, к крупным – десятки миллионов тонн, к мелким – единицы миллионов тонн [8].

Почти 90% производства товарной хромовой руды сосредоточено в трех странах: ЮАР – 46%, Казахстане – 16%, Индии – 16%. Также хромовые руды добываются в Турции, Зимбабве и Финляндии. К крупнейшим горно-обогатительным предприятиям мощностью до 1 млн. т и более относятся: ДГОК, рудный комплекс Кампо-Формозу в штате Баия Бразилии, ГОК Кеми в Финляндии и рудники ЮАР – Винтервельд Крундал и Вондеркоп в Западном хромитовом поясе (район г. Рюстенбург).

## **1.1 Переработка хромовых руд**

В настоящее время переработка хромовой руды на Донском горно-обогатительном комбинате АО ТНК «Казхром» (ДГОК, Республика Казахстан) проводится по гравитационной технологической схеме обогащения (рисунок 1).

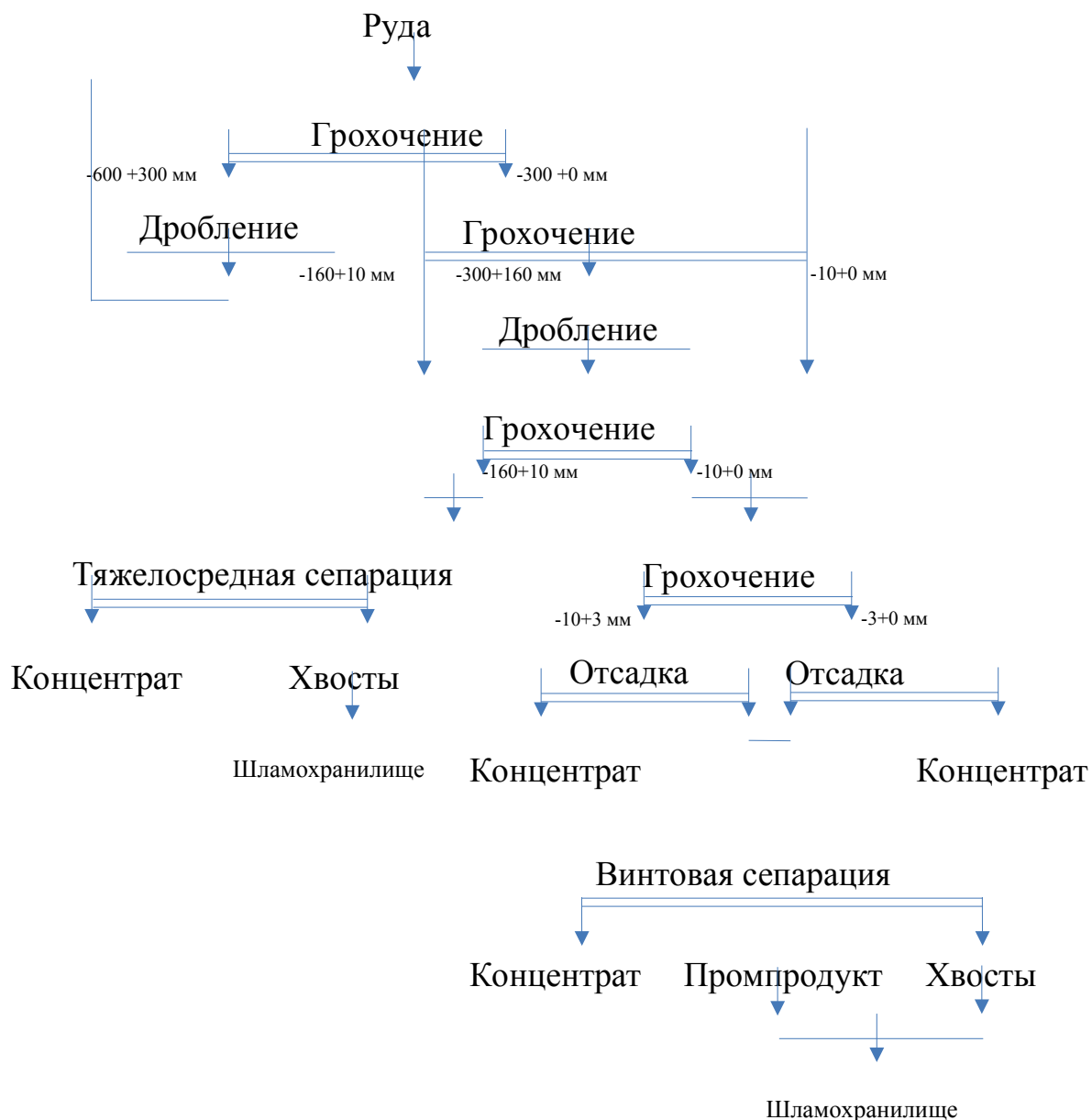


Рисунок 1 – Технологическая схема гравитационного обогащения ДГОК

После процесса рудоподготовки хромовая руда класса 0-160 мм подается на грохоты для разделения на классы 0-10 мм и 10-160 мм. Обогащение руды 10-160 мм производится на тяжелосредней установке «Ведаг».

Концентрат класса 10-160 мм транспортируется на склад готовой продукции. Кусковые хвосты класса 10-160 мм транспортируются на промежуточный склад и далее на шламохранилище.

Подрешетный продукт грохотов – класс 0-10 мм подается на грохот, где разделяется на классы 0-3 мм и 3-10 мм и обогащается отсадочными машинами. Надрешетный продукт класса 3-10 мм подается с грохотов в отсадочную машину ОПС-24.

Концентраты отсадочных машин транспортируются в склад готовой продукции. Хвосты отсадочных машин подвергаются дообогащению на

винтовых сепараторах с получением трех продуктов: концентрата, промпродукта и хвостов.

Хвосты ДОФ-1 поступают на хвостохранилища (шламоохранилища).

Для вовлечения в переработку хвостов обогащения хромовой руды и увеличения объема производства хромового концентрата требуется модернизация существующей схемы обогащения. Кроме этого, хромовые руды содержат много других ценных компонентов, которые могут быть комплексно извлечены, что повысит рентабельность производства.

В представленной работе проведены исследования по технологии комплексной переработки хвостов обогащения хромовой руды, включающей предварительное гравитационное обогащение хвостов и дальнейшую гидрометаллургическую переработку. Продуктами безотходной технологии переработки являются хромовый концентрат, концентраты цветных и редких металлов, а также РЗЭ- и магнийсодержащие продукты.

### 1.1.1 Обогащение хромовых руд

Существуют различные способы обогащения хромовых руд.

Одним из известных методом обогащения является флотация.

Флотация в качестве метода разделения хромсодержащих материалов известна достаточно давно. Например, исследователи Собирадж и Ласковски (Sobieraj, Laskowski) [9] исследовали флотационную активность российских хромитов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  41,8;  $\text{Cr/Fe}$  2,2) в растворах натрия в  $10^{-4}$  М и доцецил аммониевого гидрохлорида. Испытания проводились на фракциях размерами минус 0,2 плюс 0, 075 мм крупности в модифицированной камере Халлимонт (Hallimond) со временем кондиционирования и временем флотации по 5 минут при расходе воздуха (обдува) 5 л/час. Почти 100 процентов для возмещения (восстановления) расходов было реализовано с натриевым лауратом в диапазоне рН от 2,5 до 8,5 и около 65 процентов восстановления было получено при значениях рН от 10 до 12.

С доцецил аммониевым гидрохлоридом полное восстановление достигается в диапазоне рН от 5 до 12. Сравнения с другими хромитами показали, что различия во флотационной активности были обусловлены изменениями в составе жильных минералов. Ионная и молекулярная адсорбции, как полагают, ответственны за флотационные способности натриевого лаурата, в то время как электростатическое взаимодействие между минералом и коллектором предполагает работу с доцецил аммониевым гидрохлоридом.

Были выполнены исследования по обогащению египетских хромитовых руд месторождения Barramuia (Баррамия) [10]. Работа по обогащению была направлена на подавление серпентина и флотацию магнетита во флотационной камере. Обесшламленный материал был добавлен в устройство магнитной флотации (флотационную камеру, расположенную между полюсами С-образного магнита).

Селективная флотации хромита с использованием разбавленной фтористоводородной кислоты до получения pH в 5,6,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в качестве депрессанта серпентина, олеиновой кислоты в керосине в качестве коллектора, а также соснового масла в качестве пенообразователя привело к образованию концентрата с соотношением Cr/Fe в 3,2 и восстановление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  приблизительно в 57 процентов. Соотношение Cr/Fe только в 2,5 было получено без использования магнитного поля.

Хромиты с района Кеми в Финляндии имеют соотношение Cr/Fe варьирующееся от 1,52 до 1,65. С минерологической точки зрения, хромиты связаны с серпантинитом, тремолитом или тальком и карбонатами.

Исследователь Луккаринен (Lukkarinen) [11] в своем исследовании подвел итоги обширной серии испытаний, для того чтобы установить оптимальные условия для обогащения финских руд. Противоречивые результаты были достигнуты во время флотационных экспериментов в связи (вследствии) с изменением структуры жильных (безрудных) минералов, что влияет на характеристики поверхности для различных минералов.

ДГП «ВНИИцветмет» НЦ КПМС РК совместно с ТОО «НИИЦ ERG» [12] в 2016 году выполнен комплекс исследований и разработан Технологический регламент на переработку шламов хвостохранилища Дуберсай ДГОКа. Проба лежалых хвостовых шламов отличалась высоким содержанием оксида хрома 38,09 %, по фазовому анализу хром на 99,3 % представлен хромшпинелидами. Установлено, что наиболее продуктивным классом исходного материала является класс - 0,16 мм, в котором сосредоточено около 94 % всего хрома.

Рекомендуемая технологическая схема включает дезинтеграцию зернистого материала с частичным его измельчением, классификацию на крупные пески, тонкие пески и тонкие шламы с получением гравитационного и флотационного концентратов. Хвосты представлены тонкими первичными шламами (-10 мкм) и отвальными хвостами гравитации и флотации.

В качестве реагентов флотации использованы: собиратель - олеат натрия; модификаторы - сода, жидкое стекло.

Общий хромовый концентрат содержит 50,26 % окиси хрома при извлечении 88,9 % по технологическому балансу. Товарное извлечение окиси хрома должно составить не менее 86 %. Однако в данной работе не решены проблемы утилизации минеральной части хромитов.

Недостатком технологии обогащения флотационным способом является большой расход реагентов и требуемое большое водопотребление.

Известны исследования посвященные гравитационным методам обогащения хромовых руд.

Согласно способа [13] обогащение бедных хромитовых руд включает пульпоподготовку, измельчение, гидрокласификацию-дешламацию, оттирку, гравитационное обогащение, получение хромитового концентрата. Предварительно осуществляют грохочение, а после пульпоподготовки - дезинтеграцию, классификацию с гравитационным отделением хромитового концентрата крупного и среднего класса, из остального продукта после гидрокласификации-дешламации отделяют глинистую основу, подвергают

измельчению и оттиранию для раскрытия зерен хромита, а потом - гравитационному обогащению с получением хромитового концентрата тонкого класса.

Согласно способа [14] обогащение бедных хромитовых руд включает пульпоподготовку, гравитационное обогащение, отвод пульпы с обедненными илистыми фракциями. Пульпу с обедненной илистой фракцией подвергают сгущению, под контролем соотношения твердого компонента в жидкости и скорости потока пульпы проводят дополнительное гравитационное обогащение с выделением хромитового концентрата тонкого класса. Достигается возможность привлекать к переработке обедненные руды и хвосты предварительных стадий обогащения с выделением из них хромитового концентрата с содержанием хромитосодержащей тяжелой фракции не менее 97 %.

Таким образом, для хромовой руды общепринято использование методов флотационного и гравитационного обогащения.

### 1.1.2 Гидрометаллургические способы переработки хромовых руд

Известны гидрометаллургические способы переработки хромовых руд методом хлорирования.

Хлорирование может осуществляться смесью  $\text{CO}$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2$ , при температурах в интервале от 873 до 1173 К. Исследователи Хундкар и Талукдар [15]. использовали  $\text{CCl}_4$  для хлорирования тонковкрапленных хромитовых руд при температурах между 973 и 1073 К в соответствии с реакцией:



Используя этот метод, они хлорировали 80 % железа и 30 % хрома за 2 часа и увеличивали соотношение  $\text{Cr/Fe}$  более чем в три раза. Последующее водное разделение хлоридов является обязательным.

Восстановители, такие как углерод, увеличивают степень хлорирования хромитов в зависимости от количества стехиометрического углерода, и присутствие углерода может вызвать начальное восстановление оксидов.

Оксиды железа входящие в структуру хромитов хлорируются легче, чем оксиды хрома.

Рокоши использовал ступенчатый процесс хлорирования с использованием брикетов руды и восстановителя углерода [16]. Наблюдается предвосстановление соединений железа с последующим выщелачиванием низших оксидов железа кислотами. При 973 К образовался  $\text{CrCl}_3$ , что сделало брикеты очень плотными, и при 1073 К некоторое количество  $\text{CrCl}_3$  начало улетучиваться и образовался  $\text{CrCl}_2$ . Обычно оксиды железа и хрома хлорируют пропорционально их молярному соотношению. Хлорирование оксида железа предпочтительнее оксида хрома, особенно при наличии  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но также и в присутствии  $\text{MgO}$ . Исследователи Мауде и Сахе выявили [17], что обработка



газообразным хлористым водородом хромитовой руды с углеродом может быть достигнуто при температурах, близких к 1273 К.

В способе [18] для повышения отношения содержания хрома к содержанию железа в материале, содержащем хромит, в частности в руде или рудном концентрате хромитсодержащий материал смешивают по меньшей мере с одной солью, получая смесь с концентрацией соли, способствующей избирательному хлорированию железа. Полученную смесь подвергают хлорированию в присутствии СО при температуре, достаточной для образования тонкой пленки расплава вокруг хромита и способствующей избирательному хлорированию железа. Таким образом получают хромитсодержащий продукт, обедненный железом, обеспечивая повышенное отношение хромита к железу по сравнению с исходным материалом.

Недостатки хлорных технологий: все технологии, связанные с непосредственным хлорированием газообразным хлором и его соединениями небезопасны, требуют специального герметичного оборудования и специальных материалов.

Государственное предприятие «ВНИИЦВЕТМЕТ» в 2010 г. [19] выполнил исследования и разработал технологический регламент на проектирование установки по переработке шламов обогатительной фабрики ДГОКа с получением хромитового концентрата и магнийсодержащего целевого продукта методом сернокислотной переработки.

Недостатками разработанной технологии являются: большие объемы загрязненных соединениями железа, хрома растворов сульфата магния, наличие водорастворимого хрома в указанных растворах, сложность технологии, необходимость использования коррозионностойкого оборудования.

Способ получения хромитового концентрата [20] включает комбинацию кислотных методов обработки. Изобретение относится к переработке нетрадиционных видов сырья - серпентинитов и серпентинитовых отвалов пустой породы на хризотил-асбестовых и хромитовых месторождениях, в частности к способу получения хромитового концентрата из бедных хромсодержащих руд. Недостатками данного способа являются: неселективность разделения отдельных компонентов и сложность двухстадийной схемы выщелачивания.

Известны исследования по фторидной переработке. Фторирование хромовых руд протекает быстро при температурах от 1173 до 1273 К. Процесс фторирования может осуществляться с использованием шихты, состоящей из хромита, кокса, и плавикового шпата в атмосфере СО. При этом отношение Cr/Fe увеличивается в продукте до десяти раз [21].

В Бюро Горнорудной Промышленности США основное внимание уделено селективному восстановлению железа в хромитовых рудах с углеродом, который впоследствии удалялся путем выщелачивания с использованием кислот, хром концентрируется в кеке. Исследования показали, что требуется тонкодисперсный хромит (минус 28 меш), углерод и минимальная температура 1473 К. Получен кальцин (огарок) при 1668 К,

который можно выщелачивать при 358-363 К 8 % -ным  $H_2SO_4$ , получая кек с соотношением Fe/Cr выше 3 [22, 23].

В работе [24] был исследован обжиг хромовых руд с последующим газообразным восстановлением. Эксперименты с использованием кислорода и древесного угля с образованием CO были неудовлетворительными. Однако было выявлено, что оптимальные условия включают предварительное окисление кислородом при 1473 К с последующим обжигом с использованием пропан-бутана при 1448 К [25]. Полученное соотношение Cr/Fe и извлечение хрома были превосходными (6,4:1 и 90,9 % соответственно). Стадия предварительного окисления исключает максимальное ограничение размера частиц.

Существуют исследования по разработке технологии комплексной переработки хромового сырья.

Примером технологии комплексной переработки с предварительной сульфатизацией сырья является способ [26]. При переработке проводят смешивание измельченного исходного сырья с концентрированной серной кислотой. Затем проводят обжиг и выщелачивание огарка. Обжиг ведут с добавлением углерода в количестве 6,0-10,0 мас. % от рудного сырья при температуре 1023-1073 К в течение 3 часов. Огарок после обжига выщелачивают водой при T:Ж=1:2,5. Полученную суспензию фильтруют, фильтрат упаривают для кристаллизации семиводного сульфата магния. Осадок после фильтрации подвергают гидроциклонированию для отделения тонкой фракции, содержащей оксиды железа, никеля, алюминия, от крупной фракции, содержащей хромпикотит и кремнезем. Крупную фракцию выщелачивают водным раствором едкого натра с получением щелочного раствора кремнезема и осадка, который отмывают и сушат с получением хромитового концентрата. Техническим результатом является полное выделение кремнеземной составляющей при одновременном безотходном комплексном извлечении ценных компонентов сырья. Недостатками предложенной технологии является невозможность извлечения редкоземельных элементов.

Известный способ [27] включает измельчение, приготовление водной суспензии из хромсодержащего материала, разделение суспензии гравитационными методами на концентрат и хвосты, вывод продуктов разделения, при этом руду перед приготовлением водной суспензии подвергают выщелачиванию в растворах серной кислоты. Способ позволяет комплексно перерабатывать руду с получением товарного магниевого продукта, при этом увеличить выход хромитового концентрата и повысить степень извлечения  $Cr_2O_3$  в концентрат. Недостатками являются: - неселективность разделения отдельных компонентов; сложность разделения продуктов гравитационными методами в растворах серной кислоты.

Способ [28] включает переработку водной суспензии шлама хроматного производства серной кислотой, отделении раствора сульфата магния от твердой фазы (шлама), при этом обработку шламовых хвостов ведут в автоклаве при температуре 383-433 К, начальной концентрации серной кислоты 190-200 г/дм<sup>3</sup>, давлении в автоклаве 0,15-0,7 МПа, продолжительности выщелачивания 2-3

часа при активном перемешивании механической мешалкой с числом 150-250 оборотов в минуту. Шлам дополнительно подвергают обработке карбонатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в количестве 10-20 % от массы шлама. Недостатками является использование дорогих противокоррозионных сталей для автоклавов и неселективное разделение отдельных компонентов.

Похожие результаты получены в способе [29]. Изобретение может быть использовано для получения высокочистого диоксида кремния при комплексной переработке магнийхромсодержащего рудного сырья, состоящей из серпентинита, хромита, пироксена и других минералов. Способ включает разложение его раствором минеральных кислот, обработку нерастворимого остатка, нейтрализацию фильтрата с осаждением гидроксидов содержащихся в нем металлов. Обработка нерастворимого остатка включает обжиг при температуре 623-873 К, последующее растворение в едком натре до остаточной щелочности 40-60 г/л NaOH с получением хромитового концентрата, и осаждение диоксида кремния из фильтрата раствором соляной кислоты до остаточной кислотности 2-15 г/л HCl. Недостатками являются сложность технологии, наличие операции нейтрализации, приводящей к безвозвратным потерям кислоты.

В способе комплексной переработки серпентинита наряду с магнием получают концентраты цветных металлов [30]. Серпентинит выщелачивают соляной кислотой, с получением хлормагниевого раствора и диоксида кремния. Хлормагниевого раствора очищают от примесей нейтрализацией с получением железоникелевого концентрата. Из очищенного хлормагниевого раствора синтезируют карналлит. Железоникелевый концентрат выщелачивают 10-15 %-ной соляной кислотой при температуре 353 К до pH 3-5, суспензию фильтруют с получением железосодержащего осадка и раствора, содержащего хлорид никеля. Из раствора, содержащего хлорид никеля, выделяют соединения никеля обработкой раствором гидроксида натрия при pH 8,0-8,5, осадок промывают от водорастворимых солей - хлоридов, сушат и прокачивают с получением никелевого концентрата.

Способ [31] включает растворение серпентинита в серной кислоте, охлаждение получаемой смеси до температуры кристаллизации, промывку закристилизованной смеси водой, отделение нерастворившегося остатка от полученного сульфатного раствора, последовательную очистку полученного фильтрата от примесных металлов осаждением в виде гидроксидов, отделение осадка, обработку полученного раствора щелочным реагентом, отделение осадка магнийсодержащего соединения, промывку осадка водой, термообработку. При осаждении магнийсодержащего соединения из ранее очищенного от примесных металлов сульфатного раствора используют 7-15 % раствор каустической соды, а осадок магнийсодержащего соединения пропаривают в кипящем растворе в течение 15-30 минут до полного разложения растворимых бикарбонатов магния.

В способе [32] магнийсодержащие материалы подвергают декарбонизирующему обжигу при температуре 993-1053 К в слабовосстановительной атмосфере. Затем охлаждают в нейтральной

атмосфере до температуры 373 К и выщелачивают минеральной кислотой. Полученный фильтрат нейтрализуют карбонатом натрия или едким натром постадийно: на первой стадии при рН 4-4,5 с добавлением перекиси водорода для окисления двухвалентного железа до трехвалентного и осаждения его в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , на второй стадии - при рН 7,0-8,0 для осаждения гидроксидов кальция и алюминия. Из фильтрата при рН 12 получают магний в осадке в виде карбоната или гидроксида, который направляют на термообработку с получением оксида магния. В качестве магнийсодержащего материала используют отходы основной флотации талькового производства, которые предварительно подвергают гравитационному обогащению. Изобретение позволяет комплексно использовать магнийсодержащие материалы.

Изобретение [33] относится к технологии переработки нетрадиционных видов минерального сырья и предназначено для получения чистой окиси магния (периклаза) из серпентинитов и серпентинитовых отвалов пустой породы на хризотил-асбестовых и хромитовых месторождениях. Разложение серпентинита осуществляют серной кислотой с концентрацией в интервале 10 – 50 % с последующим удалением примесей гидроксидов при рН 8 - 8,5, карбонизацией чистого раствора сульфата магния и термическим разложением образованного карбоната магния до его окиси. С целью интенсификации процесса разложение серпентинита серной кислотой производят при 363–373 К.

В способе [34] переработка магнийсодержащих материалов включает обработку серной кислотой при нагревании, очистку полученного раствора сульфата магния от примесей металлов, отделение образующего осадка и осаждение соединения магния с последующим термическим разложением его до оксида магния, при этом обработку материалов проводят в две стадии, на первой стадии - фильтратом пульпы выщелачивания и промывной водой со второй стадии при начальной концентрации серной кислоты 100 - 130 г/л при Ж:Т=(3:4):1, а на второй стадии раствором серной кислоты при начальной ее концентрации 350 - 600 г/л при Ж:Т=(1,5:2,5): 1. Гидролитическую очистку полученного раствора осуществляют с продувкой воздухом, а термическое разложение полученного соединения магния проводят при температуре 1373-1773 К. Использование предлагаемого способа позволяет получать магний с высокой степенью извлечения в конечный продукт.

В способе [35] получают модифицированные красные железоксидные пигменты методом выщелачивания серпентиновой магний-хромсодержащей рудной смеси серной или соляной кислотой с получением кислого железосодержащего раствора, обработку его перекисью водорода, нейтрализацию до рН=7,0-8,0. Полученную суспензию фильтруют, осадок гидроксида железа растворяют серной или соляной кислотой, обрабатывают щелочным реагентом до рН=2,0-6,0, фильтруют. Далее осадок гидроксида железа отмывают от водорастворимых ионов, сушат и обжигают при температуре 823-973 К. Изобретение позволяет получить красные железоксидные пигменты с широкой гаммой оттенков при переработке и обезвреживании сульфатных и хлоридных отходов, полученных в процессе производства периклаза и хромитового концентрата.

Таким образом, анализ существующих способов переработки хромитсодержащих руд, материалов и хвостов обогащения показывает разнообразие существующих технологических приемов, включающих получение не только хромитового концентрата, но и возможное комплексное извлечение ценных сопутствующих компонентов.

Недостатками известных технологий является низкая эффективность, большой расход реагентов, применение энергозатратных операций обжига.

Отличием предлагаемой технологии комплексной переработки от существующих является проведение гравитационного обогащения с предварительной химической активацией хвостов обогащения хромовых руд, использование регенерируемого кислотного реагента при гидрометаллургической переработке.

## **1.2 Характеристика сопутствующих продуктов комплексной переработки хвостов обогащения хромовой руды**

В XXI веке в соответствии с требованиями научно-технического прогресса сохраняется устойчивый рост потребления и производства редкоземельных элементов (РЗЭ). По определению известных ученых редкоземельные металлы – это золото XXI века. Лантаноиды, а также скандий и иттрий используют: в космической технике и радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, машиностроении, производстве специальных сталей химической промышленности, в металлургии и т. д.

По данным экспертов, в группе РЗЭ основной спрос отмечается на оксиды неодима и диспрозия ввиду высокой потребности в них сферы производства магнитов. В настоящее время треть всех потребляемых в мире РЗЭ используется в производстве катализаторов. Этот рынок состоит из двух крупных сегментов: производство промышленных катализаторов и фильтров - нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей [36].

Церий, лантан и празеодим входят в состав высокотехнологичных стекол специального назначения, например, пропускающих инфракрасные и поглощающих ультрафиолетовые лучи. Соединения РЗЭ применяют для создания лазерных и других оптически активных элементов в оптоэлектронике. Диспрозий необходим для создания гибридных автомобильных двигателей. Самарий и неодим – основа мощных постоянных магнитов. Мобильные телефоны, компьютерные жесткие диски, мониторы и другие теперь уже повседневные достижения прогресса немислимы без РЗЭ [37].

Высоким содержанием редкоземельных элементов, редких металлов и золота характеризуются урановые месторождения. В них преимущественно накапливаются легкие лантаноиды (лантан, церий).

Максимальное содержание тяжелых лантаноидов (иттербий, лютеций) в Республике Казахстан отмечаются в урановых месторождениях - Заозерное и Тастыкольское Коксенгирского рудного узла. Выявлены высокие концентрации самария, лютеция, скандия, иттрия, европия на некоторых участках Грачевского узла.

Высоким содержанием редкоземельных элементов и редких металлов отличаются также месторождения Балхашского узла, концентрирующего отчасти европий, иттербий и лютеций. По специфическому набору редкоземельных элементов выделяется группа Шоккарагайских рудопроявлений и аномалий. В оловорудных зонах месторождений Донецкое и Сырымбет выявлены лантан, церий, самарий, европий, иттербий, лютеций и скандий, а в колумбите Лосевского месторождения - промышленно высокие содержания самария, иттербия и скандия.

Кроме урановых руд, по данным Института геологических наук, редкоземельные элементы залегают в титано-редкоземельном месторождении «Кундыбай», редкометальных — Верхнее Кайракты, Жанет, Южный Жаур, Коктенколь, Верхнее Эспе, Йосор, Карасу, в фосфоритовом массиве Каратау и карбонатитовых - Дубровский, Красномайский и Барчинский.

К числу цветных металлов, присутствующих в хромовой руде относится никель и кобальт.

Никель является блестящим, серебристо-белым металлом, который был открыт в 1751 году. Привлекательные свойства позволяют использовать никель как чистый металл, так и в сплавах со многими другими металлами [38].

Никель встречается в природе преимущественно в виде оксидов, сульфидов и силикатов. Руды никеля добываются приблизительно в 20 странах на всех континентах, а плавильные и рафинировочные мощности имеются в 25 странах. В основном, никель производится и используется в форме ферроникеля, оксидов и других химикатов, а также как чистый металл. Никель также получается из лома и отходов, и большие объемы вторичного никеля поступают на мировой рынок вместе с первично произведенным металлом.

Материально-сырьевая база Земли, по мнению исследователей, располагает запасами никеля более чем на 100 лет при существующем темпе горной промышленности.

С учетом привлекательных свойств, никель широко используется в более чем 300 тыс. продуктов потребления в промышленности, военной сфере, транспортной и космической отраслях, судостроении и строительстве. Самое большое использование, однако, никель получил в качестве компонента сплава, наряду с хромом и другими металлами, в производстве высокопрочных и термостойких сталей.

Приблизительно 65% никеля используются в производстве нержавеющей стали, и 20% для производства других сталей и сплавов цветных металлов (включая «супер» сплавы), часто для узкоспециализированных промышленных, космических и военных применений. 9% используются в гальванических покрытиях и 6% в других сферах, включая монеты, производство химикатов и батарей. Мировой рынок нержавеющей стали растет на 5% в год, что обеспечивает рост спроса на никель в последние годы.

Кобальт - серебристо-белый, слегка желтоватый металл с розоватым или синеватым отливом. Хотя кобальт довольно широко распространен в земной коре - 0,002% общей массы, его низкая концентрация позволяет добывать этот металл, в основном, как побочный продукт производства другого металла.

Почти все месторождения содержат кобальт в сочетании с никелем или медью, а некоторые с мышьяком и серебром [38, с. 22].

Разведанные запасы кобальта в настоящее время позволят добывать этот металл в течение по крайней мере 100 лет, а если принимать во внимание ресурсы мирового океана, то еще в течение 200 или 300 лет. Таким образом, можно говорить о том, что запасы кобальта достаточно велики, однако его доступность будет зависеть от многих факторов, таких как цена, спрос, технический прогресс и мировой экономический рост.

До недавнего времени поставки кобальта на мировой рынок имели преимущественно африканское происхождение (Медный пояс Демократической Республики Конго и Замбии), но в последние несколько лет, в маршрутах поставки кобальта произошли изменения. Крупными производителями кобальта стали Австралия, Бразилия, Куба, Россия и Китай. Кобальт как побочный продукт никелевых операций стал преобладать в связи с развитием нескольких важных латеритных проектов и с появлением инновационной технологии, позволяющей производить кобальт как основной металл. Согласно оценкам, в настоящее время производство кобальта в мире распределено следующим образом: побочный продукт производства никеля - 57%, побочный продукт производства меди и других элементов - 37%, основное кобальтовое производство - 6%.

Кобальт может также быть получен как побочный продукт горной промышленности драгоценных металлов, как, например, в Южной Африке (обычно как сульфат) или произведен как основной продукт из концентратов (в Марокко). Здесь компания СТТ построила рафинировочный завод в 1999 году, который производит очищенный металл и окись.

Конечный сектор использования кобальта – суперсплавы, которые исторически были самым крупным потребителем данного металла. В последние годы пальму первенства перехватил аккумуляторный сектор, на который теперь приходится самая большая доля производимого кобальта. Дальнейшее развитие этого сектора прогнозируется в следующем десятилетии по причине роста производства батарей, особенно для портативных устройств, а также для нового поколения гибридных автомобилей и всех электромобилей. Спрос на суперсплавы будет стимулироваться ростом производства гражданских самолетов, увеличением потребности в оборонной промышленности и спроса на газовые турбины для производства электричества.

В настоящее время увеличение потребления кобальта происходит за счет роста спроса в химической промышленности, прежде в производстве аккумуляторов и в катализаторах. Потребление в химической промышленности составляет приблизительно 54% мирового спроса на кобальт, а 46% приходится на металлургический сектор.

Кобальт сейчас считается очень важным металлом, стоящим как в центре новых технических разработок, так и в центре уже разработанных систем аккумулирования энергии и каталитических процессов, которые так важны для человечества в настоящее время. Кобальт также находит все большее применение в биотехнологиях, крайне важных для здоровья человека и

диагностики. Фактически кобальт так важен для промышленного развития, что Европейский союз (ЕС) признал, что это - критический металл для ЕС в его Сырьевой инициативе (Raw Materials Initiative), которая была предпринята, чтобы помочь защитить промышленность ЕС от эффектов возможного разрушения в результате возможного перебоя поставок стратегического сырья.

Поскольку кобальт, по существу, побочный продукт, в основном, от производства никеля и меди, цена на кобальт обычно имеет ограниченное отношение к жизнеспособности проекта. Однако, жизнеспособность основных операций по кобальту критически зависит от цены на кобальт и таким образом, сильная проектная экономика очень важна.

В хромовой руде присутствуют редкие металлы – галлий и ванадий.

Галлий относится к группе редких металлов. Простое вещество галлий - мягкий пластичный металл серебристо-белого цвета [38, с. 22].

Среднее содержание галлия в земной коре 19 г/т. Галлий типичный рассеянный элемент, обладающий двойной геохимической природой. Ввиду близости его кристаллохимических свойств с главными породообразующими элементами (Al, Fe и др.) и широкой возможности изоморфизма с ними, галлий не образует больших скоплений, несмотря на значительную величину кларка.

Месторождения галлия известны в Юго-Западной Африке, России, странах СНГ. Мировые ресурсы галлия в бокситах оценены в более чем один миллиард килограммов. Кроме того, существенное количество галлия имеется в мировых запасах цинковых руд. Однако, только маленькая часть галлия в бокситах и цинковой руде экономически восстанавливается.

Два основных источника коммерческого галлия - его извлечение из бокситов при производстве глинозема и извлечение из остатков, являющихся результатом выщелачивания окиси цинка до электролиза.

Галлий не существует в земной коре в элементной форме, а встречается чаще всего в виде соли галлия (III). Производится прежде всего из бокситов.

Вторичное восстановление (переработка) галлия. Дефицит галлия получаемого из руды привел к существенным объемам его вторичного производства. В Японии приблизительно 90 тонн металлического галлия было произведено путем переработки из отходов, а еще 60 тонн галлия - потенциально содержащегося в пределах эпитаксии жидкой фазы производственная "петля", не сразу доступных для потребления или в форме годной к употреблению в других целях.

Вторичное восстановление галлия при производственных процессах полупроводников - также важный источник. Из-за многошаговой природы изготовления полупроводника и требования чрезвычайно высококачественного контроля на каждом этапе, требуется намного больший объем галлия, чем фактически содержится потом в полупроводниках.

Китай является ведущим производителем первичного галлия, далее следуют Германия, Казахстан, Украина, Южная Корея и Россия. Галлий также производится в Венгрии и Японии. Мировое производство рафинированного галлия, включая извлечение из отходов, оценивается в 378 тонн (2011 год).



Галлий производится при переработке отходов в Канаде, Германии, Япония, Великобритания и США. Нео Материал оценил, что 50% галлия, который потребили во всем мире в 2010 году прибыл из переработанных источников.

Основными производителями галлия в Китае являются Aluminium Corporation China Ltd, Пекин Цзя Semiconductor Material Co. Ltd, китайский кристалл Technologies Ltd, восток галлий Хоуп Миэнчи Industry Co. и Чжухай Фанюань. Общие производственные мощности Китая по производству галлия в 2010 году оценивались в 141 тонну.

Большая часть мощностей по производству первичного галлия теперь расположена в Китае, Германии и Казахстане, после сокращения числа компаний, очищающих галлий в России и закрытия завода во Франции.

Галлий - основа электронной промышленности. Галлий является базой соединений, таких как Арсенид галлия (GaAs) и нитрид галлия (GaN), полупроводников, используемых в электронной промышленности. Он также используется при изготовлении ячеек памяти.

Мировой спрос на галлий в последние годы был самым сильным в оптикоэлектронной промышленности, особенно в светодиодах. Из-за лучших свойств, GaAs все больше используется вместо кремния в интегральных схемах многих защитных приложений.

В целом, использование галлия в некоторой электронике сдержано из-за его ограниченного количества. Металл заменяется как менее экономически важный, с полным мировым производством, составляющим только приблизительно одну десятую от производства из индия.

Ванадий - пластичный металл серебристо-серого цвета, который относится к рассеянным элементам и в природе в свободном виде не встречается. Содержание ванадия в земной коре  $1,6 \cdot 10^{-2}\%$  по массе, в воде океанов  $3 \cdot 10^{-7}\%$ . Наиболее высокие средние содержания ванадия в магматических породах отмечаются в габбро и базальтах (230-290 г/т). В осадочных породах значительное накопление ванадия происходит в биолитах (асфальтитах, углях, битуминозных фосфатах), битуминозных сланцах, бокситах, а также в оолитовых и кремнистых железных рудах. Близость ионных радиусов ванадия и широко распространённых в магматических породах железа и титана приводит к тому, что ванадий в гипогенных процессах целиком находится в рассеянном состоянии и не образует собственных минералов. Его носителями являются многочисленные минералы титана (титаномагнетит, сфен, рутил, ильменит), слюды, пироксены и гранаты, обладающие повышенной изоморфной ёмкостью по отношению к ванадию. Важнейшие минералы: патронит  $V(S_2)_2$ , ванадинит  $Pb_5(VO_4)_3Cl$  и некоторые другие. Основной источник получения ванадия - железные руды, содержащие ванадий как примесь. Известны месторождения в Перу, Колорадо, США, ЮАР, Финляндии, Австралии, Армении, России [38, с. 22].

Китай производит приблизительно половину мирового предложения ванадия в настоящее время.

Существует три главных источника ванадиевого сырья в мире. Отходы сталелитейных заводов в Китае, России, Южной Африке и Новой Зеландии составляют сырье для двух третей мирового ванадиевого производства. Ванадий, входящий в состав ферротитановых магнетитных руд, отделяется на сталелитейных заводах в ванадиевый концентрат (как правило, около 10%V). Концентрат производится как побочный продукт на этих заводах.

Ферротитановые магнетитные руды в ЮАР и Австралии добываются и обогащаются непосредственно для извлечения ванадия. Также немного ванадия присутствует обычно в каменном угле, добываемом в китайских областях Шэньси Хунань, Гуанзу и Хубэй. Предприятия, работающие по такой схеме, поставляют сырье приблизительно для 22% мирового ванадиевого производства.

Вторичные материалы, получаемые в результате переработки содержащих ванадий отходов составляют приблизительно 11% глобального ванадиевого производства. Небольшие количества ванадия содержатся в топочных шлаках и пепле или отработанных катализаторах, применяемых для нефтепереработки или при сжигании на электростанциях.

подавляющее большинство (92%) спроса на ванадий исходит от производителей легированных сталей. Ванадий также используется в производстве сплавов титана для космоса и промышленных целей. Приблизительно 3% глобального ванадиевого потребления находится в нефтехимическом секторе, катализаторах и датчиках контроля загрязнений, керамических пигментах, специальном стекле и в химической промышленности.

Мировой спрос на ванадий сегодня стимулируют две базисные переменные: объемы мирового производства стали, и норма потребления ванадия на тонну стали (килограмм V используемый на метрическую тонну произведенной стали или KgV/MT стали) в пределах сталелитейной промышленности. Изменения этих двух переменных будут главными факторами, определяющими изменения мирового спроса на ванадий в ближайшие годы.

Если смотреть на баланс поставки/спрос при детализации источника поставки, то производство ванадия как побочного продукта сталеварения или только первичное производство не смогут удовлетворить растущий спрос. В результате все три источника производства, включая вторичную переработку, будут требоваться в ближайшие годы, чтобы полностью соответствовать потребностям рынка. В связи с этим попутное извлечение ванадия, при комплексной переработке хромитсодержащих шламов, позволит расширить его сырьевую базу и служить дополнительным источником для производства дефицитного металла.

В результате гидрOMETаллургической переработки хвотов гравитационного обогащения в товарные продукты извлекаются аморфный диоксид кремния и магнийсодержащие продукты.

Диоксид кремния является одним из распространенных веществ в природе. Он находит широкое применение в современной индустрии, в том

числе строительной. Цемент, бетон, силикатные стекла, огнеупоры и теплоизоляция, тонкая и грубая керамика, производимые на основе диоксида кремния, имеют огромное хозяйственное значение.

Аморфный диоксид кремния нашел широкое применение как сорбент, селективный поглотитель, наполнитель и т.д. Его физико-химические свойства обусловлены пористой структурой и развитой поверхностью. Существуют различные способы получения диоксида кремния. Классическими являются способы синтеза их из природных кремнийсодержащих пород (диатомита, трепела, нефелина, кварцевого стекла и др.) сплавлением с щелочными плавнями с последующими выделением кремниевой кислоты из плава действием минеральных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Данные методы трудоемки, энергозатратны. Методы получения диоксида кремния без сплавления породы являются более экономичными и энергосберегающими. Однако многие из них осуществляются в сложных аппаратах, автоклавах при определенном давлении и т.д. [39-43].

Известен способ получения аморфного диоксида кремния из силикатных растворов. Раствор готовят из силикат-глыбы, путем обработки водой в автоклаве при повышенной температуре. Силикатный раствор карбонизируют углекислым газом при температуре 348-358 К до pH 9,2-9,5. Полученный осадок нейтрализуют подкисленной водой (3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до pH 5-6, затем его отделяют, промывают горячей водой и высушивают при 378 К [44].

Способ не пригоден для получения аморфного диоксида кремния из минерального кремнеземсодержащего сырья, так как при обработке такого сырья водой диоксид кремния не извлекается.

Известен способ получения аморфного диоксида кремния, в котором в качестве исходного кремнеземсодержащего сырья используют природную горную породу – диатомит с содержанием  $\text{SiO}_2$  70-75 мас. % [45]. Сырье измельчают до получения фракции с тониной помола -0,01 мм и предварительно подвергают обжигу при температуре 873-1173 К. После обжига сырье обрабатывают щелочным раствором в режиме кавитирующей среды, создаваемой электроимпульсным способом в реакторе при температуре 353 - 363 К, при напряжении и мощности 5-10 кВ и 1,2 - 1,5 кВт соответственно и частоте следования импульсов 2-7 Гц. Далее проводят отделение образовавшегося осадка и осаждение диоксида кремния из полученной жидкой фазы минеральной кислотой, последующую его промывку и сушку.

Недостатками способа являются большой расход реагентов-кислоты и щелочи, необходимость использования дорогостоящего оборудования для тонкого измельчения руды и электроимпульсного выщелачивания.

Согласно способа [43] получение аморфного диоксида кремния, включает измельчение кремнеземсодержащего сырья до крупности -0,01 мм, обработку щелочным раствором при температуре 423-443 К, отделение образовавшегося осадка и нейтрализацию фильтрата минеральной кислотой с осаждением диоксида кремния, последующей его промывкой и сушкой. В качестве исходного кремнеземсодержащего сырья используют природную горную породу – маршалит, измельчение осуществляют в центробежном аппарате до

получения фракции с тониной помола 0,01 – 0,015 мм, последнюю подвергают щелочной обработке 8 – 10 % раствором гидроксида натрия, взятом в соотношении Ж:Т = 4,5 – 5,5 : 1, осаждение диоксида кремния из полученного силикатного раствора ведут 45 – 50 % азотной кислотой путем дозированной загрузки в течение 0,5 – 1 часа, целевой продукт промывают горячей водой и дополнительно обрабатывают 10 – 12 % азотной кислотой.

Недостатками данного способа являются большой расход кислоты при осаждении диоксида кремния в процессе нейтрализации силикатного раствора кислотой, необходимость измельчения исходного сырья до крупности -0,01 мм с использованием дорогостоящего, малопроизводительного оборудования.

Магнийсодержащие продукты нашли широкое применение в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Магний сернокислый семиводный в природе содержится в осадочных породах, остающихся после высыхания озер, а также кристаллизуется из вод минеральных источников. На воздухе постепенно выветривается.

Традиционно сырьем для промышленного получения сульфата магния служат морская вода, природные рассолы, твердые залежи соли.

Сульфат магния применяется в основном как сырье в фармацевтической промышленности – как спазмолитическое, слабительное (английская соль) и желчегонное средство. Часть продукции используется предприятиями целлюлозно-бумажной отрасли, использующим сульфат магния как наполнитель и отбеливатель в производстве бумаги.

Магний сернокислый семиводный используют для получения чистого оксида магния для металлургической промышленности, в производстве огнеупоров, в производстве магнезиальных цементов, как утяжитель хлопка и шелка, протраву при крашении тканей, для пропитки марли с целью снижения ее горючести, как наполнитель в производстве бумаги, в производстве удобрений.

Сульфат магния может быть использован при получении аммошениита. Аммошениит является двойной солью состава  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot x\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [46]. Растворимость в воде при 393 К 18,1 г/дм<sup>3</sup>. Является высокоэффективным минеральным удобрением, особенно при выращивании картофеля. В Германии аммошениит выпускается двух марок азотомагнезия 10/8 и 15/4. Кристаллы аммошениита из растворов начинают выпадать при снижении температуры ниже 323 К. Таким образом получение аммошениита в технологических процессах способствует выводу большей части растворимого магния из сульфатных.

Магниевые удобрения, содержат в качестве основного питательного элемента Mg. Последний необходим растениям в течение всей жизни, особенно в начале их развития и в период плодоношения. Этот элемент входит в состав хлорофилла, фитина (Mg – соль гексафосфорнокислого эфира инозита) и пектинов (Ca-Mg соли полисахаридов, состоящих из остатков галактуроновой кислоты); активизирует многие ферменты; стимулирует поступление фосфора из почвы и его усвоение растительными организмами; обеспечивает (вместе с Ca и Mn) стабильность в клетках структуры хромосом и коллоидных систем; повышает защитные реакции, напряжение засухоустойчивость.

При недостатке Mg в сельскохозяйственных культурах (менее 0,2 % MgO на сухую массу) усиливается активность пероксидазы, снижается содержание аскорбиновой кислоты и глюкозы; это вызывает магниевое голодание - хлороз и мраморность листьев. В качестве магниевых удобрений используют (непосредственно или после переработки) прир. магнийсодержащее сырье: карбонаты и силикаты Mg, его соли, встречающиеся в калийных и борных рудах, и соли, получаемые из морских вод и соленых озер. Кроме того, Mg входит в состав сложных (азот-, калий- и фосформагниевых), смешанных и других удобрений, а также отходов промышленности. Наиболее распространены: доломитовая мука  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$  (18-20 % MgO), доломитовая мука + аммиачная селитра (мех. смесь 1:1, 10 % MgO), полуобожженный доломит  $MgO \cdot CaCO_3$  (27 % MgO); дунитовая мука  $Mg_2SiO_4$  (47 % MgO), серпентинитовая мука  $Mg_3H_4Si_2O_9$  (до 45 % MgO, осн. минерал - серпентин), вермикулит, или гидрослюда (14-30 % MgO); жженая магнезия (не менее 89 % MgO); эпсомит, или сульфат магния  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (13,7 % MgO); аммошениит  $(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$  (не менее 10% MgO); магниевый плавленный фосфат  $\alpha Ca_3(PO_4)_2 \cdot MgSiO_3$  (12 %), техн. магниевый аммоний фосфат  $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  (45,5-48,06 % MgO); калийно-магниевый концентрат  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$  (содержит 9 % MgO), калимагнезия  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$  (8-10 % MgO), полигалит  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (5 % MgO); карналлит  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (14 % MgO), каинит  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$  (10 % MgO); борат магния  $Mg_3(BO_3)_2$  (19 % MgO). Магниевые удобрения применяют на кислых супесчаных дерново-подзолистых, а также на красноземных и торфяно-болотных почвах для предпосевного внесения (или при обнаружении признаков магниевое голодания) под картофель, сахарную свеклу, рожь овес, гречиху, бобовые кукурузу, коноплю, просо, чай, цитрусовые и других. Использование магниевых удобрений можно совмещать с известкованием урожайности сельскохозяйственных культур, а также способствует повышению содержания крахмала в картофеле, сахара в сахарной свекле, витаминов в овощах, протеина в зеленой массе кукурузы и других, а также всхожести семян и т.д.

Таким образом, при комплексной переработке хвостов обогащения хромовых руд возможно получение востребованных сопутствующих полезных компонентов – концентратов цветных, редких металлов, а также аморфный диоксид кремния, РЗЭ- и магнийсодержащие продукты.

Для постановки дальнейшей работы необходимо проведение физико-химических исследований хвостов обогащения Донского ГОКа.

### **1.3 Выводы по 1 главе и постановка задачи исследований**

В Казахстане при переработке хромовой руды на ДГОК АО «ТНК «Казхром»» образуются хвосты обогащения. Вовлечение в переработку хвостов позволит не только решить экологические аспекты, но и расширить сырьевую базу для получения хромитового концентрата и других сопутствующих ценных компонентов.

Анализ существующих способов переработки хромитсодержащих руд, материалов и хвостов обогащения показывает разнообразие существующих технологических приемов, включающих получение не только хромитового концентрата, но и возможное комплексное извлечение ценных сопутствующих компонентов.

Основным недостатком действующих технологий переработки бедных хромитовых руд является низкая эффективность, большой расход реагентов, применение энергозатратных операций обжига и образование токсичного отхода обогащения руды – шлама, складированного в шламонакопителях. Утилизация шлама нигде в мире не решена, что обусловило закрытие производства хрома в ряде развитых стран Европы и Японии. Высокое содержание оксида магния в шламе препятствует его использованию в производстве цемента, а высокое содержание кальция и кремния в производстве огнеупорных материалов.

## **2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ**

### **2.1 Методы исследования**

Физико-химический анализ хвостов обогащения проводили методами химического, рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового, термического и минералогического, гранулометрического анализов.

Химический анализ хвостов выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно – связанной плазмой Optima 2000 DV (США, PerkinElmer).

Ситовой анализ проводили путем просеивания на механическом анализаторе.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием прибора D8 Advance (Bruker AXS GmbH),  $\alpha$ -Cu, напряжение на рентгеновской трубке 40/40. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз осуществляли с помощью программы Search/match с использованием Базы данных карточек ASTM.

Минералогический анализ проводили под микроскопом МИН-8 при увеличении 320х, а также под микроскопом OLYMPUS при увеличении 200х, 400х в проходящем свете в иммерсионной среде и в полированных шлифах в отраженном свете под инвертированным микроскопом Leica. Микрофотографии проб в отраженном свете изготовлены при увеличении 300х под инвертированным микроскопом Leica, в проходящем свете под микроскопом OLYMPUS при увеличении 200х, 400х с помощью программы Stream BasicR.

Термический анализ хвостов был проведен с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Перед нагревом печное пространство откачивалось и затем продувалось инертным газом. Нагрев проб осуществлялся со скоростью 283 К/мин., в атмосфере высокоочищенного аргона. Объем поступающего газа варьировался в зависимости от химического анализа пробы и выдерживался в пределах 80 – 90 мл/мин. Охлаждение велось до 573 К со скоростью 288 К/мин. Обработка результатов, полученных с помощью STA 449 F3 Jupiter, производилась посредством программного обеспечения NETZSCHProteus.

### **2.2 Результаты исследований и их обсуждение**

Для исследований была использованы хвосты обогащения хромитсодержащих руд дробильно-обогащительной фабрики ДОФ-1 ДГОК.

#### **2.2.1 Изучение вещественного и фазового состава**

Химический состав хвостов обогащения приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав хвостов обогащения

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
Cr	17,27	Zn	0,1
Fe	6,37	Co	0,02
Mg	17,64	Cu	0,008
Si	10,05	V	0,02
Al	1,86	Ga	0,0059
Ca	0,54	∑РЗЭ	0,04561
Ni	0,28		

Развернутые результаты элементного анализа на РЗЭ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание РЗЭ в хвостах обогащения

Редкоземельные элементы, ppm										
Ce	Dy	Gd	La	Lu	Nd	Sc	Sm	Tb	Y	∑РЗЭ
4,99	9,87	316,30	1,25	0,19	0,48	1,73	115,05	3,84	2,40	456,1

Исследование гранулометрического состава хвостов проводили на классе пробы крупностью  $-1,0 +0$  мм. Результаты ситового анализа приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Распределение оксида хрома по классам крупности

Наименование	Выход, %	Содержание Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Распределение Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
+1,0	4,59	12,3	2,23
-1,0+0,5	3,85	12,0	1,83
-0,5+0,2	8,9	9,15	3,22
-0,2+0,071	16,46	15,64	10,2
-0,071+0,05	9,53	31,8	12,02
-0,05+0	56,67	31,4	70,5
ИТОГО	100	25,24	100,0

Основное количество оксида хрома сосредоточено в классе крупности  $-0,05 +0$  мм и составляет 70,5 %, при содержании 31,4 %. В классе крупности  $-0,71 +0,05$  мм оксида хрома распределено до 12,02 %, при его содержании 31,8 %. Содержание оксида хрома в верхних классах крупности  $+0,2$  мм составляет от 9,15 до 12,3 %, при этом потери оксида хрома составят 7,28 %.



Для разработки комплексной технологии переработки хвостов обогащения проведен анализ содержания сопутствующих хрому элементов в выделенных классах крупности (таблицы 4, 5).

Полученные результаты гранулометрического состава хвостов показывают, что, продуктивным классом крупности для обогащения является фракция -0,2 +0 мм, в ней содержится от исходного количества, масс %: 78,84 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 91,62 ZnO; 77,6 NiO; 86,18 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 82,7 CuO.

Таблица 4 – Содержание сопутствующих элементов в хвостах обогащения по классам крупности

Класс, мм	Содержание, %					
	+1,0	-1,0+0,5	-0,5+0,2	-0,2+0,071	-0,071+0,05	-0,05+0
Элемент						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,99	9,03	8,22	8,95	10,53	10,19
SiO <sub>2</sub>	29,18	31,59	31,05	27,73	22,69	23,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,67	1,29	1,23	1,70	2,59	2,49
MgO	35,21	35,81	34,32	32,73	31,04	30,76
ZnO	0,016	0,007	0,01	0,011	0,026	0,029
NiO	0,364	0,393	0,442	0,416	0,304	0,263
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,026	0,027	0,023	0,026	0,036	0,034
CuO	0,009	0,009	0,009	0,008	0,009	0,009

Таблица 5 – Распределение сопутствующих элементов в хвостах обогащения по классам крупности

Класс, мм	Распределение, %					
	+1,0	-1,0+0,5	-0,5+0,2	-0,2+0,071	-0,071+0,05	-0,05+0
Элемент						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,7	3,6	7,5	15,0	10,2	59,0
SiO <sub>2</sub>	5,3	4,8	10,9	17,9	8,5	52,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	2,3	5,0	12,8	11,5	64,7
MgO	5,1	4,3	9,6	16,93	9,3	54,77
ZnO	3,1	1,3	3,98	7,96	11,1	72,56
NiO	5,4	4,7	12,3	21,4	9,1	47,1
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,9	3,3	6,62	13,2	9,9	63,08
CuO	4,6	3,5	9,2	15,0	9,9	57,8

Рентгенофазовый анализ хвостов ДГОК представлен на рисунке 2 и в таблице 6.

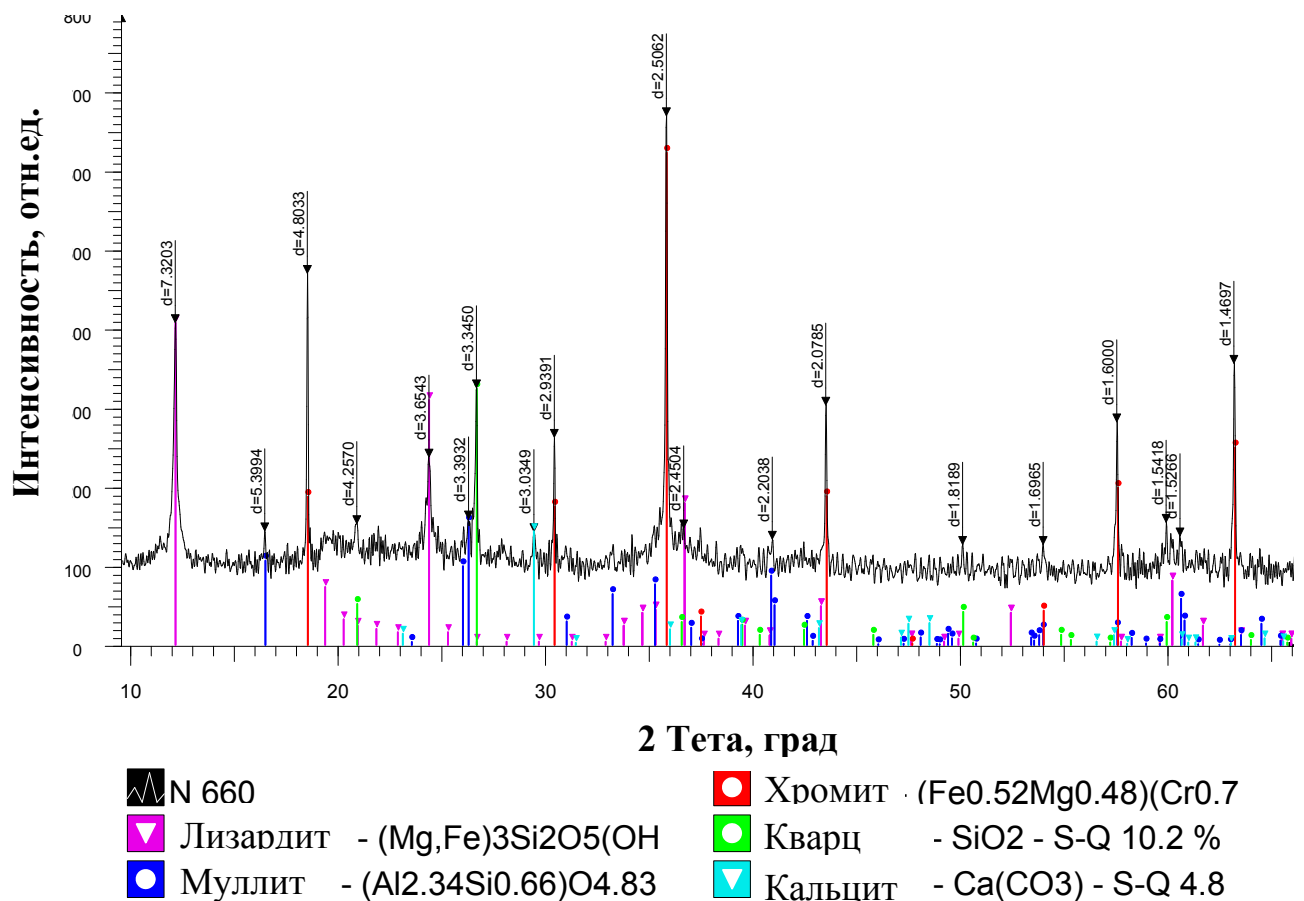


Рисунок 2 – Рентгенограмма хвостов обогащения

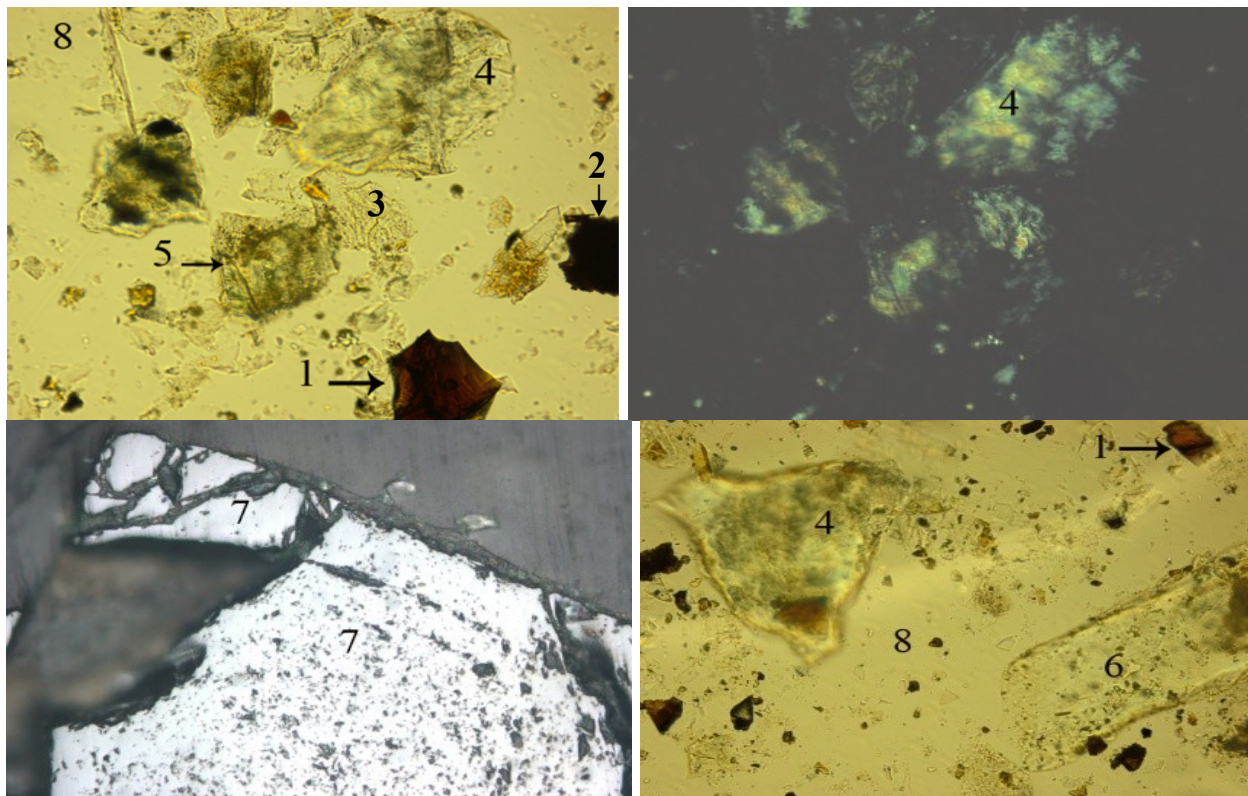
Таблица 6 – Фазовый состав хвостов обогащения

Наименование фазы	Формула	Содержание, %
Лизардит	$(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$	45,2
Муллит	$(Al_{2.34}Si_{0.66})O_{4.83}$	21,4
Хромит	$(Fe_{0.52}Mg_{0.48})(Cr_{0.76}Al_{0.24})_2O_4$	18,4
Кварц	$SiO_2$	10,2
Кальцит	$Ca(CO_3)$	4,8

Полученные результаты показывают, что основными компонентами являются соединения хрома, магния, алюминия и кремния. Распределение магния по таким минералам как лизардит и хромит будет оказывать влияние не только на конечное извлечение магния, но и будет вносить существенные изменения на поведение хрома, кремнезема, железа и других элементов в процессе химической активации и выщелачивания. Для правильной постановки технологических параметров химической активации и выщелачивания необходимо проведение исследований по формам нахождения основных компонентов в хвостах обогащения.

## 2.2.2 Изучение форм нахождения основных компонентов

Минералогический анализ хвостов обогащения представлен на рисунке 3.



1 – металлическая фаза; 2 – шунгит; 3 – муллит; 4 – хромшпинелид;  
5 – алюмо-магнезиальная шпинель; 6 – тонкодисперсный материал пробы;  
7 – лизардит; 8 – иммерсионная среда

Рисунок 3 – Минералогический состав хвостов обогащения

Металлическая фаза представлена предположительно хромшпинелидом (Fe,Mg,Al,Cr), зерна от буро-коричневого до красновато-коричневого цвета, изотропные, излом раковистый.

Муллит  $(Al_{2.34}Si_{0.66})O_{4.83}$  имеет анизотропные бесцветные зерна с игольчатой структурой с плеохроизмом (плеохроизм от розоватого до синеватого). Оптически двусный отрицательный  $2V(-)$ , с показателем преломления  $N \sim 1,550$ .

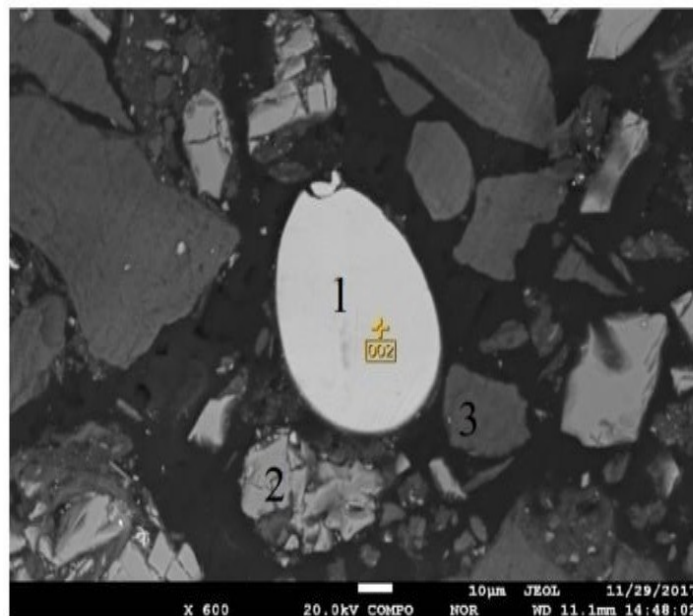
Шпинель представлена лизардитом  $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ , который имеет пластинчатые зерна желто-зеленого цвета с плеохроизмом (плеохроизм от зеленого до светло-желтого) и фор.

Полученные результаты минералогических исследований хорошо согласуются с данными рентгенофазового метода анализа. Наряду с установленными минералами в исследованных пробах обнаружены ярко выраженные фазы металлического железа, которые нетрудно видеть на микрофотографиях шлифов проб и на EDS-спектрах, представленных на рисунках 4-6.

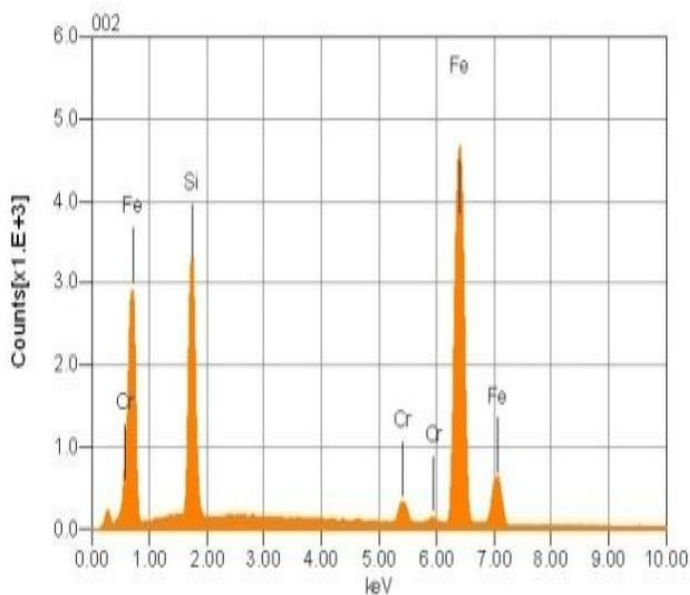
При увеличении 500х (рисунок 5) в исследованных пробах обнаружены металлические включения железа с хромом (феррохром) и кремнием (ферросилиций), а также оксид железа.

При увеличении 1000х, в исследованных пробах в фазе хромшпинелида обнаружены включения металлической меди (рисунок 6).

002



Volt : 20.00 kV  
Mag : x 600  
Date : 2017/11/29  
Pixel : 1280 x 960



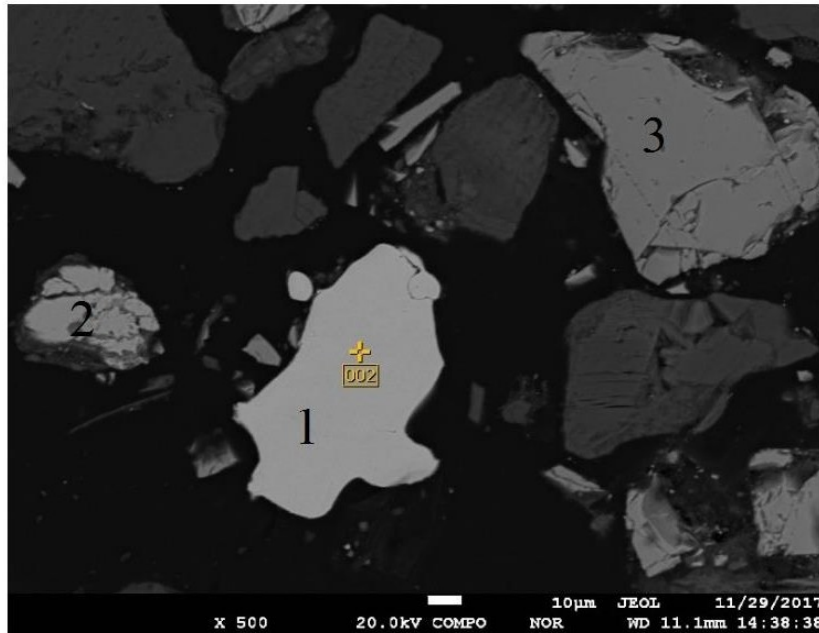
Acquisition Condition  
Instrument : 8230  
Volt : 20.00 kV  
Current : 6.00 nA  
Process Time : T1  
Live time : 20.00 sec.  
Real Time : 22.40 sec.  
DeadTime : 12.00 %  
Count Rate : 12500.00 CPS

Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
Si	12.36	21.86	0.22	777231	0.0599789	K
Cr	2.59	2.48	0.40	123043	0.0244326	K
Fe	85.05	75.67	0.60	2550455	0.6806480	K
Total	100.00	100.00				

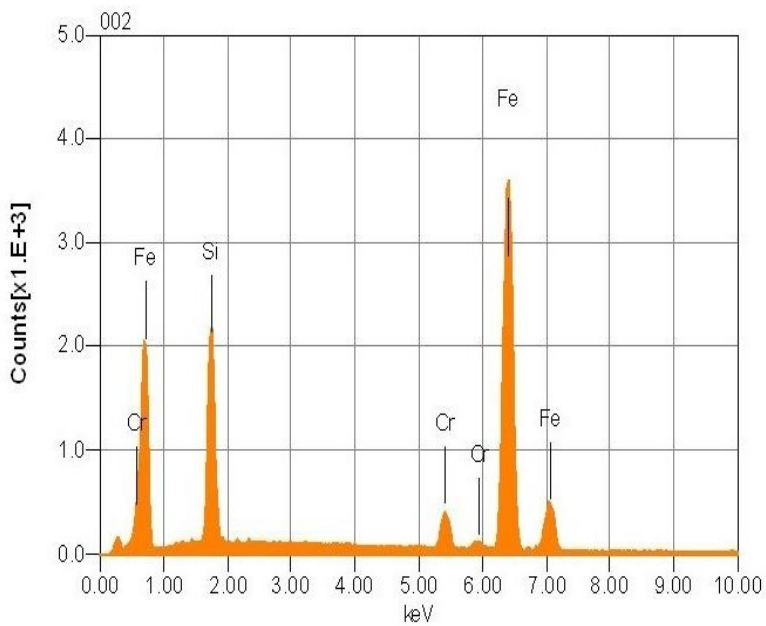
1 – железо металлическое; 2 – хромшпинелид; 3 – лизардит

Рисунок 4 – EDS-спектры хвостов обогащения, 600х

002



Volt : 20.00 kV  
 Mag. : x 500  
 Date : 2017/11/29  
 Pixel : 1280 x 960



Acquisition Condition  
 Instrument : 8230  
 Volt : 20.00 kV  
 Current : 5.00 nA  
 Process Time : T1  
 Live time : 20.00 sec.  
 Real Time : 22.19 sec.  
 DeadTime : 10.00 %  
 Count Rate : 9528.00 CPS

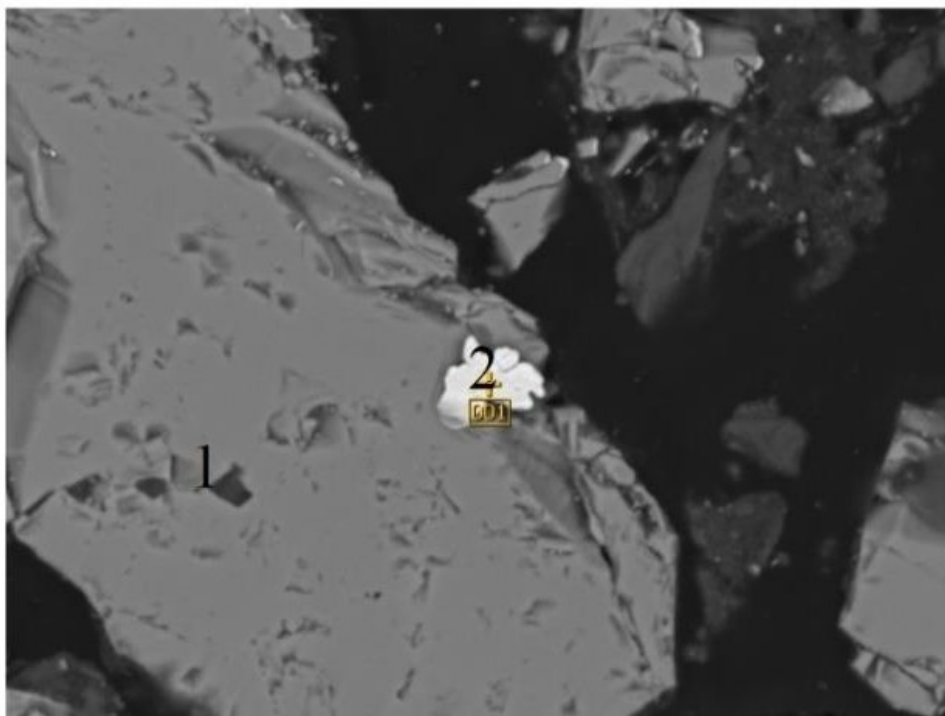
Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
Si	10.15	18.28	0.21	481772	0.0498370	K
Cr	4.71	4.58	0.39	169347	0.0450766	K
Fe	85.14	77.14	0.59	1937952	0.6932821	K
Total	100.00	100.00				

1—железо металлическое с примесью Cr и Si; 2 – оксид железа (гематит);  
 3— хромшпинелид

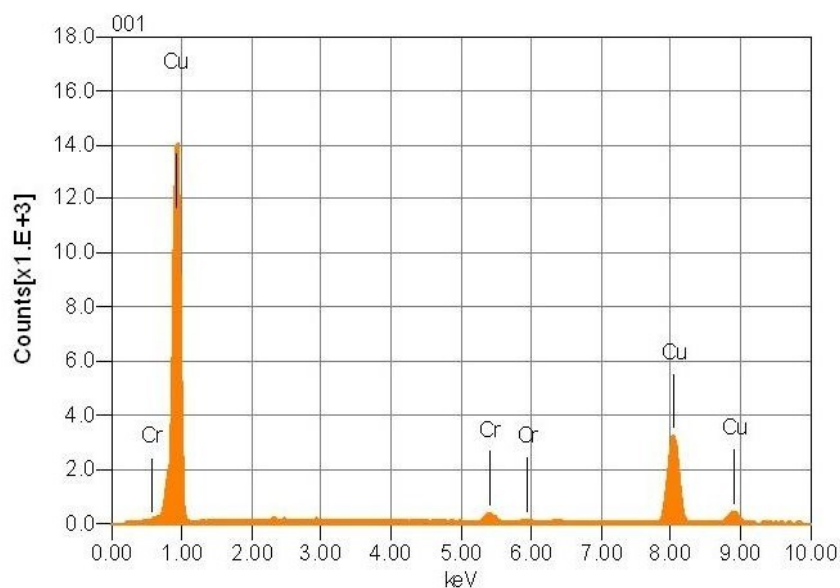
Рисунок 5 – EDS-спектры хвостов обогащения, 500x



001



Volt : 20.00 kV  
 Mag. : x 1,000  
 Date : 2017/11/29  
 Pixel : 1280 x 960



Acquisition Condition  
 Instrument : 8230  
 Volt : 20.00 kV  
 Current : 6.00 nA  
 Process Time : T1  
 Live time : 20.00 sec.  
 Real Time : 23.05 sec.  
 DeadTime : 13.00 %  
 Count Rate : 16655.00 CPS

Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
Cr	3.37	4.09	1.06	162581	0.0320656	K
Cu	96.63	95.91	2.86	2000005	0.8655437	K
Total	100.00	100.00				

1 – хромшпинелид; 2 – включение металлической меди

Рисунок 6 – EDS-спектры хвостов обогащения, 1000x

Цветные металлы в пробах представлены в виде единичных зерен конгломерата цинка и меди.

Полученные результаты минералогических исследований и рентгенофазового анализа показывают, что хром, железо, а также присутствующие в хвостах обогащения цветные и редкоземельные металлы, в основном, представлены в оксидной форме.

Термограмма хвостов обогащения приведена на рисунке 7.

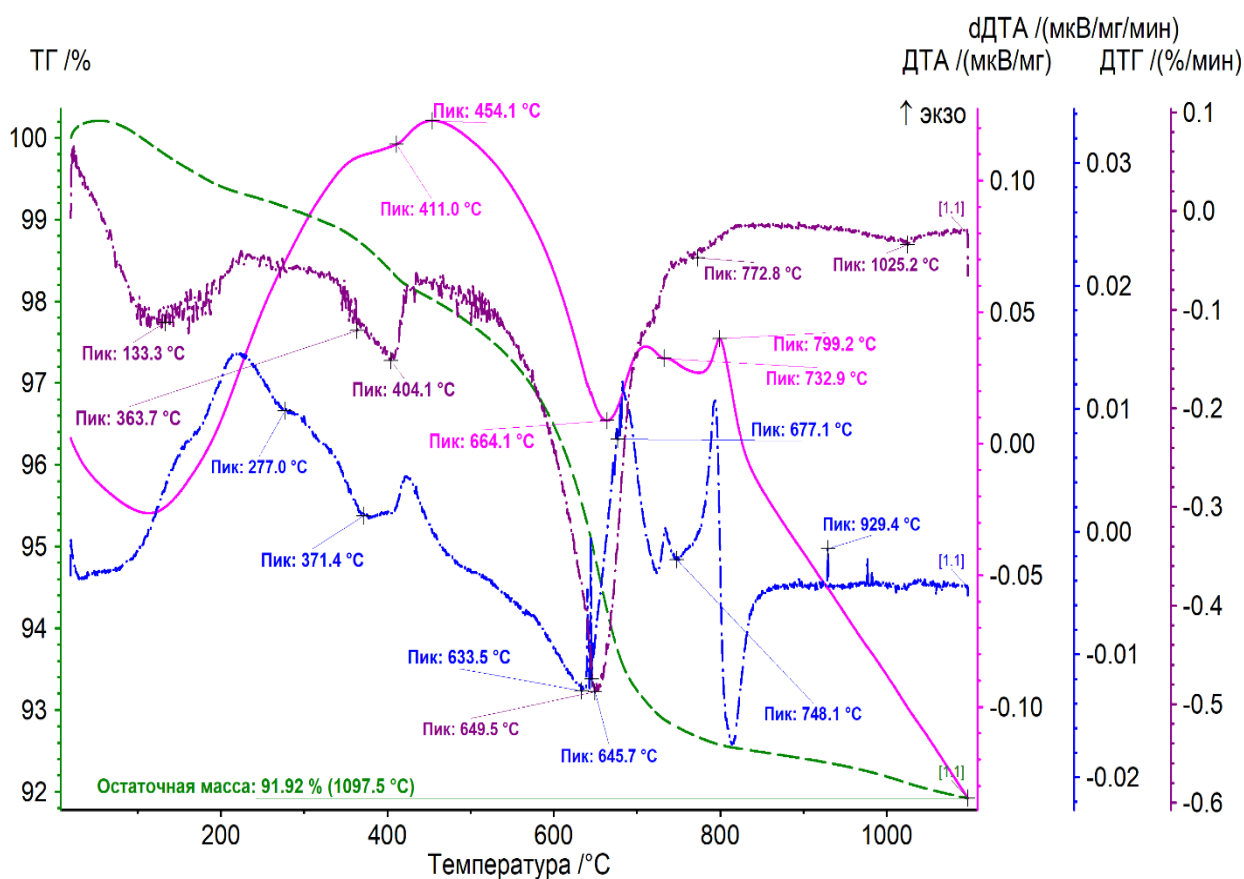


Рисунок 7 – Термограмма хвостов обогащения

На кривой ДТА проявились слабый эндотермический эффект с экстремумом при 411°C, интенсивный эндотермический эффект с максимальным развитием при 664,1°C и слабый эндотермический эффект с экстремумом при 732,9°C. Также присутствуют экзотермические эффекты с пиками при 454,1°C, 799,2°C. На кривой дДТА зафиксированы дополнительные эндотермические эффекты с экстремумами при 277°C, 371,4°C, 633,5°C, 645,7°C, 677,1°C, 748,1°C. Проявился и слабый экзотермический эффект с пиком при 929,4°C. Эндотермические эффекты развиты на фоне снижающейся массы навески.

Сочетание эндотермического эффекта с экстремумом при 664,1°C (ДТА) и экзотермического эффекта с пиком при 799,2°C (ДТА) можно интерпретировать как проявление серпентина –  $Mg_6[(OH)_8Si_4O_{10}]$ , а именно лизардита «Сунгулит» или «Кольскит». В области развития эндотермического эффекта проходит разрушение структуры минерала и одновременное удаление группы ОН. Экзотермический эффект отражает кристаллизацию новых

образований. Появление эндотермических эффектов с экстремумами при 633,5°C, 645,7°C, 677,1°C и 748,1°C на кривой dДТА позволяет предположить, что кроме серпентина, в пробе присутствуют хлориты. Это м.б. магнезиальный хлорит кеммерерит  $Mg_3Cr[CrSi_3O_{10}](OH)_8$  или пеннин  $Mg_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8$ , а м.б. и клинохлор  $Mg_4(Mg, Al)_2[AlSi_3O_{10}](OH)_8$ . Для хлоритов также характерно удаление части структурной воды (600 – 700°C), распад решетки, удаление остатков воды (700 – 800°C), кристаллизация новых фаз (799,2°C, кривая ДТА). В наложение, эндотермический эффект с максимальным развитием при 664,1°C (ДТА) м.б. проявлением карбоната магния. Эндотермические эффекты на кривой dДТА в области температур 600 – 700°C м.б. связаны с присутствием и других хлоритов. Также, в наложение, можно предположить наличие минерала маргарит –  $CaO_2Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Здесь, например, при 633,5°C (dДТА) удаляется гидроксильная вода, при 732,9°C (ДТА) разрушается решетка, а при 929,4°C идет кристаллизация продуктов распада.

Экзотермический эффект с пиком при 454,1°C можно отнести к проявлению хромита  $FeCr_2O_4$ . Здесь идет окисление  $FeO$  с образованием  $Cr_2O_3$  и  $\alpha - Fe_2O_3$ . На кривых ТГ и ДТГ увеличение массы незаметно, т.к. оно перекрывается более интенсивным процессом снижения массы. Эндотермические эффекты с экстремумом при 411°C (ДТА) и с экстремумом при 371,4°C (dДТА) могут отражать дегидратацию гетита различной дисперсности. В наложение, этот эффект (411°C) м.б. проявлением гидратированного алюмоферрита кальция  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ . Также в наложение, сочетание эндотермического эффекта с экстремумом при 411°C и экзотермического эффекта пиком при 454,1°C м.б. проявлением аморфного гидроксида железа. И снова в наложение, сочетание слабого эндотермического эффекта с экстремумом при 277°C на кривой dДТА и эндотермического эффекта с максимальным развитием при 411°C на кривой ДТА м.б. проявлением примеси еще одного карбоната –  $Mg_6Cr_2[CO_3](OH)_{16} \cdot 4H_2O$ . При 277°C удаляется 4 молекулы кристаллизационной воды, а при 411°C удаляется группа  $OH^-$  и диссоциирует  $MgCO_3$ . Слабый минимум при 1025,2°C на кривой ДТГ, возможно проявление удаления гидроксильной группы примеси эпидота –  $Ca_2(Al, Fe^{3+})Al_2[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$ . Общая потеря массы составила – 91,92%.

Результаты исследований химического, фазового состава, а также изучение форм нахождения основных компонентов приняты за основу расчета рационального состава хвостов обогащения.

### 2.3 Расчет рационального состава хвостов обогащения

Как показали результаты химического и рентгенофазового анализа основные элементы и их соединения в хвостах обогащения, в основном, находятся в виде своих оксидов.

Расчет рационального состава хвостов обогащения сводился к количественному определению оксидов металлов с учетом их коэффициентов перевода. Расчет проводили на 100 г хвостов.

Расчетное количество оксидов металлов в шламе ( $G_{MeO}$ ) составляет:



$$G_{Cr_2O_3} = 17,27 \text{ г} \cdot 1,461 = 25,24 \text{ г}$$

$$G_{Fe_2O_3} = 6,37 \text{ г} \cdot 1,429 = 9,1 \text{ г}$$

$$G_{MgO} = 17,64 \text{ г} \cdot 1,667 = 29,4 \text{ г}$$

$$G_{SiO_2} = 10,05 \text{ г} \cdot 2,143 = 21,53 \text{ г}$$

$$G_{Al_2O_3} = 1,86 \text{ г} \cdot 1,889 = 3,51 \text{ г}$$

$$G_{CaO} = 0,54 \text{ г} \cdot 1,4 = 0,75 \text{ г}$$

$$G_{NiO} = 0,28 \text{ г} \cdot 1,271 = 0,36 \text{ г}$$

$$G_{ZnO} = 0,1 \text{ г} \cdot 1,246 = 0,124 \text{ г}$$

$$G_{Co_3O_4} = 0,02 \text{ г} \cdot 1,36 = 0,027 \text{ г}$$

$$G_{CuO} = 0,008 \text{ г} \cdot 1,25 = 0,01 \text{ г}$$

$$G_{PbO} = 0,05 \text{ г} \cdot 1,08 = 0,054 \text{ г}$$

$$G_{V_2O_5} = 0,02 \text{ г} \cdot 1,78 = 0,036 \text{ г}$$

$$G_{Ga_2O_3} = 0,0059 \text{ г} \cdot 1,34 = 0,008 \text{ г}$$

На основании установленных расчетных количественных соотношений оксидов металлов составлен рациональный состав хвостов обогащения (таблица 7).

Таблица 7 - Рациональный состав хвостов обогащения

Оксиды	Элементы, %																
	Cr	Fe	Mg	Si	Al	Ca	Ni	Zn	Co	Cu	Pb	V	Ga	ΣРЗЭ	O <sub>2</sub>	Проч.	Итого:
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,27														7,97		25,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6,37													2,73		9,1
MgO			17,6												11,8		29,4
SiO <sub>2</sub>				10,05											11,48		21,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					1,86										1,65		3,51
CaO						0,54									0,21		0,75
NiO							0,28								0,08		0,36
ZnO								0,1							0,024		0,124
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>									0,021						0,006		0,027
CuO										0,008					0,002		0,01
PbO											0,05				0,004		0,054
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>												0,02			0,016		0,036
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>													0,0059		0,0021		0,008
ΣРЗЭ														0,0456			0,0456

Проч.																9,8 05	9,805
Всего:	17, 27	6,3 7	17, 6	10, 05	1,8 6	0, 5 4	0, 2 8	0, 1	0,0 21	0, 00 8	0,0 5	0,0 2	0,0 059	0,04 56	35, 974	9,8 05	100

Расчет рационального состава показал, что в хромсодержащем минерале хвостов (хромите) содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляет 25,24 %.

Высокое содержание хрома (17,27 %) в хвостах обогащения позволяет считать, что данный продукт может служить дополнительным источником сырья для его извлечения.

Таким образом, следующим этапом исследований по переработке хвостов обогащения является разработка технологии получения хромитового концентрата.

#### 2.4 Выводы по 2 главе

Проведенный физико-химический анализ хвостов обогащения показал, что:

- основным хромсодержащим минералом в составе хвостов обогащения является хромит с содержанием 25,24 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;
- основные породообразующие минералы в хвостах обогащения представлены в виде минералов: лизардит, муллит, кварц.

Высокое содержание хрома (17,27 %) в хвостах обогащения позволяет считать, что данный продукт может служить дополнительным источником сырья для его извлечения.

Установлено, что продуктивным классом хвостов для обогащения является фракция -0,2+0 мм, в ней содержится от исходного количества, масс %: 78,84  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 91,62 ZnO; 77,6 NiO; 86,18  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 82,7 CuO. Содержание оксида хрома в классе крупности +0,2 мм составляет от 9,15 до 12,3 %.

### 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

Для переработки хвостов обогащения и снижения материалопотока кислотного выщелачивания разработана эффективная технология гравитационного обогащения с предварительной химической активацией.

#### 3.1 Методы исследования

Исследования по гравитационной обогатимости хвостов обогащения класса крупности  $-0,2 +0,071$  мм проведены на концентрационном столе (КС) СКО-1 (рисунок 8) и класса крупности  $-0,071 +0$  мм на центробежном концентрате «Knelson» модели КС-MD3 фирмы FLSmidth (рисунок 9).

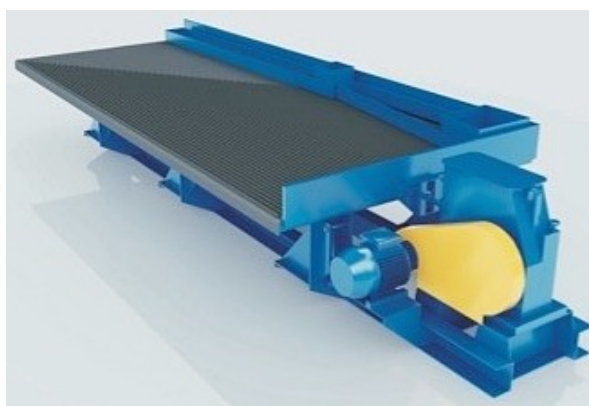


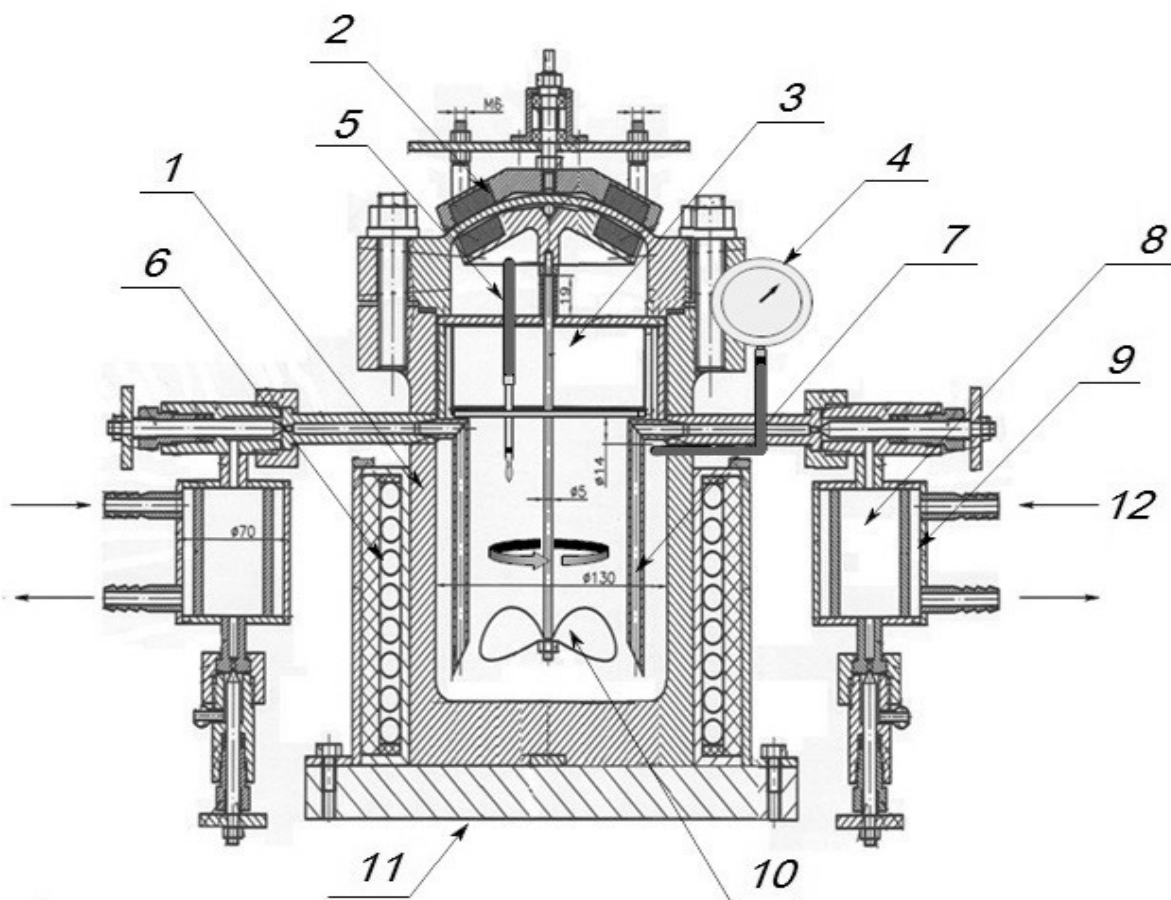
Рисунок 8 – Концентрационный стол СКО-1



Рисунок 9 – Центробежный сепаратор Knelson

Применение центробежных сепараторов обеспечивает практически полное извлечение тонкого полезного компонента из отходов до крупности зерен  $0,1 (0,15)$  мм [47, 48].

Активацию хвостов обогащения проводили в автоклаве емкостью 1,8 дм<sup>3</sup> с магнитной мешалкой и системой загрузки материалов (рисунок 10).



1 - корпус автоклава, 2- крышка автоклава, 3 - емкости для загрузки навески, 4 - манометр, 5 - чехол термодпары, 6 - нагревательный элемент печи, 7 - пробоотборник, 8 - камера отбора проб, 9 - холодильник, 10 - магнитная мешалка, 11 - станина, 12 - подача воды для охлаждения

Рисунок 10 - Лабораторный автоклав, 1,8 дм<sup>3</sup>

Активацию проводили следующим образом: в автоклав заливали 1,5 дм<sup>3</sup> содового раствора концентрацией 120 г/дм<sup>3</sup> и засыпали навеску шлама, крупностью – 0,2 мм в количестве 150 г, с учетом требуемого соотношения в пульпе Т:Ж=1,0:10,0. Автоклав герметизировали, после чего включали нагреватели и одновременно включали перемешивание пульпы. По достижении заданной рабочей температуры в интервале 373 – 523 К осуществляли процесс активирования загруженного шлама. Продолжительность активации во всех опытах составляла 90 мин. По завершению активации выключали нагреватели и проводили воздушное охлаждение автоклавов. Для контроля процесса в ходе экспериментов производили отбор проб через водоохлаждаемые шлюзовые камеры пробоотборников (7). После охлаждения пульпы до температуры 343 К останавливали перемешивание, проводили разгерметизацию автоклава и его выгрузку. Полученную пульпу фильтровали на вакуум-фильтрационной

установке. Осадок подвергали промывке и повторной фильтрации. Активированный шлам сушили в сушильном шкафу при температуре 378 К и отбирали усредненную пробу.

ИКС анализ проведен на ИК-Фурье спектрометре «Avatar 370CsI» в спектральном диапазоне 4000-350 см<sup>-1</sup> от препаратов в виде таблетки, приготовленной прессованием 2 мг пробы и 200 мг KBr. В качестве спектра сравнения снят спектр KBr. Экспериментальные данные получены посредством программы Transmission E.S.P.

### 3.2 Получение хромитового концентрата из хвостов обогащения ДГОК гравитационными методами

Гравитационному обогащению подвергли хвосты класса крупности -0,2 + 0 мм [49, 50, 71]. Содержание оксида хрома в данном классе составляет 28,3 %, при извлечении 92,72 % и выходом 82,66 %.

Для снижения материальных потоков, класс +0,2 мм с содержанием оксида хрома 10,62 %, при извлечении 7,28 % и выходом 17,34 %, гравитационному обогащению не подвергали.

Данные по обогащению хвостов крупности -0,2 +0,071 мм на концентрационном столе приведены в таблице 8, по обогащению класса крупности -0,071 +0 мм на центробежном сепараторе приведены в таблице 9.

При обогащении хвостов на концентрационном столе в открытом цикле получен хромитовый концентрат с содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 48,8 %, при его выходе 29,42 % и извлечении Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 73,02 % от операции. Потери оксида хрома с хвостами концентрационного стола составляют 18,62 %, при содержании Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,5 %.

На центробежном сепараторе Knelson в открытом цикле получен хромитовый концентрат центробежного сепаратора с содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 42,8%, при его выходе 48,5 % и извлечении Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 66,64 % от операции. Потери оксида хрома с хвостами центробежного сепаратора составляют 19,16 %, при содержании Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15,75%.

Содержание сопутствующих хрому элементов в продуктах обогащения хвостов на концентрационном столе и на центробежном сепараторе приведено в таблицах 10, 11.

Таблица 8 – Обогащение хвостов на концентрационном столе

Наименование	Выход, %		Содержание Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Извлеченные Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % от класса	Извлеченные Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % от исх.
	от класса	от исх.			
Концентрат КС	29,42	4,84	48,8	73,02	7,45
Промпродукт КС	14,3	2,35	11,5	8,36	0,85
Хвосты КС	56,28	9,27	6,5	18,62	1,9
ИТОГО	100,0	16,46	15,64	100,0	10,2

Таблица 9 – Обогащение хвостов на центробежном сепараторе Knelson

Наименование	Выход, %		Содержание $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , %	Извлечение $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , % от класса	Извлечение $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , % от исх.
	от класса	от исх.			
Концентрат основной сепарации	48,5	32,1	42,8	66,64	55,0
Концентрат контрольной сепарации	13,6	9,02	32,8	14,2	11,72
Хвосты сепарации	37,9	25,08	15,75	19,16	15,80
ИТОГО	100,0	66,2	31,14	100,0	82,52

Таблица 10 – Состав продуктов при обогащении хвостов на концентрационном столе

Наименование	Содержание по продуктам, %		
	Концентрат	Промпродукт	Хвосты
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	14,8	9,69	12,05
$\text{SiO}_2$	12,6	28,4	29,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,67	1,83	2,4
$\text{MgO}$	22,2	34,5	33,13
$\text{ZnO}$	0,051	0,021	0,132
$\text{NiO}$	0,207	0,349	0,363
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0,039	0,035	0,029
$\text{CuO}$	0,006	0,008	0,015
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	48,8	11,5	6,5

Таблица 11 – Состав продуктов при обогащении хвостов на центробежном сепараторе

Наименование	Содержание по продуктам, %		
	Концентрат	Конц. контр. сепарации	Хвосты
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	11,5	10,03	10,12
$\text{SiO}_2$	14,9	25,9	25,9
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,3	2,39	2,3
$\text{MgO}$	24,7	33,1	32,9
$\text{ZnO}$	0,025	0,026	0,023
$\text{NiO}$	0,211	0,329	0,318
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0,035	0,032	0,027
$\text{CuO}$	0,007	0,008	0,008
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	42,8	32,8	15,75

Сводные показатели обогащения хвостов гравитационными методами представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Сводные показатели обогащения хвостов гравитационными методами

Наименование	Выход от исх., %	Содержание $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , %	Извлечение от исх., %
Концентрат стола	5,86	48,8	8,03
Концентрат центробежного сепаратора	38,83	42,8	59,32
<i>Суммарный концентрат</i>	<i>44,69</i>	<i>43,58</i>	<i>67,35</i>
Промпродукт стола	2,84	11,5	0,92
Концентрат контр.	10,91	32,8	12,64
<i>Суммарный промпродукт</i>	<i>13,75</i>	<i>28,4</i>	<i>13,56</i>
Хвосты концент. стола	11,22	6,5	2,05
Хвосты центр.сепаратора	30,34	15,75	17,04
<i>Суммарные хвосты</i>	<i>41,56</i>	<i>13,25</i>	<i>19,09</i>
ИТОГО	100,0	25,14	100,0

Распределение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  по продуктам гравитационного обогащения хвостов показано на рисунке 11.

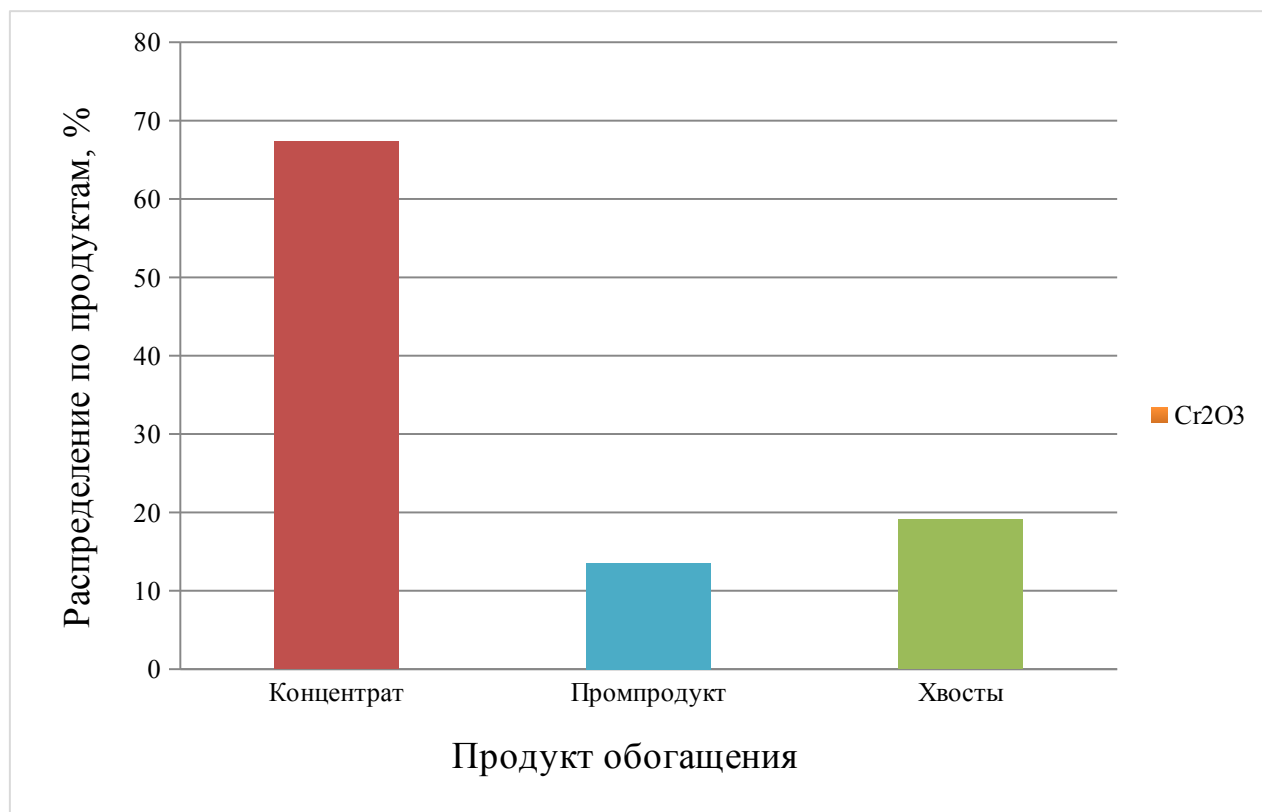


Рисунок 11 – Распределение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  по продуктам гравитационного обогащения

На основании исследований по гравитационному обогащению хвостов класса крупности -0,2 +0 мм разработана технологическая схема (рисунок 12).

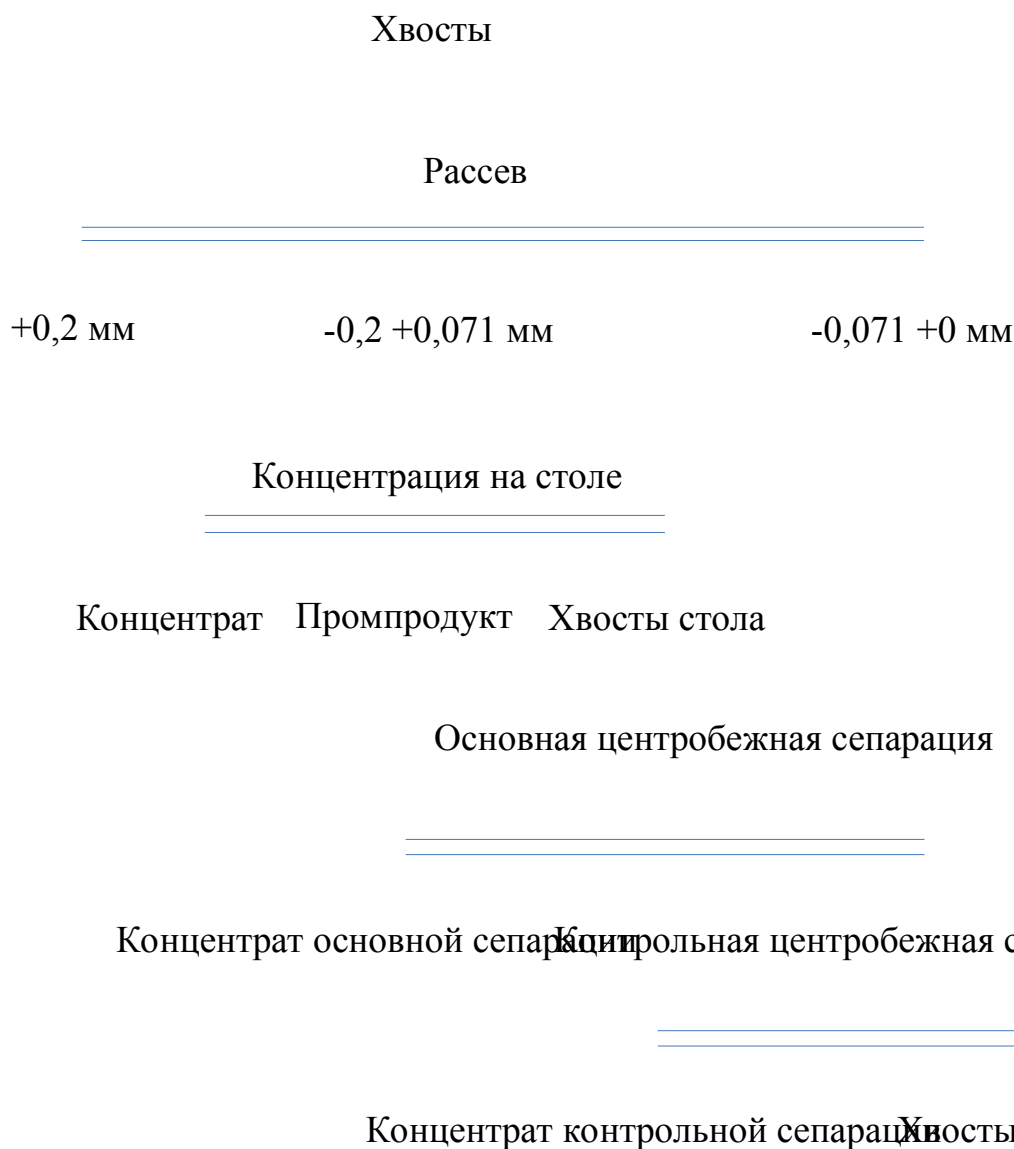


Рисунок 12 – Технологическая схема обогащения гравитационными методами

Полученные результаты гравитационного обогащения хвостов ДГОК показали целесообразность применения процесса концентрирования на столе для класса крупности -0,2+0,071 мм и центробежной сепарации для тонких классов крупности (-0,071+0мм).

В результате гравитационного обогащения хвостов ДГОК получен хромовый концентрат с содержанием  $Cr_2O_3$  43,58% при извлечении 62,45% от исходных хвостов. Полученный концентрат соответствует, согласно Стандарта организации ДГОК СТ АО 306792590061-08-2010, требованию к низшей марке хромовой руды ДХ-1-7 (Приложение Б).

### 3.3 Гравитационное обогащение с предварительной химической активацией



С целью улучшения показателей гравитационного обогащения хвостов ДГОК разработан способ предварительной химической активации в растворе гидрокарбоната натрия, который приводит к трансформации фазового состава [5, с. 8].

### 3.3.1 Исследование механизма химической активации. Термодинамический расчет

При проведении исследований механизма химической активации нами учтено, что:

- основу магнийсодержащих минералов хвостов обогащения составляют силикаты магния;
- оксид магния имеет хорошую растворимость в гидрокарбонатных растворах;
- обратимые процессы химической активации происходят в автоклаве до достижения равновесия системы.

Оценку вероятного протекания реакций взаимодействия соединений с гидрокарбонатом аммония проводили по расчету термодинамических величин системы. Основное внимание уделено реакциям взаимодействия соединений магния, кальция и кремния.

Термодинамический анализ проведен с учетом зависимости изобарно-изотермических потенциалов (энергия Гиббса) реакций от температуры.

Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$ ) рассчитывали по формуле:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta S_T^\circ * T, \quad (2)$$

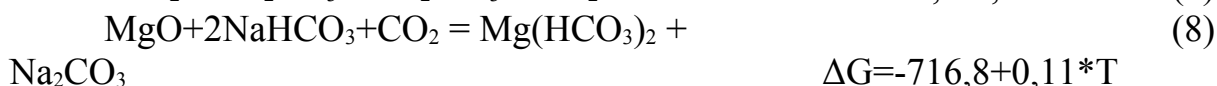
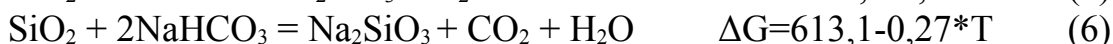
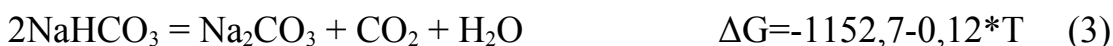
где  $\Delta H_T^\circ$ ,  $\Delta S_T^\circ$  - стандартные значения энтальпии и энтропии системы;

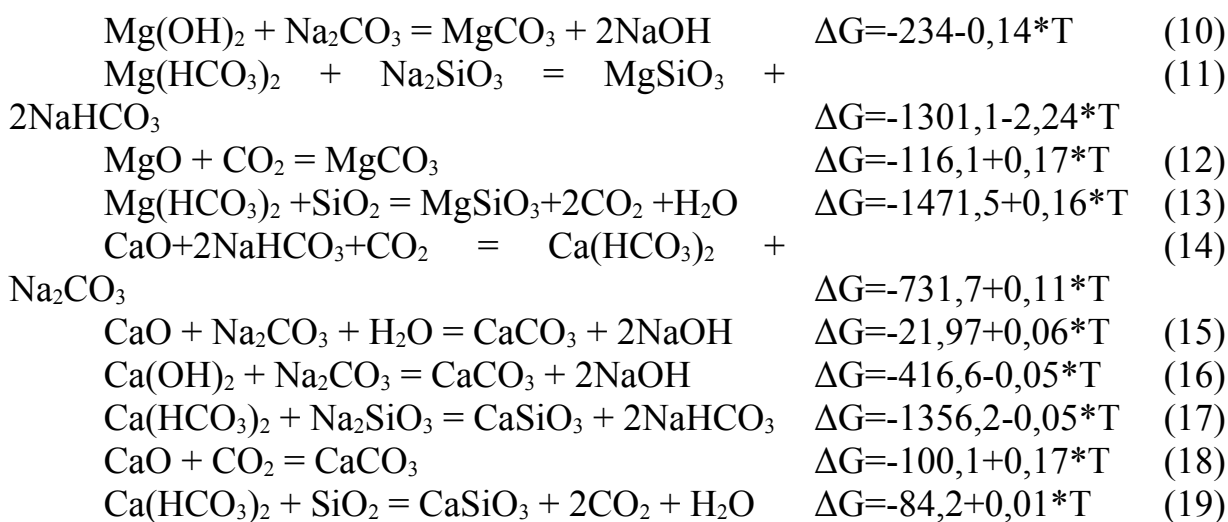
T - абсолютная температура, К.

Исходные данные для расчетов получены из веб-сайта NIST-JANAF Thermochemical Tables [51].

Термодинамические расчеты реакций, принятые к анализу, проведены с использованием специальной программы HSC Chemistry (Outokumpu Research Oy, Финляндия).

Механизм химической активации оксидов магния, кальция и кремния в зависимости от температуры (в интервале 373 - 523 К) можно представить системой протекания следующих реакций:





Зависимость энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) от температуры для реакций разложения и образования гидрокарбоната натрия (реакции 3, 4) показана на рисунке 13.

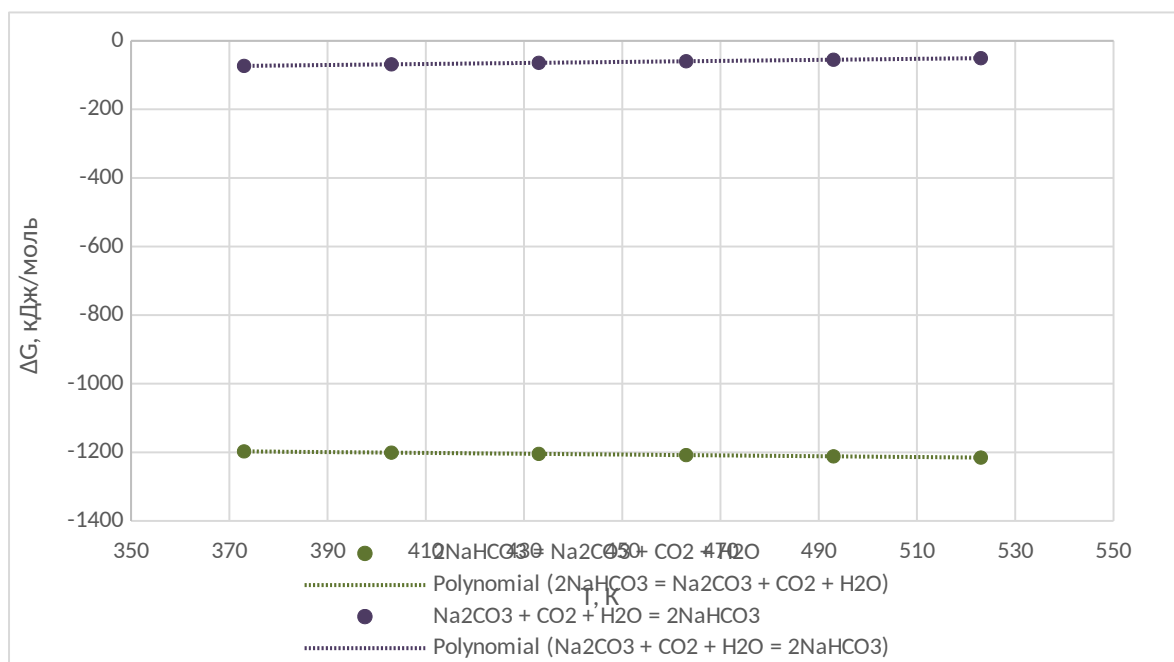


Рисунок 13 – Зависимость энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакций (3, 4) от температуры

Из полученных данных видно, что в условиях химической активации в интервале 373 - 523 К возможна только реакция разложения (3) с высокой степенью вероятности, во всем интервале температур.

Зависимость энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) от температуры для реакций взаимодействия оксидов магния, кальция и кремния с гидрокарбонатом натрия (реакции 5 – 19) показаны на рисунках 14, 15, 16.

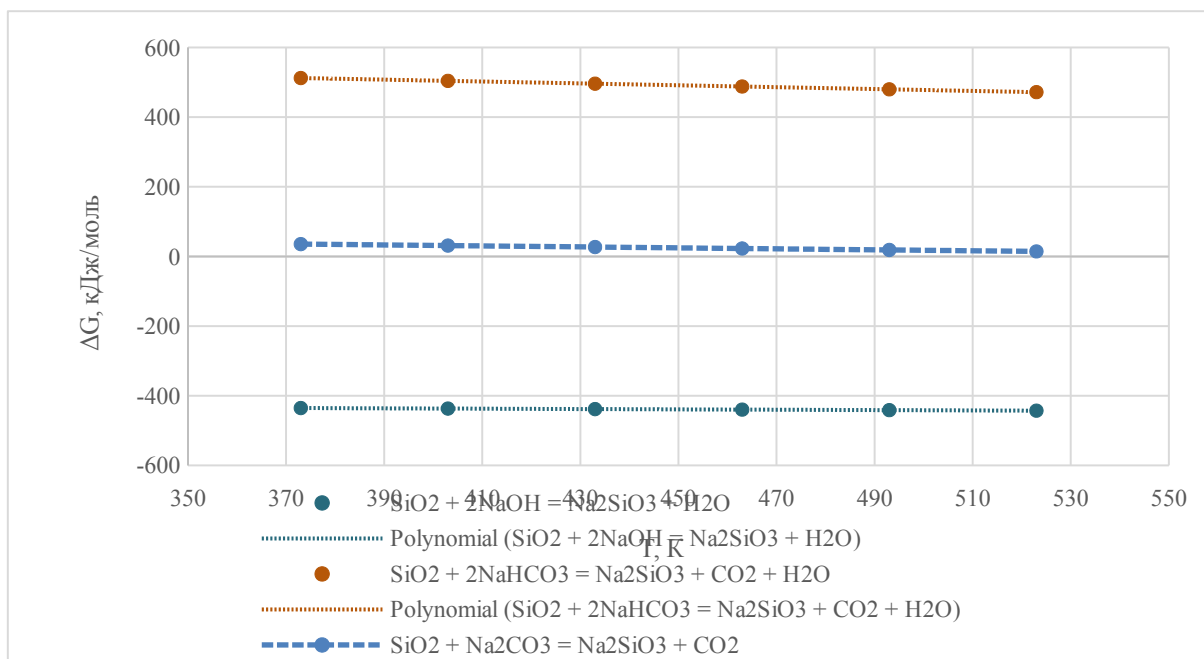


Рисунок 14 – Зависимость энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакций (5 - 7) от температуры

При химической активации  $\text{SiO}_2$  участвует с образованием силиката натрия только по реакции (5) с высокой термодинамической вероятностью протекания, которая увеличивается с повышением температуры.

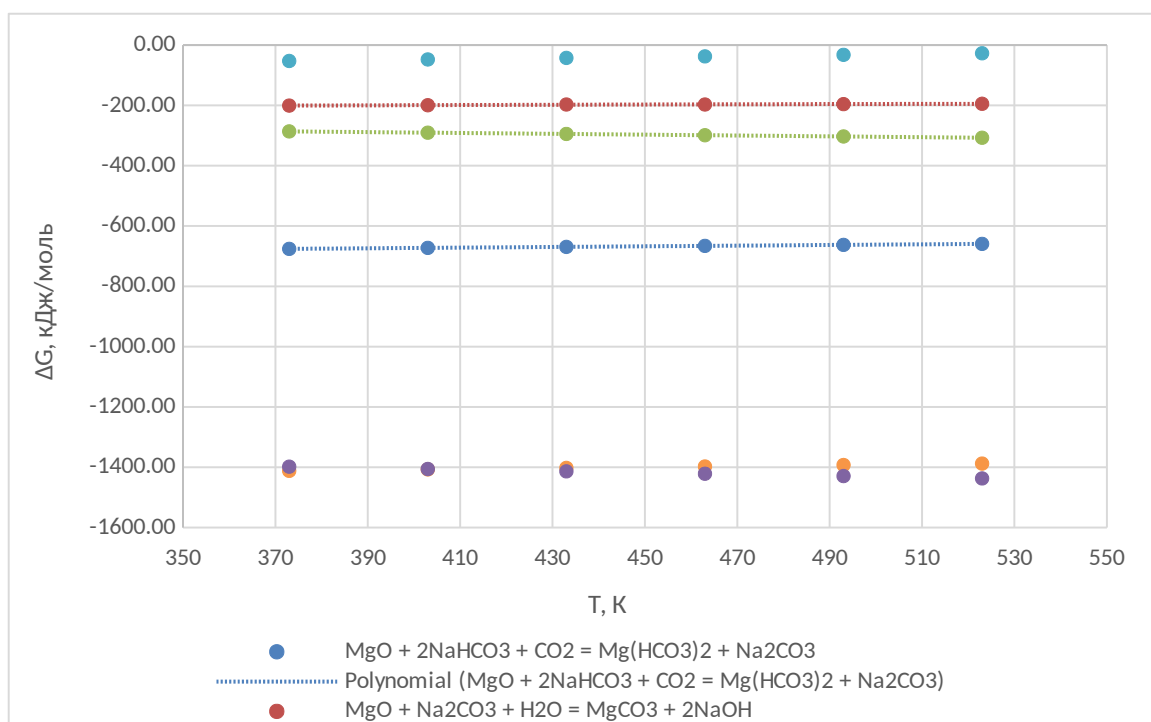


Рисунок 15 – Зависимость энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакций (8 - 13) от температуры

Из рисунка 15 следует, что  $\text{MgO}$  с высокой термодинамической вероятностью участвует в реакциях взаимодействия с раствором гидрокарбонатом натрия (реакция 8) с образованием растворимого

гидрокарбоната магния, который по реакциям (11, 13) образует силикат магния при взаимодействии с растворенным силикатом натрия и твердым оксидом кремния.

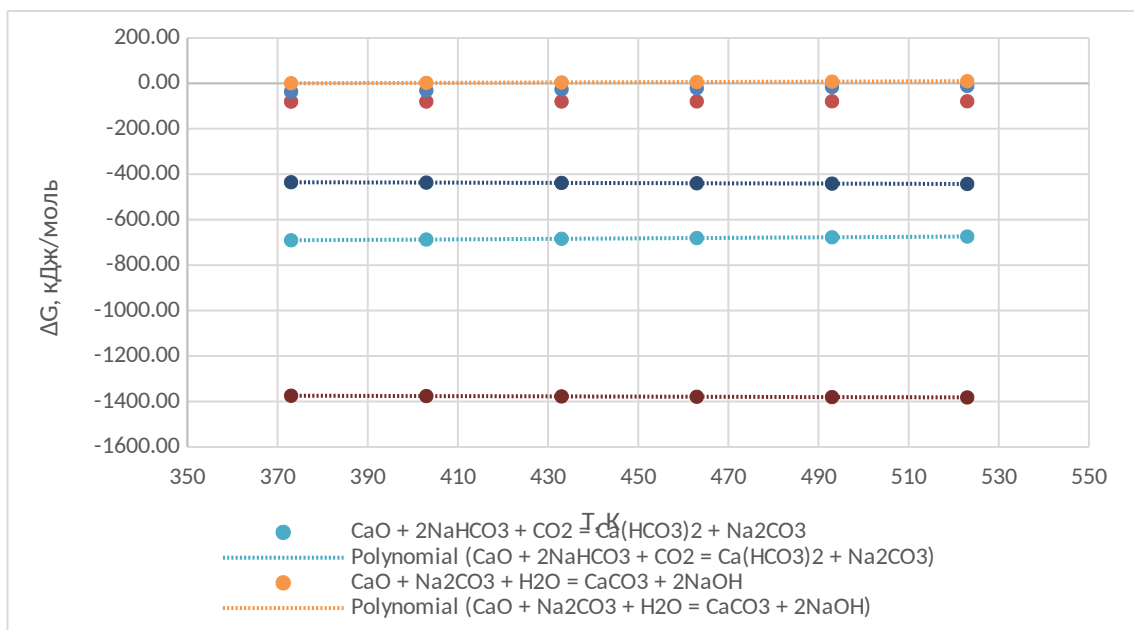


Рисунок 16 – Зависимость энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакций (14 - 19) от температуры

В условиях химической активации CaO с высокой термодинамической вероятностью участвует в реакции (14) с образованием растворимого гидрокарбоната кальция, в реакции (17) с образованием силиката кальция и в реакции каустификации (16). Термодинамическая вероятность протекания реакций (14, 16, 17) не зависит от повышения температуры. Вероятность образования силиката кальция по реакции (19) низкая.

Таким образом, проведенные расчеты энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) показали, что в процессе химической активации хвостов обогащения в интервале температур 373 - 523 К, в условиях разложения гидрокарбоната натрия (реакция 3), с высокой термодинамической вероятностью возможны реакции:

- SiO<sub>2</sub> образует силикат натрия по реакции (5) при взаимодействии с NaOH, продуктом реакций (9, 10, 16);
- MgO взаимодействует с раствором гидрокарбонатом натрия (реакция 8) с образованием растворимого гидрокарбоната магния, который по реакциям (11, 13) образует MgSiO<sub>3</sub> при взаимодействии с растворенным Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и твердым SiO<sub>2</sub>;
- CaO участвует в реакции (14) с образованием растворимого гидрокарбоната кальция, в реакции (17) с образованием силиката кальция.

Установлено, что термодинамическая вероятность протекания реакций (3-5, 8-11, 13, 14, 16, 17) практически не зависит от повышения температуры в исследованном интервале.

На следующем этапе проведены экспериментальные исследования трансформации фаз хвостов обогащения при химической активации.

### 3.3.2 Трансформация фаз хвостов обогащения при химической активации

Химическую активацию хвостов обогащения проводили в растворе, содержащем  $120 \text{ г/дм}^3 \text{ NaHCO}_3$  при температурах  $373 - 523 \text{ К}$  с использованием автоклава (рисунок 10), продолжительности 90 минут, отношении Ж:Т=10,0 и добавлении в пульпу газа, содержащего 12-14%  $\text{CO}_2$ , при соотношении  $V_{\text{газа}} : V_{\text{пульпы}}$ , равным  $1 \div 3 : 1$  в минуту и давлении равном  $1 \text{ МПА}$ . [5, с. 8, 52, 53, 72]. Необходимое содержание в растворе гидрокарбоната натрия  $120 \text{ г/дм}^3$  выбрано с учетом его предела растворимости.

Химический состав хвостов обогащения после активации представлен на рисунке 17.

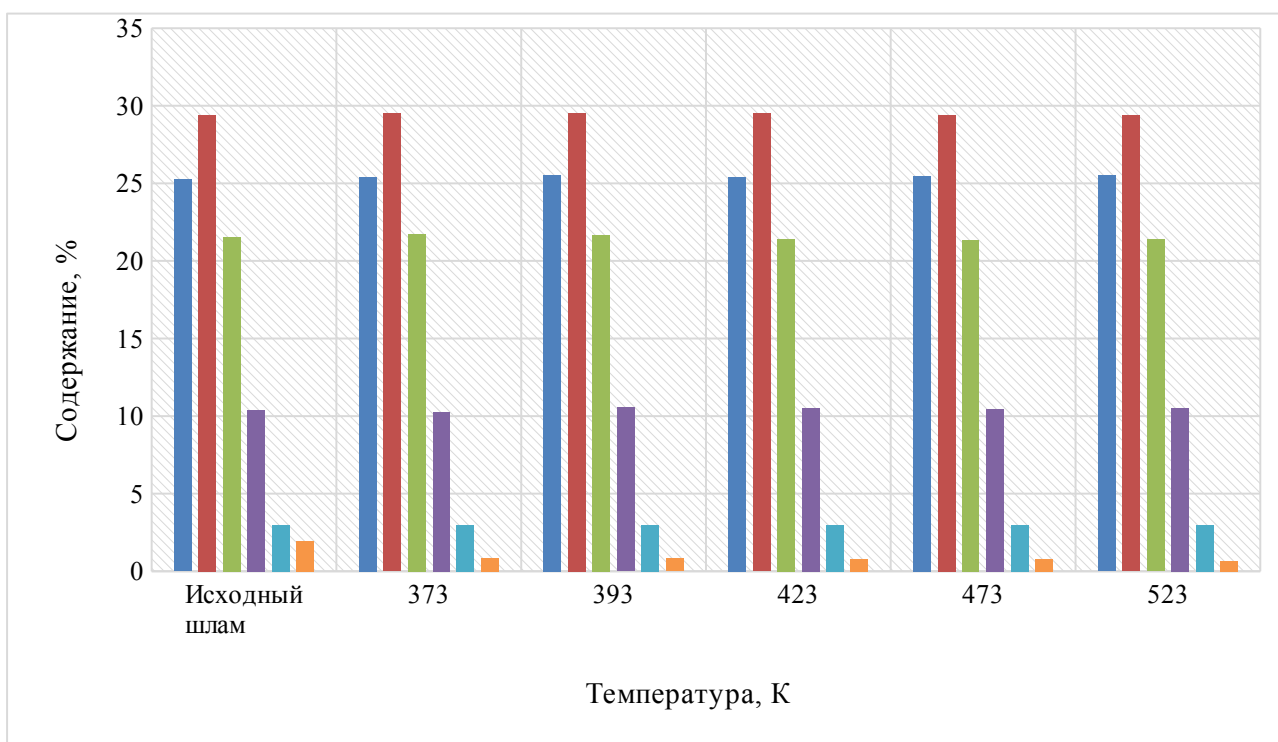


Рисунок 17 - Химический состав хвостов обогащения после активации при температуре от 373 К до 523 К

В результате химической активации получено извлечение в раствор оксидов щелочноземельных металлов  $\text{CaO} - 67,0\%$ . Содержание остальных элементов осталось на прежнем уровне.

Рентгенофазовый состав хвостов обогащения после активации при температуре от 373 К до 523 К представлен на рисунке 18.

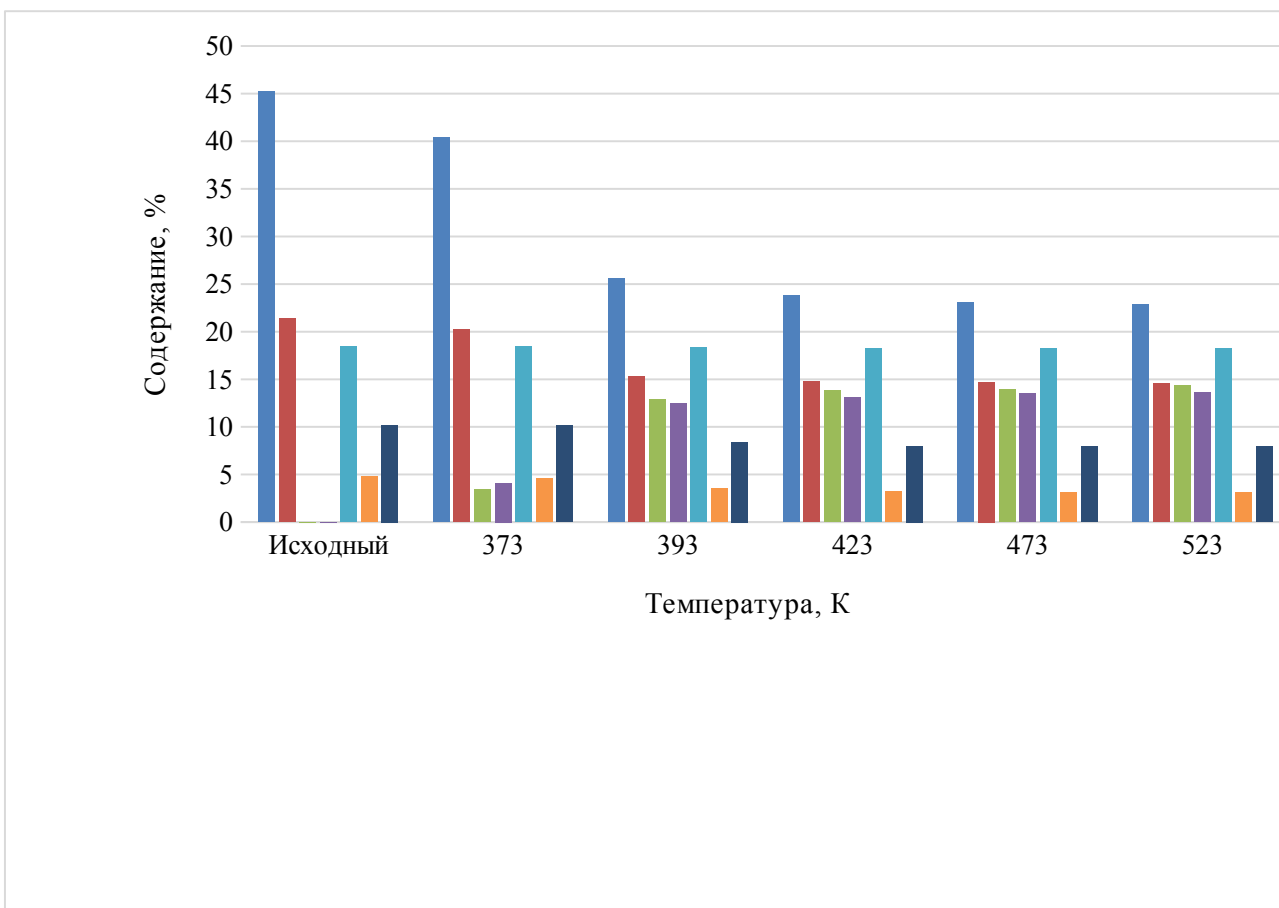


Рисунок 18 – Фазовый состав хвостов обогащения после активации при температуре от 373 К до 523 К

Из приведенных данных следует, что все основные изменения фазового состава хвостов обогащения практически завершаются при температуре 393 К. Этот результат подтверждает вывод о том, что протекание возможных реакций при химической активации раствором гидрокарбоната натрия в исследованном интервале практически не зависит от температуры. Отсюда, трансформацию фаз в растворе гидрокарбоната натрия при температуре выше 373 К можно объяснить влиянием на систему «жидкость - твердое вещество» повышенного давления. Повышенное давление создает условия для внутренней диффузии компонентов раствора к твердому веществу. Практически полное (за исключением извлечения в раствор части гидрокарбоната кальция) отсутствие изменения химического состава и зафиксированная трансформация фаз говорит о том, что реакции протекают в межфазном слое системы «жидкость - твердое вещество».

Рентгенограмма хвостов обогащения после активации при 393 К приведена на рисунке 19.

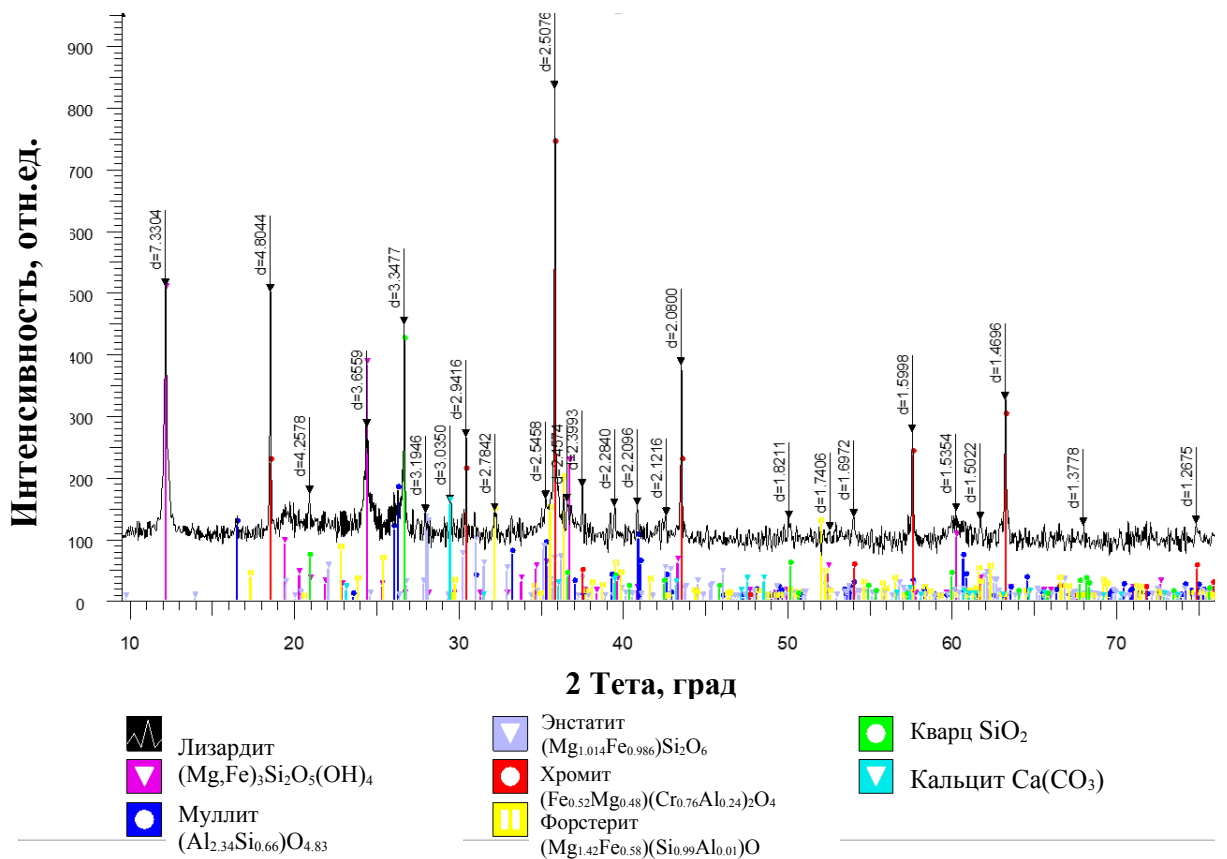


Рисунок 19 – Рентгенограмма активированных хвостов обогащения при 393 К

Фазовый состав хвостов обогащения после активации при температуре 393 К исследован методом термического анализа (рисунок 20).

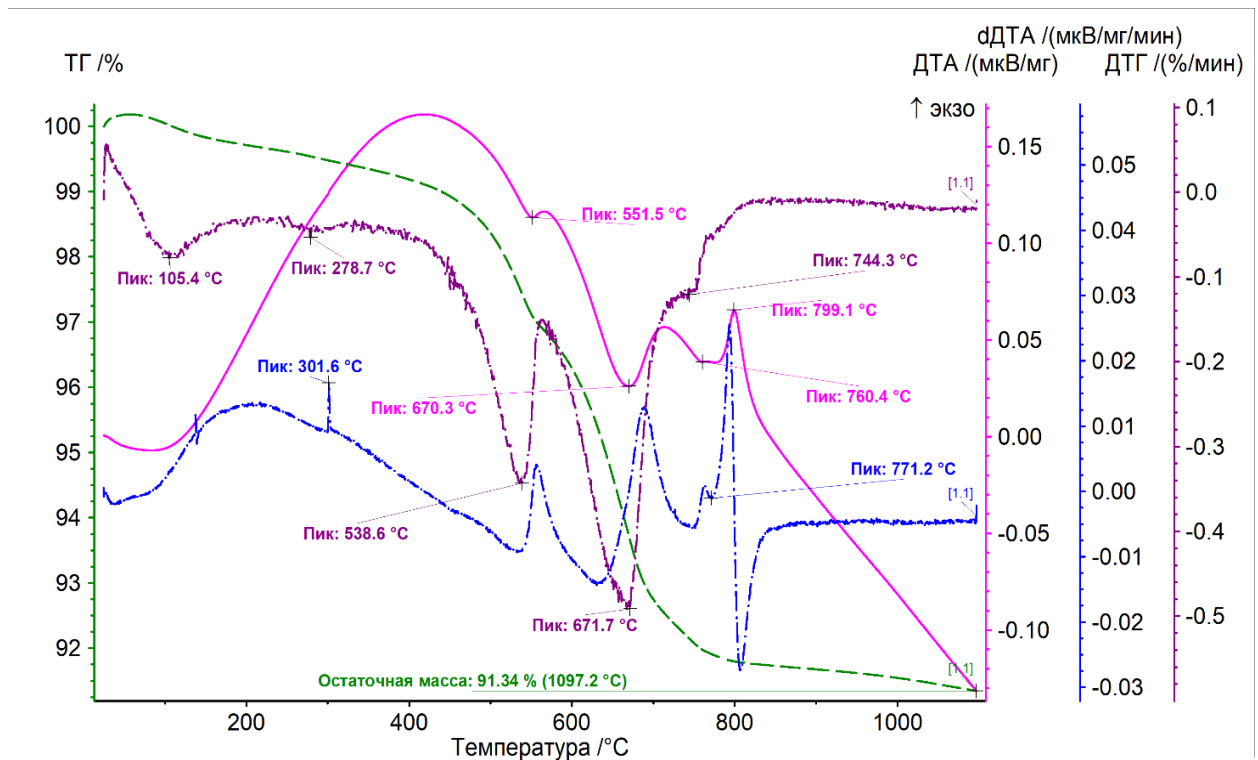


Рисунок 20 - Термограмма хвостов обогащения после активации

На кривой ДТА проявились эндотермический эффект с экстремумом при 551,5°C, интенсивный эндотермический эффект с максимальным развитием при 670,3°C, слабый эндотермический эффект с экстремумом при 760,4°C. Также присутствует экзотермический эффект с пиком при 799,1°C. На кривой dДТА зафиксирован дополнительный эндотермический эффект с экстремумом при 771,2°C и слабый экзотермический пик при 301,6°C. Эндотермические эффекты развиты на фоне снижающейся массы навески.

По сравнению с пробой исходных хвостов обогащения (рисунок 16), в рассматриваемой пробе не проявился хромит, гидроксиды железа, за исключением примеси аморфного гидроксида, наличие которого отражают минимум на кривой ДТГ при 105,4°C и слабый экзотермический пик при 301,6°C на кривой dДТА. Также, в области температур 600 – 700°C присутствует только один эндотермический эффект на кривой dДТА. В пробе в этой области было зафиксировано 4 эндотермических эффектов. Температуры экстремумов эндотермических эффектов сдвинулись в сторону более высоких значений. Кроме этого, проявился новый эндотермический эффект – с экстремумом при 551,5°C. Снижена интенсивность пика кристаллизации (799,1°C). Что связано с уменьшением части хлоритов. Не проявились эпидот, маргарит.

Предположительно, активация повлекла за собой образование карбоната железа. Его проявление может отражать эндотермический эффект с максимальным развитием при 551,5°C. В реакцию вступили гидроксиды железа. Поэтому их практически нет на исследуемой термограмме. Стоит отметить, что в наложение, этот эффект в сочетании с экзоэффектом при 799,1°C может быть проявлением железистого хлорита афросидерит.

При температуре выше 500°C на кривой ДТА проявился еще один эндотермический эффект с максимальным развитием при 522,4°C, а на кривой dДТА – слабый эндотермический эффект с экстремумом при 282,3°C. Можно предположить, что в результате активации пик разложения и дегидратации  $Mg_6Cr_2[CO_3](OH)_{16}4H_2O$  сместился к 522,4°C по сравнению с 411°C в исходной пробе.

Таким образом, по данным термического анализа в хвостах обогащения после активации присутствуют серпентин, возможно один хлорит, сложный магниево-хромистый карбонат, карбонат магния в наложение.

Инфракрасный спектр исходных хвостов обогащения представлен на рисунке 21.



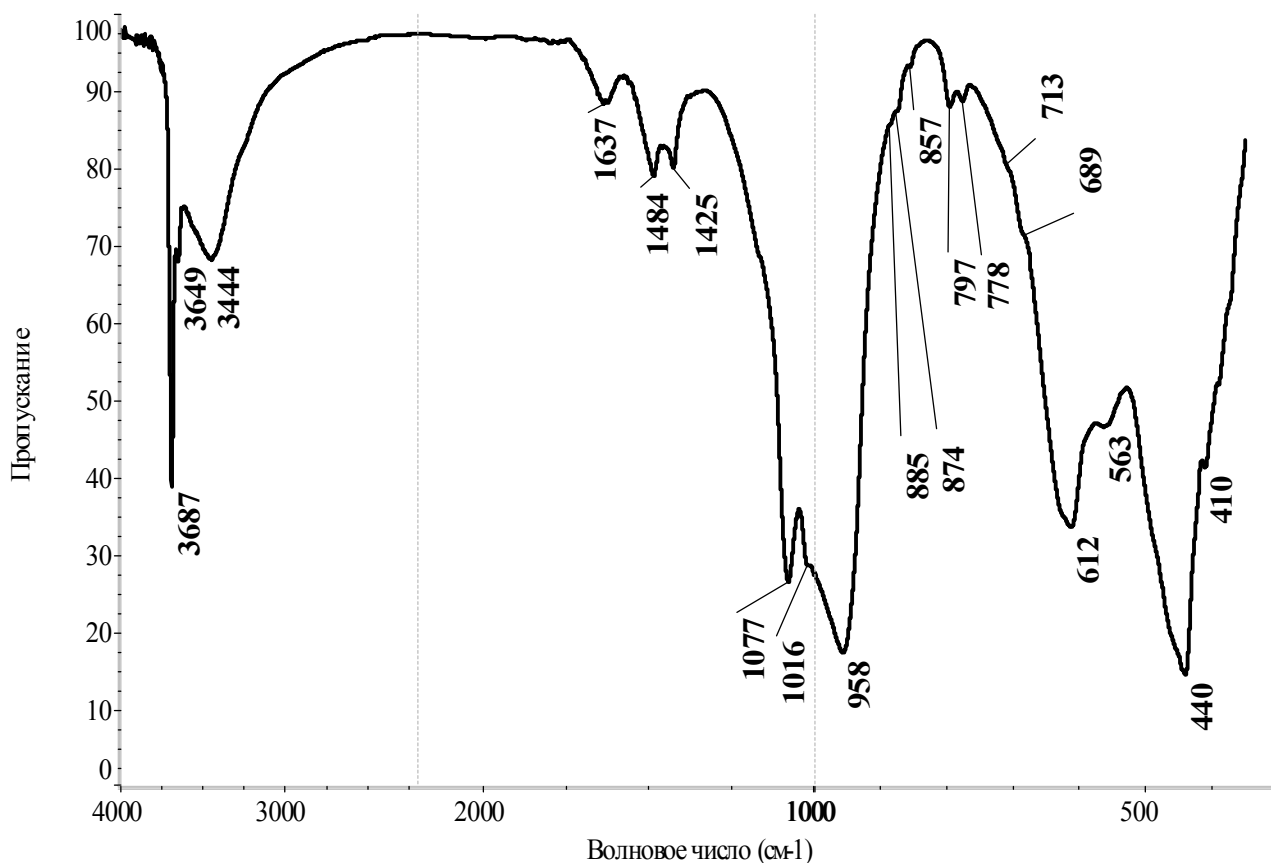


Рисунок 21 - Инфракрасный спектр исходных хвостов обогащения

Согласно полученным спектрам в пробе присутствуют:

- Хризотил  $Mg_6[(OH)_8 Si_4O_{10}]$  - 3687, 3649, 3444, 1637, 1077, 1016, 957, 612, 440, 410  $cm^{-1}$  [54, 55, 56];
- Serpentin  $Mg_6[(OH)_8 Si_4O_{10}]$  – 3687, 3444, 1077, 612, 563, 440, 410  $cm^{-1}$  [54, 55, 56, 57];
- Brucite  $Mg(OH)_2$  – 3687, 563  $cm^{-1}$  [54, 55, 56, 58];
- Quarz  $SiO_2$  – 797, 778  $cm^{-1}$  [56];
- Calcit  $CaCO_3$  – 874, 713  $cm^{-1}$  [56].

Возможно, присутствуют:

- Artinit  $Mg_2[(OH)_2 CO_3] \cdot 3H_2O$  – 1485, 1425, 885, 857, 440  $cm^{-1}$  [56];
- Chlorite  $(Mg_{4,25} Al_{1,75})(Si_{2,25} Al_{1,75})O_{10} (OH)_8$  – 689, 612, 440, 410  $cm^{-1}$  [54].

В высокочастотной области спектра зафиксированы две полосы поглощения структурных гидроксильных групп при 3687  $cm^{-1}$  и 3649  $cm^{-1}$ , как у двойных основных карбонатов [58], результаты компьютерного поиска прилегают. Не исключается присутствие минерала stichtite  $Mg_6Cr_2 (CO_3) (OH)_{16} \cdot 4H_2O$  [54].

Инфракрасный спектр хромитсодержащего шлама после активации приведен на рисунке 22.

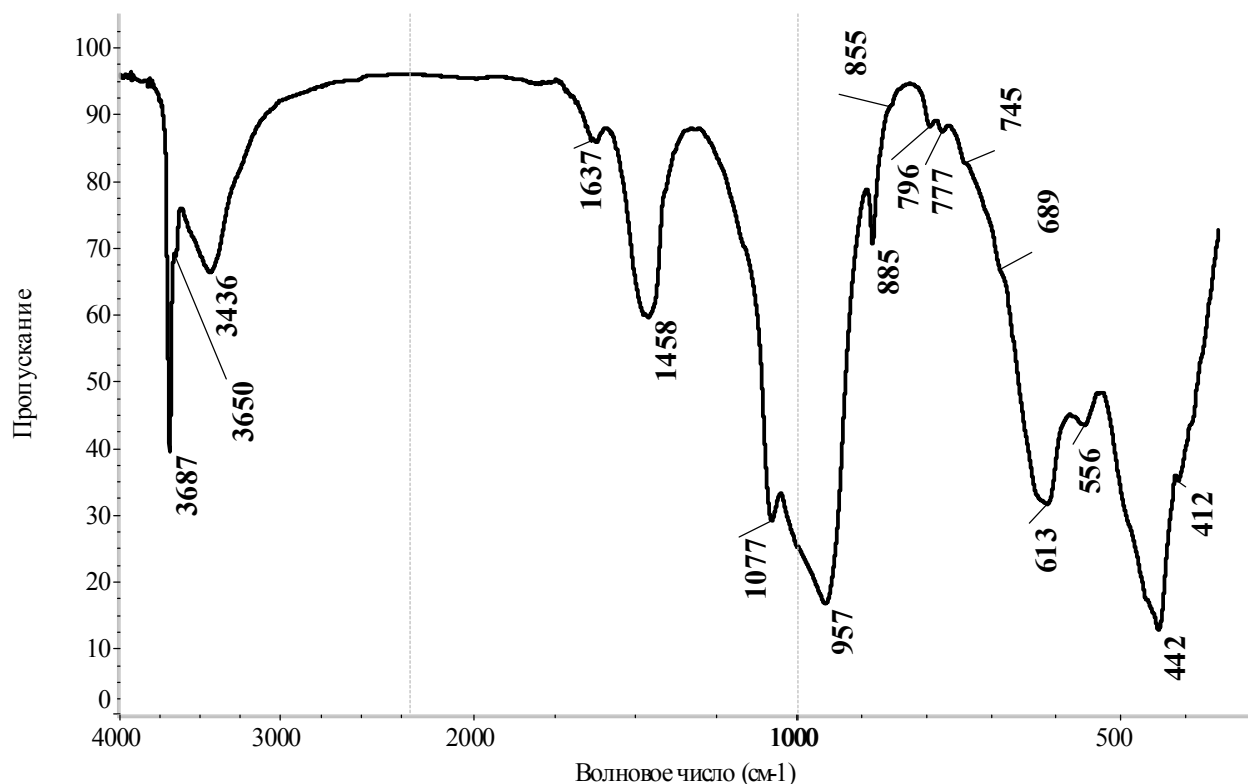


Рисунок 22 - Инфракрасный спектр шлама после активации

Согласно полученным спектрам в пробе присутствуют:

- Chrysotil  $Mg_6[(OH)_8] Si_4O_{10}$  - 3687, 3650, 3436, 1637, 1077, 957, 613, 556, 442, 412  $cm^{-1}$  [54, 55, 56];
- Serpentin  $Mg_6[(OH)_8] Si_4O_{10}$  – 3687, 3436, 1077, 613, 556, 442, 412  $cm^{-1}$  [54, 55, 56, 57];
- Brucite  $Mg(OH)_2$  – 3687, 556  $cm^{-1}$  [54, 55, 56, 58];
- MAGNESITE  $MgCO_3$  – 1458, 885, 855, 745  $cm^{-1}$  [56, 59];
- Quarz  $SiO_2$  – 796, 777  $cm^{-1}$  [56].

Возможно, присутствует:

Chlorite  $(Mg_{4,25} Al_{1,75})(Si_{2,25} Al_{1,75})O_{10} (OH)_8$  – 689п, 613, 556, 442, 412  $cm^{-1}$  [54].

В высокочастотной области спектра зафиксированы две полосы поглощения структурных гидроксильных групп при 3687  $cm^{-1}$  и 3650  $cm^{-1}$ , как у двойных основных карбонатов [58], результаты компьютерного поиска прилагаются. Не исключается присутствие минерала stichtite  $Mg_6Cr_2 (CO_3) (OH)_{16} \cdot 4H_2O$  [54].

Таким образом, экспериментальные исследования трансформации фаз хвостов обогащения при химической активации подтвердили результаты термодинамических расчетов возможности протекания химических реакций.

Физико-химическим анализом установлено, что в условиях химической активации происходит разрушение отдельных исходных минералов (лизардит, муллит) с образованием других минералов (энстатит, форстерит).

Проведены исследования определения влияния химической активации на гравитационное обогащение хвостов.

### 3.3.3 Гравитационное обогащение хвостов после химической активации

После химической активации в растворе гидрокарбоната натрия, при 393 К, хвосты обогащения направили на гравитационное обогащение на концентрационном столе и центробежном сепараторе KNELSON.

Результаты обогащения активированных хвостов класса -0,2 +0,071 мм на центробежном сепараторе и концентрационном столе представлены в таблицах 13, 14.

Таблица 13 - Результаты обогащения хвостов класса -0,2 +0,071 мм после активации на центробежном сепараторе

Наименование	Выход		Содержание Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Произведение Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Извлечение Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
	г	%			
Концентрат KNELSON	108,9	73,53	21,746	1598,98	91,4
Хвосты KNELSON	39,2	26,47	5,674	150,19	8,56
Итого:	148,1	100,0		1749,17	8,6

Таблица 14 - Результаты обогащения хвостов класса -0,2 + 0,071 мм после активации на концентрационном столе (КС)

Наименование	Выход		Содержание Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Произведение Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Извлечение Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
	г	%			
Концентрат КС	31,6	26,42	52,329	1382,53	68,51
1 промпродукт КС	69,5	58,11	9,076	527,41	26,14
2 промпродукт КС	10,0	8,36	5,830	48,74	2,42
Хвосты КС	8,5	7,11	8,328	59,21	2,93
Итого:	119,6	100,0		2017,89	100,0

В связи с тем, что после обогащения класса - 0,2 + 0,071 мм на центробежном сепараторе было получено низкое содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в концентрате с выходом концентрата 73,53 %, концентрат и хвосты объединили и направили на концентрационный стол. После концентрационного стола обогащения класса - 0,2 +0,071 мм активированных хвостов получен концентрат с содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 52,329 % с выходом 3,1 % от исходного количества хвостов.

Результаты обогащения хвостов класса – 0,071 + 0 мм на центробежном сепараторе KNELSON приведены в таблице 15.

Таблица 15 - Результаты обогащения хвостов класса - 0,071 + 0мм после активации на центробежном сепараторе

Наименование	Выход		Содержание Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Произведено Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Извлечение Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
	г	%			
Концентрат KNELSON	247,6	41,3	51,22	2115,4	70,7
Хвосты KNELSON	351,8	58,7	14,9	874,6	29,3
Итого:	599,4	100,0		2990,0	100,0

Сводные показатели обогащения хвостов гравитационными методами после активации представлены в таблице 16.

Таблица 16 - Сводные показатели обогащения хвостов гравитационными методами после активации

Наименование	Выход, %	Содержание Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Извлечение Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
Концентрат KNELSON	34,4	51,22	62,3
Концентрат КС	4,4	52,329	8,1
<i>Объединенный концентрат</i>	38,8	51,35	70,4
1 промпродукт КС	9,7	9,076	3,1
2 промпродукт КС	1,4	5,830	0,3
Хвосты KNELSON	48,9	14,9	25,8
Хвосты КС	1,2	8,328	0,4
<i>Объединенные хвосты</i>	61,2	13,64	29,6
Итого:	100,0	28,3	100

Общая схема обогащения представлена на рисунке 23.

## ХВОСТЫ

### Мокрый рассев

+0,2 мм

-0,2 +0 мм

Активация

### Мокрый рассев

-0,2 +0,071 мм

-0,071 +0 мм

### Центробежная сепарация

### Центробежная сепарация

Концентрат  
сепарации

Хвосты сепарации  
Концентрат  
сепарации

Хвосты  
сепарации

### Концентрация на столе

Концентрат  
КС

Промпродукт 1  
КС

Промпродукт 2  
КС

Хвосты  
КС

Рисунок 23 - Общая схема гравитационного обогащения

Таким образом, при объединении концентратов гравитационного обогащения на концентрационном столе и центробежном сепараторе, полученных из классов -0,2 + 0,071 мм и -0,071 +0 мм получили объединенный концентрат с содержанием  $Cr_2O_3$  51,35 % с выходом 38,8 %. Извлечение  $Cr_2O_3$  в объединенный концентрат составило 70,4 %.

Проведение операции предварительной активации хвостов позволило получить концентрат на 8,42 % богаче, чем при обогащении без активации.

Согласно СТ АО 306792590061-08-2010 полученный концентрат с содержанием  $Cr_2O_3$  51,3 % соответствует высшей марке качества хромовой руды ДХ-1-1 (Приложение Б), что при реализации технологии повысит эффективность производства.

В результате гравитационного обогащения с получен хромитовый концентрат с выходом при обогащении 38,8 %, или 32,07 % от исходных хвостов.

Полученные хвосты гравитационного обогащения и хвосты ДГОК класса +0,2 мм объединены и направлены на переработку по комплексной технологии.

### 3.4 Выводы по 3 главе

Разработана технология эффективной переработки хвостов обогащения хромовой руды класса -0,2+0 мм, включающая предварительную химическую активацию и гравитационное обогащение на концентрационном столе и центробежном сепараторе Knelson с выделением хромитового концентрата.

Установлен механизм трансформации фаз при химической активации хвостов обогащения в исследованном интервале температур.

Выполнен термодинамический расчет энергии Гиббса ( $\Delta G^{\circ}$ ) возможных реакций при химической активации в интервале температур 373 - 523 К, который показал, что с высокой термодинамической вероятностью в условиях разложения гидрокарбоната натрия:

- $\text{SiO}_2$  образует силикат натрия при взаимодействии с  $\text{NaOH}$ ;
- $\text{MgO}$  взаимодействует с раствором гидрокарбоната натрия с образованием растворимого гидрокарбоната магния, который образует  $\text{MgSiO}_3$  при взаимодействии с растворенным  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и твердым  $\text{SiO}_2$ ;
- $\text{CaO}$  взаимодействует с раствором гидрокарбоната натрия с образованием растворимого гидрокарбоната кальция, который образует  $\text{CaSiO}_3$  при взаимодействии с растворенным  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Установлено, что оптимальными условиями химической активации хвостов обогащения в растворе, содержащем  $120 \text{ г/дм}^3 \text{ NaHCO}_3$  являются:

- температура 393 К; продолжительность 90 минут;
- отношение Ж:Т=10,0;
- добавление в пульпу газа, содержащего 12-14%  $\text{CO}_2$ ;
- соотношение  $V_{\text{газа}} : V_{\text{пульпы}}$ , равное  $1 \div 3 : 1$  в минуту;
- давление 1 МПА.

Определено, что протекание возможных реакций при химической активации практически не зависит от температуры. Трансформацию фаз при температуре выше 373 К можно объяснить влиянием на систему «жидкость - твердое вещество» повышенного давления, которое создает условия для межфазного взаимодействия компонентов раствора и твердого вещества.

Физико-химический анализ трансформации фазового состава хвостов обогащения подтвердил термодинамические расчеты протекания возможных реакций и показал, что в условиях химической активации при повышенном давлении и температуре происходит разрушение отдельных исходных минералов с образованием других, формирующих новый фазовый состав. Уменьшилось количество лизардита и муллита, появились энстатит и форстерит.

Проведение активации хвостов позволило получить концентрат на 8,42 % богаче, чем при обогащении без активации. Получен объединенный концентрат с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  51,35 %, извлечением 70,4 % и выходом при обогащении 38,8 %, что составляет 32,07 % от исходных хвостов.

#### 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЪЕДИНЕННЫХ ХВОСТОВ ГРАВИТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ И КЛАССА +0,2 ММ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ДГОК

Для комплексной переработки была использована смесь полученных хвостов гравитационного обогащения, с содержанием 13,64 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в количестве 61,2 % от класса -0,2 + 0 мм (или 50,59 % от исходных хвостов ДГОК) и класса +0,2 мм в количестве 17,34 % от хвостов ДГОК с содержанием 10,62 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Таким образом, переработке подвергли 67,93 % массы исходных хвостов, т.е. за счет проведенной операции гравитационного обогащения с получением кондиционного хромитового концентрата объем перерабатываемого материала по гидрометаллургической технологии сокращен на 32,07 %.

Класс +0,2 мм предварительно был измельчен до крупности -0,2 +0 мм. После смешения хвостов в указанном соотношении были получены объединенные хвосты, химический состав которой приведена в таблице 17.

Таблица 17 - Оксидный состав объединенных хвостов

Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	12,87	$\text{ZnO}$	0,03
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	8,2	$\text{Co}_3\text{O}_4$	0,026
$\text{MgO}$	36,10	$\text{CuO}$	0,02
$\text{SiO}_2$	29,60	$\text{V}_2\text{O}_5$	0,036
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,99	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	0,008
$\text{CaO}$	0,7	$\Sigma\text{PЗЭ}$	0,04711
$\text{NiO}$	0,36		

Развернутые результаты элементного анализа на РЗЭ приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Содержание РЗЭ в объединенных хвостах

Редкоземельные элементы, ppm										
Ce	Dy	Gd	La	Lu	Nd	Sc	Sm	Tb	Y	$\Sigma\text{PЗЭ}$
5,2	10,3	330,0	1,3	0,2	0,5	1,8	120,0	4,0	2,5	471,1

Проведены исследования комплексной переработки объединенных хвостов с получением хромового концентрата, концентратов редких и цветных металлов, продукта содержащего РЗЭ, аморфного диоксида кремния и соли двойного сульфата магния.

## 4.1 Определение оптимальных условий выщелачивания объединенных хвостов и регенерация кислотного реагента

### 4.1.1 Определение оптимальных условий выщелачивания объединенных хвостов

Задачей выщелачивания объединенных хвостов являлось перевод соединений магния, цветных, редких металлов и РЗЭ в раствор выщелачивания, с получением кека, содержащего хром и железо. Для достижения цели проведены исследования по выбору кислотного реагента и оптимальных условий выщелачивания.

Для выбора кислотного реагента выщелачивания объединенных хвостов использовали растворы 5 %  $H_2SO_4$ , 30,0 %  $NH_4HSO_4$  и 30 %  $NH_4HSO_4$  + 1 %  $H_2O_2$ .

Выбор гидросульфата аммония –  $NH_4HSO_4$  в качестве реагента для выщелачивания был сделан на основе его возможной регенерации, что скажется на экономической эффективности технологии кислотного выщелачивания.

Выщелачивание объединенных хвостов проводили при температуре 368 К в течение 60 мин. Результаты выщелачивания приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Выщелачивание объединенных хвостов

№ пп	Наименование	$Cr_2O_3$		$Fe_2O_3$		$MgO$		$SiO_2$		$Al_2O_3$	
		%	ε, %	%	ε, %	%	ε, %	%	ε, %	%	ε, %
1	Объединенные хвосты	12,87	100	8,2	100	36,1	100	29,6	100	4,99	100
2	Кек от выщелачивания в 5 % $H_2SO_4$	19,1	4,6	9,94	30,1	18,8	53,7	30,7	0,0	3,04	17,9
3	Кек от выщелачивания в 30 % $NH_4HSO_4$	20,9	3,2	9,25	60,1	7,08	89,3	34,0	30,0	4,56	25,0
4	Кек от выщелачивания в 30% $NH_4HSO_4$ + 1 % $H_2O_2$	19,6	4,5	7,47	66,5	8,07	87,94	40,8	15,4	3,2	44,3
ε, % - извлечение в раствор											

Лучшие результаты получены при использовании раствора 30 %  $NH_4HSO_4$ , в этом случае содержание хрома в кеке составило, 20,9 %  $Cr_2O_3$ . В продукционный раствор при выщелачивании извлечено, %: 60,1  $Fe_2O_3$ ; 89,3  $MgO$ ; 30,0  $SiO_2$ ; 25,0  $Al_2O_3$ ; 3,2  $Cr_2O_3$ .

Для определения оптимальных условий, в которых достигается максимальное извлечение магния, редких металлов (галлия, ванадия) и РЗЭ, но не происходит растворение соединений хрома, железа, кремния и алюминия, провели выщелачивание объединенных хвостов в растворах  $NH_4HSO_4$  концентрацией 1-30 % при температуре 373 К, отношении Ж:Т=10, продолжительности 90 минут и интенсивности перемешивания 450 об/мин (таблица 20) [60, 61]. На данном этапе исследований в приоритет не ставилась



задача максимального извлечения цветных металлов, из-за их низкого содержания в объединенных хвостах и, соответственно, незначительного влияния на рентабельность производства.

Таблица 20 - Выщелачивание объединенных хвостов в растворах  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$

Раствор $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , %	Состав кека, %															
	MgO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		SiO <sub>2</sub>		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		ΣРЗЭ	
	%	ε, %	%	ε, %	%	ε, %	%	ε, %	%	ε, %	%	ε, %	%	ε, %	10 <sup>-2</sup> %	ε, %
1,0	21,5	3,4	7,2	1,5	43,17	–	16,99	–	11,73	–	0,008	–	0,036	–	4,711	–
3,0	15,5	15,0	7,1	5,5	47,4	–	17,4	–	12,61	–	0,0075	15,0	0,034	10,2	1,244	73,60
5,0	9,8	31,5	7,07	6,0	47,4	–	19,0	–	12,82	–	0,0067	35,5	0,031	33,7	1,224	74,00
10,0	8,6	77,0	7,18	7,4	48,2	0,55	20,9	0,4	13,3	0,5	0,0057	47,3	0,027	44,5	1,186	74,83
20,0	4,5	88,9	4,27	16,3	48,59	3,5	21,0	1,7	12,82	11,3	0,006	47,3	0,029	45,2	1,001	78,75
30,0	3,3	89,6	2,5	38,9	45,3	18,2	20,6	8,8	10,07	33,3	0,0058	52,5	0,03	45,8	0,448	90,50

*ε – извлечение в раствор, %*

Содержание редкоземельных элементов в кеках выщелачивания объединенных хвостов в растворах  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  приведено в таблице 21.

Таблица 21 – Содержание редкоземельных элементов в кеках выщелачивания объединенных хвостов

Наименование	Концентрация $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ в растворе выщелачивания, %					
	1,0	3,0	5,0	10,0	20,0	30,0
	Содержание РЗЭ в кеке, ppm					
Ce	–	4,07	5,39	5,70	5,26	5,54
Dy	–	1,05	1,05	1,02	0,97	0,16
La	–	3,54	2,99	2,92	2,21	2,33
Lu	–	0,20	0,15	0,15	0,14	0,15
Nd	–	3,28	3,29	2,48	2,21	0,58
Sc	–	1,71	0,45	0,29	0,14	0,15
Sm	–	27,54	27,23	26,29	22,54	8,75
Gd	–	82,63	81,70	79,60	66,39	26,99
Y	–	0,39	0,15	0,15	0,14	0,15
ΣРЗЭ	471,10	124,40	122,40	118,60	100,00	44,80
Извлечение в раствор, %	–	73,60	74,00	74,83	78,75	90,50

Для определения возможного наличия хрома (VI) в растворе выщелачивания объединенных хвостов в  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  проведен анализ методом ИКС, т.к. его присутствие затрудняет технологию комплексной переработки.

Спектрограмма раствора выщелачивания приведена на рисунке 24.

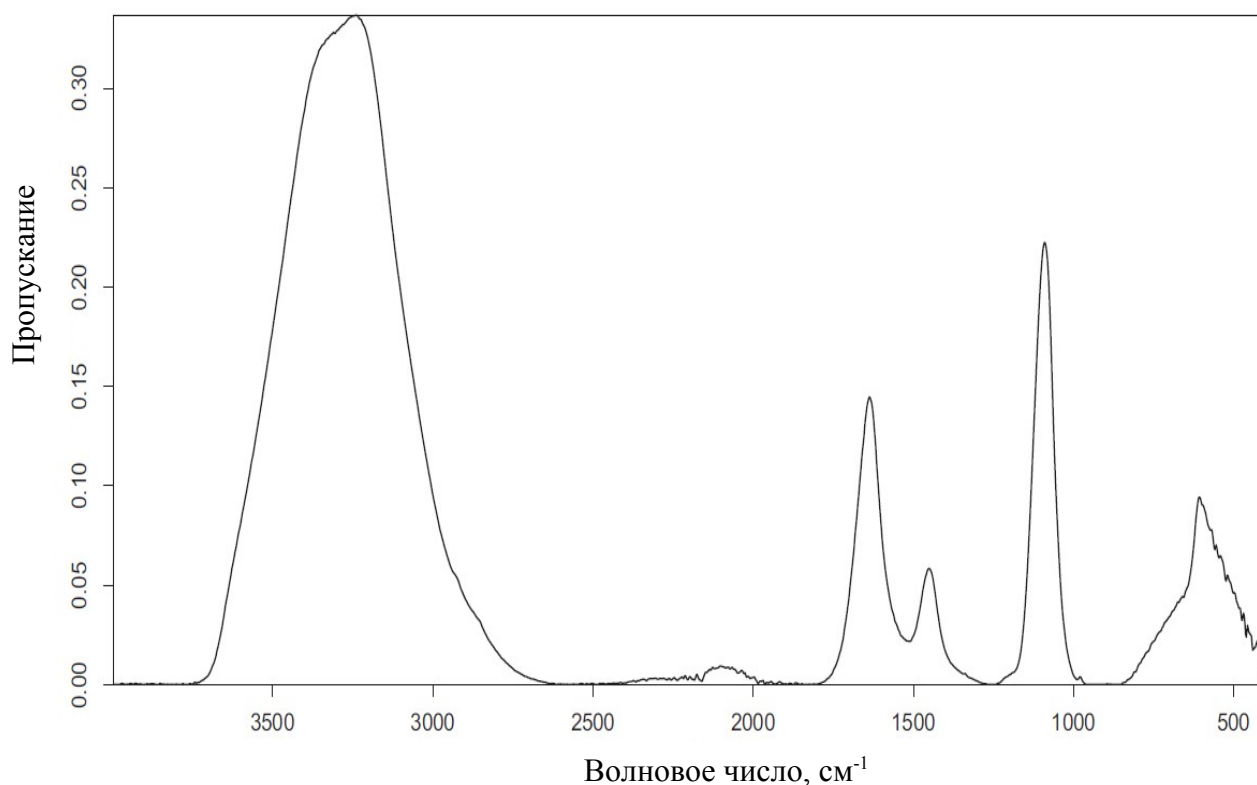


Рисунок 24 – Спектрограмма раствора выщелачивания

В спектре раствора зафиксированы полосы поглощения группы сульфат-иона- $[\text{SO}_4]^-$  - 1090,12; 979,59; 607,61  $\text{cm}^{-1}$  [54, с. 57, 59, 62] и группы  $\text{NH}_4^+$ -1451,22  $\text{cm}^{-1}$  [54, с. 57, 62].

Абсолютная интенсивность максимумов полос поглощения валентных колебаний воды  $\nu_{\text{OH}}$  – 328,40  $\text{cm}^{-1}$  составила 0,337; деформационных колебаний воды  $\delta_{\text{HON}}$  – 1637,20  $\text{cm}^{-1}$  составила 0,145. В максимуме полосы поглощения, характеризующей колебание  $\nu_1(\text{A}_1)$  сульфат-иона, при волновом числе 979,59  $\text{cm}^{-1}$  [54, с. 57, 59, 62] оптическая плотность составила 0,004. В максимуме полосы поглощения, характеризующей колебание  $\nu_3(\text{F}_2)$  сульфат-иона, при волновом числе 1090,12  $\text{cm}^{-1}$  оптическая плотность составила 0,222. Абсолютная интенсивность максимума полосы поглощения колебания  $\delta_d(\text{NH}_3)$  иона аммония составила 0,058 [54, с. 57, 62].

Группы  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$  не обнаружены [59, 62, 63].

Таким образом, в растворе выщелачивания хром (VI) отсутствует, а извлеченный хром присутствует в (III)-валентном состоянии и может быть выделен из раствора в дальнейшей переработке, при нейтрализации.

#### 4.1.2 Исследование кинетики и механизма выщелачивания объединенных хвостов в растворе гидросульфата аммония

Оценку вероятного направления реакций взаимодействия оксидов металлов, присутствующих в объединенных хвостах, с раствором гидросульфата аммония, проводили по изменению термодинамических величин

системы. Основное внимание уделено реакциям взаимодействия оксидов хрома, железа, алюминия, магния и цветных металлов (Ni, Co, Zn, Cu).

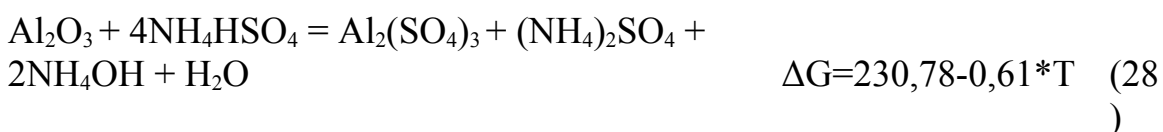
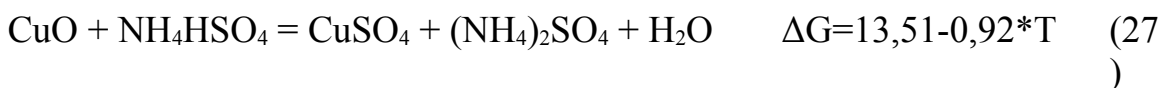
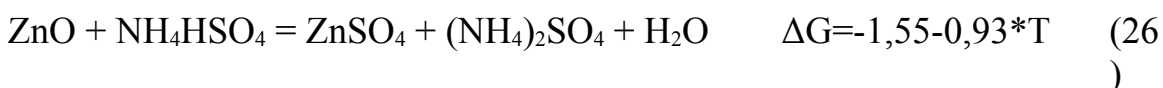
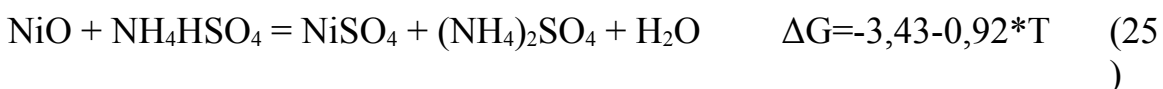
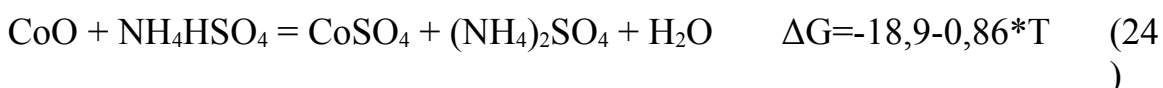
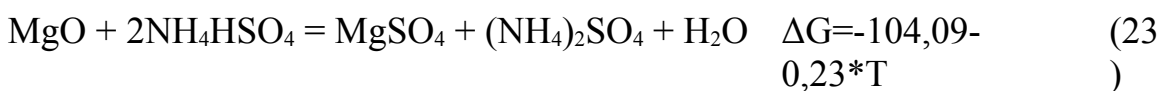
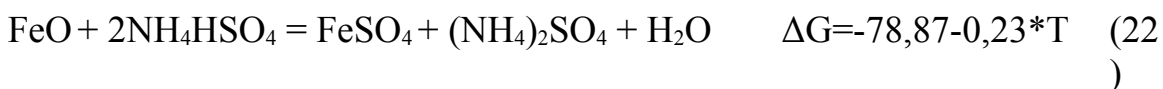
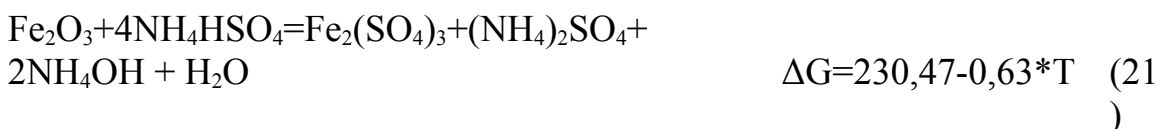
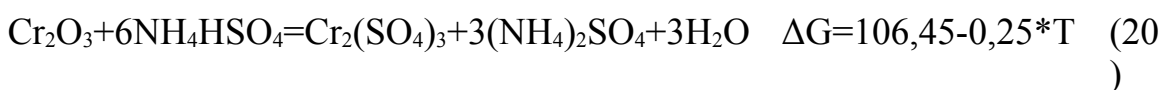
Термодинамический анализ проведен с учетом зависимости изобарно-изотермических потенциалов (энергия Гиббса) реакций от температуры.

Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G_T^\circ$ ) рассчитывали по формуле 2.

Исходные данные для расчетов получены из веб-сайта NIST-JANAF Thermochemical Tables [51, с. 49].

Термодинамические расчеты реакций, принятые к анализу, проведены с использованием специальной программы HSC Chemistry (Outokumpu Research Oy, Финляндия).

Механизм выщелачивания оксидов металлов с раствором, содержащим 10 %  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , в зависимости от температуры (в интервале 323 - 573 K) можно представить системой протекания следующих реакций:



Зависимость изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакций (20-28) от температуры представлена на рисунке 25.

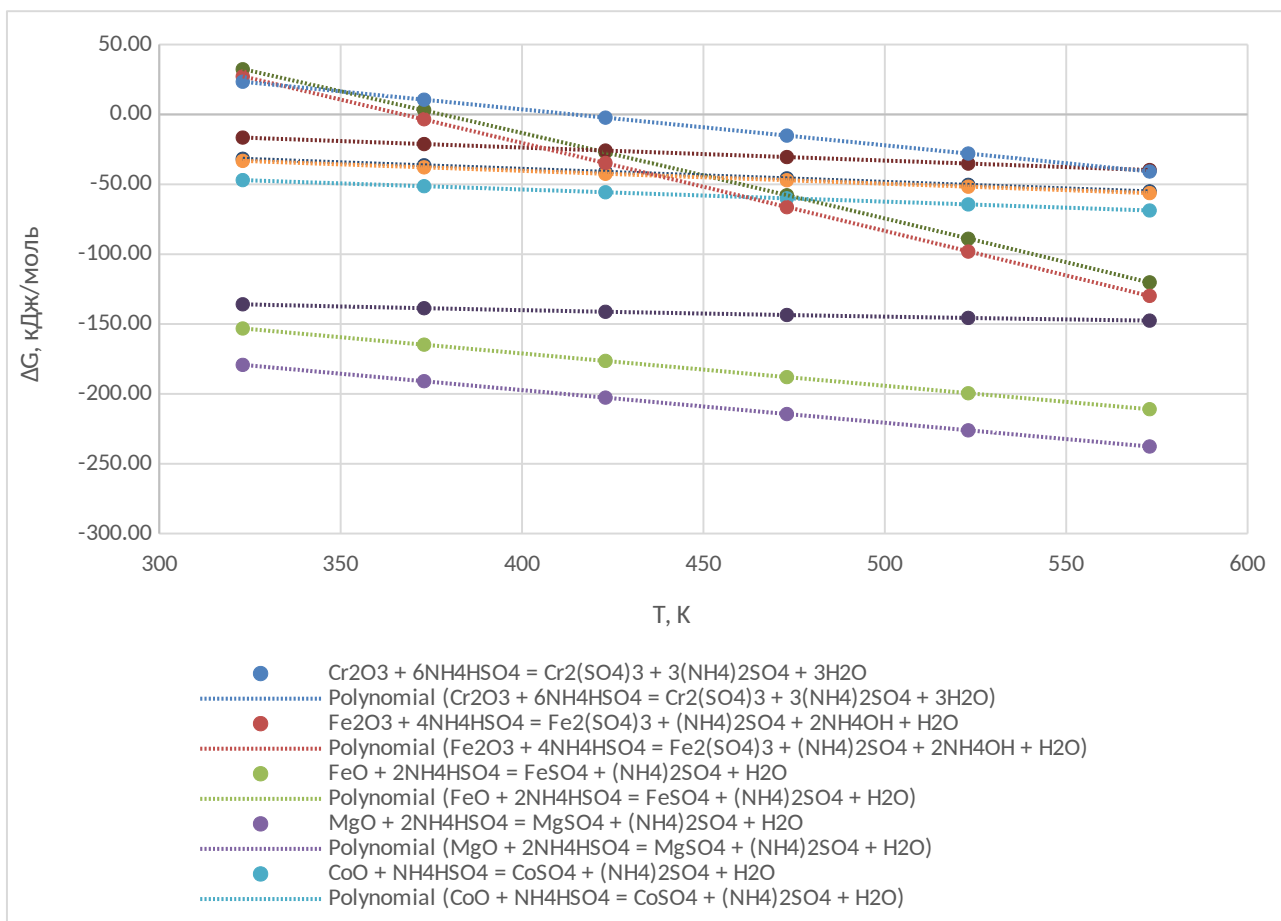


Рисунок 25 – Зависимость изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакций (20-28) от температуры

Из полученных данных следует, что:

- вероятность протекания реакций 22 и 23 высокая;
- заметное протекание реакции 20, 21 и 28 возможно только при температуре выше 423К;
- реакции 24-27 протекают во всем интервале выбранных температур и с увеличением температуры скорость возрастает.

Оптимальной температурой выщелачивания является 373К, при которой высокая вероятность реакций взаимодействия оксидов магния (реакция 23), цветных металлов (реакции 24-27) и не происходит реакция взаимодействия алюминия с раствором выщелачивания. Для исключения протекания реакции железа (II) с раствором (реакция 22), выщелачивание необходимо проводить в присутствии окислителя, т.к. вероятность реакции растворения железа (III) очень низкая (реакция 21).

Основным кислотопотребляющим компонентом при выщелачивании объединенных хвостов является оксид магния, в связи с этим изучено влияние продолжительности и температуры (в интервале 323К-393К) на извлечение MgO в 10 % раствор  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (рисунок 26).

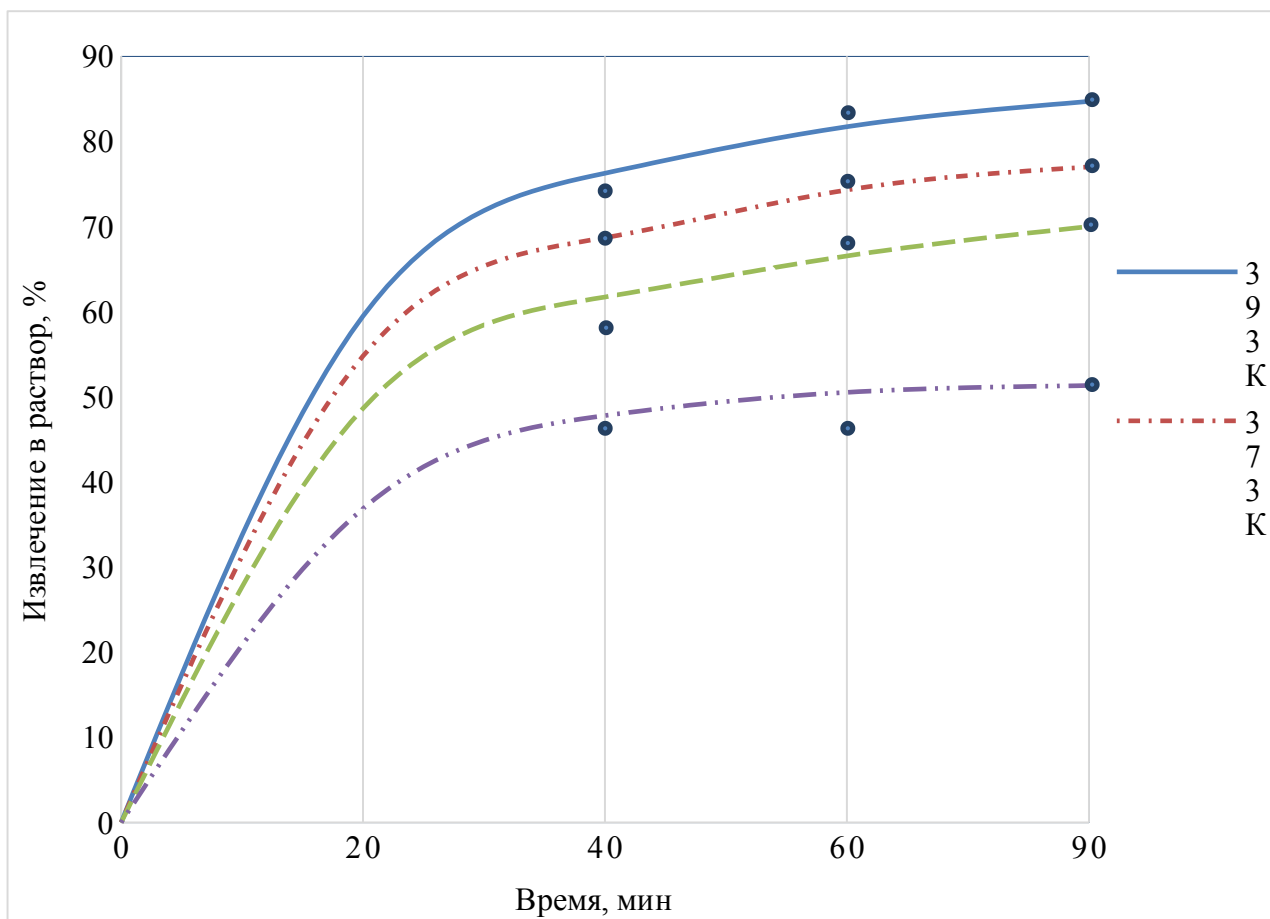


Рисунок 26 – Зависимость извлечения в раствор выщелачивания MgO от продолжительности и температуры

Из полученных результатов следует, что с увеличением температуры степень извлечения MgO непрерывно возрастает и составляет при температуре 393К и продолжительности 90 минут 84,7%. Увеличение температуры выщелачивания выше 393 К приведет к необходимости использования оборудования, работающего под давлением. Изменение степени извлечения MgO при увеличении продолжительности от 60 до 90 минут незначительно и составляет порядка 1,0 %, поэтому увеличение продолжительности выщелачивания нерентабельно.

График зависимости логарифмов констант скоростей реакций от обратной температуры представлен на рисунке 27.

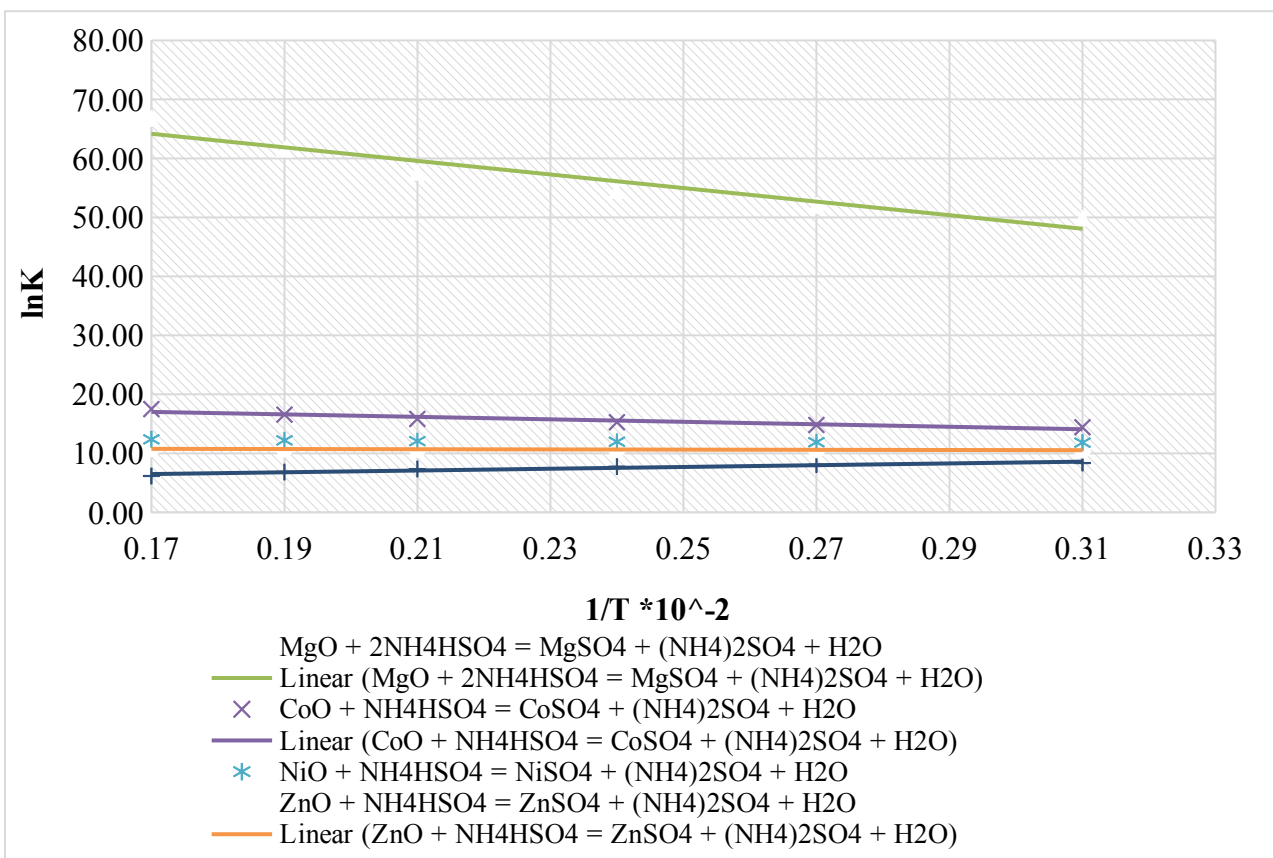


Рисунок 27 – Зависимость  $\ln K$  реакций выщелачивания от обратной температуры

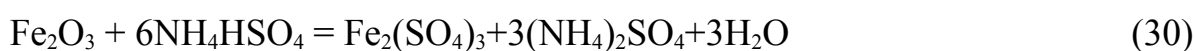
Из графика зависимости логарифмов констант скоростей реакций от обратной температуры видно, что константы скоростей реакций подчиняются уравнению Аррениуса. Результаты укладываются в прямую линию.

Для температурного интервала 323-393 К установлено, что энергия активации ( $E_a$ ) для магния численно равна 55,8 кДж/моль, т.е. процесс протекает в кинетической области.

$E_a$  для реакций выщелачивания кобальта, никеля, цинка, меди составляет 25,81-27,22 кДж/моль, эти данные свидетельствуют о том, что процесс выщелачивания лимитируется диффузией и для оптимизации режима выщелачивания необходимо тонкое измельчение сырья.

#### 4.1.3 Регенерация раствора гидросульфата аммония

Использование регенерируемого раствора гидросульфата аммония известно для технологии комплексной переработки красного шлама [64]. Технология разработана для выщелачивания красных шламов глиноземного производства с извлечением  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в раствор (29, 30):



Дробное гидролитическое осаждение  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  из растворов выщелачивания проводится аммиаком с получением чистого сульфата аммония (31, 32).



Полученный сульфат аммония регенерировали термически.

Известный способ регенерации раствора  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  [65] включает термическую регенерацию сульфата аммония методом непрерывной подачи сульфата аммония в расплав гидросульфата аммония, в котором сульфат аммония расплавляется и термически разлагается при температуре 503-533 К по реакции (33):



Затем полученные аммиак и гидросульфат аммония непрерывно удаляют из пространства печи.

Нами разработан способ регенерации раствора  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  включающий смешение растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в автоклаве при температуре 503 – 533 К. В результате реакции образуется  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  по реакции (34):



При температуре 503-533 К, сульфат аммония разлагается с образованием гидросульфата аммония и гидроксида аммония по реакции:



В связи с тем, что процесс синтеза происходит в автоклаве все продукты реакции, находятся в объеме раствора, который содержит также серную кислоту. В результате взаимодействия продуктов реакции (35), а именно,  $\text{NH}_4\text{OH}$  с серной кислотой происходит образование гидросульфата аммония по реакции:



Методом ИКС провели сравнительный анализ растворов: раствор №1 – гидросульфат аммония, полученного по термическому способу [65]; раствор №2 – гидросульфат аммония, полученного по разработанному способу [6, с. 8] и раствор №3 – реагентный  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

В спектре раствора №1 (рисунок 28) зафиксированы полосы поглощения валентных  $\nu(\text{OH})$  -3419  $\text{см}^{-1}$ , деформационных  $\delta\text{НОН}$ -1645  $\text{см}^{-1}$  и либрационных

$\nu_L \text{H}_2\text{O}$  с максимумом при волновом числе  $714 \text{ см}^{-1}$  колебаний молекул воды [62], группы  $[\text{NH}_4]^+$  -  $1457 \text{ см}^{-1}$  [59, 66], группы  $[\text{HSO}_4]$  -  $1199, 1053 \text{ см}^{-1}$  [54, с. 57, 67] и группы  $[\text{SO}_4]^{2-}$  -  $1108 \text{ см}^{-1}$  [54, с. 57, 62, 67].

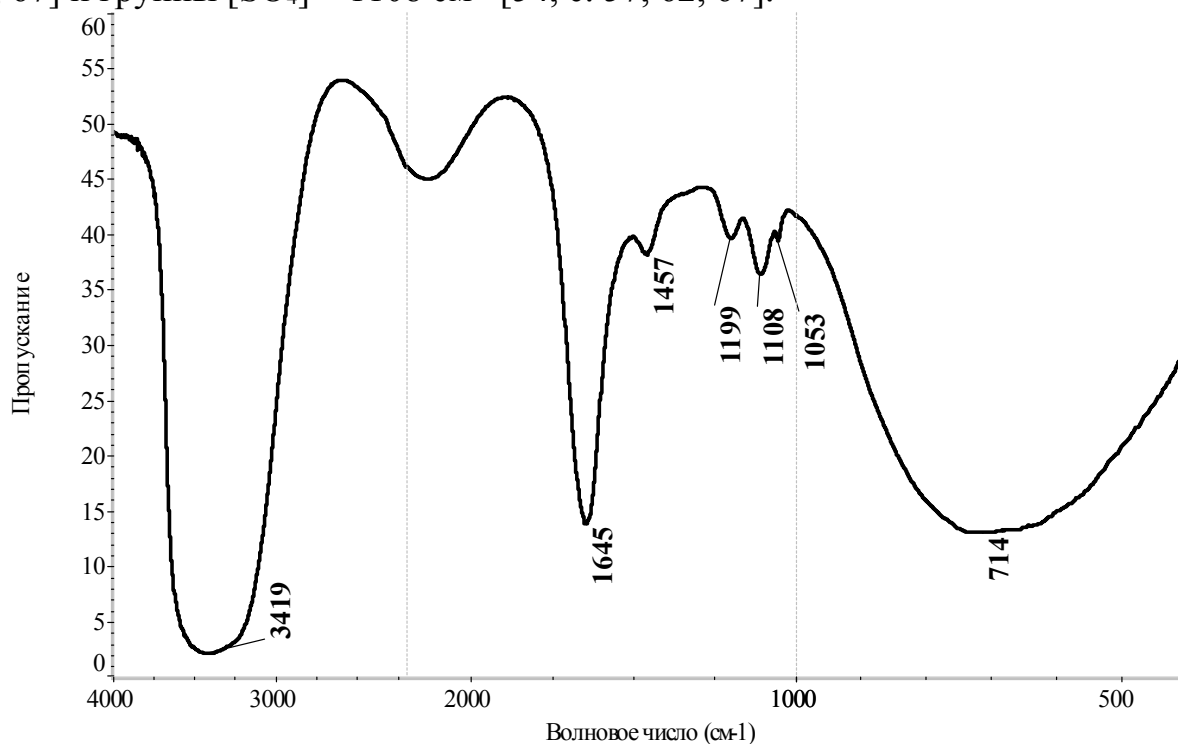


Рисунок 28 – Инфракрасный спектр раствора №1

Произведены замеры оптической плотности в максимуме полос поглощения, характеризующих колебания  $\nu\text{OH}$ ,  $\delta\text{НОН}$ ,  $\nu_L\text{H}_2\text{O}$ ,  $\nu_4(\text{F}_2)$  иона аммония,  $\nu_3(\text{F}_2)$  сульфат-иона,  $\nu_2(\text{SO}_3)$  гидросульфат-иона;  $\nu_4(\text{SO}_3)$  гидросульфат-иона (рисунок 29) Оптическая плотность в максимумах полос поглощения, соответствующих: валентным колебаниям воды  $\nu\text{OH}$  составила 1,711; деформационным колебаниям воды  $\delta\text{НОН}$  – 0,864; либрационным колебаниям воды  $\nu_L\text{H}_2\text{O}$  – 0,888. В максимуме полосы поглощения, характеризующей колебание  $\nu_4(\text{F}_2)$  иона аммония, при волновом числе  $1457 \text{ см}^{-1}$  оптическая плотность составила 0,4201. В максимуме полосы поглощения, характеризующих колебания  $\nu_3(\text{F}_2)$  сульфат-иона, при волновом числе  $1108 \text{ см}^{-1}$  оптическая плотность составила 0,44. Оптическая плотность в максимумах полос поглощения при  $1053 \text{ см}^{-1}$  и  $1199 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих: валентным колебаниям гидросульфат-иона  $\nu_2(\text{SO}_3)$  – 0,406;  $\nu_4(\text{SO}_3)$  – 0,403.



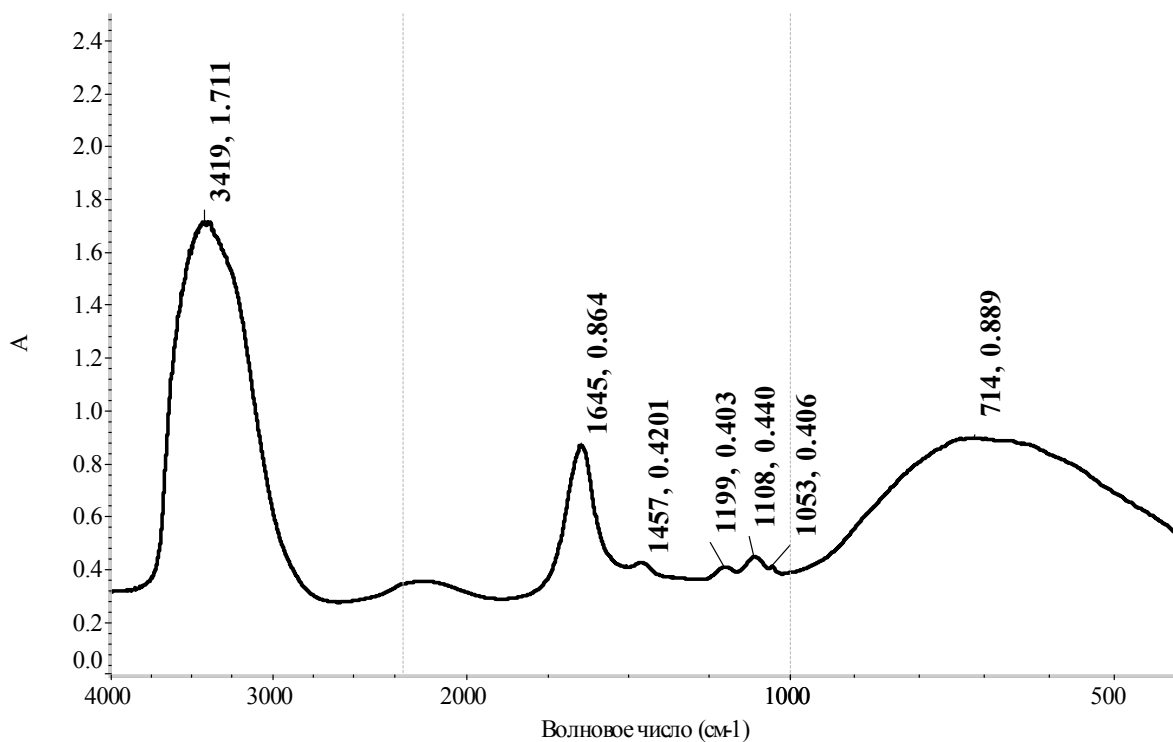


Рисунок 29 – Инфракрасный спектр раствора №1

В спектре раствора №2 (рисунок 30) зафиксированы полосы поглощения валентных  $\nu_{OH}$  -  $3412 \text{ см}^{-1}$ , деформационных  $\delta_{HOH}$ - $1651 \text{ см}^{-1}$  и либрационных  $\nu_L \text{ H}_2\text{O}$  с максимумом при волновом числе  $708 \text{ см}^{-1}$  колебаний молекул воды [62], группа  $[\text{NH}_4]^+$  -  $1457 \text{ см}^{-1}$  [62, 67] и группа  $[\text{HSO}_4]$  -  $1198, 1052, 885, 596 \text{ см}^{-1}$  [54, с. 57, 67].

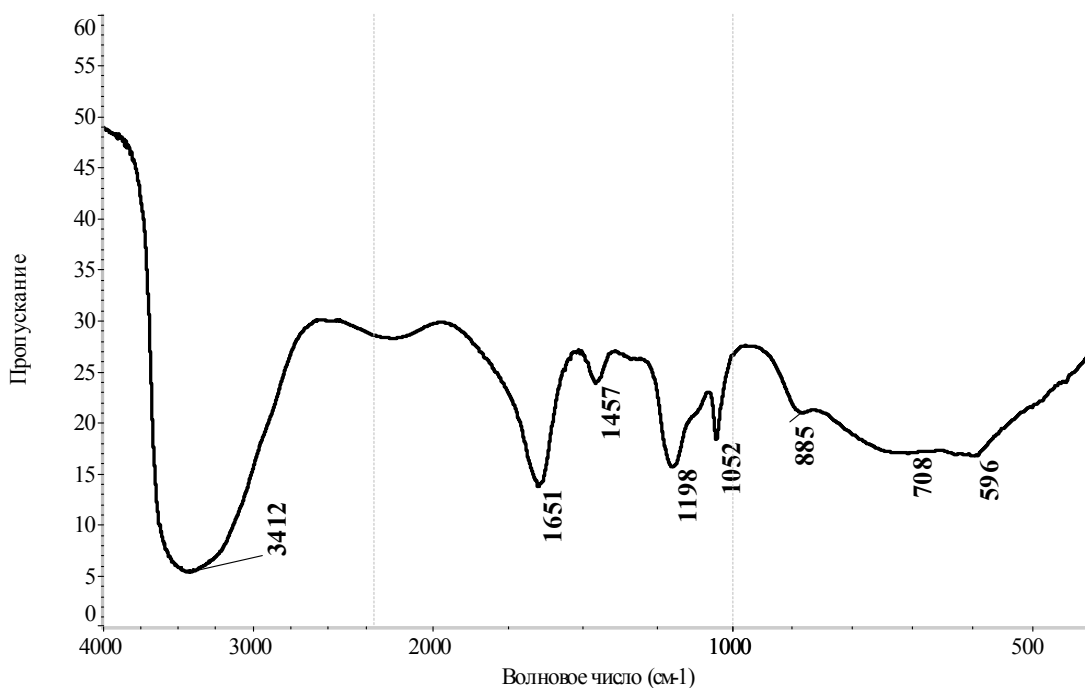


Рисунок 30– Инфракрасный спектр раствора №2

Произведены замеры оптической плотности в максимуме полос поглощения, характеризующих колебания  $\nu\text{OH}$ ,  $\delta\text{HOH}$ ,  $\nu_{\text{L}}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\nu_4(\text{F}_2)$  иона аммония, и колебания  $\nu_2(\text{SO}_3)$ ,  $\nu_4(\text{SO}_3)$ ,  $\nu_1(\text{S} - \text{OH})$ ,  $\nu_5(\text{O} - \text{S} - \text{H})$  гидросульфат-иона (рисунок 31). Оптическая плотность в максимумах полос поглощения, соответствующих: валентным колебаниям воды  $\nu\text{OH}$  составила 1,282; деформационным колебаниям воды  $\delta\text{HOH}$ -0,866; либрационным колебаниям воды  $\nu_{\text{L}}\text{H}_2\text{O}$  – 0,773. В максимуме полосы поглощения, характеризующих колебание  $\nu_4(\text{F}_2)$  иона аммония, при волновом числе  $1457\text{ см}^{-1}$  оптическая плотность составила 0,625. Оптическая плотность в максимумах полос поглощения, соответствующих: колебаниям гидросульфат-иона  $\nu_2(\text{SO}_3)$  – 0,740;  $\nu_4(\text{SO}_3)$  -0,810;  $\nu_1(\text{S} - \text{OH})$  – 0,682;  $\nu_5(\text{O} - \text{S} - \text{O})$  – 0,780.

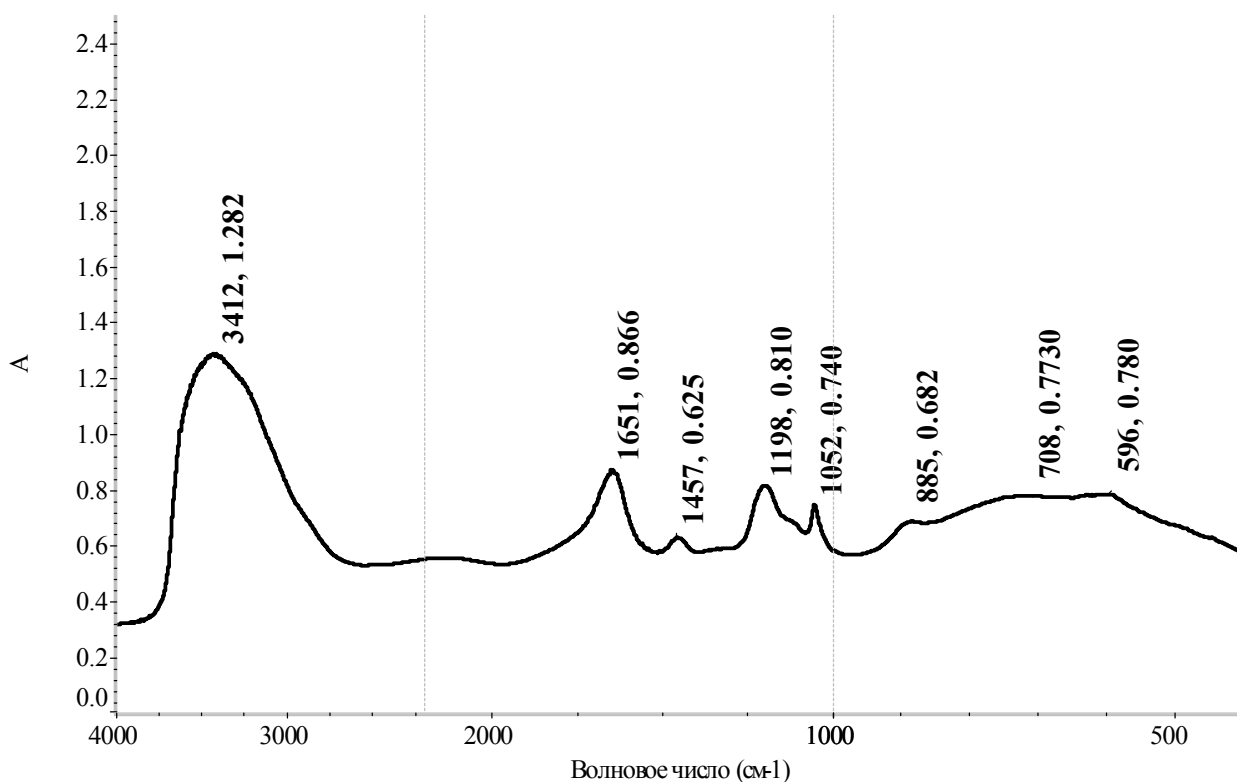


Рисунок 31 – Инфракрасный спектр раствора №2

В спектре раствора № 3 (рисунок 32) зафиксированы полосы поглощения валентных  $\nu(\text{OH})$  -  $3406\text{ см}^{-1}$ , деформационных  $\delta\text{HOH}$ - $1651\text{ см}^{-1}$  и либрационных  $\nu_{\text{L}}\text{H}_2\text{O}$  с максимумом при волновом числе  $718\text{ см}^{-1}$  колебаний молекул воды [67], группа  $[\text{NH}_4]^+$  -  $1457\text{ см}^{-1}$  [54, с. 57, 67] и группа  $[\text{SO}_4]^{2-}$  -  $1106\text{ см}^{-1}$  [54, с. 57, 67].

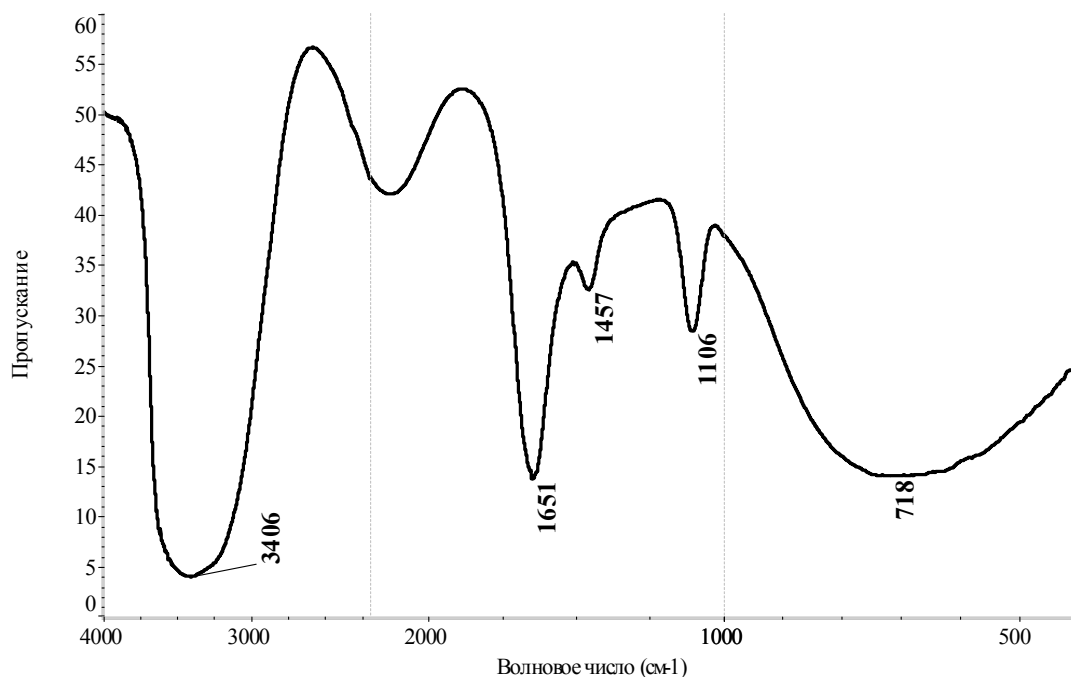


Рисунок 32 – Инфракрасный спектр раствора №3

Произведены замеры оптической плотности в максимуме полос поглощения, характеризующих колебания  $\nu_{OH}$ ,  $\delta_{HON}$ ,  $\nu_L H_2O$ ,  $\nu_4(F_2)$  иона аммония,  $\nu_3(F_2)$  гидросульфат-иона (рисунок 33) Оптическая плотность в максимумах полос поглощения, соответствующих: валентным колебаниям воды  $\nu_{OH}$  составила 1,413; деформационным колебаниям воды  $\delta_{HON}$  – 0,867; либрационным колебаниям воды  $\nu_L H_2O$  – 0,8572. В максимуме полосы поглощения, характеризующих колебания  $\nu_4(F_2)$  иона аммония при волновом числе  $1457 \text{ см}^{-1}$  оптическая плотность составила 0,49. В максимуме полосы поглощения, характеризующих колебания  $\nu_3(F_2)$  сульфат-иона, при волновом числе  $1106 \text{ см}^{-1}$  оптическая плотность составила 0,548.

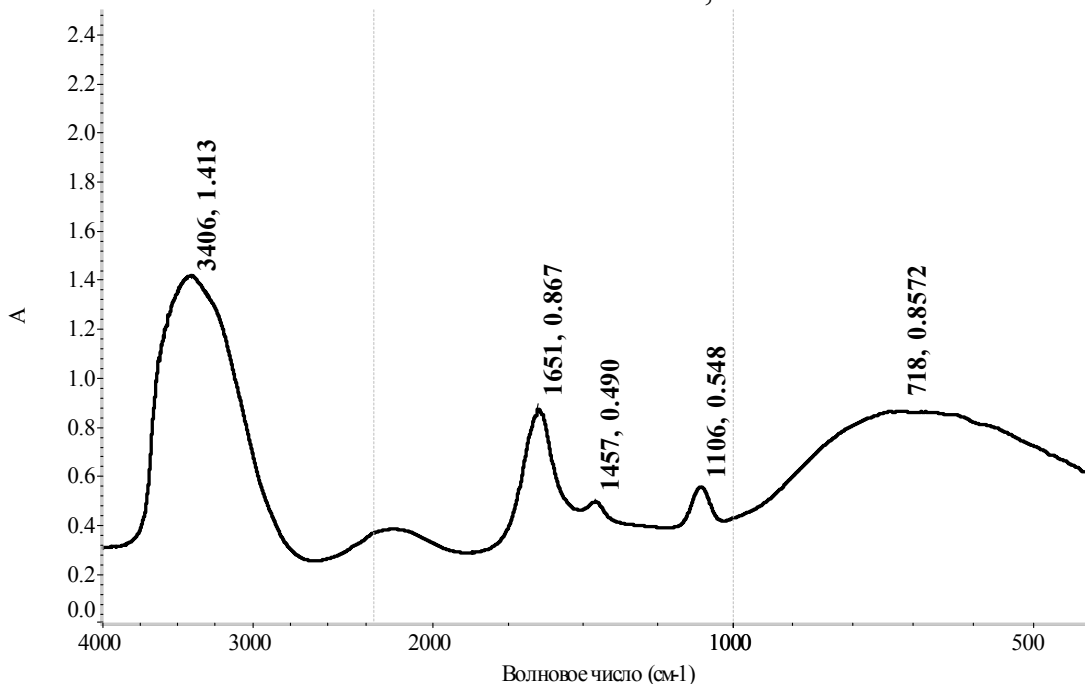


Рисунок 33 – Инфракрасный спектр раствора №3

Таким образом, в результате исследования методом ИК- спектроскопии установлено:

– в спектре раствора № 1 – гидросульфата аммония, полученного по термическому способу [65], зафиксировано присутствие гидросульфат-иона и сульфат-иона, отмечено снижение интенсивности полосы поглощения  $\nu_3(\text{F}_2)$  сульфат-иона в спектре раствора № 1 (0,44), по сравнению со спектром раствора № 3 (0,548);

– в спектре раствора № 2 - гидросульфата аммония, полученного по разработанному способу [6, с. 8] зафиксировано присутствие гидросульфат-иона и наблюдаются более высокие значения интенсивности полос поглощения гидросульфат-иона  $\nu_2(\text{SO}_3) - 0,740$ ;  $\nu_4(\text{SO}_3) - 0,810$ , по сравнению со спектром раствора №1  $\nu_2(\text{SO}_3) - 0,406$ ;  $\nu_4(\text{SO}_3) - 0,403$ ;

– в спектре раствора № 3 – сульфата аммония зафиксировано присутствие иона аммония и сульфат-иона;

– интенсивность полосы поглощения, соответствующей колебанию  $\nu_4(\text{F}_2)$  иона аммония увеличивается в ряду растворов №1 (0,4201), №3 (0,49), №2 (0,625), следовательно, повышается концентрация иона аммония, что соответствует его содержанию в растворах, состоящих из: раствора №1–  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; раствора №3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; и раствора №2–  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ;

– разработанный способ синтеза позволяет получить более чистое соединение  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  по сравнению с термическим способом [65];

– согласно разработанного способа [6, с. 8], гидросульфат аммония образуется в автоклаве при температуре 503 – 533 К в смеси сульфата аммония и серной кислоты и тем самым исключается использование для выщелачивания дорогого реагента гидросульфата аммония.

## **4.2 Комплексная переработка объединенных хвостов**

### **4.2.1 Получение хромового концентрата**

Согласно принятой технологической схемы комплексной переработки объединенных хвостов провели выщелачивание в растворе 10 %  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  при температуре 373 К, отношении Ж:Т=10 и продолжительности 90 минут. При выщелачивании получен продукционный раствор и кек.

Состав продукционного раствора, г/дм<sup>3</sup>: 83,0  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 30,83 MgO; 0,59  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,026  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 0,04  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,05 CaO; 0,06  $\text{SiO}_2$ ; 0,0038  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ; 0,016  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 0,0347  $\Sigma\text{PЗЭ}$ .

Состав кека выщелачивания, масс.‰: 20,9  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 8,6 MgO; 7,18  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 48,2  $\text{SiO}_2$ ; 13,3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,05 CaO; 0,007  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ; 0,032  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 0,15 NiO; 0,021  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 0,02 ZnO; 0,015 CuO; 0,039  $\Sigma\text{PЗЭ}$ ; 1,575 п.п.

Фазовый состав кека при выщелачивании представлен в таблице 22 и на рисунке 34.

Таблица 22 – Фазовый состав кека выщелачивания объединенных хвостов

Наименование	Формула	%
Хромит	$(\text{Fe}_{0,52}\text{Mg}_{0,48})(\text{Cr}_{0,72}\text{Al}_{0,28})_2\text{O}_4$	79,8
Лизардит-1М	$(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	15,7
Кварц	$\text{SiO}_2$	4,5
Нордстрандит	$\text{Al}(\text{OH})_3$	1,5

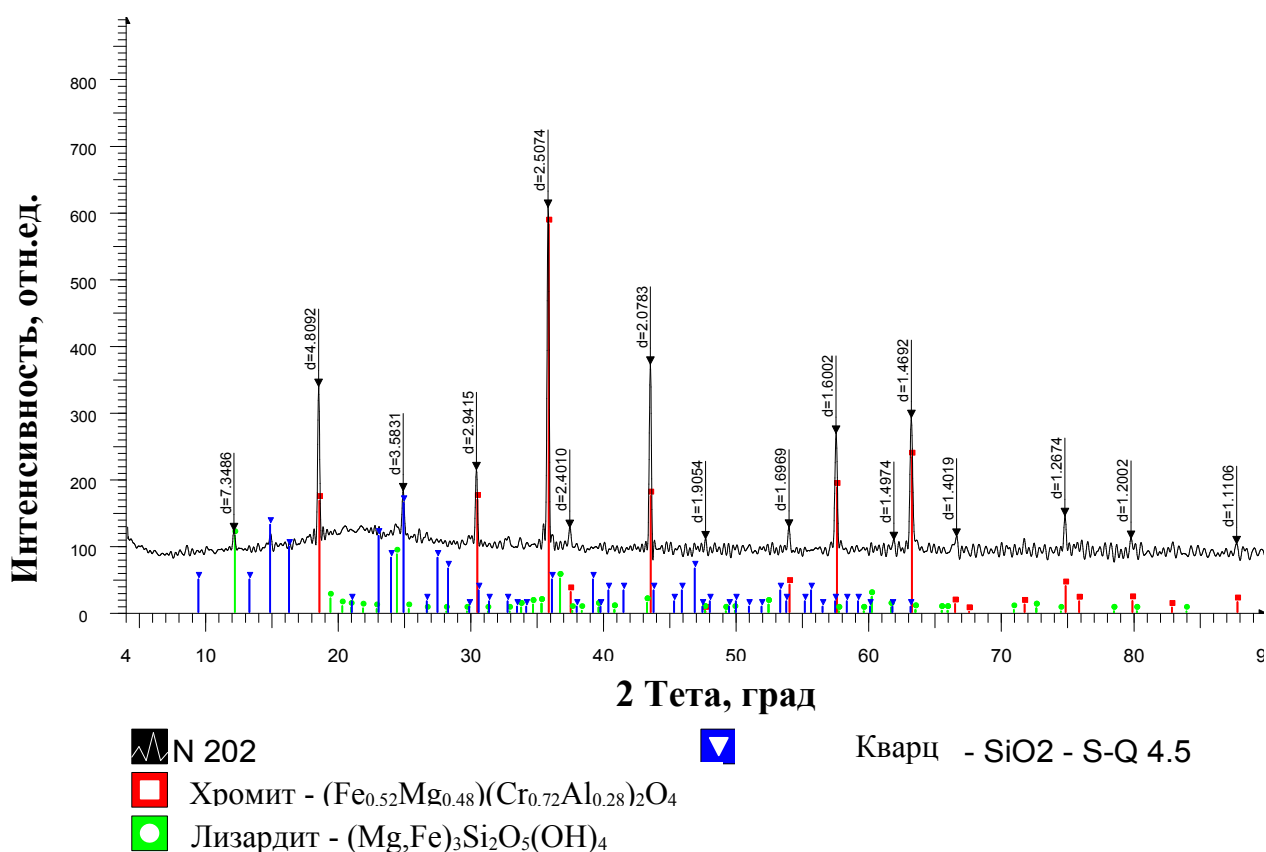


Рисунок 34 - Рентгенограмма кека выщелачивания объединенных хвостов

Для получения хромового концентрата кек от выщелачивания обработали щелочным раствором, содержащим  $240 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$  при температуре 473 К, Ж:Т = 3:1 и продолжительности – 2 ч [68].

В результате обработки кека получили хромовый концентрат и щелочной раствор.

Состав щелочного раствора,  $\text{г/дм}^3$ :  $239,8 \text{ Na}_2\text{O}$ ;  $14,6 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ;  $152,8 \text{ SiO}_2$ ;  $0,03 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ;  $0,05 \text{ CaO}$ ;  $0,24 \text{ SO}_3$ ;  $0,015 \text{ V}_2\text{O}_5$ ;  $0,003 \text{ Ga}_2\text{O}_3$ .

Извлечение в раствор редких металлов при щелочной обработке кека составило, %:  $14,0 \text{ Ga}_2\text{O}_3$  и  $15,0 \text{ V}_2\text{O}_5$ .

Состав хромового концентрата, мас. %:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  50,49;  $\text{MgO}$  14,37;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  13,96;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6,44;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,426;  $\text{SiO}_2$  7,821;  $\text{V}_2\text{O}_5$  0,025;  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  0,01;  $\Sigma\text{PЗЭ}$  0,0078; п.п.п – 6,458.

Фазовый состав хромового концентрата представлен в таблице 23 и на рисунке 35.

Таблица 23 – Фазовый состав хромового концентрата

Наименование	Формула	%
Хромит	$(\text{Fe}_{0.52}\text{Mg}_{0.48})(\text{Cr}_{0.76}\text{Al}_{0.24})_2\text{O}_4$	78,0
Железо-кремниевый оксид	$\text{Fe}_{5.36}\text{Si}_{0.64}\text{O}_8$	12,2
Железо-кремниевый оксид	$(\text{Fe}_{0.324}\text{Si}_{0.676})(\text{Fe}_{0.963}\text{Si}_{0.037})_2\text{O}_4$	9,8

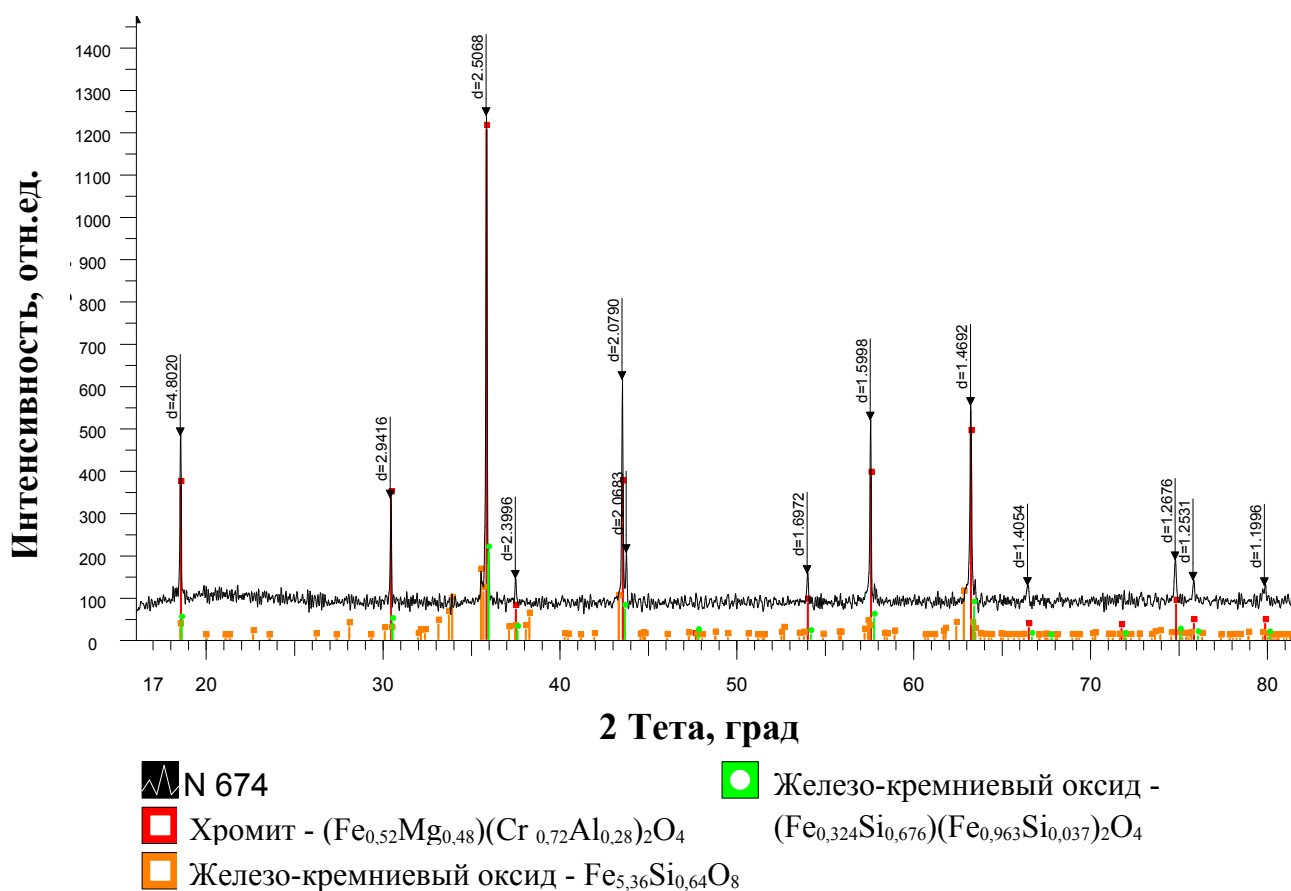


Рисунок 35 - Рентгенограмма хромового концентрата

Выход хромитового концентрата составил 25,6 % от исходной массы объединенных хвостов. Его состав по содержанию  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  50,49 % соответствует требованиям к составу хромовых концентратов для ферросплавов Донского горно – обогатительного комбината (Приложение Б).

#### 4.2.2 Получение концентрата редких металлов

В результате гидрометаллургической переработки объединенных хвостов получены промпродукты с распределением в них редких металлов (таблица 24).

Таблица 24 - Распределение редких металлов в промпродуктах переработки объединенных хвостов

№ п/п	Наименование	% от исходного количества	
		Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	Объединенные хвосты	100,0	100,0
2	Раствор выщелачивания в 10 % NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	47,3	44,5
3	Щелочной раствор	14,0	15,0
4	Хромовый концентрат	38,7	40,5

Щелочной раствор (таблица 24) из-за высокого содержания щелочи и низкого редких металлов в качестве сырья для извлечения галлия и ванадия не рассматривался.

Для получения концентрата редких металлов - галлия и ванадия в работе был использован раствор выщелачивания в 10% NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>. Раствор выщелачивания нейтрализовали до pH 5,5 раствором содержащим 25 % аммиака. Величина pH нейтрализации выбрана исходя из pH осаждения редких металлов.

В результате нейтрализации получили раствор и осадок в количестве 1,5 % от массы переработанных хвостов (таблица 25).

Состав раствора нейтрализации (pH 5,5), г/дм<sup>3</sup>: 0,006 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 30,47 MgO; 0,84 SiO<sub>2</sub>; 0,03 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,02 CaO; 0,254 NiO; 0,0079 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 0,02 ZnO; 0,015 CuO.

Таблица 25 – Состав осадка полученного при нейтрализации раствора выщелачивания до pH 5,5

Основные компоненты, мас. %									
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣРЗЭ
0,8	2,4	53,45	6,7	30,56	0,31	4,0	1,4	0,3	2,35
Редкоземельные элементы, ppm·10 <sup>-2</sup>									
Ce	Dy	Gd	La	Lu	Nd	Sc	Sm	Y	
7,38	1,74	147,13	9,49	0,33	1,57	1,32	70,03	2,44	235,0

Осадок нейтрализации такого состава может служить сырьем для получения концентратов галлия, ванадия и РЗЭ. Извлечение РЗЭ в осадок нейтрализации составило 60 %.

Осадок был переработан по технологической схеме (рисунок 36).

Осадок  
РЗЭ, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

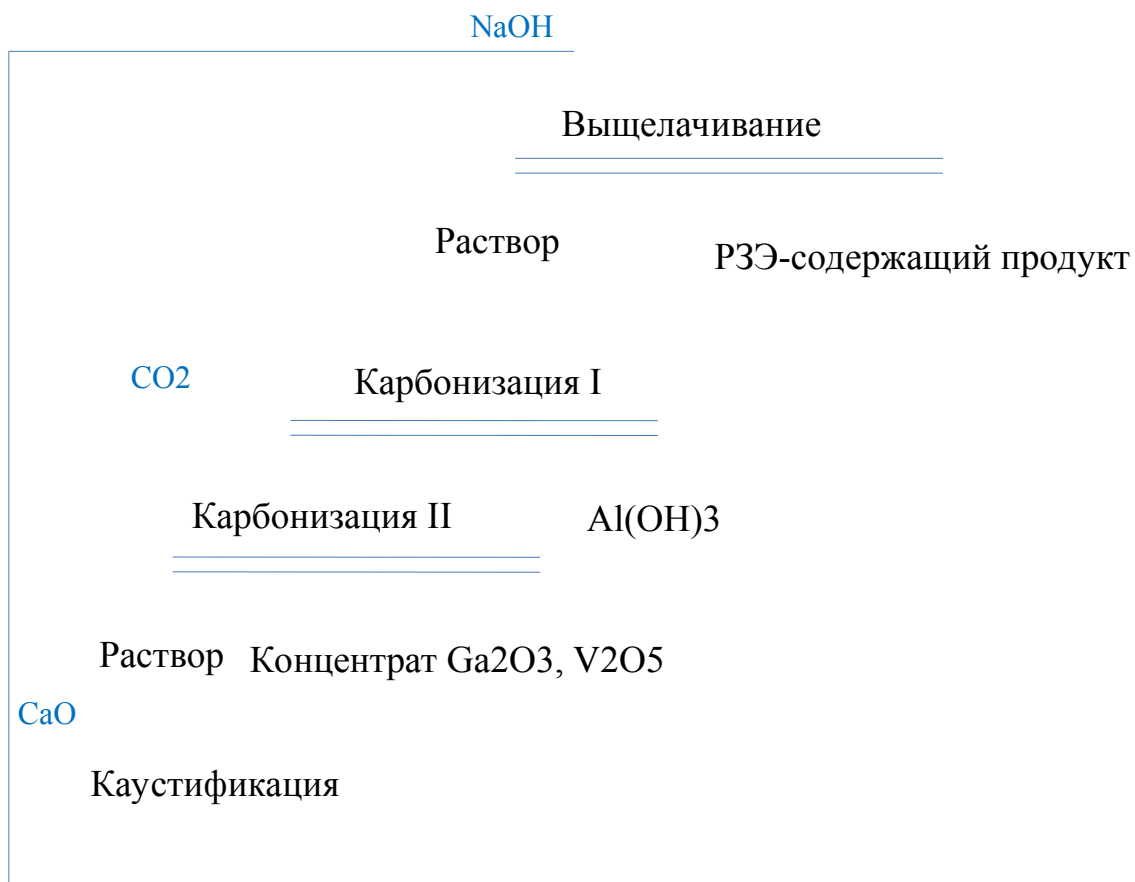


Рисунок 36 – Технологическая схема переработки осадка нейтрализации

Выщелачивание осадка нейтрализации провели в щелочном растворе содержащим 100,0 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>O, при Ж:Т= 3:1 и температуре 373 К.

Получили щелочной раствор состава, г/дм<sup>3</sup>: 100,0 Na<sub>2</sub>O; 4,98 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,6 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5,23 SiO<sub>2</sub>; 5,09 SO<sub>3</sub>; 0,47 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0,1 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Состав кека выщелачивания осадка нейтрализации, мас. %: 7,8 MgO; 52,62 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8,52 SiO<sub>2</sub>; 0,81 CaO; 9,83 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5,73 ΣРЗЭ.

Для выделения редких металлов щелочной раствор переработали методом двухстадийной карбонизации.

Карбонизацию вели в две стадии. После каждой стадии пульпу выкручивали 1 час, без подачи углекислого газа, пульпу фильтровали. Первую стадию проводили в течение 8 – 10 часов до содержания Na<sub>2</sub>O<sub>ку</sub> в растворе 10 – 20 г/дм<sup>3</sup>. Вторую стадию карбонизации проводили в течение 5 - 6 часов до достижения в растворе 30 – 35 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>O<sub>бкб</sub>. Температура процесса карбонизации составляла для первой стадии 363 – 365 К, для второй 343 К.

После первой стадии карбонизации в осадок выделилось 90,0 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в виде гидрата. Вместе с ним в результате соосаждения в осадок перешло 15,0 % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Карбонизацию проводили в термостатированном карбонизаторе из нержавеющей стали объемом 15 дм<sup>3</sup>, при температуре 343 К. Для опытов использовали углекислый газ из баллона. Скорость подачи газа составляла 3 дм<sup>3</sup>/мин, её регулировали с помощью ротаметра.

Карбонизатор (рисунок 37) позволяет проводить эксперименты при температуре до 383 К, и давлении углекислого газа, который подается в реакционное пространство из баллона, до 100 кПа (10кгс/см<sup>2</sup>). Карбонизатор снабжен сбросным - защитным клапаном, срабатывающим при превышении давления 100 кПа.



а.

б.

а) карбонизатор; б) сбросной - защитный клапан и датчик давления карбонизатора

Рисунок 37 – Карбонизатор, 15 дм<sup>3</sup>

Рентгенофазовый анализ осадка первой стадии карбонизации представлены в таблице 26 и на рисунке 38.

Таблица 26 - Фазовый состав осадка первой стадии карбонизации

Наименование	Формула
Гиббсит	Al(OH) <sub>3</sub>

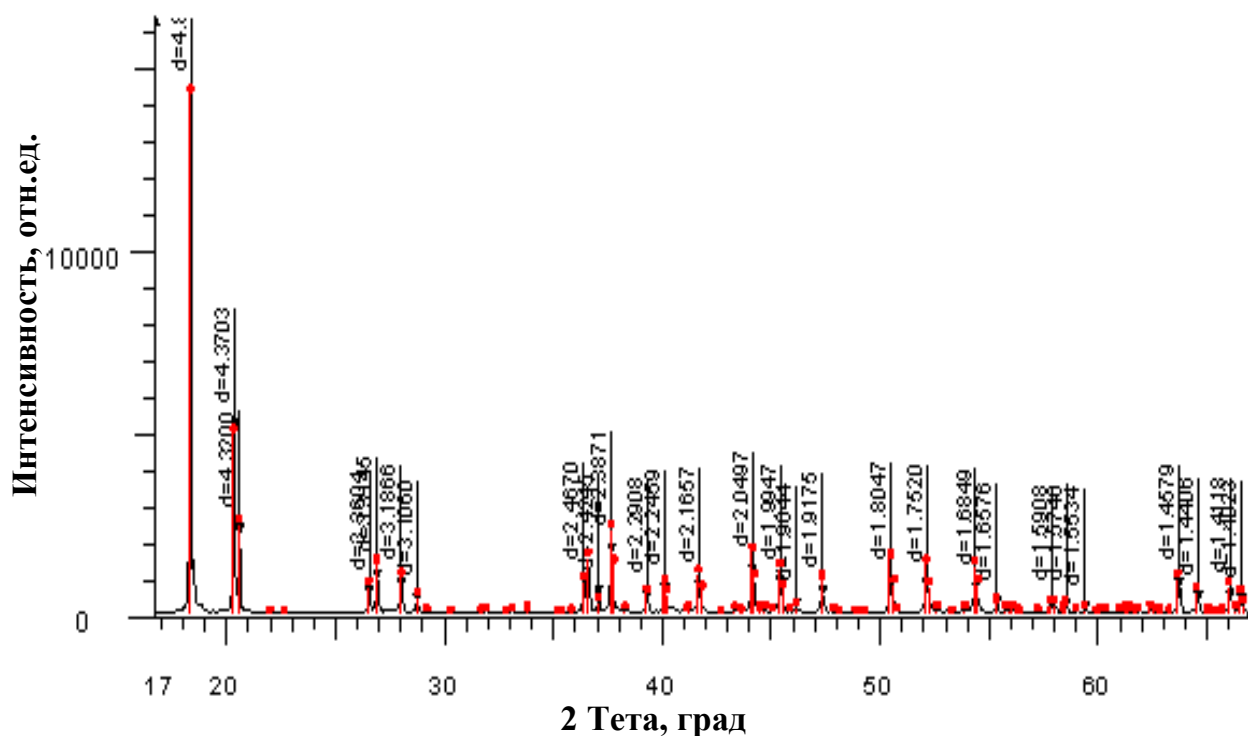


Рисунок 38 - Дифрактограмма осадка первой стадии карбонизации

После второй стадии карбонизации получили алюмокарбонатный осадок (АКО) состава, мас. %: 27,6  $Al_2O_3$ ; 26,08  $SiO_2$ ; 4,67  $V_2O_5$ ; 0,99  $Ga_2O_3$ .

Фазовый состав осадка представлен даусонитом и натритом (рисунок 39).

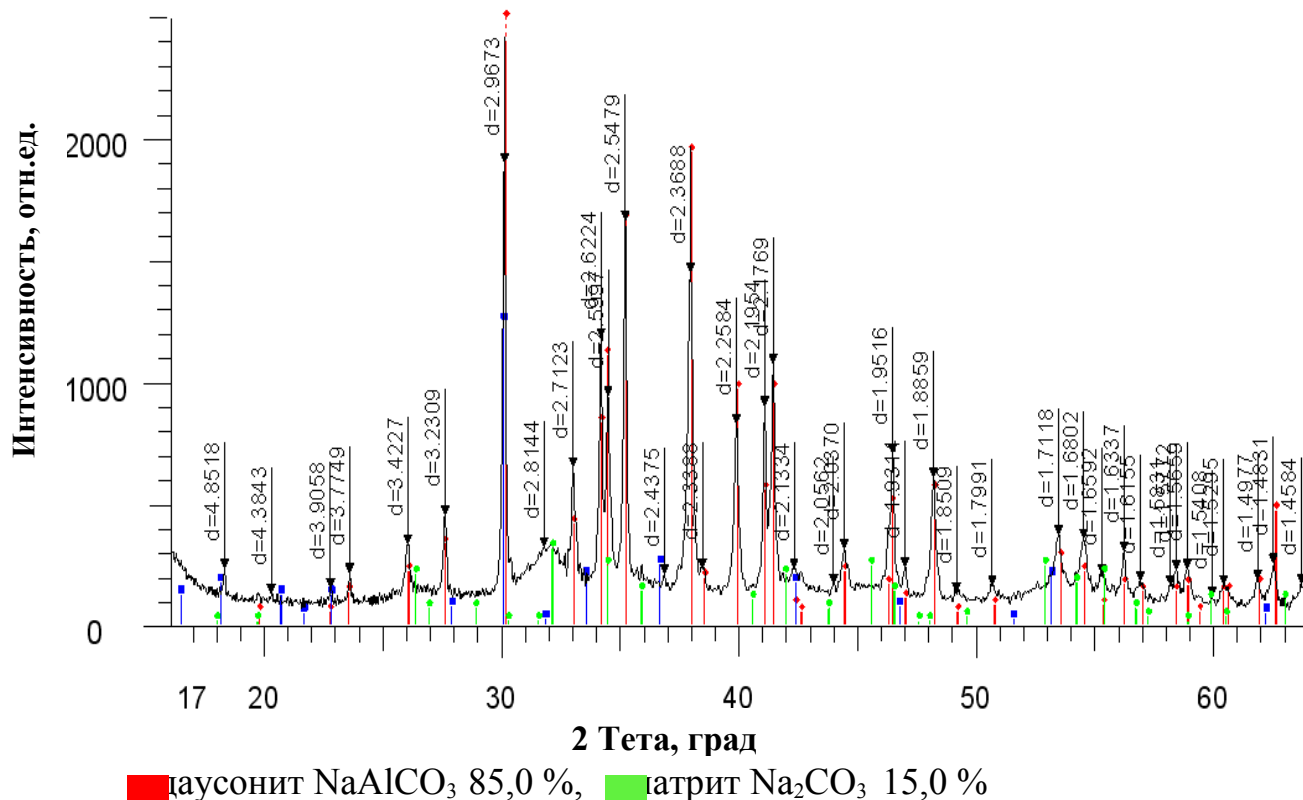


Рисунок 39 – Рентгенограмма осадка второй стадии карбонизации

Полученный осадок является концентратом редких металлов галлия и ванадия.

Таким образом, разработанная технология комплексной переработки объединенных хвостов позволяет получить:

- коллективный концентрат галлия и ванадия из раствора выщелачивания объединенных хвостов состава, мас. %: 27,6  $Al_2O_3$ ; 26,08  $SiO_2$ ; 4,67  $V_2O_5$ ; 0,99  $Ga_2O_3$ ; п.п.п 40,66 %. Выход концентрата составил 1,5 % от массы объединенных хвостов;

- выход редких металлов в концентрат от исходного составил, %: 40,2  $Ga_2O_3$ ; 37,8  $V_2O_5$ .

#### 4.2.3 Получение РЗЭ-содержащего продукта

В результате нейтрализации раствора выщелачивания объединенных хвостов до рН - 5,5 получен осадок в количестве 1,5 % от исходной массы с содержанием 2,35  $\Sigma$ РЗЭ (таблица 25).

Обогащение осадка нейтрализации по РЗЭ было проведено выщелачиванием в щелочном растворе содержащим 100 г/дм<sup>3</sup>  $Na_2O$ , Ж:Т= 3:1 и температуре 373 К. Получили щелочной раствор, содержащий редкие металлы и кек, содержащий РЗЭ (пп 5.2.2).

В состав  $\Sigma$ РЗЭ входят, мас. %: 0,1800 Ce; 0,0424 Dy; 3,5899 Gd; 0,2315 La; 0,0078 Lu; 0,0384 Nd; 0,0321 Sc; 1,5483 Sm; 0,0596 Y; 5,73  $\Sigma$ РЗЭ.

Полученный кек является РЗЭ-содержащим продуктом. Извлечение РЗЭ в продукт составило 60 % от исходного содержания в объединенных хвостах.

В РЗЭ-содержащем продукте отношение  $Fe_2O_3$  к РЗЭ составляет 1,71. При переработке продукта методом кислотного выщелачивания и экстракции возможно получить качественный концентрат РЗЭ.

#### 4.2.4 Получение аморфного диоксида кремния

Исходным промпродуктом для получения аморфного диоксида кремния по технологии комплексной переработки является щелочной раствор обработки кека выщелачивания объединенных хвостов.

В результате щелочной обработки кека выщелачивания был получен раствор состава, г/дм<sup>3</sup>: 239,8  $Na_2O$ ; 14,6  $Al_2O_3$ ; 152,8  $SiO_2$ ; 0,03  $Fe_2O_3$ ; 0,05  $CaO$ ; 0,24  $SO_3$ ; 0,015  $V_2O_5$ ; 0,003  $Ga_2O_3$  (пп. 5.2.1).

Раствор упарили до плотности 1,5 г/дм<sup>3</sup>. После выдержки раствора при температуре 293 К в течение 24 часов из раствора отделилась фаза кремнегеля. Кремнегель отделили от щелочного раствора на центрифуге.

Состав раствора после отделения кремнегеля, г/дм<sup>3</sup>: 196,9  $Na_2O$ ; 0,69  $SiO_2$ ; 0,01  $Fe_2O_3$ ; 0,03  $CaO$ ; 0,24  $SO_3$ ; 0,015  $V_2O_5$ ; 0,003  $Ga_2O_3$ . Раствор в качестве оборотного был направлен для обработки кека выщелачивания.

Состав кремнегеля, мас. %: 10,23  $Na_2O$ ; 9,9  $SiO_2$ ; 0,04  $Al_2O_3$ ; 0,02  $Fe_2O_3$ ; 0,08  $CaO$ ; 79,83  $H_2O$ . Кремнегель использовали для получения аморфного диоксида кремния.

Перед карбонизацией, полученный после упаривания щелочного раствора, кремнегель смешали с водой в соотношении Ж:Т - 2:1, при температуре 353 К и перемешивании. В результате получили силикатный раствор состава, г/дм<sup>3</sup>: 51,0 Na<sub>2</sub>O; 50,4 SiO<sub>2</sub>; 0,2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В проведенных исследованиях для получения аморфного диоксида кремния из кремнегеля использовали известный способ карбонизации раствора CO<sub>2</sub> – содержащим газом [42, с. 27] и разработанный способ карбонизации раствором гидрокарбоната натрия или раствором гидрокарбоната натрия, в который подается газ, содержащий CO<sub>2</sub> [7, с. 8].

При достижении рН раствора карбонизации ~10,0 из раствора начинает выделяться кремнегель.

Разделение жидкой и твердой фазы провели на центрифуге с получением содового раствора и кремнегеля. Осадок кремнегеля подвергали процессу сушки в две стадии. На первой стадии кремнегель сушили при 4423 К до постоянного веса, на второй стадии сушку проводили в муфельной печи при температуре 1023 К в течение 5 часов с получением аморфного кремнезема.

В первом опыте аморфный диоксид кремния выделили из силикатного раствора традиционным методом карбонизации путем пропускания через раствор углекислого газа в течение одного часа при температуре 343 К. Скорость подачи газа составляла 3 дм<sup>3</sup>/мин.

При карбонизации CO<sub>2</sub> – содержащим газом протекают реакции:



Полученный кремнегель промыли горячей дистиллированной водой до рН промывки 7,5. Влажность кремнегеля составила 87,0 %.

После промывки и двухстадийной сушки кремнегеля получили аморфный диоксид кремния состава, масс %: SiO<sub>2</sub> 92,3; Na<sub>2</sub>O 0,5; CaO 0,21; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,05; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,12.

Удельную поверхность частиц и средний размер пор полученного аморфного диоксида кремния определили методом одноточечного БЭТ-анализа на приборе «Сорбтометр М» (фирма «Катакон», Россия). Суть БЭТ-анализа (метод Брунауэра-Эммета-Тейлера) состоит в анализе количества сорбированного газа (азота) при постоянной температуре и постепенном повышении давления по изотерме газа.

Размер частиц полученного аморфного диоксида кремния рассчитывали по формуле:

$$d = \frac{6}{S_{yd} \cdot \rho}, \quad (39)$$

где d – диаметр частиц, мм; S<sub>yd</sub> – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г; ρ – плотность твердого тела, г/м<sup>3</sup>.

Истинная плотность различных видов аморфного диоксида кремния находится в пределах 1750-2000 кг/м<sup>3</sup>, т.е. в среднем 1875 кг/м<sup>3</sup>, или 1875000 г/м<sup>3</sup>. В расчетах принята средняя величина плотности [67, 69, 70].

Микроструктура аморфного диоксида кремния приведена на рисунке 40.

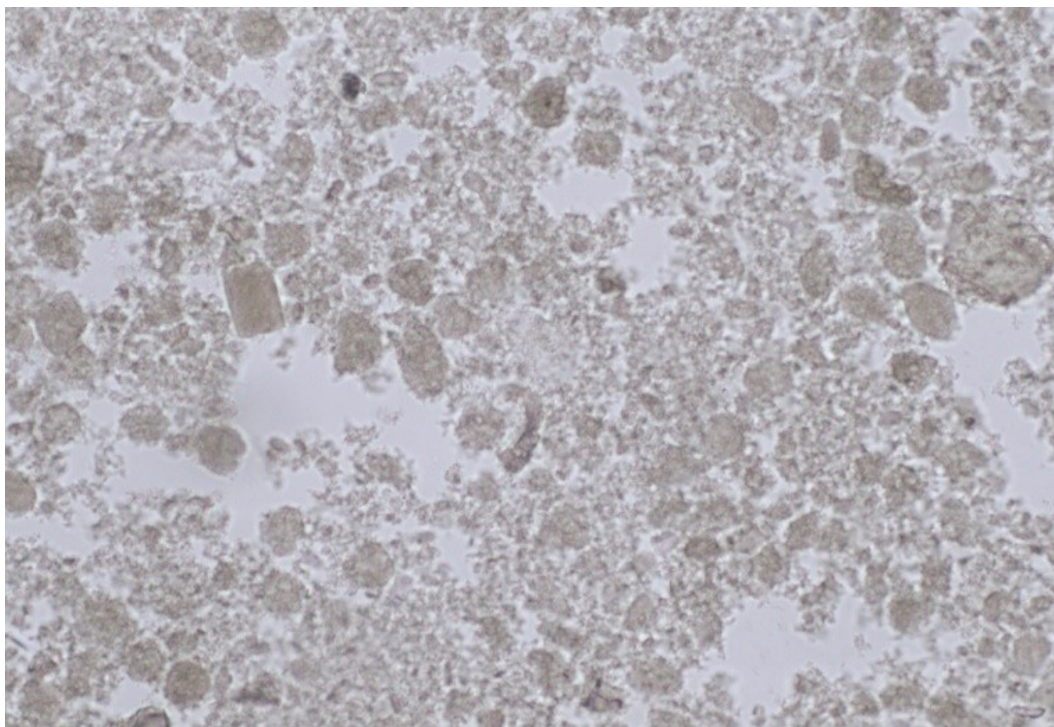


Рисунок 40 – Аморфный диоксид кремния (увеличение 200) (опыт 1)

Удельная поверхность аморфного диоксида кремния составила 99,517 м<sup>2</sup>/г, размер частиц – 0,032 мкм, удельный объем пор – 0,043 см<sup>3</sup>/г, средний размер пор 1,748 нм.

В первом опыте, по известной технологии, при проведении карбонизации внутренняя поверхность карбонизатора и мешалка покрылись толстым слоем кремнегеля, что в промышленных условиях создаст непреодолимые трудности.

Второй и третий опыты проводили по разработанной технологии, которая включает нейтрализацию щелочи силикатного раствора раствором гидрокарбоната натрия (NaHCO<sub>3</sub>) или раствором гидрокарбоната натрия, в которой подается газ, содержащий CO<sub>2</sub> [7, с. 8].

Нейтрализацию проводили путем введения силикатного раствора в раствор гидрокарбоната натрия при температуре 343-363 К и перемешивании до достижения рН смеси 9,0÷9,5, а в полученный после отделения диоксида кремния содовый раствор подают CO<sub>2</sub>-содержащий газ.

При попадании силикатного раствора в раствор гидрокарбоната натрия происходит нейтрализация:



Нейтрализация проходит с высокой скоростью, при этом выделившиеся частицы кремнегеля не образуют агломераты. После отделения кремнегеля на центрифуге получили раствор, состава, г/дм<sup>3</sup>: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 37,1; NaHCO<sub>3</sub> 77,7; SiO<sub>2</sub> 0,3. Влажность осадка кремнегеля составила 92,3 %.

Содовый раствор регенерировали путем подачи CO<sub>2</sub> - содержащего газа с получением раствора гидрокарбоната натрия:





В втором и третьем опытах наслоение кремнегеля на стенках карбонизатора и мешалки не наблюдалось.

После промывки и двухстадийной сушки кремнегеля получили аморфный диоксид кремния состава, масс %:  $\text{SiO}_2$  97,9;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,09;  $\text{CaO}$  1,09;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,047;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,11 (рисунок 41).

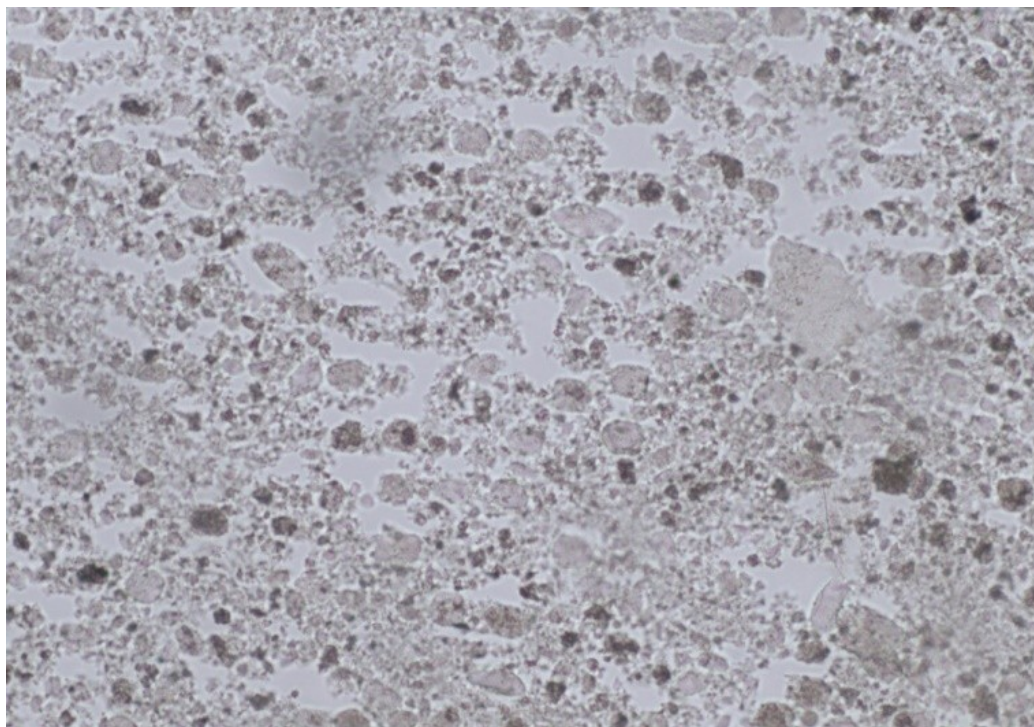


Рисунок 41 – Аморфный диоксид кремния (увеличение 200) (опыт 2)

Удельная поверхность аморфного диоксида кремния (опыт 2) составила  $117,153 \text{ м}^2/\text{г}$ , размер частиц –  $0,0273 \text{ мм}$ , удельный объем пор –  $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$ , средний размер пор  $1,743 \text{ нм}$ .

В третьем опыте после карбонизации получили кремнегель и раствор состава,  $\text{г}/\text{дм}^3$ :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  50,35;  $\text{NaHCO}_3$  65,1,  $\text{SiO}_2$  0,31. Влажность полученного осадка кремнегеля составила 95,5 %.

После промывки и двухстадийной сушки кремнегеля получили аморфный диоксид кремния состава, масс %:  $\text{SiO}_2$  98,0;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,52;  $\text{CaO}$  0,41;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,05;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10,5;  $\text{Cl}^-$  0,02;  $\text{SO}_4^{2-}$  0,5.

Размер частиц аморфного диоксида кремния составил 10-20  $\text{мкм}$  (рисунок 42).

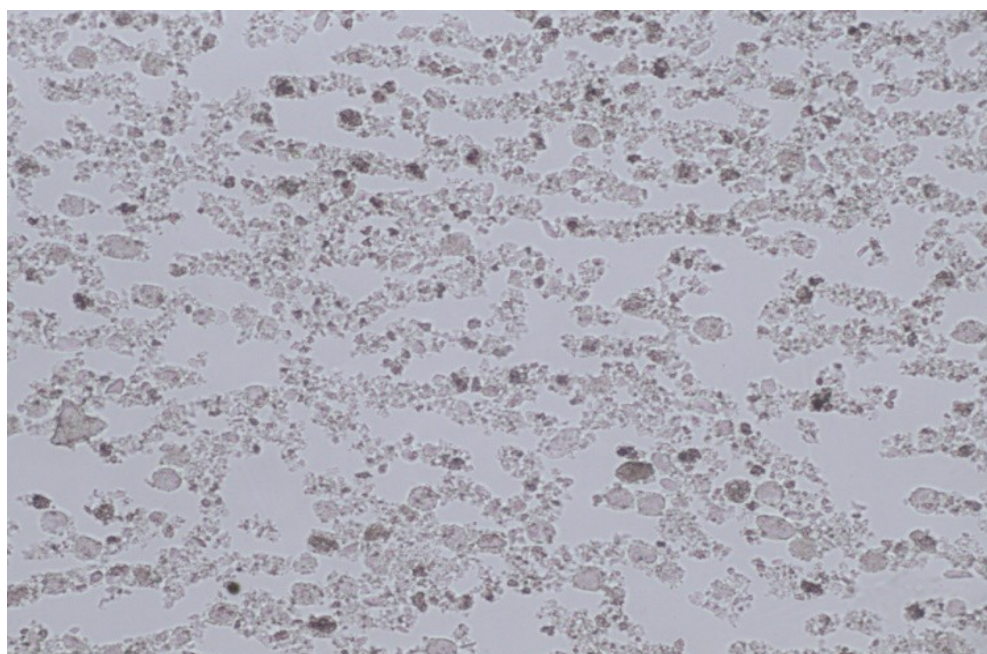


Рисунок 42 – Аморфный диоксид кремния (увеличение 200) (опыт 3)

Удельная поверхность полученного аморфного диоксида кремния (опыт 3) составила 124,444 м<sup>2</sup>/г, размер частиц – 0,0258 мм, удельный объем пор – 0,053 см<sup>3</sup>/г, средний размер пор 1,741 нм.

По химическому составу и микроструктуре полученный аморфный диоксид кремния соответствует марке БС – 100. При этом достигнуто высокое извлечение (до 97 %) диоксида кремния в товарный продукт.

Характеристики полученных осадков аморфного диоксида кремния приведены в таблице 27.

Таблица 27 - Характеристики аморфного диоксида кремния

Наименование	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Размер частиц, мм	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм
Опыт 1	99,517	0,032	0,043	1,748
Опыт 2	117,153	0,0273	0,05	1,743
Опыт 3	124,444	0,0258	0,053	1,741

Таким образом, по разработанной технологии (опыт 2, 3, таблица 27), включающей карбонизацию силикатного раствора раствором гидрокарбоната натрия или раствором гидрокарбоната натрия с добавлением СО<sub>2</sub>-содержащего газа, получен аморфный диоксид кремния лучшего качества по сравнению с известным способом, основанным на нейтрализации методом карбонизации СО<sub>2</sub>-содержащим газом. По сравнению с характеристиками аморфного диоксида кремния, полученного по известной технологии (опыт 1), удельная поверхность аморфного диоксида кремния в опыте 2 больше на 15,1%, а в опыте 3 на 20,1%.

#### 4.2.5 Получение концентрата цветных металлов

Для получения концентрата цветных металлов раствор выщелачивания после нейтрализации до pH 5,5 и отделения осадка нейтрализовали раствором, содержащим 25 % аммиака до pH 8,5.

В результате нейтрализации получили раствор и осадок в количестве 2,3 % от массы переработанных хвостов (таблица 28).

Осадок от раствор был отделен на центрифуге. Выделенный гелеобразный осадок рентгеноаморфный.

Состав раствора нейтрализации (pH 8,5), г/дм<sup>3</sup>: 30,47 MgO; 0,67 SiO<sub>2</sub>; 0,02 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,015 CaO.

Таблица 28 – Состав осадка полученного при нейтрализации раствора выщелачивания до pH 8,5

Основные компоненты, мас. %							
MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CuO	ZnO	п.п
73,2	0,5	1,6	13,8	0,02	0,36	4,14	6,38

Полученный осадок является товарным концентратом цветных металлов. Выход цветных металлов в концентрат составил, %: NiO 72,8; Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 65,9; CuO 66,7; ZnO 61,2.

#### 4.2.6 Получение соли двойного сульфата магния

После отделения осадка нейтрализации раствора до pH 8,5 раствор выщелачивания выпарили до получения в нем взвеси. Раствор охладили до температуры 298 К. После осаждения взвеси ее фильтрации и сушки получили порошок белого цвета (рисунок 43). Фильтрация осадка проходила без затруднений.

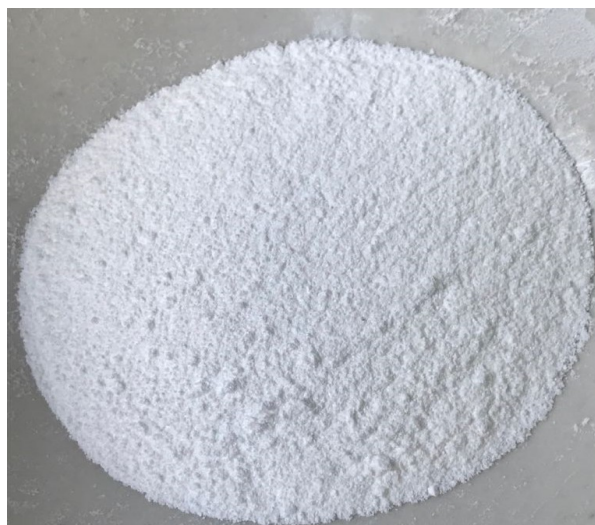


Рисунок 43 – Осадок после выпаривания раствора выщелачивания



Выход осадка составил 80 % от массы исходной. Состав осадка, мас. %:  $\text{NH}_4^+$  8,6;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,45;  $\text{MgO}$  10,59;  $\text{SO}_3^{2-}$  46,1.

Рентгенофазовый анализ осадка выпаривания раствора выщелачивания приведен в таблице 29 и на рисунке 44.

Таблица 29 – Рентгенофазовый анализ осадка выпаривания раствора выщелачивания.

Наименование	Формула	%
Буссингаултит	$(\text{NH}_4)_2(\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6)(\text{SO}_4)_2$	84,7
Маскагнит	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	12,9
Тридимит	$\text{SiO}_2$	2,4

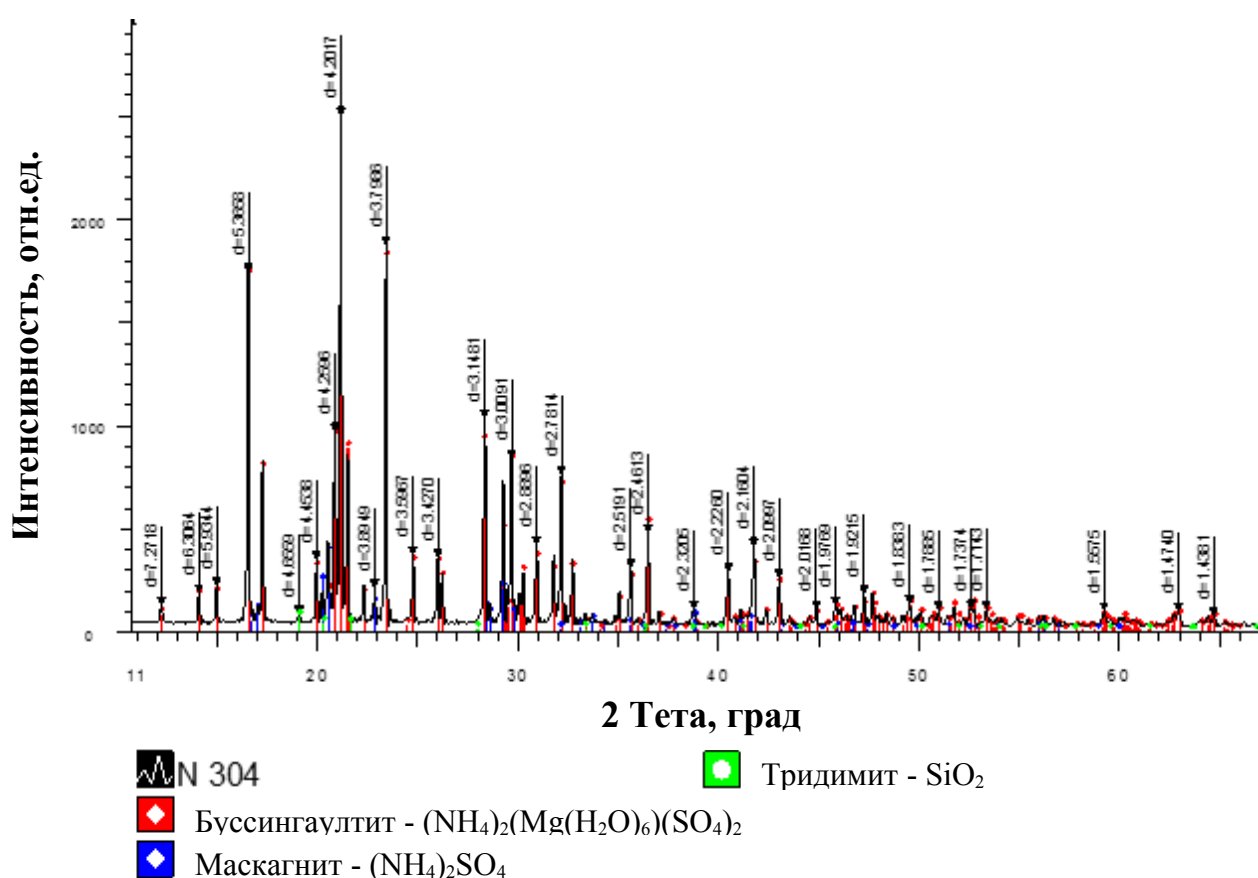


Рисунок 44 – Рентгенофазовый анализ осадка выпаривания раствора выщелачивания

Проведен термический анализ осадка выпаривания раствора выщелачивания (рисунок 45). Первоначально проба была прогрета до 620 °С с вышеуказанной скоростью. Предварительный нагрев был осуществлен с целью определения температуры плавления пробы. Так как рентгенофазовый анализ показал наличие двух солей, то существует большая вероятность, что температура плавления пробы будет ниже, чем у сульфата магния (1127 – 1130 °С). Температура плавления сульфата аммония составляет 235 °С.

На полученной в ходе первого нагрева кривой ДТА зафиксированы эндотермические эффекты с экстремумами при 188,4 °С, 339,3 °С, 483 °С, 545,2 °С. Все эффекты развиты на фоне снижения массы навески. После последнего эффекта масса стабилизировалась. На кривой dDTA выявлены дополнительные эндотермические эффекты с максимальным развитием при 490,4 °С и 567 °С. Все эндотермические эффекты кривой ДТА отражают поэтапную дегидратацию и удаление аммонийной группы. Эффекты на кривой dDTA являются проявлением плавления сульфата аммония (490,4 °С) и энантиотропного полиморфного превращения кварца (567 °С). Проба в ходе нагрева до 620 °С потеряла 66 % массы, не расплавилась.

Второй раз проба была прогрета до 920 °С. На кривой ДТА появился дополнительный эндотермический эффект с максимальным развитием при 804,9 °С. Эффект не сопровождается изменением массы. Здесь происходит проявление плавления смеси солей, присутствующих в пробе.

На рисунке 46 приведены термические кривые и поэтапная потеря массы в ходе нагрева пробы до 920 °С.

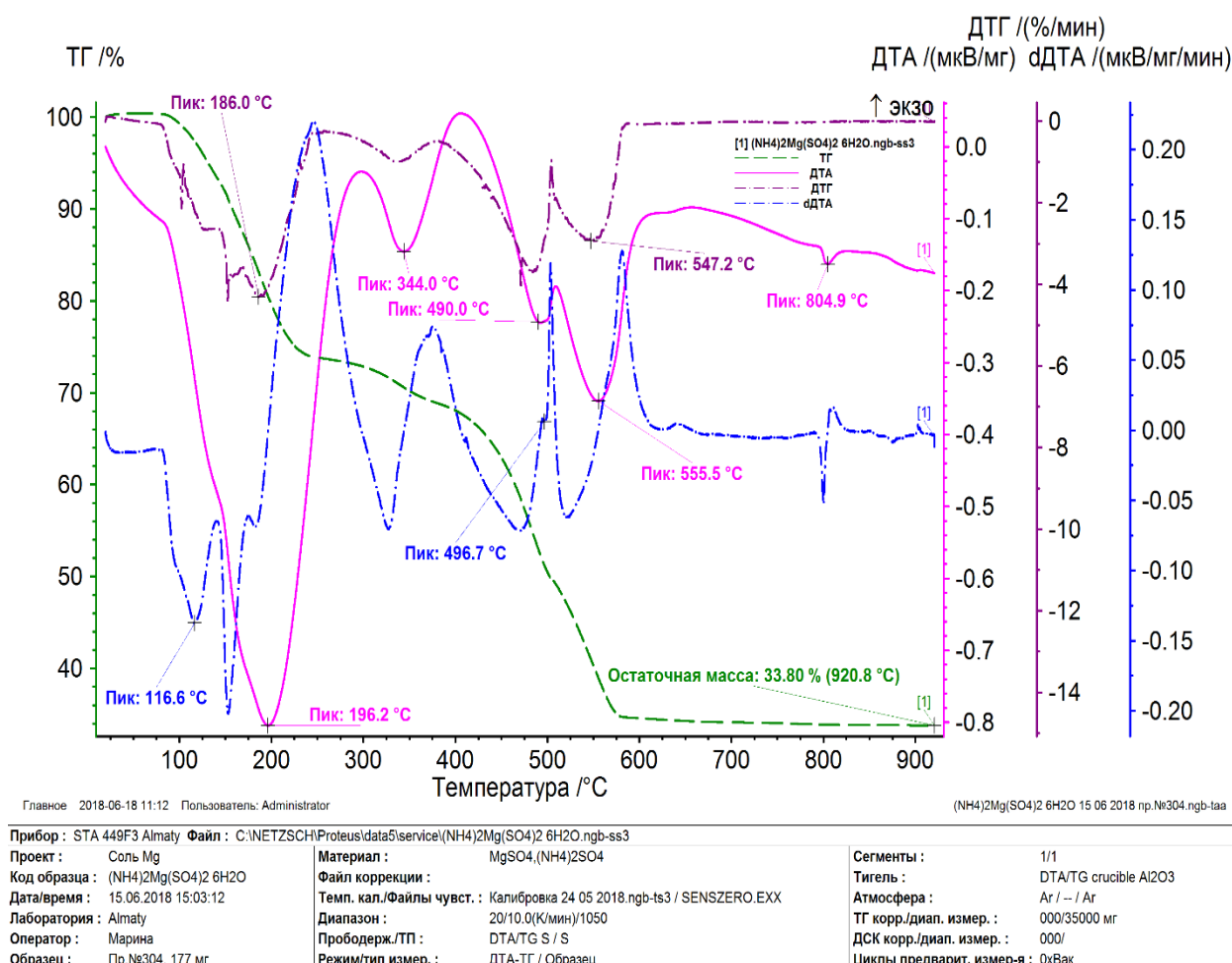


Рисунок 45 – Термограмма осадка нейтрализации

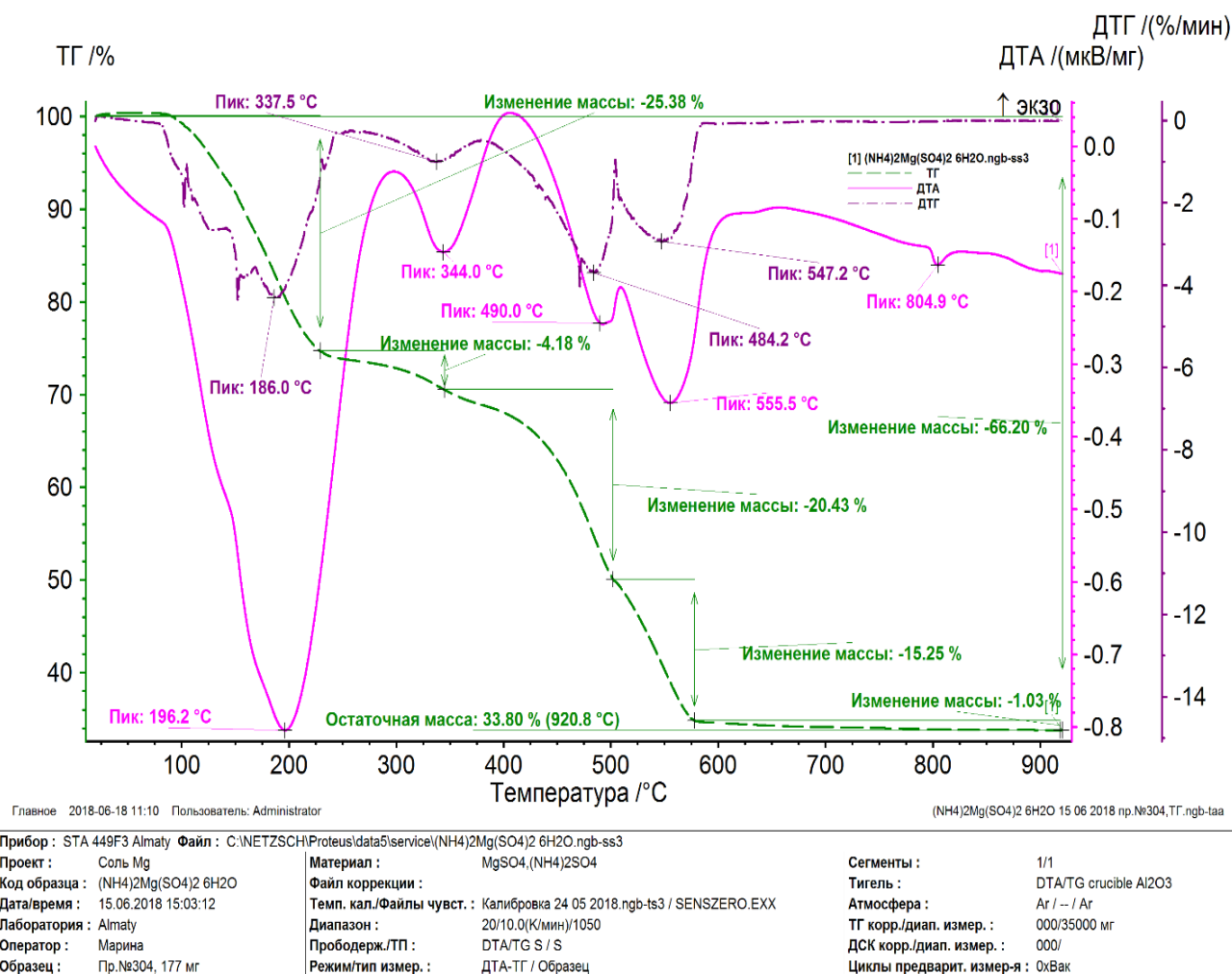


Рисунок 46 – Термограмма осадка нейтрализации

Полученный осадок двойного сульфата с содержанием азота 6,7 % и MgO 10,59 % относится к аммошенииту и может быть использован в качестве магниевого удобрения.

Согласно термического анализа при нагреве пробы до температуры 920,8 °C остаточная масса составляет 33,80 %. Основное уменьшение массы происходит до температуры 580 °C, в дальнейшем она снижается только на 1,03 %.

#### 4.3 Технологическая схема комплексной переработки объединенных хвостов

На основании проведенных исследований комплексной переработки объединенных хвостов принята технологическая схема, представленная на рисунке 47.

## Объединенные хвосты

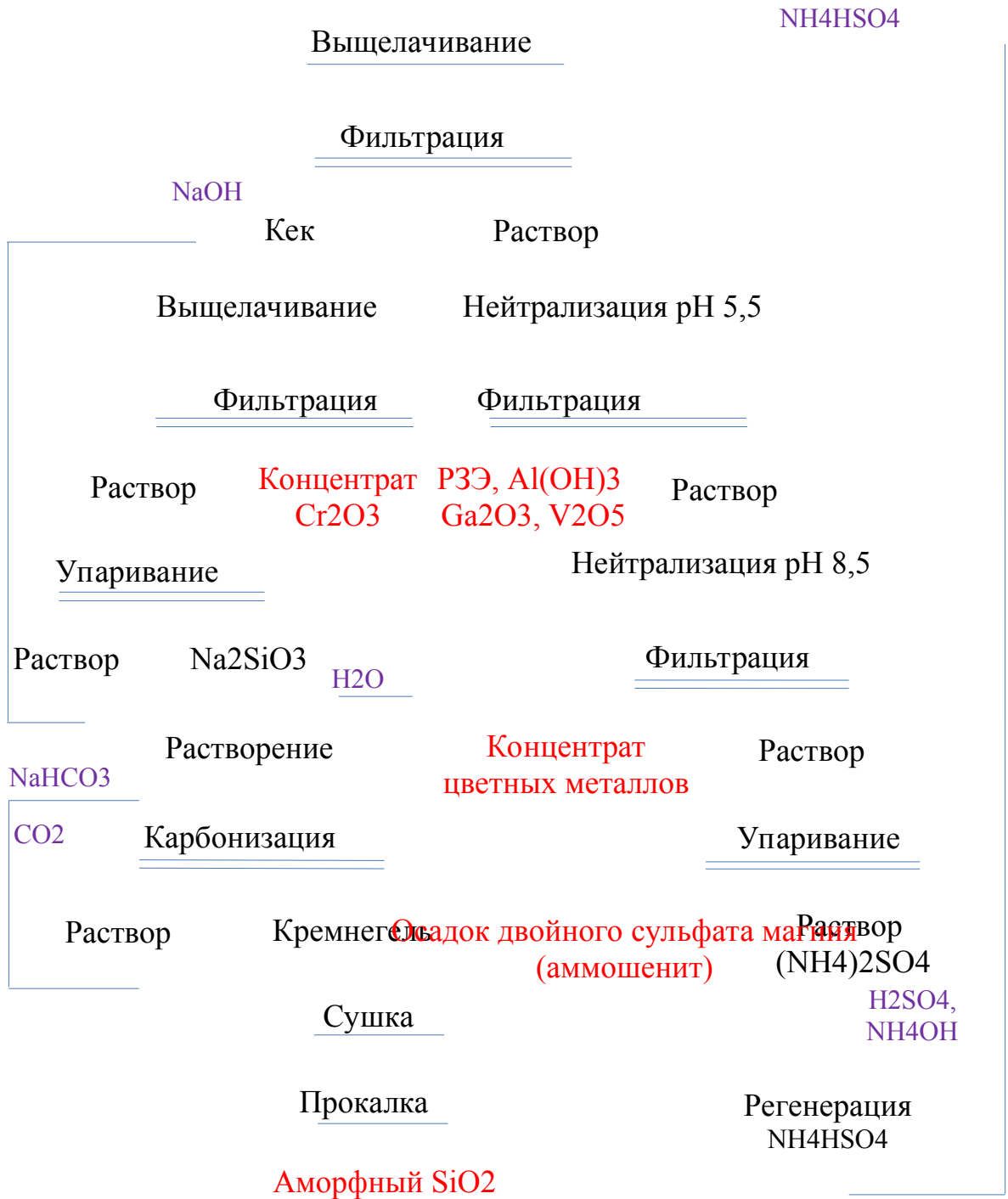


Рисунок 47 – Технологическая схема комплексной переработки объединенных хвостов

Технологическая схема комплексной переработки объединенных хвостов включает:

- кислотное выщелачивание в растворе, содержащем 10% NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, при температуре 373 К, отношении Ж:Т=10 и продолжительности 90 минут;

- щелочную обработку кека раствором, содержащим  $240 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$  при температуре  $473 \text{ К}$ , Ж:Т = 3:1 и продолжительности – 2 ч, с получением хромового концентрата;
- получение аморфного диоксида кремния карбонизацией силикатного раствора путем введения в раствор гидрокарбоната натрия при температуре  $343\text{-}363 \text{ К}$  до достижения рН  $\sim 10$ , последующей сушке при  $423 \text{ К}$  и прокатке при  $1023 \text{ К}$  в течение 5 часов;
- нейтрализацию до рН 5,5 раствором 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  с получением осадка содержащего РЗЭ и редкие металлы;
- нейтрализацию до рН 8,5 раствором 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  с получением концентрата цветных металлов;
- выпаривание фильтрата нейтрализации раствора до рН 8,5 с получением соли двойного сульфата магния.

Таким образом, разработана безотходная технологическая схема комплексной переработки объединенных хвостов.

Полученные в исследованиях результаты комплексной переработки хвостов обогащения приняты для расчета Технологического регламента (ТР) и Предварительного технико-экономического обоснования (ТЭО) по теме проекта: «Определение концентрирования редких и редкоземельных металлов по переделам АО ТНК «Казхром» и разработка способа переработки промпродуктов производства».

Краткие технико-экономические сведения планируемого производства приведены в Приложении В.

#### 4.4 Выводы по главе 4

Разработана технология комплексной переработки смеси хвостов гравитационного обогащения и класса  $+0,2 \text{ мм}$  хвостов обогащения ДГОК с содержанием  $12,87 \% \text{ Cr}_2\text{O}_3$  и выходом  $67,93 \%$  от исходных хвостов.

Определены оптимальные условия выщелачивания объединенных хвостов: использование раствора, содержащего  $10 \% \text{ NH}_4\text{HSO}_4$ , при температуре  $373 \text{ К}$ , отношении Ж:Т=10 и продолжительности 90 минут. В выбранных условиях извлечение в раствор составляет, мас. %:  $44,5 \text{ V}_2\text{O}_5$ ;  $47,3 \text{ Ga}_2\text{O}_3$  и  $73,83 \sum \text{РЗЭ}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не более  $0,1 \%$ .

ИКС анализ раствора выщелачивания показал отсутствие хрома (VI), а извлеченный хром присутствует в (III)-валентном состоянии и может быть выделен из раствора в дальнейшей переработке, при нейтрализации.

Исследованы кинетика и механизма выщелачивания объединенных хвостов в растворе гидросульфата аммония.

Термодинамические расчеты энергии Гиббса возможных реакций при выщелачивании показали, что оптимальной температурой выщелачивания является  $373\text{К}$ , при котором высокая вероятность реакций взаимодействия оксидов магния и цветных металлов, не происходит реакция взаимодействия алюминия с раствором выщелачивания. Для исключения протекания реакции

железа (II) с раствором, выщелачивание необходимо проводить в присутствии окислителя, т.к. вероятность реакции растворения железа (III) очень низкая.

Установлено, что с увеличением температуры степень извлечения MgO возрастает. Оптимальными условиями выщелачивания являются температура 373К и продолжительность 60-90 минут. Увеличение температуры выщелачивания приведет к необходимости использования оборудования, работающего под давлением. Изменение степени извлечения MgO при увеличении продолжительности от 60 до 90 минут незначительно и составляет порядка 1,0 %, поэтому увеличение продолжительности выщелачивания нерентабельно.

Для температурного интервала 323-393К установлено, что энергия активации ( $E_a$ ) для магнезита численно равна 55,8 кДж/моль, т.е. процесс протекает в кинетической области.

$E_a$  для реакций выщелачивания кобальта, никеля, цинка, меди составляет 25,81-27,22 кДж/моль, эти данные свидетельствуют о том, что процесс выщелачивания лимитируется диффузией и для оптимизации режима выщелачивания необходимо тонкое измельчение сырья.

Разработан способ регенерации раствора гидросульфата аммония после выщелачивания, включающий автоклавную обработку смеси сульфата аммония и серной кислоты в стехиометрическом соотношении, при концентрации смеси 200-300 г/дм<sup>3</sup> и температуре 503-533 К.

Установлено, что при обработке кека выщелачивания щелочным раствором, содержащим 240 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>O<sub>кв</sub> при температуре 473 К, Ж:Т = 3:1 и времени выщелачивания 2 ч получен хромовый концентрат с содержанием Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50,49 %, соответствует требованиям к составу хромовых концентратов для ферросплавов Донского горно – обогатительного комбината (Приложение Б).

Разработана технологическая схема переработки осадка нейтрализации до pH 5,5 раствора выщелачивания, включающая щелочную обработку в растворе, содержащем 100,0 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>O и двухстадийную карбонизацию. В результате чего получены раствор, содержащий редкие металлы и кек – РЗЭ-содержащий продукт. Извлечение РЗЭ в продукт составило 60 % от исходного содержания.

В результате двухстадийной карбонизации получен концентрат галлия и ванадия состава, мас. %: 27,6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 26,08 SiO<sub>2</sub>; 4,67 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0,99 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; п.п.п 40,66 %. Выход концентрата составил 1,5 % от массы объединенных хвостов. Выход редких металлов в концентрат от исходного составил, %: 40,2 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 37,8 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Разработана технология получения аморфного диоксида кремния, включающая:

- упаривание раствора щелочной обработки кека выщелачивания;
- отделение кремнегеля;
- получение силикатного раствора при растворении кремнегеля в воде;
- карбонизацию силикатного раствора путем введения в раствор гидрокарбоната натрия при температуре 343-363 К до достижения pH ~10;
- сушку при 423 К;
- прокалку выделенного осадка при 1023 К в течение 5 часов.

Полученный аморфный диоксид кремния состава, масс %:  $\text{SiO}_2$  98,0;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,52;  $\text{CaO}$  0,41;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,05;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10,5;  $\text{Cl}^-$  0,02;  $\text{SO}_4^{2-}$  0,5; с размером частиц 20-25 мкм, удельной поверхностью 124,444 м<sup>2</sup>/г, удельным объемом пор – 0,053 см<sup>3</sup>/г и средним размером пор 1,743 нм, который соответствует марке БС – 100.

Получен концентрат цветных металлов при нейтрализации раствора выщелачивания до pH 8,5. Состав концентрата цветных металлов, мас. %: 73,2  $\text{MgO}$ ; 0,5  $\text{CaO}$ ; 1,6  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 13,8  $\text{NiO}$ ; 0,02  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 0,36  $\text{CuO}$ ; 4,14  $\text{ZnO}$ ; 6,38 п.п.

Получен осадок двойного сульфата магния при упаривании раствора нейтрализации до pH 8,5, который относится к аммошенииту и может быть использован в качестве магниевого удобрения. Состав осадка, мас. %:  $\text{NH}_4^+$  8,6;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,45;  $\text{MgO}$  10,59;  $\text{SO}_3$  46,1. Выход осадка составил 80 % от массы исходной.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

В Казахстане при переработке хромовой руды на ДГОК АО «ТНК «Казхром»» образуются техногенные хвосты обогащения. Вовлечение в переработку хвостов позволит не только решить экологические аспекты, но и расширить сырьевую базу для получения хромитового концентрата и других сопутствующих ценных компонентов.

Анализ существующих способов переработки хромитсодержащих руд, материалов и хвостов обогащения показывает разнообразие существующих технологических приемов, включающих получение не только хромитового концентрата, но и возможное комплексное извлечение ценных сопутствующих компонентов.

Основным недостатком действующих технологий переработки бедных хромитовых руд является низкая эффективность, большой расход реагентов, применение энергозатратных операций обжига и образование токсичного отхода обогащения руды – шлама, складированного в шламонакопителях. Утилизация шлама нигде в мире не решена, что обусловило закрытие производства хрома в ряде развитых стран Европы и Японии. Высокое содержание оксида магния в шламе препятствует его использованию в производстве цемента, а высокое содержание кальция и кремния в производстве огнеупорных материалов.

Отличием предлагаемой технологии комплексной переработки хвостов обогащения хромовой руды является проведение эффективного гравитационного обогащения после предварительной химической активации, что позволило снизить материалопоток при последующей гидрометаллургической переработке и использование регенерируемого реагента выщелачивания.

Разработана технология эффективной переработки продуктивного класса крупности (-0,2 мм) хвостов обогащения хромовой руды, включающая предварительную химическую активацию и гравитационное обогащение.

Установлен механизм трансформации фаз при химической активации хвостов обогащения в растворе  $\text{NaHCO}_3$ . Определено, что протекание возможных реакций при химической активации практически не зависит от температуры. Трансформацию фаз при температуре выше 373 К можно объяснить влиянием на систему «жидкость - твердое вещество» повышенного давления, которое создает условия для межфазного взаимодействия компонентов раствора и твердого вещества.

Физико-химический анализ трансформации фазового состава хвостов обогащения подтвердил термодинамические расчеты протекания возможных реакций и показал, что в условиях химической активации при повышенном давлении и температуре происходит разрушение отдельных исходных минералов с образованием других.

Проведение активации хвостов позволило получить концентрат на 8,42 % богаче, чем при обогащении без активации. Получен объединенный концентрат



с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  51,35 %, извлечением 70,4 % и выходом при обогащении 38,8 %, что составляет 32,07 % от исходных хвостов.

Разработана технология комплексной переработки смеси хвостов гравитационного обогащения и класса +0,2 мм хвостов обогащения ДГОК, которая включает:

- кислотное выщелачивание в растворе, содержащем 10%  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , при температуре 373 К, отношении Ж:Т=10 и продолжительности 90 минут;
- щелочную обработку кека раствором, содержащим 240 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$  при температуре 473 К, Ж:Т = 3:1 и продолжительности – 2 ч, с получением хромового концентрата;
- получение аморфного диоксида кремния карбонизацией силикатного раствора путем введения в раствор гидрокарбоната натрия при температуре 343-363 К до достижения рН ~10, последующей сушке при 423 К и прокатке при 1023 К в течение 5 часов;
- нейтрализацию до рН 5,5 раствором 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  с получением осадка содержащего РЗЭ и редкие металлы;
- нейтрализацию до рН 8,5 раствором 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  с получением концентрата цветных металлов;
- выпаривание фильтрата нейтрализации раствора до рН 8,5 с получением соли двойного сульфата магния.

**Оценка полноты решений поставленных задач.** Таким образом, задачи, поставленные в работе, решены в полной мере и соответствуют современному уровню требований научно–исследовательским работам, при этом:

- проведены физико-химические исследования состава хвостов обогащения ДГОК;
- установлен механизм трансформации фазовой структуры хвостов обогащения ДГОК при химической активации;
- разработана технологическая схема гравитационного обогащения;
- исследованы кинетика и механизм выщелачивания хвостов обогащения гидросульфатом аммония;
- разработана технологии комплексной переработки хвостов обогащения с получением хромового концентрата, концентратов цветных и редких металлов, РЗЭ содержащего продукта, аморфного диоксида кремния и двойного сульфата магния.

**Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов.** Результаты научных исследований, представленные в диссертационной работе, будут использованы в качестве исходных данных при разработке Предварительного бизнес-плана в 2020 году в рамках программно – целевого финансирования научных исследований на 2018-2020 годы «Разработка и реализация инновационных технологий, обеспечивающих повышение извлечения цветных, благородных, редких и редкоземельных металлов и решение производственных задач промышленных предприятий Республики Казахстан (BR05236406)» по теме: «Определение

концентрирования редких и редкоземельных металлов по переделам АО ТНК «Казхром» и разработка способа переработки промпродуктов производства».

#### **Оценка технико-экономической эффективности внедрения**

Технико-экономические сведения комплексной переработки хвостов обогащения, полученные в результате научных исследований приняты для расчета Технологического регламента (ТР) и Предварительного технико-экономического обоснования (ТЭО) по теме проекта: «Определение концентрирования редких и редкоземельных металлов по переделам АО ТНК «Казхром» и разработка способа переработки промпродуктов производства» (Приложение В).

Полученные в исследованиях результаты комплексной переработки хвостов обогащения приняты для расчета Технологического регламента (ТР) и Предварительного технико-экономического обоснования (ТЭО) по теме проекта: «Определение концентрирования редких и редкоземельных металлов по переделам АО ТНК «Казхром» и разработка способа переработки промпродуктов производства». Технико-экономические сведения планируемого производства приведены в Приложении В.

#### **Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области**

Результаты диссертационных исследований соответствуют современному научно-техническому уровню. Основные экспериментальные исследования получены с использованием современного технологического оборудования, методик и физико-химических методов анализа.

В отличие от существующих технологий комплексной переработки хромитсодержащего сырья в разработанной технологии проведено гравитационное обогащение с предварительной химической активацией, а также использован регенерируемый кислотный реагент при гидromеталлургической переработке. Научная новизна исследований подтверждена 3 патентами на изобретение РК [5-7].

Результаты исследований будут использованы в качестве исходных данных при разработке Предварительного бизнес-плана в 2020 году в рамках проекта по теме: «Определение концентрирования редких и редкоземельных металлов по переделам АО ТНК «Казхром» и разработка способа переработки промпродуктов производства».

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Савельев Д.Е., Илалтдинов И.Я., Бажин Е.А. К проблеме практического использования вкрапленных хромовых руд Саксей-Ключевской площади массива Средний Крака (Южный Урал) // Вестник Пермского университета. - 2016. - Вып. 1, № 30. - С. 88-99.

2 Murthy Y.R., Tripathy S.K., Kumar C.R. Chrome ore beneficiation challenges and opportunities – A review // Minerals Engineering. - 2011. Vol. 24, № 5. - P. 375-380.

3 Elci B., Malazgirt A. Turkish progress and recent trends in chrome beneficiation // Mining Turkey Magazine. - 2013. - Vol. 3, № 5. – P. 46-52.

4 Yorukoglu A., Delibas O. Mineral potential of Turkey // Mining Turkey Magazine. - 2012. - Vol. 2, № 2. – P. 18-23.

5 Пат. 33583 РК. Способ получения хромитового концентрата из бедных хромитсодержащих руд / Кенжалиев Б.К., Дюсенова С.Б., Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В., Омарова С.А., Манапова А.И., Имангалиева Л.М.; опубл. 19.04.2019. Бюл. № 16. – 4 с.

6 Пат. 33630 РК. Способ получения хромитового концентрата из бедных хромитсодержащих руд. Кенжалиев Б.К., Дюсенова С.Б., Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В., Омарова С.А., Манапова А.И., Имангалиева Л.М.; опубл. 17.05.2019. Бюл. № 20. – 3 с.

7 Пат. 33707 РК. Способ получения аморфного диоксида кремния из кремнеземсодержащего сырья / Абдулвалиев Р.А., Кенжалиев Б.К., Кульдеев Е.И., Гладышев С.В., Омарова С.А., Дюсенова С.Б., Манапова А.И., Имангалиева Л.М.; опубл. 21.06.2019, Бюл. № 25. – 3 с.

8 International metallurgical research group METALResearch. Рынок редких металлов 2010: Хром. <http://www.metalresearch.ru/>. 2010.

9 Sorikrat S., Laskowski J. Flotation of chromite // Trans. Inst. Min. Metall. Section C. – 1973. - Vol. 82, № 805. - P. 207-213.

10 Hues Bin M.K., El-Barawi K. Study of the chlorination and benefloiation of Egyptian chromite ores // Trans. Inst. Min. Metall. Section C. – 1971. - Vol. 80, № 772. - P. 7-11.

11 Lukxarineit T. The Komi chromite - review of concentrating characteristics and concentration tests // Acta Polytechnica Seandivanica: Chemistry including Metallurgy Senes. – Helsinki, 1977. - 40 p.

12 Технологический регламент на переработку шламов хвостохранилища Дуберсай. - Астана, 2016. - 58 с.

13 Пат. 82902 UA. Способ обогащения бедных хромитовых руд / Поповченко С. Е., Иванютин С. Н., Охримчук Л. А., Полторацкий В.С., Новиков Н. В., Боруцкий В. В., Комков А. И., Полосков И. М., Кисьмина В.С.; опубл. 26.05.08, Бюл. № 10. – 2 с.

14 Пат. 18633 UA. Способ обогащения бедных хромитовых руд/ Новиков М. В., Боруцкий В.В., Полосков И.М., Поповченко С.Е., Кисьмина В.С., Иванютин С.М., Комков О.И., Охримчук Л.О., Полторацкий В.С.; опубл. 15.11.06, Бюл. № 11. – 2 с.

15 Khundkar M.H., Talukdar M. I. Chlorination of chromite with  $\text{CCl}_4$  and  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  // Chemistry and Industry. - 1963. – P. 530-531.

16 Pokohny E. A. Studies in the chlorination of some complex ores—wolframite, vanadinite, and chromite // Extraction and Refining of the Rare Metals: A Symposium. - London, 1957. – P. 34-48.

17 Maude C. R., Saxe F. R. Hydrochlorination of chromite with in-situ generation of  $\text{HCl}$  // Trans. Inst. Min. Metall. Section C. – 1977. - Vol. 86. - P. 82-87.

18 Пат. 2241670 РФ. Способ переработки серпентинита / Щелконогов А.А., Муклиев В.И., Гулякин А.И., Козлов Ю.А., Кочелаев В.А., Каримов И.А., Фрейдлина Р.Г.; опубл. 10.12.04, Бюл. № 34.

19 Технологический регламент на проектирование установки по переработке шламов обогатительной фабрики ДГОКа с получением обогащенного оксидом хрома продукта и магнийсодержащего целевого продукта. - Усть-Каменогорск, ДГП «ВНИИЦВЕТМЕТ», 2010. – 49 с.

20 Пат. 2312912 РФ. Способ получения хромитового концентрата / Богданов И. А., Мурадов Г. С., Плюхин В. Ф., Лосев Ю. Н.; опубл. 20.12.07, Бюл. № 35.

21 Pat. 2412217 US. Froth flotation of chromite with fluoride / Havens R.; 10.12.46. - 7 p.

22 Batty J. V., Mitchell T. F., Havens R., Weeds, S. R. Beneficiation of chromite ores from western United States // U.S. Bureau of Mines, Report of Investigations, 1947. - 26 p.

23 Engel A. L., Shedd B. S., Morkioe E. Concentration tests of California chromite ores. // U.S. Bureau of Mines, Report of Investigations, 1956. - 10 p.

24 Rankin W. J. Reduction of chromite by graphite and carbon monoxide // Trans. Inst. Min. Metall. Section C. – 1979. - Vol. 88. - P. 107-112.

25 Qayyum M. A., Reeve D. E. Reduction of chromites to sponge ferrochromium in methane-hydrogen mixtures // Canad. Metall. Q. – 1976. - Vol. 15, № 3. - P. 193-200.

26 Пат. 2535254 РФ. Способ комплексной переработки серпентин-хромитового рудного сырья/ Фарбер И. А., Мурадов Г. С., Лосев Ю. Н.; опубл. 10.12.14, Бюл. № 34. – 12 с.

27 Пат. 23968 РК. Способ обогащения хромитовых руд / Кушакова Л.Б. Зинченко А.М., Кучеренко А.Я., Коспанов М.М., Резниченко А.В., Сулейманова Г.А.; опубл. 16.05.11, Бюл. №5. – 3 с.

28 Пат. 24764 РК. Способ переработки шлама хроматного производства / Жарменов А. А., Тельбаев С. А., Еденбаев С. С., Жунусова Г. Ж., Устемиров Х.С., Кальянова О.А.; опубл. 17.10.11, Бюл. № 10. - 4 с.

29 Пат. 2344076 РФ. Способ переработки магнийхромсодержащего рудного сырья / Богданов И. А., Мурадов Г. С., Плюхин В. Ф., Лосев Ю. Н.; опубл. 27.03. 08, Бюл. № 9.

30 Пат. 2356836 РФ. Способ комплексной переработки серпентинита / Фрейдлина Р.Г., Овчинникова Н. Б., Гулякин А. И., Сабуров Л. Н., Ряпосов Ю. А.; опубл. 27.05.09, Бюл. № 15.

- 31 Пат. 2261844 РФ. Способ получения легких сортов магнезии из серпентинита/ Александров Ю.Ю., Парамонов Г.П.; опубл. 10.10.05, Бюл. № 28.
- 32 Пат. 2369559 РФ. Способ переработки магнийсодержащих материалов/ Вусихис А. С., Леонтьев Л. И., Ситдигов Ф.Г.; опубл. 10.10.09, Бюл. № 28.
- 33 Пат. 02038301 РФ. Способ получения оксида магния / Велинский В.В. Гусев Г.М.; опубл. 27.06.95. – 5 с.
- 34 Пат. 23692 РК. Способ переработки магнийсодержащих материалов / Кушакова Л.Б., Коспанов М.М., Резниченко А.В., Сулейманова Г.А.; опубл. 15.02.11, Бюл. №2. – 6 с.
- 35 Пат. 2309898 РФ. Способ получения модифицированных красных железооксидных пигментов / Богданов И. А., Мурадов Г. С., Плюхин В.Ф., Лосев Ю. Н.; опубл. 10.11.07, Бюл. № 31.
- 36 Редкие элементы: рынок дает добро // Международный деловой журнал KAZAKHSTAN. Редакционный обзор. – 2013. - №3. – С. 56-58.
- 37 Сидоров В.В., Тимофеева О.Б., Калицев В.А., Горюнов А.В. Влияние микорлегирирования РЗМ на свойства и структурно-фазовые превращения в интерметаллидном сплаве ВКНА-25-ВИ // Авиационные материалы и технологии. – 2012. - №4. - С. 3-8.
- 38 Обзоры мировых товарных рынков <http://www.cmmarket.ru/>.
- 39 Пат. 2526454 РФ. Способ получения тонкодисперсного аморфного микрокремнезема / Селяев В.П., Осипов А.К., Седова А.А., Куприяшкина Л. И.; опубл. 20.08.14, Бюл. № 23. – 4 с.
- 40 Пат. 2261840 РФ. Способ получения аморфного микрокремнезема / Наседкин В. В., Доронин А. Н., Мелколян Р. Г., Нагаева Л. М., Юсупов Т. С.; опубл. 10.10.05, Бюл. № 17. – 2 с.
- 41 Пат. 2262544 РФ. Способ получения диоксида кремния / Туляков Н.В., Назаров Ю.Н., Крохин В.А.; опубл. 27.02.09, Бюл. № 14. – 12 с.
- 42 Пат. 2394764 РФ. Способ получения диоксида кремния / Земнухова Л.А., Федорищева Г.А.; опубл. 20.05.02, Бюл. № 12. – 5 с.
- 43 Пат. 2261840 РФ. Способ получения высокодисперсного диоксида кремния / Петров Ю.А., Кузнецов А.С., Львов В.А., Меньшов В., Туркин В. С.; опубл. 20.07.10, Бюл. № 7. – 52 с.
- 44 А.с. 331031 СССР. Способ получения белой сажи / Далматска Е. И., Кочкин Г. М., Зеликин М. Б., Соболев В. Ф., Садова Э. А., Щепачева Н. В.; опубл. 01.01.72, Бюл. № 9. – 2 с.
- 45 Пат. 2474535 РФ. Способ получения аморфного диоксида кремния / Наседкин В.В., Ильев Я.О., Иванов Е.Н., Галкин Г.П.; опубл. 10.02.13, Бюл. №4. – 18 с.
- 46 Позин М.Е. Технология минеральных солей / Ч.1 Изд. 4-е, испр. — Л.: Химия, 1974. — 792 с.
- 47 Савченкова Н.М. Обогащение хромитовых руд за рубежом. - М.: Черметинформация, 1972. – 32 с.
- 48 Кармазин В.И. Обогащение руд черных металлов. - М.: Недра, 1982. - 215 с.

49 Абдулвалиев Р.А., Абдыкирова Г.Ж., Дюсенова С.Б., Имангалиева Л.М. Обогащение хромитсодержащих шламов // Научный журнал «Обогащение руд». – 2017. № 6. – С. 15-19.

50 Dyussenova Symbat, Abdulvaliyev Rinat, Abdykirova Gulnar. The study of the possibility of obtaining chromite containing concentrate from tailings // Materials of International Practical Internet Conference «Challenges of Science». – Almaty, 2018. – P. 262-265.

51 NIST-JANAF Thermochemical Tables <https://janaf.nist.gov/>

52 Кенжалиев Б.К., Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В., Дюсенова С.Б., Омарова С.А., Имангалиева Л.М. Способ химической активации минерального сырья // Труды XXIII Международной научно-практической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург, 2018. – С. 314-316.

53 S. Dyussenova, B. Kenzhaliyev, R. Abdulvaliyev, S.Gladyshev. Processing of chromite plant tailings // XIII International Mineral Processing and Recycling Conference. – Belgrad, 2019. – P. 178-182.

54 Farmer V.C. The Infrared Spectra of minerals // Mineralogical Society, 41 Queen's Gate. - London, 1974, - 539 p.

55 Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Недра, 1976. - 200 с.

56 Moenke H. Mineralspektren // Acad. Verlag. - Berlin, 1962, - 394 p.

57 Thermo Electron Corporation for Nicolet FT-IR // Microscopy Today. – 2004. - Vol. 12, № 6. - P. 50-54.

58 Thermo Fisher Scientifics New Nicolet iS10 FT-IR spectrometer simplifies infrared spectroscopy for QA/QC and investigative analytical laboratories // Microelectronics International. – 2008. - Vol. 25, № 3.

59 Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / пер. с англ. – М.: Мир, 1966. – 412 с.

60 Дюсенова С.Б., Кенжалиев Б.К., Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В. Гидрохимическая переработка шламовых хвостов обогащения хромитсодержащих руд // Научный журнал «Обогащение руд». – 2018. № 6. – С. 27-32.

61 С.В. Гладышев, Р.А. Абдулвалиев, Б.К. Кенжалиев, С.Б. Дюсенова, Л.М. Имангалиева. Получение хромитового концентрата из хвостов обогащения // Комплексное использование минерального сырья. – 2018. №1. – С. 12-17.

62 Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: В.Ш., 1971. – 264 с.

63 Рябин В.А., Киреева М.В., Берг Н.А. и др. Неорганические соединения хрома: Справочник. – Л.: Химия, 1981. -208 с.

64 Разработка технологии безотходной комплексной переработки красного шлама с модификацией его в бесщелочную форму и получением востребованных промышленных продуктов: отчет о НИР (промежуточный) / АО «ИМиО»: рук. Р.А. Абдулвалиев. – Алматы, 2019. – 34 с. - № гос. рег. 0118РК00365.

65 Пат. 2519945 РФ. Способ производства гидросульфата аммония / Доронин А.В.; опубл. 20.06.14, Бюл. № 17. – 5 с.

66 Большаков Г.Ф., Глебовская Е.Ф., Каплен З.Г. Инфраксные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений. – Л.: Химия, 1967. – 168 с.

67 Рабатова Л.С. Физико-химия и технологии получения цеолитов NaX и NaY при комплексной переработке зол ТЭЦ: дисс. канд. техн. наук. – Алматы, 2002. – 135 с.

68 S. Dyussenova, Peter C. Burns, B. Kenzhaliyev, R. Abdulvaliyev, S.Gladyshev. Integrated processing of tailings of chromium-containing ores // 19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019. – Albena, 2019. – P. 855-860.

69 Райзман В.Л., Ни Л.П., Мальц Н.С. и др. Химическое кондиционирование высококремнистого алюминиевого сырья / Обзорная информация ЦНИИцветмет экономики и информации. - М., 1987. - Вып. 3. - 60 с.

70 Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. - М.: Интермет Инжиниринг, 2003 – 464 с.

71 Гладышев С.В., Абдулвалиев Р.А., Кенжалиев Б.К., Абдыкирова Г.Ж., Дюсенова С.Б., Касымжанова А.К. Обогащение мелкодисперсной фракции хромовой руды // Материалы XXIV Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург, 2019. – С. 127-132.

72 Гладышев С.В., Абдулвалиев Р.А., Касымжанова А.К., Дюсенова С.Б. Химическая активация мелкодисперсной фракции хромовой руды // Международная научная конференция молодых ученых, магистрантов, студентов и школьников «XIX Сатпаевские чтения». – Павлодар, 2019. – С. 16-21.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Список публикаций по теме исследований

1. Абдулвалиев Р.А., Абдыкирова Г.Ж., Дюсенова С.Б., Имангалиева Л.М. Обогащение хромитсодержащих шламов // Научный журнал «Обогащение руд». – 2017. № 6. – С. 15-19. 41 процентиль, Q3.
2. Дюсенова С.Б., Кенжалиев Б.К., Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В. Гидрохимическая переработка шламовых хвостов обогащения хромитсодержащих руд // Научный журнал «Обогащение руд». – 2018. № 6. – С. 27-32. 39 процентиль, Q3.
3. С.В. Гладышев, Р.А. Абдулвалиев, Б.К. Кенжалиев, С.Б. Дюсенова, Л.М. Имангалиева. Получение хромитового концентрата из хвостов обогащения // Комплексное использование минерального сырья. – 2018. №1. – С. 12-17.
4. Пат. 33583 РК. Способ получения хромитового концентрата из бедных хромитсодержащих руд / Кенжалиев Б.К., Дюсенова С.Б., Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В., Омарова С.А., Манапова А.И., Имангалиева Л.М.; опубл. 19.04.19, Бюл. №16. – 4 с.
5. Пат. 33630 РК. Способ получения хромитового концентрата из бедных хромитсодержащих руд / Кенжалиев Б.К., Дюсенова С.Б., Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В., Омарова С.А., Манапова А.И., Имангалиева Л.М.; опубл. 17.05.19, Бюл. №20. – 3 с.
6. Пат. 33707 РК. Способ получения аморфного диоксида кремния из кремнеземсодержащего сырья / Абдулвалиев Р.А., Кенжалиев Б.К., Кульдеев Е.И., Гладышев С.В., Омарова С.А., Дюсенова С.Б., Манапова А.И., Имангалиева Л.М.; опубл. 21.06.19, Бюл. № 25. – 3 с.
7. Кенжалиев Б.К., Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В., Дюсенова С.Б., Омарова С.А., Имангалиева Л.М. Способ химической активации минерального сырья // Труды XXIII Международной научно-практической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург, 2018. – С. 314-316.
8. Dyussenova Symbat, Abdulvaliyev Rinat, Abdykirova Gulnar. The study of the possibility of obtaining chromite containing concentrate from tailings // Materials of International Practical Internet Conference «Challenges of Science». – Almaty, 2018. – P. 262-265.
9. Гладышев С.В., Абдулвалиев Р.А., Кенжалиев Б.К., Абдыкирова Г.Ж., Дюсенова С.Б., Касымжанова А.К. Обогащение мелкодисперсной фракции хромовой руды // Материалы XXIV Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург, 2019. – С. 127-132.
10. Гладышев С.В., Абдулвалиев Р.А., Касымжанова А.К., Дюсенова С.Б. Химическая активация мелкодисперсной фракции хромовой руды // Международная научная конференция молодых ученых, магистрантов,



студентов и школьников «XIX Сатпаевские чтения». – Павлодар, 2019. – С. 16-21.

11. S. Dyussenova, B. Kenzhaliyev, R. Abdulvaliyev, S.Gladyshev. Processing of chromite plant tailings // XIII International Mineral Processing and Recycling Conference. – Belgrad, 2019. – P. 178-182.

12. S. Dyussenova, Peter C. Burns, B. Kenzhaliyev, R. Abdulvaliyev, S.Gladyshev. Integrated processing of tailings of chromium-containing ores // 19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019. – Albena, 2019. – P. 855-860.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Требования к химическому составу хромовых концентратов для ферросплавов

### СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

Донской горно-обогатительный комбинат-филиал АО «ТНК «Казхром»

УДК 622.346.1  
КПВЭД 08.99.29

МКС 73.060.30  
Группа А31

Согласовано  
Председатель Комитета  
государственного санитарного  
эпидемиологического надзора -  
Главный государственный  
санитарный врач  
Республики Казахстан  
К.С.Оспанов  
«12» 10 2010 г.

Утверждаю  
Директор Донского ГОКа -  
филиала АО «ТНК «Казхром»  
Н.М.Логинов  
«12» 10 2010 г.

Вице-президент по техническим  
вопросам АО «ТНК «Казхром»  
О.Е.Привалов  
«13» 10 2010 г.

РУДА ХРОМОВАЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ  
Донского горно-обогатительного комбината -  
филиала АО «ТНК «Казхром»

Стандарт организации  
СТ АО 306792590061-08-2010  
Вводится впервые

Срок действия с 01.01.2010 2010 г.  
до 31.12.2010 20 г.

Держатель подлинника  
Донской ГОК -  
филиал АО «ТНК «Казхром»  
031100 г. Хромтау  
пл. Мира, 25  
тел. (713 36) 21 372

Разработан  
Технический директор  
Донского ГОКа - филиала  
АО «ТНК «Казхром»  
М.М.Бекеев  
«12» 10 2010 г.

г.Хромтау, 2010 г.

### 30 Характеристика продукции

#### 1. Сведения о назначении продукции

Предназначена для производства ферросплавов, огнеупоров и хромовых соединений

#### 2. Основные характеристики продукции

Наименование показателей	Нормы для марок руд						
	ДХ-1-1	ДХ-1-2	ДХ-1-3	ДХ-1-4	ДХ-1-5	ДХ-1-6	ДХ-1-7
1	2	3	4	5	6	7	8
1. Массовая доля оксида хрома, % не менее	50,5	50,0	49,0	47,0	46,0	45,0	42,0
2. Массовая доля диоксида кремния, % не более	6,8	7,8	8,0	9,7	9,5	10,5	12,5
3. Массовая доля фосфора, % не более	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006
4. Массовая доля серы, % не более	0,08	0,08	0,08	0,07	0,05	0,07	0,08
5. Крупность, мм	-	-	-	-	-	0-10	-
	-	-	-	-	-	5-10	-
	0-3	0-10	3-10	0-10	10-160	10-160	0-10
	-	-	-	10-160	-	0-300	100-300

#### 3. Другие сведения

Предприятие сертифицировано фирмой «Тюфт Серт» на соответствие нормам международных стандартов ИСО 9001-2000, ИСО 14001-2005 и OHSAS 18001-2007 с получением сертификата.

Сведения о сертификации		31	Продукция не подлежит обязательной сертификации			
		Наименование органа	Фамилия/подпись	дата	телефон	
04	представил	Донской ГОК – филиал АО «ТНК «Казхром»	Аймбетов М.М. <i>Аймбетов</i>	26.10.10	713-36 (49-82)	
05	зарегистрировал	Департамент Комитета технического регулирования и метрологии по Актыбинск. обл.	<i>ДН</i>	02.11.10	55-05-36	
06	ввел в каталог					
10						

Таблица 1 – Показатели качества руды хромовой

Наименование показателей	Норма для марок руд							Метод испытаний
	ДХ-1-1	ДХ-1-2	ДХ-1-3	ДХ-1-4	ДХ-1-5	ДХ-1-6	ДХ-1-7	
Массовая доля оксида хрома, % не менее	50,5	50,0	49,0	47,0	46,0	45,0	42,0	ГОСТ 15848.1
Массовая доля диоксида кремния, % не более	6,8	7,8	8,0	9,7	9,5	10,5	12,5	ГОСТ 15848.12
Отношение массовой доли оксида хрома к оксиду железа, % не менее	3,9	3,9	3,9	3,4	3,3	3,2	3,0	ГОСТ 15848.2
Массовая доля фосфора, % не более	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006	ГОСТ 15848.14
Массовая доля серы, % не более	0,08	0,08	0,08	0,07	0,05	0,07	0,08	ГОСТ 15848.6
Массовая доля влаги, % не более								СТ СЭВ 4523
в летний период	5,0	4,0	5,0	4,0	4,0	4,0	4,0	
в зимний период	2,0	4,0	2,0	4,0	4,0	4,0	4,0	
Крупность, мм	-	-	-	-	-	0-10	-	ГОСТ 17495
	-	-	-	-	-	5-10	-	
	0-3	0-10	3-10	0-10	10-160	10-160	0-10	
	-	-	-	10-160	-	0-300	100-300	

ПРИМЕЧАНИЕ Допускается отклонение по массовой доле оксида хрома в руде хромовой марок ДХ-1-1, ДХ-1-2, ДХ-1-3, ДХ-1-4, ДХ-1-5, ДХ-1-6, ДХ-1-7 в меньшую сторону, но не более 2% в отдельных партиях одной поставки, при этом допускается увеличение содержания диоксида кремния до 1,5%.

Таблица 2 – Гранулометрический состав руды хромовой

Класс крупности	Размер куска, мм	Массовая доля класса 0-10 мм, % не более	Массовая доля класса 0-1 мм, % не более	Массовая доля класса 0-0,5 мм, % не более
1	0-3, 0-5	-	-	70
2	0-10	-	-	-
3	3-10	-	20	-
4	5-10	-	20	-
5	10-160(45%, 47%)	30	-	-
6	10-160(46%)	15	-	-
7	0-300	50	-	-
8	100-300	-	-	-



## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

**для расчета Предварительного технико-экономического обоснования (ТЭО) по теме проекта: «Определение концентрирования редких и редкоземельных металлов по переделам АО ТНК «Казхром» и разработка способа переработки промпродуктов производства»**

Результаты научных исследований, представленные в диссертационной работе Дюсеновой С.Б., использованы в качестве исходных данных при разработке Технологического регламента (ТР) и Предварительного технико-экономического обоснования (ТЭО) согласно календарного плана в 2020 году по теме проекта: «Определение концентрирования редких и редкоземельных металлов по переделам АО ТНК «Казхром» и разработка способа переработки промпродуктов производства» в рамках программно – целевого финансирования научных исследований на 2018-2020 годы «Разработка и реализация инновационных технологий, обеспечивающих повышение извлечения цветных, благородных, редких и редкоземельных металлов и решение производственных задач промышленных предприятий Республики Казахстан (BR05236406)».

При разработке ТР и ТЭО принято, что сырьем планируемого предприятия являются шламы – отходы обогащения, количество которых около 15 млн. тонн, то есть предприятие будет обеспечено полностью. Остальные виды реагентов планируется завозить автотранспортом. Оборудования необходимого для создания производства в настоящий момент на комбинате нет.

Выбор района строительства обуславливается наличием сырьевой базы, развитой сетью, инженерно-технических коммуникаций, энергообеспеченностью, водоснабжением, транспортной сетью, наличием квалифицированных инженерно-технических и рабочих кадров, строительных, монтажных, ремонтных организаций, возможность кооперации при эксплуатации проектируемого производства с другими предприятиями, расположенными в данном районе.

Практически все вышеуказанные позиции имеются в районе предполагаемого строительства нового производства в г. Хромтау Актюбинской области. Климат района резко континентальный, максимальная температура (июль месяц)  $+35\div+40$  °С, наиболее низкая температура (декабрь, январь месяцы)  $-35\div-40$  °С. Ветер в районе строительства от умеренного (3-4 м/с) до сильного (25-30 м/с).

Площадка строительства расположена на территории Донского ГОКа - филиала АО «ТНК «Казхром».

Конечная продукция при переработке 1 т хромитсодержащих хвостов обогащения ДГОК приведена в таблице 1.

Затраты на материалы при переработке 1 т хромитсодержащих хвостов обогащения ДГОК приведены в таблице 2.

Указанное в таблице 1, количество хромового концентрата определено суммой концентратов, полученных в результате гравитационного обогащения и гидрометаллургической переработки объединенных хвостов гравитационного обогащения и класса + 0,2 мм.



Таблица 1 – Конечная продукция при переработке 1 т хромитсодержащих хвостов обогащения ДГОК

№	Наименование	кг	Цена, тыс.тг/т	Стоимость, тыс.тг
1	Хромовый концентрат	499,8	110,25	55,1
2	Концентрат редких металлов (Ga, V)	7,5	1060,0	7,95
3	РЗЭ-содержащий продукт	6,0	900,0	5,4
4	Концентрат цветных металлов	11,5	56,0	0,644
5	Гидроксид алюминия	42,0	360,0	15,12
6	Аморфный диоксид кремния	170,0	500,0	85,0
7	Двойной сульфат магния	800	200,0	160,0
	Итого			329,22

Таблица 2 - Затраты на материалы при переработке 1 т хромитсодержащих хвостов обогащения ДГОК

№	Наименование	кг	Цена, тыс.тг/т	Стоимость, тыс.тг
1	Хвосты обогащения	1000	2,0	2,0
2	Серная кислота техническая (93,0%)	442,56	75,0	33,2
3	Аммиак (25,0%)	681,3	120,0	81,8
4	СаО	2,2	36,0	0,07
	Итого			117,07

Рассчитанная стоимость затрат на материалы и выпускаемой продукции по технологии комплексной переработки хромитсодержащих хвостов обогащения определяют ориентировочную рентабельность планируемого производства.

За счет переработки части хвостов по разработанной в диссертационной работе Дюсеновой С.Б. технологии, обогащения гравитационным методом расход реагента гидросульфата аммония снижен на 32,07 %. Произведенный в работе выбор кислотного реагента для выщелачивания и разработанный эффективный способ его регенерации, позволят создать высокорентабельное производство по технологии комплексной переработки хвостов обогащения.

Заместитель  
Генерального директора  
АО «ИМиО», к.т.н.

С.А. Требухов

Руководитель проекта, к.т.н.

С.В. Гладышев

