

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР
ИМ. АКАДЕМИКА Н.В. МЕЛЬНИКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИПКОН РАН)

На правах рукописи



Кожевников Георгий Алексеевич

Разработка флотационно-химической технологии переработки эвдиалитового
концентрата

Специальность 2.8.9 – «Обогащение полезных ископаемых»
(технические науки)

Диссертация на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Миненко Владимир Геннадиевич

Москва – 2024

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА	14
1.1. Общая характеристика редкоземельных металлов. Области применения РЗЭ и их соединений.....	14
1.2. Добыча и минерально-сырьевая база РЗЭ в России и за рубежом.....	18
1.3 Современное состояние переработки эвдиалитовых руд и концентратов.....	25
1.3.1. Флотационное обогащение эвдиалитовых руд и концентратов	25
1.3.2. Химическая переработка эвдиалитового концентрата	28
1.3.2.1. Серноокислотная технология	29
1.3.2.2. Азотнокислотная технология	32
1.3.2.3. Солянокислотная технология	35
1.3.2.4. Методы предотвращения образования силикагеля.....	37
1.3.2.4.1. Щелочное разложение эвдиалитового концентрата.	37
1.3.2.4.2. Энергетические воздействия	38
1.3.2.4.3. Взаимодействие катионов металлов с силикагелем	40
Выводы по главе 1	44
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ	46
2.1 Методы исследования.....	52
2.1.1. Оптическая микроскопия	52
2.1.2 Аналитическая электронная микроскопия.....	52
2.1.3 Рентгенофлуоресцентная спектроскопия	53
2.1.4 Рентгенофазовый анализ	54
2.1.5 Флотация эвдиалитового концентрата	55
2.1.6 Выщелачивание эвдиалитового концентрата	56
2.1.7. Оценка извлечения ценных компонентов из минерального сырья и продуктивных растворов.....	58
2.1.8. Метрологическая оценка результатов исследований.....	58
Выводы по главе 2.....	59
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ РЕЖИМОВ ФЛОТАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА	61
Выводы по главе 3	70

ГЛАВА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА	72
4.1. Обоснование выбора типа кислоты.....	72
4.2. Экспериментальное обоснование оптимальных параметров азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата	75
4.3. Обоснование методов снижения потерь ценных компонентов с образующимся силикатным гелем	79
4.3.1. Предварительное щелочное разложение эвдиалитового концентрата ...	79
4.3.2. «Сухое» выщелачивание	88
4.3.3. Добавка высоковалентных металлов (Al^{3+} , Fe^{3+}) в процесс выщелачивания.....	89
4.3.4. Промывка и переработка силикагеля.....	90
Выводы по главе 4.....	101
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА	103
5.1. Флотационное обогащение	104
5.2. Выщелачивание	105
5.3. Переработка продуктивного раствора выщелачивания	108
5.4. Переработка силикагеля	114
5.5. Регенерация карбоната кальция.....	115
5.7. Технологическая схема переработки эвдиалитового концентрата с рециркуляцией отработанных продуктивных растворов и промывных вод	117
5.8. Материальный баланс потоков.....	121
5.9. Оценка экономической эффективности разработанной технологии переработки эвдиалитового концентрата	122
Выводы по главе 5	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	126
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	129
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	139

ВВЕДЕНИЕ

Минерально-сырьевая база представляет собой совокупность разведанных и оцененных запасов полезных ископаемых, а также локализованных и прогнозных ресурсов. Стратегия развития минерально-сырьевой базы РФ до 2050 года (далее Стратегия), утвержденная распоряжением Правительства РФ от 11 июля 2024 г. № 1838-р, определяет приоритеты, цели и задачи геологической отрасли, направленные на устойчивое обеспечение минеральным сырьем потребностей экономики РФ, включая экспортные обязательства.

Согласно Стратегии и распоряжению Правительства Российской Федерации от 16 января 1996 г. № 50-р к основным видам стратегического минерального сырья относятся нефть, природный газ, уран, марганец, хром, титан, бокситы, медь, никель, свинец, молибден, вольфрам, олово, **цирконий**, тантал, ниобий, кобальт, скандий, бериллий, сурьма, литий, германий, рений, **редкоземельные элементы иттриевой группы**, золото, серебро, платиноиды, алмазы и особо чистое кварцевое сырье.

При этом согласно предложенной Стратегии по количеству и качеству балансовых запасов минерального сырья в России все значимые для экономики страны полезные ископаемые делятся на три группы.

К первой группе относятся полезные ископаемые, запасы которых при любых сценариях развития экономики удовлетворят необходимые потребности до 2035 года и в последующий период (газ, медь, никель, олово, вольфрам, молибден, тантал, ниобий, кобальт, скандий, германий, платиноиды и др.).

Во вторую группу входят полезные ископаемые, достигнутые уровни добычи которых недостаточно обеспечены запасами разрабатываемых месторождений на период до 2035 года (нефть, свинец, сурьма, золото, серебро, алмазы, цинк, особо чистое кварцевое сырье).

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и цирконий (Zr) наряду с ураном, марганцем, хромом, титаном, бокситами, бериллием, литием, рением относятся к третьей группе самых дефицитных полезных ископаемых, минерально-сырьевая

база которых в России характеризуется, как правило, низким качеством, а внутреннее потребление в значительной степени обеспечивается вынужденным импортом.

Быстрый рост мирового потребления РЗЭ из-за развития высокотехнологичных производств в сочетании с ограниченными запасами первичных минерально-сырьевых ресурсов (месторождения бастнезита, монацита и ксенотима) обуславливают необходимость разработки и внедрения новых технологий переработки вторичных ресурсов РЗЭ – промышленных отходов (фосфогипс, бокситовый остаток, золошлаковые отходы и др.), минерального сырья с низким содержанием РЗЭ (ионоадсорбированные глины, апатиты, эвдиалитовые руды и др.) и отработанных материалов (магниты, аккумуляторы, люминофоры и др.) [1].

В связи с вышеизложенным добыча РЗЭ и Zr в Российской Федерации является приоритетной задачей, направленной на устойчивое обеспечение минеральным сырьем потребностей экономики страны. При этом одним из перспективных источников в РФ для производства Zr и РЗЭ являются эвдиалитовые руды Ловозерского месторождения (запасы оксидов Zr ~ 300 млн.т., РЗЭ ~ 60-70 млн.т.) [2-4]. Минеральный состав этих руд позволяет на основе флотационных и гравитационно-магнитоэлектрических схем обогащения получать концентраты эвдиалита, лопарита и эгирина. Получаемые по таким схемам эвдиалитовые концентраты характеризуются содержанием оксидов, %: Si – 46-54, Zr – 8-13, РЗЭ – 1,8-2,5, Hf – 0,21-0,27, Ta – 0,06-0,1, Nb и Ti – 0,6-1, Sr – 0,95-1,48 [4-6]. Важно отметить, что эвдиалитовое сырье отличается от лопаритового, монацитового и перовскитового низкой радиоактивностью. Кроме того, РЗЭ в эвдиалите обогащены иттрием и среднетяжелыми лантаноидами [7], а содержание циркония достигает 9,6%. Сплавы на основе циркония используются в атомной энергетике для производства корпусов тепловыделяющих элементов. В металлургии цирконий в качестве легирующего компонента значительно улучшает свойства сталей и многих сплавов цветных металлов. Оксид циркония – незаменимый компонент многих керамических материалов [7].

Таким образом, научное обоснование и разработка технологических решений по совершенствованию технологии обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата **весьма актуальны**.

На сегодняшний день для переработки эвдиалитовых концентратов наиболее перспективны гидрометаллургические методы, основанные на кислотном разложении эвдиалита и последующем извлечении редких и редкоземельных элементов из продуктивных растворов [8-11]. Однако их общим недостатком является значительный расход кислот и ряда других реагентов, что способствует значительному увеличению стоимости извлечения ценных компонентов и объемов, требующих переработки и утилизации, жидких солевых отходов.

Второй, важной проблемой переработки эвдиалитовых концентратов методом кислотного выщелачивания является формирование устойчивых коллоидных систем в виде кремниевых зелей и гелей (силикагеля) в результате поликонденсации кремниевой кислоты в насыщенных ионами кремния кислых продуктивных растворах. В настоящее время известны различные способы предотвращения образования силикагеля: применение сочетания механохимии и экстракции азотной кислотой/три-н-бутилфосфатом [12], введение фторид-ионов при выщелачивании [13], использование двухстадийного гидрометаллургического процесса [11], включающего предварительную кислотную обработку нагретого концентрата с последующим водным выщелачиванием, а также применение термохимических, электрохимических, ультразвуковых, электромагнитных и других энергетических воздействий [14-16].

Большой вклад в изучение влияния различных энергетических и физико-химических воздействий на процессы обогащения и химической переработки редкого и редкоземельного минерального сырья внесли: Чантурия В.А., Курков А.В., Маслобоев В.А., Чантурия Е.Л., Шадрюнова И.В., Бунин И.Ж., Ануфриева С.И., Локшин Э.П., Дибров, И.А., Глембоцкий В.А., Найфонов Т.Б., Захаров В.И., Лебедев В.Н., Литвинова Т.Е., Богатырева Е.В., Ma Y., Davris P., Stopic S., Vaccarezza V., Anderson C., Friedrich B. и другие ученые.

Несмотря на достижения в области переработки руд, содержащих редкие и редкоземельные элементы, извлечение, разделение и получение чистых и высокочистых индивидуальных металлов, и их соединений является весьма сложным и востребованным направлением. Кроме того, важно отметить, что до настоящего времени ни одна из предложенных технологий переработки эвдиалитовых концентратов не нашла практического применения. Появившаяся недавно информация о разработке технологий производства гренландского (месторождение Tanbreez) и шведского (месторождение Norra Kärr) эвдиалитовых концентратов не меняет представления о состоянии разработок по этому направлению [7].

Цель работы: научное обоснование и разработка флотационно-химической малоотходной и экономически эффективной (рентабельной) технологии переработки эвдиалитового концентрата, обеспечивающей высокое извлечение циркония и РЗЭ.

Идея работы заключается в использовании физико-химических и химических процессов для модифицирования поверхностных свойств минералов, элементного и фазового составов твердых продуктов и ионного состава продуктивных растворов при переработке эвдиалитового концентрата, обеспечивающих высокое извлечение циркония и РЗЭ.

Методология и методы исследований.

Методологической основой являлись работы современных отечественных и зарубежных ученых в области обогащения и химической технологии переработки эвдиалитовых руд и концентратов. Методологическим основанием данной работы является структурный подход, обусловленный необходимостью разработки технологии обогащения и химической комплексной переработки эвдиалитовых концентратов.

Методы исследований:

Химический состав исследуемых растворов определяли методами масс-спектропии (МС-ИСП) (ELAN 6100 DRC-e, Perkin Elmer, США; ICPE-9000,

Shimadzu, Япония) и атомной абсорбции (АЭС) (Vista CCD Simultaneous «Varian», Австралия) в аналитическом центре НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЭА.

Химический состав твердых продуктов определяли методами: рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) (ARL ADVANT'X, Thermo Scientific, США), методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (сплавление с метаборатом лития) (Agilent 725 ICP-OES, Agilent Technologies) в ООО «Стюарт Геокемикл Энд Эссей» и аналитическом центре изучения природного вещества ИПКОН РАН.

Элементный состав поверхности минеральных частиц и получаемых осадков исследовали методом аналитической растровой электронной микроскопии (АСЭМ) на микроскопе LEO 1420VP (JEOL, Япония), оснащенном энергодисперсионным микроанализатором Oxford INCA Energy (Carl Zeiss, Великобритания) в аналитическом центре изучения природного вещества ИПКОН РАН.

Флотационные исследования проводили с использованием механической лабораторной флотомашины НПК «Механобр–техника».

Выщелачивание эвдиалитового концентрата проводили в лабораторном реакторе («Top Industrie», Франция) с объемом рабочей камеры 1 дм³.

Объектом исследования является технология обогащения и химической переработки эвдиалитовых концентратов, включая процессы:

- флотационного обогащения и выщелачивания эвдиалитового концентрата;
- переработки силикатного геля с доизвлечением ценных компонентов;
- переработки продуктивных растворов;
- получения дополнительных товарных продуктов.

Предметы исследования:

- теоретические основы физико-химических и химических процессов для модифицирования и направленного изменения поверхностных свойств минералов, элементного и фазового составов твердых, кислотно-основных свойств и ионного состава жидких продуктов химической переработки эвдиалитового концентрата;

- минеральный, химический, фазовый составы, текстурно-структурные и физико-химические свойства получаемых твердых продуктов;
- ионный состав и кислотно-основные свойства продуктивных растворов;
- технологические показатели извлечения Zr и РЗЭ в процессе обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата.
- материальный баланс потоков в процессах обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата.

Задачи исследования:

1. Анализ современного состояния технологий обогащения и химической переработки эвдиалитовых руд и концентратов.
2. Разработка рациональных режимов флотационного обогащения и выщелачивания эвдиалитового концентрата.
3. Обоснование и выбор эффективных методов, обеспечивающих снижение потерь ценных компонентов с силикагелем.
4. Теоретическое и экспериментальное обоснование эффективных методов переработки продуктивного раствора выщелачивания, обеспечивающих селективное извлечение циркония и РЗЭ.
5. Изучение процесса регенерации реагентов.
6. Исследование возможности закрытия водяных контуров.
7. Проведение лабораторных испытаний разработанной технологии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Флотационное обогащение эвдиалитового концентрата обеспечивает снижение содержания в нем оксида кремния на 8 %, представленного минералами пустой породы, и повышение содержания эвдиалита на 7,7 % (с 71,7 % до 79,4 %) при извлечении 91,3 %.
2. Высокие потери Zr (48,8 %) и РЗЭ (43,8 %) с силикагелем при азотнокислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата обусловлены образованием связей ценных металлов, характеризующихся высоким отношением их заряда к ионному радиусу, с атомами кислорода депротонированной кремниевой кислоты. Данные связи ингибируют процесс поликонденсации,

способствуя образованию менее плотного и сильно насыщенного продуктивным раствором силикагеля.

3. Оптимальные параметры выщелачивания (продолжительность – 90 мин, концентрация азотной кислоты – 450 г/дм³, температура минеральной пульпы – 80°C, соотношение Т:Ж – 1:20) и переработки силикагеля (промывка силикагеля водой при соотношении Т:Ж – 1:10 и температуре 75 °С с последующим добавлением едкого натра для перевода силикагеля в жидкое состояние и выделения осадка силикатов ценных металлов) обеспечивают снижение потерь циркония с 48,8 % до 1,5%, РЗЭ с 43,8 % до 1,4%.

4. Разработанная технология комплексной переработки эвдиалитового концентрата обеспечивает извлечение Zr – 89 % и РЗЭ – 82 % при минимальном количестве образующихся отходов и высокой экономической эффективности за счет: предварительного флотационного обогащения с последующим азотнокислотным выщелачиванием эвдиалитового концентрата в оптимальном режиме; организации процесса переработки силикагеля с получением метасиликата натрия и силикатов РЗЭ и Zr; последовательного химического осаждения циркония (рН 4) и редкоземельных элементов (рН 6) из продуктивного раствора; регенерации до 98% карбоната кальция с получением аммиачной селитры и закрытия водяных контуров.

Научная новизна работы заключается в разработке новых технологических решений при обогащении и химической переработке труднообогатимого эвдиалитового минерального сырья. Впервые:

- без использования процессов высокотемпературной сушки, предложен способ переработки силикагеля, образующегося в процессе азотнокислотного выщелачивания эвдиалита, включающий процессы промывки, получения метасиликата натрия и силикатов ценных компонентов (Zr, РЗЭ и др.), возвращаемых в процесс выщелачивания, что в комплексе обеспечивает извлечение из силикагеля 97,3% Zr и 97,1% РЗЭ;

- предложен способ переработки получаемого в первой стадии химического осаждения, Zr-содержащего тетрагидрата нитрата кальция в фосфат циркония и

карбонат кальция, возвращаемый на первую стадию химического осаждения, что обеспечивает снижение потерь РЗЭ с Zr концентратом на 11,26% и регенерацию до 98% наиболее расходуемого реагента – карбоната кальция;

- разработана рентабельная технология переработки эвдиалитового концентрата за счет регенерации и переработки используемых реагентов, получения товарных метасиликата натрия (из силикагеля), аммиачной селитры (из отработанных нитратных растворов) и закрытия водяных контуров.

Научное значение работы: научно обоснованы высокие потери Zr и РЗЭ с силикагелем при азотнокислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата, обусловленные образованием связей ценных металлов, характеризующихся высоким отношением их заряда к ионному радиусу, с атомами кислорода депротонированной кремниевой кислоты и методы решения этой проблемы.

Практическая значимость работы заключается в разработке экономически эффективной и малоотходной технологии обогащения и химической комплексной переработки эвдиалитового минерального сырья, обеспечивающей извлечение Zr – 89 % и РЗЭ – 82 %.

Обоснованность научных положений и выводов, представленных в работе, подтверждается использованием современных физико-химических методов исследований, непротиворечивостью полученных результатов и выводов.

Достоверность научных результатов обеспечивается использованием сертифицированного оборудования, современных средств и методик проведения исследований. Подтверждается согласованностью теоретических выводов с экспериментальными данными, положительными результатами лабораторных исследований по обогащению и химической переработке эвдиалитовых концентратов, а также воспроизводимостью результатов экспериментов.

Реализация результатов работы: разработанная технология обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата может быть использована для переработки эвдиалитовых руд Ловозерского месторождения.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных семинарах ИПКОН РАН,

международных совещаниях «Плаксинские чтения» (г. Владикавказ, 2021; г. Владивосток, 2022; г. Москва, 2023, г. Апатиты, 2024), научных симпозиумах «Неделя горняка» (г. Москва, 2024), Международной научной школе молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (г. Москва, 2021, 2023).

Личный вклад автора заключается в проведении аналитического обзора научно-технической литературы по современному состоянию технологий и методов интенсификации процессов обогащения и химической переработки эвдиалитового сырья, постановке цели и задач, разработке методик исследований, в организации и непосредственном участии в выполнении экспериментальных исследований по флотации и химической переработке эвдиалитовых концентратов, включая процессы переработки силикатного геля, химического осаждения ценных компонентов из продуктивных растворов, регенерации реагентов и др., анализе и обобщении полученных результатов, обосновании выводов и подготовке публикаций.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 17 научных работ, в том числе в рекомендованных ВАК РФ изданиях – 5, в материалах российских и международных конференций – 12. Подана заявка на патент РФ № 2024123733 от 16.08.2024.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 94 наименований, 2 приложений, содержит 141 страницу машинописного текста, 40 рисунков и 49 таблиц.

Автор глубоко признателен научному руководителю диссертационной работы, доктору технических наук В.Г. Миненко за постоянную поддержку и консультации на протяжении всей работы.

Автор выражает искреннюю благодарность академику РАН, доктору технических наук, профессору В.А. Чантурия, доктору технических наук Т.Н. Матвеевой, кандидатам технических наук: А.Л. Самусеву, В.В. Гетман, А.Ю. Каркешкиной, М.В. Рязанцевой, кандидату геолого-минералогических наук Е.В.

Копорулиной, коллективу лаборатории теории разделения минеральных компонентов ИПКОН РАН, за плодотворную совместную работу, за оказанную помощь в организации аналитических и экспериментальных исследований.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Эвдиалитовый концентрат – полиметаллическое сырье, содержащее в качестве ценных компонентов элементы III (РЗЭ), IV (цирконий, гафний, титан) и V (ниобий, тантал) групп периодической системы. Несмотря на достаточно высокое содержание циркония в последние годы интерес к эвдиалиту усилился в значительной степени за счет содержащихся в нем РЗЭ, в особенности иттрия и среднетяжелых лантаноидов, в связи с этим последующий обзор посвящен в большей степени состоянию рынка РЗЭ.

1.1. Общая характеристика редкоземельных металлов. Области применения РЗЭ и их соединений

Редкоземельные элементы (РЗЭ) – это группа из 17 элементов, включающая в себя подгруппу лантаноидов, а также иттрий и скандий. Из-за идентичного внешнего строения электронной оболочки атома РЗЭ обладают близкими физико-химическими свойствами, что сильно усложняет их селективное разделение.

РЗЭ подразделяют на легкую (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) и тяжелую (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) группы [17]. Несмотря на название «редкоземельные», эти элементы довольно часто встречаются в земной коре, даже чаще, чем серебро, золото или платина. Однако, переработка большинства руд, содержащих РЗЭ, нерентабельна из-за низкого содержания ценных компонентов. В связи с этим, концентраты РЗЭ часто получают в качестве попутных продуктов при добыче других полезных ископаемых [18, 19].

Резкий рост мирового спроса на РЗЭ обусловлен их применением в передовых технологиях для создания катализаторов, сверхпроводников, лазеров, высокотемпературной керамики, оптического стекла, авиационных турбин и военной техники. Спрос на РЗЭ возрастает ежегодно, особенно в производстве катализаторов (26%), мощных магнитов (23%), стекольной промышленности (21%)

и металлургии (18%). Также они необходимы для производства люминофоров, керамики и прочих материалов (рисунок 1.1) [20].

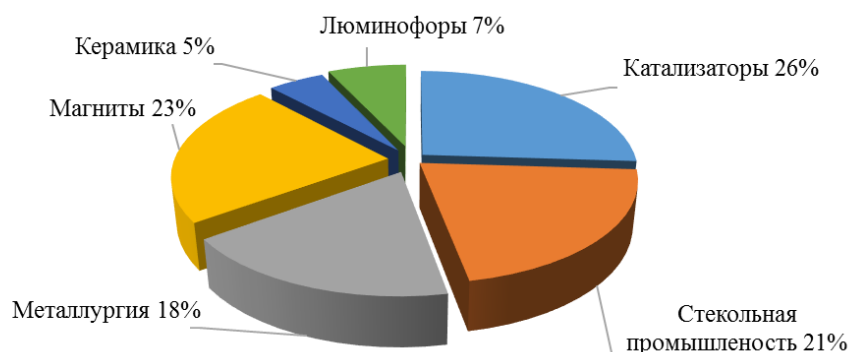


Рисунок 1.1 – Структура потребления редких металлов [20]

Например, в качестве катализаторов РЗЭ используют в химических реакциях для окисления и восстановления: производство аммиака и различных полимеров, дегидрирование и другие процессы. Такое применение РЗЭ обеспечивает повышение скорости реакций и конверсии реагентов.

Катализаторы на основе оксида алюминия и оксида церия (взамен платино-палладиевых) используют при производстве автомобилей в системах дожигания токсичных компонентов выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.

Для переработки нефти в нефтепродукты используются катализаторы крекинга, в которых применяются церий и лантан. Эти редкоземельные элементы выбраны из-за своей устойчивости к воздействиям таких катализаторных «ядов», как никель, ванадий и сера.

В то время как область применения РЗЭ быстро расширяется, одним из наиболее динамично развивающихся направлений является производство постоянных магнитов. С начала коммерческого производства таких магнитов в 1970 году была осуществлена настоящая революция в различных отраслях промышленности. Это связано с внедрением мощных, высокоэффективных и компактных постоянных магнитов, обеспечивающих значительное повышение эффективности различных технологических процессов. При производстве промышленных магнитов, характеризующихся высоким магнитострикционным эффектом, используют неодим, диспрозий, самарий и тербий [21].

В стекольной промышленности РЗЭ также нашли широкое применение. Оксид церия широко используется в производстве стекла для атомной промышленности, благодаря своей способности сохранять прозрачность и предотвращать изменение цвета под воздействием радиации [22].

В производстве оптического стекла, используемого для создания линз и призм в телескопах, фотоаппаратах, кинокамерах и лабораторном оборудовании, добавляют окись лантана. Этот компонент улучшает термостойкость и кислотоустойчивость стекла. Помимо этого, оксид церия играет ключевую роль в полировке стекла. На основе оксида церия и цериевых концентратов изготавливаются полировальные порошки, которые используются для обработки линз, зеркал и электроннолучевых трубок. Практически все высококачественное стекло, включая зеркала и прецизионные линзы, подвергается полировке с применением оксида церия, что обеспечивает необходимую степень гладкости и прозрачности [23].

Металлургия является важным сектором для потребления редкоземельных элементов, играя ключевую роль в использовании этих элементов как в виде концентратов, так и в форме различных соединений и сплавов. Особое значение в этом контексте имеет сплав, известный как мишметалл, представляющий сплав, в котором основную часть составляют редкоземельные элементы. Его типичный состав включает около 55% церия, 25% лантана и 15-18% неодима, с небольшими примесями других РЗЭ. Обычно в этом сплаве содержится 95% лантаноидов и 5% железа. Этот сплав используется в различных областях: в качестве пирофорного вещества для генерации искр в зажигалках, в качестве поглотителя остатков газов в электровакуумных приборах (геттер), в аккумуляторах, содержащих гидриды металлов, а также как легирующая добавка при производстве сталей и других сплавов. Мишметалл также применяется в качестве восстановителя в металлотермических реакциях.

Применение РЗЭ иттриевой группы в производстве люминесцентных материалов является ключевым направлением. Эти элементы могут быть встроены в основную матрицу вещества или выступать в роли центров возбуждения [20]. Их

особая электронная структура обеспечивает высокую эффективность при возбуждении катодными лучами, гамма-лучами, рентгеновским или ультрафиолетовым излучением, что приводит к получению узкополосного люминесцентного свечения в видимой области спектра.

В медицинской рентгенографии редкоземельные люминофоры преобразуют рентгеновские лучи в синее или зеленое излучение, которое более чувствительно для фотоэмульсий. Эволюция редкоземельных люминофоров привела к созданию сложных соединений, таких как соосажденные YEu , LaCeTb и LaP , которые заменили более простые высокочистые редкоземельные вещества [25].

В компактных «трехполосных» флуоресцентных лампах нового поколения используются три вида люминофоров, содержащих редкоземельные элементы: европий, церий и тербий. Эти люминофоры преобразуют ультрафиолетовые лучи в красное, зеленое и синее свечение, которое вместе формирует «белый» спектр. Эта же концепция применяется в плоских плазменных экранах и экранах с автоэлектронной эмиссией для создания «белых» светодиодов.

Важным направлением применения РЗЭ является производство промышленной, электротехнической и электронной керамики. В индустриально развитых странах активно развиваются рынки многослойных керамических конденсаторов, содержащих неодим, лантан и церий в изолирующих слоях. Эти конденсаторы находят применение в таких устройствах, как сотовые телефоны, ноутбуки, фото- и кинокамеры, а также в автомобильном электронном оборудовании.

РЗЭ играют важную роль в энергетической отрасли, особенно при изготовлении возобновляемых источников энергии. Например, празеодим, неодим и тербий используют в производстве солнечных панелей для более эффективного сбора и использования солнечной энергии.

Празеодим, неодим, лантан и тербий используются в катодах и анодах литий-ионных аккумуляторов для снижения времени зарядки и повышения их энергетической плотности, циклической стабильности и увеличения срока службы.

Таким образом, РЗЭ характеризуются высоким спросом и широким спектром применения в различных высокотехнологичных производствах.

1.2. Добыча и минерально-сырьевая база РЗЭ в России и за рубежом

Редкоземельные элементы обычно встречаются в недостаточных концентрациях для их эффективной и экономически целесообразной добычи. Основные промышленные минералы РЗЭ включают бастнезит (CeCO_3F), содержащий до 75% РЗЭ, и монацит (CePO_4) с содержанием РЗЭ до 65%. В сумме, бастнезитовые и монацит-бастнезитовые руды составляют около 80% всех запасов РЗЭ [26].

Месторождения бастнезита сосредоточены в основном в Китае и США, тогда как монацитовые месторождения – в Австралии, Бразилии, Китае, Индии, Малайзии, Южной Африке, Шри-Ланке, Таиланде, США и России. Другие ресурсы РЗЭ связаны с ксенотимом, ионно-адсорбционными глинами, лопаритом, эвдиалитом, фосфоритами, апатитами, вторичным монацитом и другими минералами [27].

По оценкам, мировые запасы РЗЭ варьируются от 100 до 150 миллионов тонн в пересчете на оксиды. Географическая структура подтвержденных запасов РЗЭ в мире представлена на рисунке 1.2 [28].

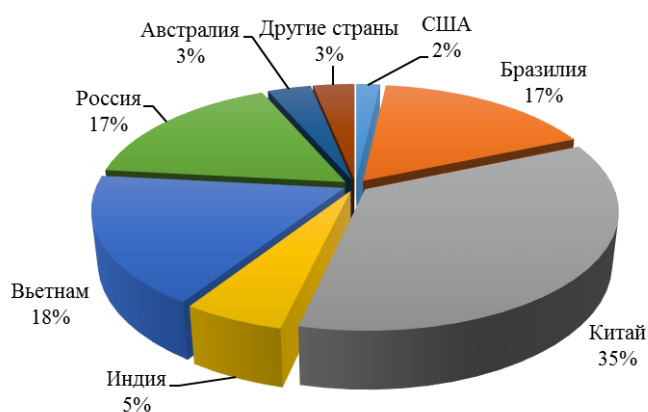


Рисунок 1.2 – Географическая структура подтвержденных запасов РЗЭ в мире [28]

В настоящее время Китай является мировым лидером по производству РЗЭ (около 70%). Другими ведущими (около 24%) производителями РЗЭ также являются Соединенные Штаты, Австралия, Мьянма и Таиланд [29].

Доминирующее положение Китая в производстве редких земных элементов (РЗЭ) во многом объясняется наличием крупных запасов в уникальном полигенном ниобий-редкоземельно-железородном месторождении Bayan Obo. Это месторождение богато бастнезитовыми рудами, содержащими высокие концентрации редких земель цериевой группы. Согласно источнику [30], Китай обладает наибольшими запасами иттрия и лантаноидов иттриевой группы, которые сосредоточены в абсорбционных глинах южных провинций. Общие объемы запасов РЗЭ Китая составляют около 44 млн тонн [28].

Добыча РЗЭ в Китае регулируется квотами. В 2021 году эти квоты были увеличены на 20%, достигнув 168 тысяч тонн на добычу (в пересчете на $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$), из которых квота для тяжелых редкоземельных элементов составила 19,5 тысяч тонн и оставалась на неизменном уровне третий год подряд. Квота на обогащение и плавку составила 162 тысячи тонн. Несмотря на это, фактическая добыча стабильно превышает установленные квоты. Это связано с сохранением нелегального производства. Например, по оценкам British Geological Survey, в 2020 году при квотах в 140 тысяч тонн фактическая добыча составила 180 тысяч тонн. [31].

Несмотря на то, что Китай занимает лидирующие позиции в производстве РЗЭ, он также является крупнейшим импортером соединений редких земель. Внешние закупки этих соединений стабильно растут: в период с 2017 по 2020 год они увеличились в 3,3 раза, достигнув 42,3 тысячи тонн. Однако в 2021 году объем импорта снизился до 34,2 тысячи тонн, что на 19,2% меньше по сравнению с предыдущим годом. Это сокращение связано с перебоями в поставках из Мьянмы. По прогнозам [32], к 2030 году импорт концентратов РЗЭ в Китай может вырасти до 80 тысяч тонн.

Рудник Маунтин-Пасс, расположенный в юго-восточной Калифорнии, является основным месторождением РЗЭ в Соединенных Штатах (запасы 2,3 млн

тонн) и шахта Маунт-Уэлд в Австралии (запасы 4,2 млн тонн) являются наиболее значимыми источниками РЗЭ за пределами Китая [31].

В условиях ухудшения отношений с Китаем США планируют развивать внутреннее производство и переработку РЗЭ. На поддержку этой отрасли выделено 209 миллионов долларов. В апреле 2020 года австралийская компания Lynas Rare Earth Ltd. получила от Министерства обороны США 30,4 миллиона долларов на строительство первой очереди завода по разделению РЗЭ в Техасе [31].

Производство РЗЭ в Австралии также демонстрирует стабильный рост. В 2021 году объем производства увеличился на 5% по сравнению с 2020 годом, достигнув 22 тысяч тонн $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$. Основное производство сосредоточено на месторождении Маунт-Уэлд (Mount Weld), принадлежащем компании Lynas Rare Earths Ltd. Полученные концентраты перерабатываются на заводе в Малайзии, также принадлежащем Lynas. В 2021 году выпуск продукции на основе неодима и празеодима составил 5,5 тысячи тонн, что на 19,6% больше по сравнению с 2020 годом. Ожидается, что к 2025 году производство этой продукции увеличится до 10,5 тысяч тонн [33].

В последние годы найдены крупные месторождения РЗЭ в Бразилии (21 млн тонн), Вьетнаме (22 млн тонн), Индии (6,9 млн. тонн), Гренландии (1,5 млн. тонн РЗЭ), Танзании (0,89 млн. тонн) и Канаде (0,83 млн. тонн). Индия, где сырьевой базой являются прибрежно-морские монацитовые россыпи, также активно увеличивает добычу РЗЭ. В период с 2017 года объем добычи вырос с 1,7 тысячи до 2,9 тысячи тонн в пересчете на $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ [31].

В 2021 году промышленность РЗЭ оценивалась в 7 миллиардов долларов. Более того, по прогнозам, к 2030 году этот рынок достигнет 15 миллиардов долларов, что подтверждает быстро растущий спрос [31] на РЗЭ, обусловленный развитием передовых технологий.

Данные геологической службы США о запасах и производстве РЗЭ в различных странах представлены в таблице 1.1. Из представленных данных видно, что сырьевая база РЗЭ Российской Федерации является одной из крупнейших в мире и занимает второе место по запасам РЗЭ после Китая.

Таблица 1.1. Мировая добыча и запасы полезных ископаемых [28].

Страна	Добыча РЗЭ 2022 г., т	Запасы, т
Китай	210,0	44 000 000
США	43,0	2 300 000
Австралия	18,0	4 200 000
Бирма	12,0	нет данных
Таиланд	7,1	нет данных
Вьетнам	4,3	22 000 000
Индия	2,9	6 900 000
Россия	2,6	28 800 000
Мадагаскар	960	нет данных
Бразилия	80	21 000 000
Другие страны	80	280 000

На 1 января 2023 года балансовые запасы РЗЭ в России, сосредоточенные в 18 коренных месторождениях, составили приблизительно 28,8 миллиона тонн $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ (рисунок 1.3), забалансовые запасы – 11,6 миллиона тонн $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ [31].

Рисунок 1.3 – Распределение запасов РЗЭ между субъектами Российской Федерации (млн т $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$) и их основные месторождения [31]

В России 46,3% запасов РЗЭ сосредоточено в девяти месторождениях Мурманской области. Из этого объема, около 24,9% находятся в Ловозерском месторождении, которое является единственным в стране объектом, на котором ведется производство лопаритового концентрата. Остальные запасы региона

расположены в апатит-нефелиновых рудах восьми месторождений Хибинской группы. В этих рудах РЗЭ присутствуют как попутные элементы и имеют низкое содержание, в среднем 0,34% $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$, поскольку основным добываемым компонентом является фосфор [34].

В Сибири и на Дальнем Востоке сосредоточено около 44,2% запасов РЗЭ страны. Эти запасы распределяются следующим образом: крупные месторождения руд, такие как Томторское (Республика Саха (Якутия)), Чуктуконское (Красноярский край) и Белозиминское (Иркутская область), содержат 63,7% от общего объема запасов; апатит-карбонатные метасоматиты в Селигдарском месторождении вносят 32,5% запасов, где фосфор является основным компонентом; редкометалльные метасоматические месторождения вблизи щелочных гранитов (Улуг-Танзекское в Республике Тыва и Зашихинское в Иркутской области) и метаморфогенные породы зон тектонических нарушений (Катугинское в Забайкальском крае) содержат оставшиеся запасы. В Катугинском месторождении, например, среднее содержание $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ составляет около 0,25%, при доле тяжелых РЗЭ от 30 % до 40%.

В России небольшие запасы РЗЭ также сосредоточены в нескольких специфических месторождениях: Ярегское месторождение в Республике Коми содержит нефтеносные лейкоксеновые песчаники с содержанием РЗЭ 0,04%; Шаргадыкское месторождение в Республике Калмыкия включает редкоземельно-фосфор-урановые руды, где концентрации РЗЭ, как и урана, связаны с фоссилизированным костным детритом.

Российские месторождения РЗЭ существенно отличаются от зарубежных аналогов, таких как Баян-Обо, Маунтин-Пасс и Маунт-Уэлд. В то время как международные ресурсы часто обладают более высоким содержанием РЗЭ, российские руды характеризуются комплексным составом и низким содержанием этих элементов. Они имеют переменный гранулярный состав минералов, которые тесно взаимодействуют друг с другом и с породообразующими фазами. Кроме того, большинство российских руд проявляют радиоактивность. Для эффективной переработки такого сложного сырья необходимо использовать инновационные

технологические подходы, сочетающие в себе обоганительные и пирогидрометаллургические технологии.

В течение последних десяти лет объем добычи РЗЭ колебался от 83 до 124,5 тыс. тонн в пересчете на $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$. При этом доля товарной добычи (из лопаритовых руд) была весьма скромной, составляя всего 2-3% от общего объема (то есть 2,2-2,9 тыс. тонн), так как основная часть добычи связана с апатит-нефелиновыми рудами, которые разрабатываются в основном для получения фосфора.

В 2021 году объем добычи РЗЭ из лопаритовых руд составил лишь 2,5 тыс. тонн $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ [34]. Переработка руд из Ловозерского месторождения для получения лопаритового концентрата, содержащего РЗЭ, а также титан, ниобий и тантал, осуществляется на Ловозерском горно-обогатительном комбинате (ООО «ЛГОК»).

В Ловозерском массиве Мурманской области эвдиалит является ключевым минералом в комплексе эвдиалитовых луявритов. Эти руды могут содержать значительное количество лопарита [35], который извлекается в отдельный концентрат [36].

Ресурсы эвдиалитовых руд в Ловозерском массиве обладают значительным потенциалом, благодаря своим огромным запасам: оксида циркония в объеме около 300 миллионов тонн и оксидов редких земель в пределах 60-70 миллионов тонн. Это делает их перспективным источником как редких металлов, таких как цирконий, гафний, ниобий, тантал, стронций, галлий, цезий и рубидий, так и редкоземельных элементов, включая наиболее ценные иттрий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий и лютеций. Эвдиалитовые руды имеют значительные преимущества по сравнению с ловозерским лопаритом и хибинским апатитом как по количеству, так и по составу редких и редкоземельных элементов [37].

В настоящее время запасы эвдиалитового сырья только в месторождении Аллуайв, являющемся частью Ловозерского массива, оцениваются в более чем 80 миллионов тонн. При этом бортовое содержание диоксида циркония составляет 2,5%, а общие ресурсы в массиве могут достигать 80 миллиардов тонн [37]. Важным положительным аспектом для разработки месторождения Аллуайв

является его расположение рядом с промышленными площадками рудников Умбозеро и Карнасурт, принадлежащих ООО «Ловозерский ГОК». Эти рудники в настоящее время занимаются добычей лопаритовых руд и имеют возможности как для подземной, так и для открытой добычи, что существенно упростит логистику и возможную интеграцию новых ресурсов.

Состав и свойства эвдиалитовых руд, а также их концентратов, играют ключевую роль в определении возможностей их обогащения и последующей переработки. Эвдиалит, в отличие от лопарита с мелкой кристаллизацией, является основным рудным минералом луявритов и ювитов, где его содержание может достигать 20-30%. Это обеспечивает высокую эффективность обогащения эвдиалитовых руд с помощью гравитационно-магнитной сепарации, позволяя извлекать до 75-80% эвдиалита в концентрат. Простой состав эвдиалитовых руд, включающий в среднем 25-27% эвдиалита, 52% полевого шпата, лопарита и нефелина, а также до 20% эгирина, позволяет получать не только профильные концентраты эвдиалита и лопарита, но и попутные концентраты эгирина и нефелина-полевошпата, которые могут стать перспективными товарными продуктами.

Эти особенности делают эвдиалитовые руды привлекательными для разработки и внедрения эффективных технологий их комплексной переработки. Большие запасы эвдиалитовых руд, их расположение в освоенных районах, а также относительная простота их добычи и переработки в концентраты, с попутным получением лопаритовых, эгириновых и нефелин-полевошпатовых продуктов, способствуют высокому интересу к их комплексной переработке [38].

Недавний рост интереса к эвдиалиту также связан с высоким содержанием в нем иттрия и среднетяжелых лантаноидов. Кроме того, эвдиалит обладает высокой концентрацией циркония, гафния, ниобия и тантала, что делает его ценным сырьем не только для редкоземельных, но и для других редких и ценных металлов.

1.3 Современное состояние переработки эвдиалитовых руд и концентратов

Как правило, в качестве основных стадий переработки редкоземельного сырья используются гравитационные и флотационные методы, которые, в зависимости от минерального состава руд, могут быть дополнены операциями магнитной, электрической и радиометрической сепараций [39].

1.3.1. Флотационное обогащение эвдиалитовых руд и концентратов

Флотационное обогащение эвдиалитовых руд и концентратов представляет собой сложную задачу, так как основные минералы-примеси в эвдиалитовом концентрате (нефелин, полевые шпаты, эгирин), как и эвдиалит, являются силикатами и содержат в своей структуре идентичные катионы: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $Fe^{3+/2+}$, Al^{3+} и Si^{4+} [40].

Флотируемость минералов, составляющих эвдиалитовые руды, увеличивается в порядке возрастания: нефелин $\rightarrow$ полевые шпаты $\rightarrow$ эвдиалит $\rightarrow$ эгирин. Изоэлектрические точки лежат между 3,5 и 4,5 для эвдиалита, 2,4 и 4 для нефелина, 3,8 для эгирина и 1,4-1,6 для полевых шпатов. В качестве собирателей для флотации эвдиалита в настоящее время испытаны и предложены такие реагенты как: олеат натрия, дистиллированная жирная кислота, гидроксамовая кислота, додециламин, алкилфосфат и др. [40-42].

В работе [43] представлены результаты проведенных исследований по разработке оптимальной технологической схемы обогащения эвдиалитовых руд. Экспериментально установлено, что эвдиалитовый концентрат, полученный по магнитно-электрической схеме из руды с массовой долей диоксида циркония 1,6%, содержит приблизительно 9,5% ZrO_2 при извлечении 57%. Дальнейшее повышение технологических показателей, по этой схеме затруднено, так как за счет "эгириновой рубашки" тонкие сростки эвдиалита с эгирином переходят в проводниковую фракцию, увеличивая потери эвдиалита с эгириновым концентратом. При магнитной сепарации в сильном поле сростки эгирина с полевым шпатом и нефелином переходят в эвдиалитовый концентрат, разубоживая его.

Схемы с электромагнитной и электрической сепарацией целесообразно применять при доводке богатых эвдиалитов или при получении небольших опытных партий эвдиалитового концентрата.

Наиболее высокие технологические показатели достигнуты с использованием процесса флотации для обогащения эвдиалитовых руд (рисунок 1.4 а). Из руды с массовой долей диоксида циркония около 1,6% получен эвдиалитовый концентрат с массовой долей диоксида циркония 10,2% при извлечении 74,3%. Применение флотационно-магнитной схемы (рисунок 1.4 б) позволяет из руды с массовой долей диоксида циркония 1,6% получить 10%-ный концентрат при извлечении 64,5%, что на 10% ниже, чем по флотационной технологии.

Авторами [41] показана принципиальная возможность переработки эвдиалитовых руд по флотационной схеме с выделением в первой стадии эгиринового концентрата, так как флотация эвдиалита в присутствии основной массы эгирина менее эффективна из-за высокой флотоактивности второго.

В качестве собирателя при флотации эвдиалита в слабокислой среде испытаны: хлопковый soapсток, олеиновая кислота, олеат натрия, смесь олеата натрия с катионным собирателем АНП-14 и алкилфосфат натрия на основе первичных жирных спиртов фракции $C_{10} - C_{18}$ ("Синтаф 10-18") [44]. Высокие собирательные свойства алкилфосфатов по отношению к эвдиалиту обеспечиваются за счет специфического взаимодействия фосфорнокислой солидофильной группы с катионами циркония и образования труднорастворимых гидрофобных поверхностных соединений на эвдиалите.

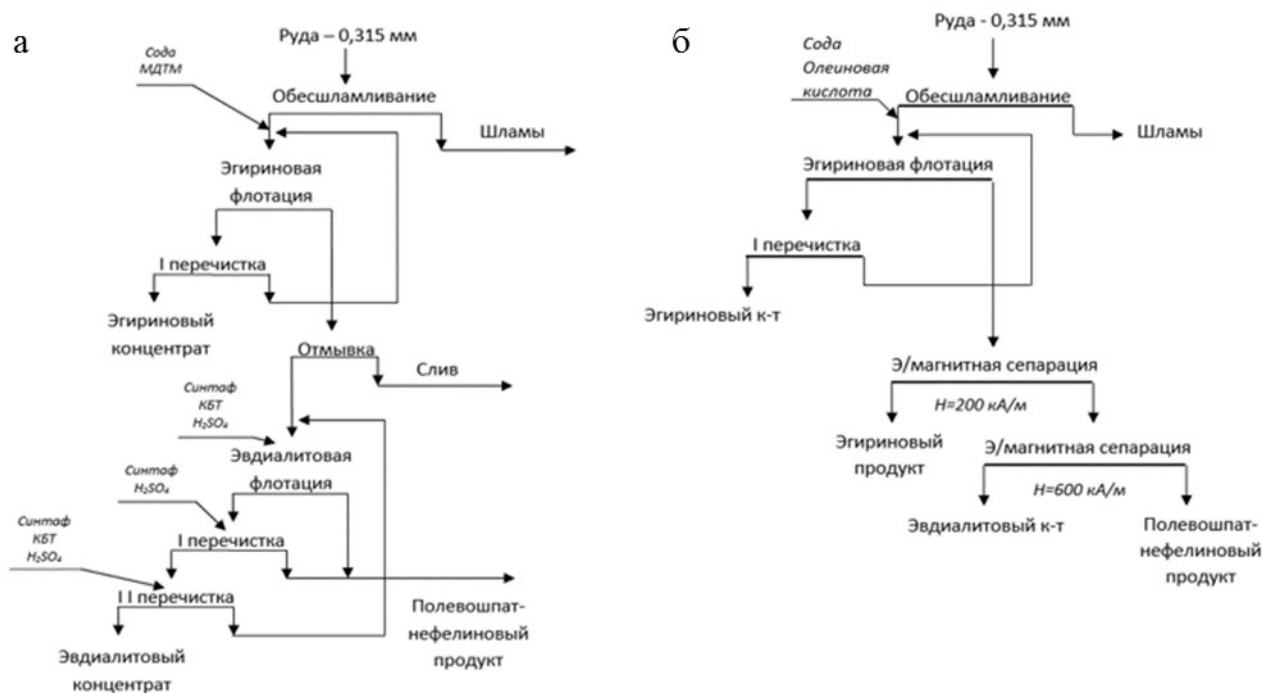


Рисунок 1.4 – Схемы обогащения эвдиалитовой руды: а – флотационная; б – флотационно-магнитная

Установлено, что использование собирателя "Синтаф 10-18 (рН 5,6-6,7), обеспечивает получение из руды с содержанием $\sim 1,6\%$ ZrO_2 концентрата с массовой долей $ZrO_2 \sim 10\%$ при извлечении 74,3%.

Зарубежными авторами [45] предложен метод прямой селективной флотации для переработки эвдиалитовой руды месторождения Norra Kärr (Швеция). Эвдиалит был разделен от эгирина с использованием щавелевой кислоты (50 г/т) и гексаметафосфата натрия (100 г/т) в качестве депрессоров, при этом добавлялась гидроксамовая кислота (С7 – С9) при рН 3,5–4,5. Для отделения бадделеита от форстерита применяли реагент Синтаф (алкилфосфат С10 – С18) вместе с гексаметафосфатом натрия в кислой среде при рН 3–5. Извлечение Zr и $\Sigma P_3Э$ по предложенной прямой селективной флотации составило 80% и 85%, соответственно.

В работе [46] представлены результаты исследований по определению оптимального режима флотации эвдиалитовой руды месторождения Norra Kärr. Авторами показано, что селективными собирателями цирконийсодержащих минералов являются сложные эфиры фосфорной кислоты. Оптимальный диапазон значений рН составил от 3,5 до 4,5 при расходе собирателя (Flotisor SM-15) 750 г/т.

После четвертой стадии перечистой флотации был получен концентрат, содержащий 9,2 % Zr и 1,5 % РЗЭ, при извлечении 90% и 80% соответственно.

Авторами [47] исследован процесс извлечения эвдиалита из комплексных руд по схеме обратной флотации. Основываясь на легкости депрессии эвдиалита, была разработана технологическая схема, в соответствии с которой эвдиалит депрессировался, а минералы пустой породы извлекались с использованием жирных кислот и аминов. Извлечение РЗЭ и Zr в хвосты флотации составило 80% и 75% соответственно.

Таким образом, флотация может быть использована для повышения качества и сокращения объема эвдиалитового концентрата перед последующей химической переработкой.

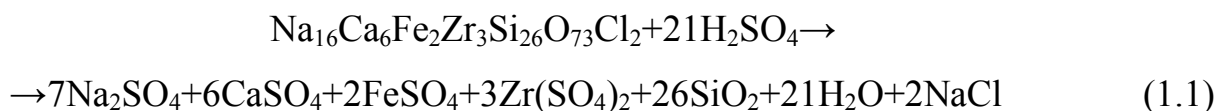
1.3.2. Химическая переработка эвдиалитового концентрата

Гидрометаллургические методы переработки эвдиалитовых концентратов основаны на многостадийном разложении концентрированными кислотами и щелочами [2,3,7-11,48-52]. При этом основная проблема гидрометаллургической переработки эвдиалита обусловлена присутствием в составе значительного количества кремния, который переходя в раствор в виде кремниевой кислоты, подвергается дальнейшей поликонденсации и образует различные по составу и строению силикатные гели, формирование которых обуславливает уменьшение степени извлечения ценных компонентов, снижение производительности фильтрации, затрудняет переработку продуктивных растворов методами экстракции и сорбции.

Большой вклад в развитие комплексной технологии химической переработки эвдиалитового концентрата Ловозерского месторождения внесли исследователи ИХТРЭМС КНЦ РАН и ВИМС, которыми в разное время были разработаны и опробованы сернокислотный, азотнокислотный и солянокислотный методы.

1.3.2.1. Сернокислотная технология

Сернокислотное выщелачивание являлось одним из первых методов, предложенных для переработки эвдиалитового концентрата [53]. Разложение эвдиалита в серной кислоте обусловлено протеканием следующей реакции [54] (1.1):



При сернокислотном способе разложения эвдиалита РЗЭ концентрируются в осадке в виде сульфатов и далее, как правило, перерабатываются в карбонаты РЗЭ.

Авторами [9,10,55] представлены результаты исследований по применению сернокислотной технологии для комплексной переработки эвдиалитовых концентратов. Предложенная технологическая схема переработки эвдиалитового концентрата включала высокотемпературное выщелачивание концентрированной серной кислотой с последующим разбавлением пульпы раствором сульфата натрия. В данном процессе цирконий, алюминий, железо и марганец переходят в раствор, в то время как редкоземельные элементы остаются в нерастворимом остатке в виде двойных сульфатных солей. Эти соли затем промываются водой и преобразуются в нитраты или хлориды с использованием нитрата или хлорида кальция. После этого растворы нитратов или хлоридов нейтрализуются для получения гидроксидов ценных металлов.

Тем не менее, для достижения извлечения циркония на уровне 88,6% необходимо вводить фторид-ионы в расчете 2 моль фтора на 1 моль циркония и проводить промежуточное упаривание сульфатного раствора.

В работе [56] была проведена термодинамическая оценка процесса взаимодействия эвдиалитового концентрата с 30% раствором серной кислоты при соотношении Ж:Т = 5:1, при температурах 25°C и 90°C. В результате исследований было установлено, что в результате растворения эвдиалита образуются кремнезем и циркон (ZrSiO_4) в твердой фазе, что снижает эффективность извлечения циркония в раствор. Согласно расчетам, при 90°C извлечение циркония достигает

61%, в то время как при 25°C этот показатель значительно ниже. Для повышения извлечения циркония предложено добавить фторид-ионы в кислый раствор. Термодинамический анализ показал, что для достижения полного извлечения циркония необходимо соотношение фторид-ионов к цирконии более 3:1.

Экспериментальные исследования, проведенные в работе [57], подтвердили, что введение фторид-иона значительно улучшает выщелачивание циркония. При температуре 90°C в растворе серной кислоты (30 мас. %) с добавлением NaF и соотношением Ж:Т от 5:1 до 10:1 эвдиалитовый концентрат вводился постепенно. Пульпа перемешивалась в течение 20-40 минут, после чего был отделен кремнеземный остаток. Достигнутое максимальное извлечение циркония в раствор составило 96% при соотношении фторид-иона к цирконии равном 3. Увеличение этого соотношения до 10 не изменило результата. В экспериментах было отмечено, что расход серной кислоты превышал стехиометрически необходимое количество в 2-4 раза.

Использование серной кислоты обусловлено ее доступностью и низкой стоимостью, поскольку она производится на предприятиях Кольской ГМК. Однако стоит отметить, что процесс регенерации серной кислоты сложен, и попутные соли, содержащие примесные элементы, имеют ограниченное применение.

Авторами [58] были исследованы два способа выщелачивания эвдиалита месторождения Norra Kärr. В первом способе выщелачивание образца эвдиалита проводилось при избытке серной кислоты, во втором – образец эвдиалита обрабатывали концентрированной кислотой, достаточной лишь для увлажнения образца, а затем выщелачивали деионизированной водой. В первом случае в оптимальном режиме (температура 50 °C и продолжительность 4 часа) извлечение РЗЭ и Zr достигало 85% и 52% соответственно. Во втором – эксперименты по выщелачиванию позволили исключить образование силикагеля, однако значительного извлечения РЗЭ или Zr достигнуто не было. Недостаточное извлечение РЗЭ и Zr может быть связано с захватом ионов во время сухого разложения. Предотвращение адсорбции РЗЭ или циркония может потребовать обработки при более высоких температурах (аналогично кислотному обжигу), а

также добавления большего количества кислоты. Однако при добавлении большего количества кислоты возрастает риск гелеобразования, что еще больше затруднит извлечение РЗЭ и Zr.

Авторами [59] продолжено исследование «сухого» способа выщелачивания с использованием специально сконструированного реактора (рисунок 1.5), предотвращающего образование силикагеля из образца эвдиалитовой руды месторождения Norra Kärr (Швеция). По предлагаемому способу руда (эвдиалит – 9 %; полевые шпаты – 50 %; темноцветные минералы – 16 %, относящиеся к эгирин-авгитовому ряду; и фельдшпатоиды – 23%, такие как нефелин и натролит; биотит и мусковит – менее 2 %) перемешивается 2 часа в реакторе с подачей 96 % кислоты через систему сопел при соотношении массы руды и массы кислоты 1:2.



Рисунок 1.5 – Реактор «сухого» выщелачивания (а); система сопел (синие) (б)

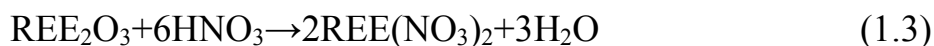
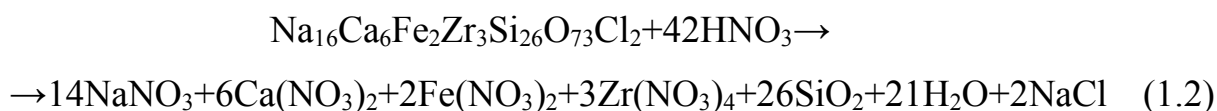
Далее твердый продукт разбавляется водой в соотношении 1:5 (к исходной массе руды) и перемешивается в течение 60 минут, что обеспечивает извлечение La, Nd, Ce и Y более 90 %. Эффективность выщелачивания циркония составила около 65 %. Согласно выводам авторов, минимальное извлечение было достигнуто для кремния (около 0,2 %), в связи с этим образование силикагеля не происходило.

Несмотря на возможное селективное извлечение циркония и РЗЭ методы сернокислотной переработки эвдиалитового концентрата имеют ряд серьезных недостатков:

- РЗЭ распределяются между раствором и кремнеземным остатком, что делает их выделение затруднительным;
- алюминий, железо и титан часто остаются в маточных растворах, подлежащих захоронению, или выделяются в виде кеков. В результате, концентрация сульфата натрия в утилизируемых растворах возрастает, создавая дополнительные проблемы для утилизации;
- извлечение из получающегося в процессе сернокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата кремнеземного осадка лопарита и других неразложившихся (плохо растворимых или нерастворимых в кислотах) минералов проблематично;
- для эффективного экстракционного извлечения циркония требуется увеличивать мольное соотношение F:Zr до значений выше 3. Это приводит к значительному накоплению фторидов в сбросных растворах, что усложняет их утилизацию и требует поиска решений для безопасного удаления фторидов.

1.3.2.2. Азотнокислотная технология

Азотнокислотное разложение эвдиалита обусловлено протеканием следующей реакции (1.2, 1.3) [60]:



Авторами [61] установлено, что для достижения оптимальных фильтрационных характеристик кремнистых остатков эвдиалита процесс вскрытия следует проводить в присутствии затравки кремнезема предварительно нагретой до 50-100 °С. Вскрытие эвдиалита выполняется азотной кислотой (20-50%), дозируемой постепенно со скоростью от 40 до 160 г/(л ч). Эффективность извлечения циркония из эвдиалита значительно зависит от количества

используемой азотной кислоты: при стехиометрическом расходе кислоты извлечение циркония не превышает 70%, в то время как при десятикратном стехиометрическом расходе уровень извлечения металла достигает 90%. При этом избыточное количество кислоты способствует не только более высокому извлечению циркония, но и значительно улучшает фильтрационные свойства кремнистых остатков.

Авторами [62] установлены оптимальные условия выщелачивания эвдиалитового концентрата в азотной кислоте (концентрация HNO_3 – 450 г/л, температура – 90 °С, время одно контакта кислоты с концентратом – 1 час, отношение Т:Ж – 1:10), обеспечивающие извлечение циркония и гафния в продуктивный раствор от 83% до 86%.

В работе [60] также установлены ключевые параметры азотнокислотного разложения эвдиалитового концентрата, которые обеспечивают максимальное извлечение ценных компонентов и предотвращают образование силикагеля. Исследования показали, что повышение концентрации азотной кислоты и температуры значительно увеличивает эффективность извлечения циркония. При использовании 12 М раствора достигнуто рекордное извлечение циркония до 99,3%. Авторами также отмечено, что растворы азотной кислоты с концентрацией превышающей 4-5 М полностью исключают риск гелеобразования, обеспечивая тем самым получение чистого и стабильного продукта.

Автором [5] подтверждена возможность повышения показателей процесса азотнокислотного вскрытия эвдиалита введением фтора. Исследования демонстрируют, что образование фторидных комплексов в жидкой среде оказывает заметное влияние на растворимость циркония, способствуя его вымыванию из твердого состояния. Добавление 3% плавиковой кислоты может увеличить уровень извлечения циркония на 15-17%, даже при стехиометрическом расходе азотной кислоты. При мольных отношениях $\text{F}:\text{Zr} = 3$ и выше наблюдается практически полное извлечение циркония в раствор.

В работе [63] выявлено, что для достижения наиболее эффективных результатов при удалении кремнезема из эвдиалита его кислотное разложение

целесообразно проводить при максимальной температуре. Так, например, при температуре выше 100 °С кремнезем, поступающий в раствор, активно расходуется на формирование и рост коллоидных частиц, тогда как при более низких температурах концентрация кремнезема в растворе возрастает, что способствует гелеобразованию.

В изобретении [64] предложен метод разложения эвдиалитового концентрата с содержанием 8,65% ZrO_2 и около 1,3% ΣTr_2O_3 . Процесс основан на использовании 30% азотной кислоты для получения геля, который затем высушивают при температуре 180–200 °С. После сушки гель выщелачивают водой для извлечения РЗЭ. Остаток подвергается выщелачиванию азотной кислотой с добавлением фторсодержащих соединений (NaF , KF , K_2SiF_6) в количестве от 4,0 до 4,5 моль фтора на 1 моль циркония. После этого азотнокислый раствор циркония нейтрализуют в две стадии: сначала до pH 5–6 для осаждения циркониевых соединений, а затем до pH 9–11 для отделения гидроксида марганца. Полученный осадок циркониевых соединений растворяют в азотной кислоте и далее проводят экстракционное разделение циркония и гафния. Предлагаемая схема обеспечивает извлечение Zr до 95,1%, РЗЭ – до 95,8%.

На основании проведенного анализа установлено, что азотнокислотное выщелачивание эвдиалитового концентрата обеспечивает достаточно высокие показатели извлечения циркония и РЗЭ. Тем не менее, анализ предлагаемых технических решений показывает, что их практическая реализация сталкивается с несколькими серьезными ограничениями: - высокая стоимость азотной кислоты и значительный расход как кислоты, так и нейтрализующих реагентов существенно увеличивают затраты; образование азотнокислых и азотнокисло-фторидных растворов создает проблемы с утилизацией жидких солевых отходов; - процесс приводит к образованию значительных объемов кремнеземного остатка, который требует дополнительных затрат с целью утилизации; - высокие эксплуатационные и капитальные затраты на высокотемпературную сушку больших объемов силикагеля.

Таким образом, азотнокислотное выщелачивание может быть реализуемо только при разработке малозатратных и экологически безопасных процессов извлечения ценных компонентов из силикагеля и продуктивных растворов, а также процессов переработки большого объема образующихся жидких солевых отходов с получением дополнительной товарной продукции.

1.3.2.3. Солянокислотная технология

Еще одним известным предлагаемым способом переработки эвдиалита является *солянокислотный*.

Авторами [65] установлена возможность и рациональный режим солянокислотного выщелачивания эвдиалита, обеспечивающий извлечение Zr в продуктивный раствор 76 %: расход соляной кислоты 300 % от стехиометрически необходимого; концентрация кислоты – 37 мас. %; температура процесса – 105 °С; продолжительность растворения – 5 часов.

В работе [66] показано, что для предотвращения гелеобразования при солянокислотном разложении эвдиалита эффективным методом является постепенное введение концентрата в предварительно нагретую кислоту, в присутствии аморфного кремнезема. Оптимальные параметры процесса включают следующие условия: концентрация кислоты – от 24% до 32% по массе, расход кислоты – от 250% до 350% от стехиометрически необходимого, температура – не ниже 70 °С, продолжительность выщелачивания – от 2,5 до 3,5 часов.

В изобретении [67] предложен способ разложения эвдиалитового концентрата в растворе 25-37 мас. % HCl (расход 90–110% от стехиометрического количества) с образованием силикагеля. Получаемый силикагель подвергают термической обработке в автоклаве при температуре от 175 до 250 °С от 1-го до 4-х часов. После термической обработки получаемый продукт выщелачивают водой, что приводит к образованию раствора РЗЭ, содержащего свободную HCl, и нерастворимого осадка. Далее из осадка выделяют соединения циркония с помощью мокрой гравитационной сепарации. Для этого остаток суспендируют в воде при Т:Ж от 1:5 до 1:6 и оставляют для осаждения на 3-5 минут. Затем

полученную осветленную часть суспензии, содержащую цирконий, декантируют и фильтруют. Предложенный метод позволяет извлекать из нерастворимого осадка в раствор до 98,8% РЗЭ элементов и до 72,3% циркония.

Авторами [55] показано влияние содержания титана (Ti) и ниобия (Nb) в структуре эвдиалита на разложение эвдиалитового концентрата в минеральных кислотах. Например, сравнение эффективности соляной кислоты для разложения двух партий эвдиалитового концентрата из месторождения Аллуайв показало следующие результаты: концентрат с 1,1% TiO_2 подвергается разложению на 95-97%, тогда как концентрат, характеризующийся более высоким содержанием TiO_2 (1,9 %), разлагается лишь на 65%.

В последнее время интерес к переработке эвдиалита возник и за рубежом в связи с перспективой освоения месторождений в Гренландии и Швеции. Предложенная исследователями из Университета Аахена [68] солянокислотная технология переработки эвдиалита заключается в создании двухстадийного процесса, где на первой стадии эвдиалит подвергается так называемому «сухому выщелачиванию», когда добавляемое к измельченному до 80 мкм концентрату количество кислоты не превышает необходимого для образования только пастообразной массы. На второй стадии, для вымывания ценных металлов, эвдиалит промывается дистиллированной водой. Авторами приведены оптимальные параметры процесса, обеспечивающие извлечение РЗЭ – 93 %, Zr – 59 % и Mn – 87 %: Т:Ж=1:1,8, концентрация HCl = 10 М, время агитации - 2 ч.

В работе [11] также представлены результаты исследований по «сухому выщелачиванию» эвдиалита с использованием 1-2 М растворов соляной (или серной) кислоты, согласно которому эвдиалитовый концентрат первоначально нагревается до температуры 100-110 °С, после чего к нему по каплям добавляется раствор кислоты, что приводит к образованию осадка, который постепенно высыхает. Высушенный материал в последующем выщелачивается водой, что обеспечивает высокое извлечение РЗЭ и позволяет лишь очень небольшой части кремния перейти в продуктивный раствор. Извлечение РЗЭ до 97 % обеспечивается выщелачиваем предварительно нагретого до 100 °С концентрата 2 М раствором

соляной кислоты при соотношении Т:Ж=1:5 с последующей промывкой высушенного концентрата водой при 30 °С и Т:Ж=1:10 в течение 1 часа.

Несмотря на высокое извлечение РЗЭ методы солянокислой переработки эвдиалитового концентрата имеют ряд серьезных недостатков:

- низкое извлечение циркония;
- сложность утилизации солянокислых и хлоридных растворов;
- высокая токсичность соляной кислоты;
- высокая коррозионная активность растворов соляной кислоты даже к хастеллоям –сплавам на основе никеля.

1.3.2.4. Методы предотвращения образования силикагеля

Одним из главных недостатков кислотного разложения эвдиалитового концентрата является формирование устойчивых коллоидных систем в виде кремниевых золь и гелей (силикагеля) в результате поликонденсации кремниевой кислоты в насыщенных ионами кремния кислых продуктивных растворах. Формирование силикагеля обуславливает уменьшение степени извлечения ценных компонентов, снижение производительности фильтрации, затрудняет переработку продуктивных растворов методами экстракции и сорбции.

В настоящее время для предотвращения образования силикагеля и снижения потерь с ним ценных компонентов предложены различные методы, включая предварительное щелочное разложение и использование различных энергетических воздействий (механоактивационные, термохимические, ультразвуковые, электромагнитные, электрохимические и др.).

1.3.2.4.1. Щелочное разложение эвдиалитового концентрата.

В последнее время в качестве одного из методов повышения эффективности кислотного разложения эвдиалита предлагается использовать предварительное щелочное разложение, обеспечивающее концентрирование редких элементов в кеке за счет перевода части кремния в жидкую фазу.

Авторами [69] установлена возможность извлечения около 33% кремния из эвдиалита посредством выщелачивания растворами 30–50 мас. % NaOH или KOH при температуре 150 °С и Т:Ж=1:20 в течение 6 часов. При этом наибольшая концентрация SiO₂ в щелочном растворе составила 29,6 г/дм³ при Т:Ж=1:3,3 и концентрации NaOH 50 мас. %, что обеспечило извлечение SiO₂ около 19 %. Такое низкое извлечение кремния, не позволило получить из кремнийсодержащих растворов щелочного разложения эвдиалита качественное жидкое стекло. При этом твердые остатки по-прежнему сохраняли структуру эвдиалита.

В результате выполнения исследований [12] установлено, что выщелачивание эвдиалитового концентрата раствором гидроксида натрия при соотношении твердое Т:Ж=1:20 и температуре 130 °С в течение 3 часов обеспечивает извлечение диоксида кремния до 32%.

С целью подавления процесса образования силикагеля авторами [2,3,70] предложено комбинированное использование щелочного разложения и механоактивации в качестве предварительной операции перед кислотным выщелачиванием эвдиалитового концентрата.

Установлено, что предварительная механическая активация концентрата в планетарной мельнице в течение 2,5 минут при $M_{ш}:M_{к} = 800:10$ обеспечивает при щелочном разложении (40% раствор NaOH) извлечение кремния в раствор до 70% за 6 часов при температуре 120 °С. При последующем азотнокислотном выщелачивании кека щелочной обработки извлечение РЗЭ составило 87%, циркония – более 80%, при извлечении кремния в продуктивный раствор менее 1%.

Таким образом, предварительное щелочное разложение эвдиалитового концентрата может быть использовано, для повышения эффективности последующего кислотного выщелачивания в том числе за счет ингибирования процессов гелеобразования.

1.3.2.4.2. Энергетические воздействия

Относительно низкое содержание РЗЭ в эвдиалитовом концентрате и образование значительного количества силикагеля при кислотном растворении

обуславливает необходимость применения не только сложных гидрометаллургических схем, но и различных *способов интенсификации*, связанных с применением механоактивационных, термохимических, ультразвуковых, электромагнитных и других энергетических воздействий.

Ранее в ИПКОН РАН проведены исследования влияния ультразвукового (УЗ) воздействия и высоковольтных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) на эффективность азотнокислотного выщелачивания РЗЭ и циркония из эвдиалитового концентрата [71,72]. В результате выполнения исследований установлено, что ультразвуковая обработка суспензии способствует диспергации коллоидального силикатного геля, образованию многочисленных микротрещин на поверхности зерен эвдиалита вплоть до их разрушения, что повышает интенсивность и скорость выщелачивания циркония и редкоземельных элементов в продуктивный раствор. В связи с этим использование ультразвуковой обработки приводит к снижению объема образующегося силикагеля на 8,2 об. % с 55 об. % до 46,8 об. % и обеспечивает прирост извлечения Σ РЗЭ и ZrO_2 в продуктивный раствор на 28,9 % и 43,9 % соответственно.

В результате предварительной электромагнитной импульсной обработки с повышенной амплитудой импульса (до 70 кВ) и напряженностью электрического поля (не менее 107 В/м), что превосходит электрическую прочность минерального вещества [73,74], в течение 60 секунд при последующем азотнокислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата прирост извлечения Σ РЗЭ и ZrO_2 составил 1,8 % и 4,3 % соответственно. При этом механизм процесса разупрочнения и структурно-химических преобразований поверхности эвдиалита в результате воздействия высоковольтных наносекундных импульсов и азотнокислотного выщелачивания обусловлен снижением электрической и механической прочности эвдиалита, разрушением структурных фрагментов цеолитоподобного каркаса эвдиалита и переходом кремния в выщелачивающий раствор в виде поликремниевых кислот [73,74].

Кроме того, в ИПКОН РАН [75] проводились исследования по применению электрохимической обработки (ЭХО) суспензии в процессе кислотного

выщелачивания. Установлено, ЭХО суспензии за счет частичной деструкции зерен и очистки их поверхности от силикатного геля и вторичных фаз увеличивают извлечение циркония на 5,1 %, Σ РЗЭ – на 3,6%.

В работе [76] зарубежными исследователями продемонстрирован инновационный подход к извлечению РЗЭ из руды, сформированной в процессе выветривания, с использованием сульфата магния и ультразвуковой обработки. Эксперименты показали, что ультразвук существенно увеличивает эффективность процесса выщелачивания, повышая извлечение РЗЭ с 75,5% до 92,3%. При этом извлечение РЗЭ равное 99% достигается применением двухэтапного процесса ультразвукового выщелачивания.

Таким образом, показана возможность повышения эффективности выщелачивания эвдиалитового концентрата использованием различных энергетических воздействий.

1.3.2.4.3. Взаимодействие катионов металлов с силикагелем

Важной проблемой переработки эвдиалитовых концентратов методом кислотного выщелачивания является формирование устойчивых коллоидных систем в виде кремниевых зелей и гелей (силикагеля) в результате поликонденсации кремниевой кислоты в насыщенных ионами кремния кислых продуктивных растворах по реакции:



При этом в процессе образования силикагеля катионы ценных металлов, находящиеся в продуктивном растворе, начинают взаимодействовать с молекулами кремниевой кислоты.

Автором [77] было исследовано влияние девяти катионов металлов (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} и Y^{3+}) на образование силикагеля путем изучения гидролиза и поликонденсации тетраэтилортосиликата (TEOS) в присутствии нитратов металлов. Установлено, что энергия активации для образования

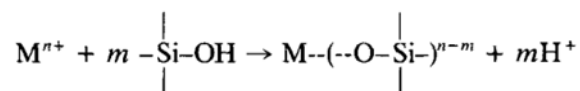
структуры -Si-O-Si- составляет 54,5 кДж/моль. Время образования геля, а также энергия активации резко увеличиваются в присутствии Cu^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} и Y^{3+} . Напротив, присутствие Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} или Sr^{2+} обеспечивает снижение продолжительности гелеобразования, но не оказывает заметного влияния на энергию активации. Это различие может быть объяснено участием или неучастием ионов металлов в образовании трехмерной полимерной структуры во время поликонденсации.

В связи с этим ионы металлов по взаимодействию с тетраэтилортосиликатом (TEOS) были разделены на две категории. Автором [77] установлено, что особенность ионов металлов первой категории, таких как Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} , заключается в сокращении продолжительности гелеобразования, такие металлы, с большой вероятностью, не участвуют ни в гидролизе, ни в последующих реакциях полимеризации TEOS из-за небольшого изменения энергии активации гелеобразования и могут быть введены в структуру геля только в ограниченных количествах. Эти ионы слабым образом связаны со структурой силикагеля и начинают кристаллизоваться в виде солей металлов лишь в процессе сушки, когда раствор в геле достигает насыщения солями металла.

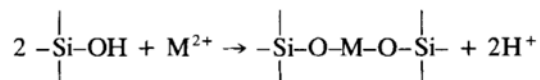
Ионы металлов первой категории, вероятно, вводятся в структуру силикагеля посредством реакции катионного обмена между катионом металла (M^{n+}) и слабокислой силанольной группой (рисунок 1.6 а).

Ионы металлов второй категории (Cu^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} и Y^{3+}) запираются в гелевой структуре посредством образования связей M-O-Si (рисунок 1.6 б, в).

а



б



в

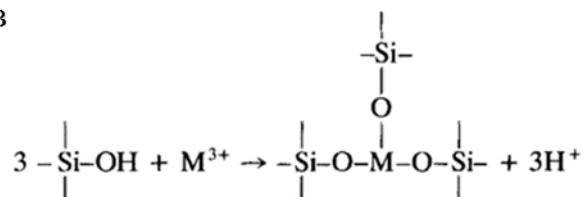
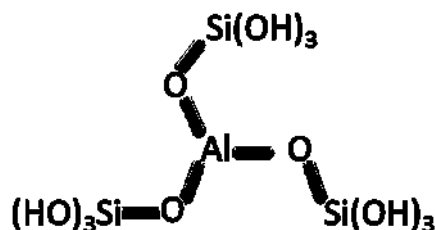


Рисунок 1.6 – Реакции образования силикагеля.

В работах [7,78,79] также показано, что катионы металлов, имеющие сродство к кислороду, например, Cu^{2+} , La^{3+} , Y^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+} и другие металлы, характеризующихся высоким отношением заряда к ионному радиусу, взаимодействуют с молекулами кремниевой кислоты с образованием структуры, представленной на рисунок 1.7.

Рисунок 1.7 – Структура, образующаяся при взаимодействии молекул кремниевой кислоты с Me^{3+}

Такое внедрение ионов металлов между депротонированной кремниевой кислотой, в результате которого свободные OH-группы блокируются для поликонденсации, замедляет дальнейший быстрый рост и уплотнение частиц силикагеля [77,78], что способствует образованию менее плотного и сильно насыщенного жидкой фазой (продуктивным раствором) силикагеля.

При этом величины ионных потенциалов катионов, определяемые как отношение заряда к ионному радиусу, определяют эффективность их сорбции силикагелем [7]. Ионные потенциалы негидратированных катионов, присутствующих в продуктивных растворах выщелачивания эвдиалитового концентрата приведены в таблице 1.2. Из приведенных данных видно, что РЗЭ должны сорбироваться лучше щелочноземельных, а щелочноземельные – лучше щелочных, которые существуют в растворах в виде гидратированных катионов Me^+ . При этом очень высоким отношением заряда к ионному радиусу характеризуются катионы Fe^{3+} (44,7), Al^{3+} (52,5), Zr^{4+} (48,8), Nb^{5+} и Ta^{5+} (78,1), что предполагает сорбцию этих катионов силикагелем в большей степени.

Однако необходимо учитывать, что все катионы в водном растворе гидратированы, а катионы полизарядных металлов могут содержать лиганды.

Таблица 1.2 – Величины ионных потенциалов $z_{Me^{n+}}/r_{Me^{n+}}$ (нм⁻¹) ряда катионов ($z_{Me^{n+}}$ – заряд катиона Me^{n+} ; $r_{Me^{n+}}$ – катионный радиус Me^{n+} , нм)

Катион	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Mn^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Y^{3+}
$z_{Me^{n+}}/r_{Me^{n+}}$	10,2	7,5	25,6	18,8	15,8	14,0	22,0	52,5	44,7	28,8
Катион	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}
$z_{Me^{n+}}/r_{Me^{n+}}$	24,6	25,4	25,9	26,1	26,5	26,5	27,0	27,5	28,0	28,6
Катион	Er^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}	Ti^{4+}	Zr^{4+}	Hf^{4+}	Th^{4+}	U^{4+}	Nb^{5+}	Ta^{5+}
$z_{Me^{n+}}/r_{Me^{n+}}$	28,8	30,0	30,3	62,4	48,8	48,8	36,4	38,0	78,1	78,1

Таким образом, на основе вышеизложенного можно утверждать, что образование силикагеля способствует снижению извлечения Zr и РЗЭ в продуктивный раствор даже при низком соотношении эвдиалита к раствору азотной кислоты в процессе выщелачивания. При этом, можно предположить, что добавка в процесс выщелачивания избытка катионов металлов, характеризующихся высоким отношением заряда к ионному радиусу, например, Fe^{3+} (44,7) и Al^{3+} (52,5) может снизить потери РЗЭ и циркония с силикагелем.

Выводы по главе 1

Отечественная сырьевая база большинства редкоземельных элементов по величине учтенных запасов занимает второе место после Китая. Россия обладает как минимум 20% мировых геологических запасов РЗЭ, однако объемы их добычи составляют лишь около 2% от глобальных объемов. Производство изделий с использованием РЗЭ в России составляет менее 1 % от мирового производства, т.е. выработка конечной продукции практически отсутствует.

Ловозерское эвдиалитовое месторождение является одним из перспективных источников получения РЗЭ в России ввиду огромных запасов и высокого содержания РЗЭ иттриевой группы.

Анализ существующих способов получения и переработки эвдиалитовых концентратов показал, что наиболее перспективным методом повышения качества эвдиалитовых концентратов является флотация, химической переработки – кислотное выщелачивание. Предложенные схемы химической переработки эвдиалитовых концентратов основаны на кислотном выщелачивании при высоких температурах (80-120 °С), высоких расходах кислот и воды, значительном образовании жидких солевых отходов и, как правило, не обеспечивают высокое (более 80%) извлечение циркония и РЗЭ в продуктивные растворы, при этом сами растворы загрязнены такими катионами, как Al, Fe, Ca, Mg, Na и др., что усложняет или делает невозможным проведение последующих процессов селективного извлечения из них ценных компонентов.

Кроме того, при кислотном растворении эвдиалита образуется значительное количество силикагеля, что значительно снижает скорость диффузии реагента к поверхности минералов, приводит к значительным потерям ценных компонентов с силикагелем, образованию большого объема твердых отходов и затрудняет процесс фильтрации продуктивного раствора.

В последние годы для решения проблемы образования силикагеля предлагается использование «сухого» выщелачивания, предварительного щелочного разложения и обработки минеральных суспензий мощными энергетическими воздействиями (электрохимическая обработка, ультразвук,

обработка электромагнитными полями высокой напряженности, механоактивация и др.), обеспечивающих как модифицирование структурно-химических, морфологических свойств эвдиалита, предотвращение образования и частичное разрушение силикагеля, так и интенсификацию процессов выщелачивания.

На сегодняшний день промышленная переработка эвдиалитовых руд и концентратов отсутствует.

Таким образом, на основе анализа современного состояния методов обогащения и химической переработки эвдиалитовых руд и концентратов установлено, что в настоящее время отсутствует эффективная, малоотходная и действующая промышленная технология обогащения и химической переработки эвдиалитовых руд и концентратов, обеспечивающая селективное извлечение циркония и РЗЭ при низких капитальных и эксплуатационных затратах. В связи с этим, разработка новых технологических решений обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата является актуальной задачей.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В этом разделе рассмотрены ключевые объекты, материалы и методы, используемые для исследования эвдиалитовых концентратов и продуктов их переработки. Основное внимание уделяется элементному и фазовому составам, а также текстурно-структурным и физико-химическим свойствам твердых продуктов, таких как исходный эвдиалитовый концентрат, продукты флотации, кек выщелачивания, силикагель и метасиликат натрия. Также исследуются получаемые концентраты циркония, РЗЭ, регенерируемый карбонат кальция и аммиачная селитра. Важным аспектом в работе является анализ ионного состава и физико-химических параметров продуктивных растворов, включая продукты их переработки, промывные воды и другие технологические жидкости. В разделе представлены принципы анализа полученных результатов и область применения современных приборов, используемых для изучения этих объектов.

Объектом исследования в работе является технология обогащения и комплексной переработки эвдиалитовых концентратов, включая процессы:

- флотации;
- выщелачивания;
- переработки силикатного геля с доизвлечением ценных компонентов;
- переработки продуктивных растворов;
- получения дополнительных товарных продуктов (метасиликат натрия и аммиачная селитра).

Предметами исследований являются:

- теоретические основы физико-химических и химических процессов для модифицирования и направленного изменения поверхностных свойств минералов, элементного и фазового составов твердых, кислотно-основных свойств и ионного состава жидких продуктов химической переработки эвдиалитового концентрата;
- минеральный, химический, фазовый составы, текстурно-структурные и физико-химические свойства получаемых твердых продуктов;
- ионный состав и кислотно-основные свойства продуктивных растворов;

- технологические показатели извлечения Zr и РЗЭ в процессе обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата.

- материальный баланс потоков в процессах обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата.

Материалы исследований:

1. Исходный эвдиалитовый концентрат Ловозерского месторождения, продукты его флотационного обогащения (концентраты, хвосты), продукты выщелачивания эвдиалитового флотационного концентрата (кек выщелачивания, получаемые концентраты циркония и РЗЭ, регенерируемый карбонат кальция, аммиачная селитра, силикагель и продукт его переработки – метасиликат натрия, осадок силикатов ценных металлов, и др.)

2. Продуктивные растворы выщелачивания, растворы, образующиеся после их химической переработки (процессы химического осаждения), промывные и другие технологические воды.

Эвдиалит – относительно редкий акцессорный минерал щелочных горных пород и относится к классу силикатов сложного состава. Химическая формула минерала: $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_3\text{Zr}_3[\text{Si}_{25}\text{O}_{73}](\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{OH}, \text{Cl})_2$. Твердость эвдиалита от 5 до 5,5 по шкале Мооса, плотность – 2,8-3 г/см³.

По данным оптической и электронной микроскопии эвдиалитовый концентрат, включает зерна эвдиалита разных оттенков (рисунок 2.1 а). Основными минеральными примесями в концентрате являются отдельные зерна полевых шпатов, нефелина и эгирина и их сростки, целые сдвойникованные кристаллы лопарита-(Се) и их обломки и золотисто-коричневые кристаллы лампрофиллита. В акцессорных количествах присутствуют землистые массы вторичных цеолитов (натролита, гоннардита).

Зерна эвдиалита в подавляющем большинстве случаев мономинеральные, остроугольные, с раковистым изломом (рисунок 2.1 б). Их качественный элементный состав приведен на рисунке 2.1 в. По внешнему виду в концентрате были выделены эвдиалиты двух видов. К первому были отнесены зерна различных оттенков розовой окраски и разной степенью прозрачности, ко второму - яркие

коричневато-оранжевые прозрачные зерна. Окраска эвдиалитов из разных цветовых групп не связана с колебаниями содержаний марганца, железа, щелочных и щелочноземельных катионов (таблица 2.1), а определяется, по-видимому, наличием (или отсутствием) в их структуре джиллеспитового центра окраски. Помимо перечисленных в таблице элементов, постоянно анализировались Y, Sr и F, содержания которых не превышали величины ошибки метода.

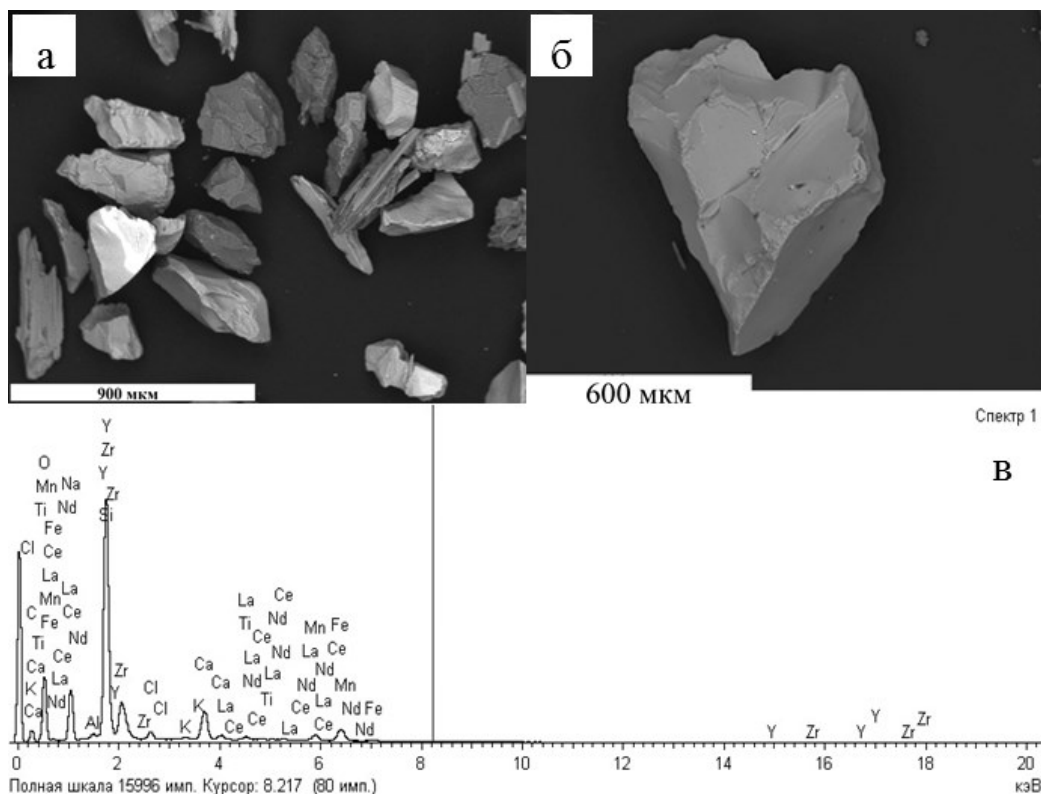


Рисунок 2.1 – Характерный вид концентрата (а) отдельного зерна эвдиалита (б) и его энергодисперсионный спектр (в).

По данным рентгенофазового анализа основной посторонней примесью в исследуемом эвдиалитовом концентрате (Ловозерского месторождения) являются отдельные зерна полевых шпатов, нефелина, эгирина и их сростки. Намного меньше содержание сдвойникованных кристаллов лопарита – (Ce), их обломков и золотисто-коричневых кристаллов лампрофиллита. В акцессорных количествах присутствуют землистые массы вторичных цеолитов (натролита, гоннардита) (рисунок 2.2)

Таблица 2.1. Химический состав различных зерен эвдиалитов, мас. %

Элементы	1	2	3	4	5	6
Nb ₂ O ₅	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	54,21	53,40	52,81	55,84	55,85	53,43
TiO ₂	0,60	0,66	1,02	0,70	0,86	0,64
ZrO ₂	14,37	14,37	14,78	16,28	12,58	14,64
La ₂ O ₃	0,39	0,29	0,40	0,39	0,30	0,25
Ce ₂ O ₃	0,73	0,66	1,04	0,77	0,92	0,67
Nd ₂ O ₃	0,34	0,31	0,36	0,00	0,36	0,33
CaO	6,72	6,23	6,51	5,73	7,63	6,47
MnO	2,45	2,27	2,47	2,33	3,82	1,89
FeO	3,80	3,60	5,93	3,17	4,38	3,96
Na ₂ O	13,45	15,81	12,87	12,42	10,88	15,21
K ₂ O	0,30	0,39	0,34	0,32	0,41	0,28
Cl	1,44	1,41	1,15	1,53	1,05	1,49
Сумма	99,60	99,40	99,68	99,48	99,04	99,26
Σ РЗЭ	1,46	1,26	1,80	1,16	1,58	1,25
Характеристика зерна	оранжевое прозрачное	оранжевое прозрачное	оранжевое прозрачное	розовато-оранжевое мутноватое	розовое мутное	розовое прозрачное

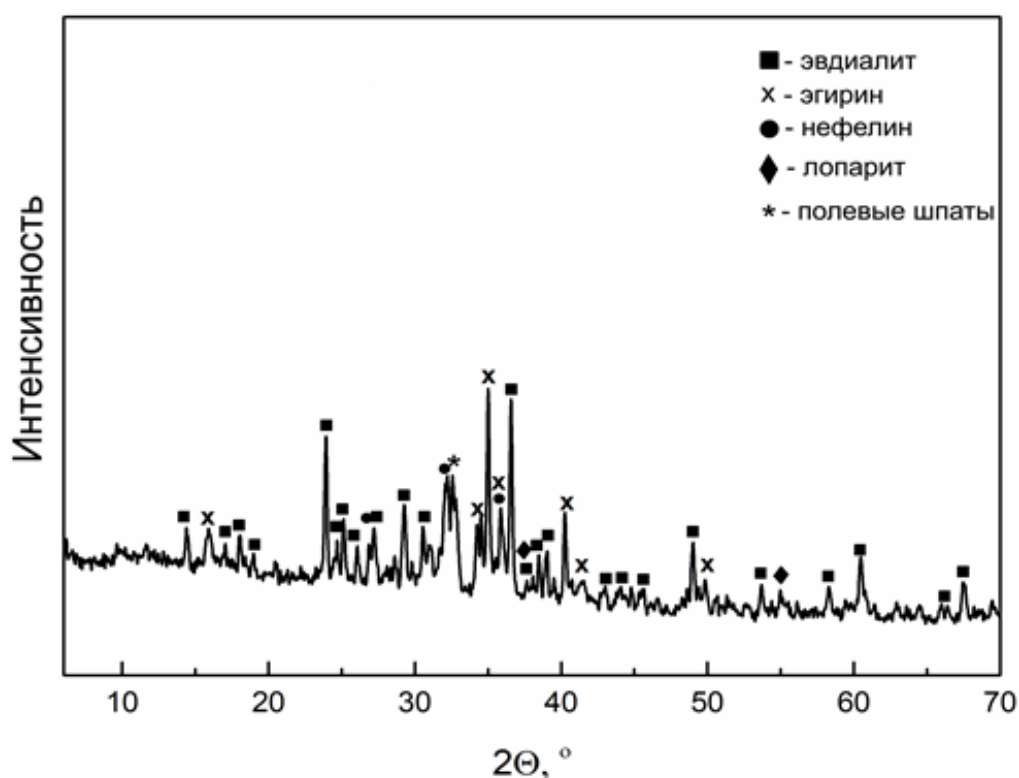


Рисунок 2.2 – Дифрактограмма концентрата

Минеральный и химический составы исследуемого эвдиалитового концентрата представлены в таблицах 2.3 и 2.4 соответственно. Абсолютное и относительное распределение отдельных редких и редкоземельных элементов в

исследуемом концентрате представлено в таблицах 2.5 и 2.6. Концентрат, в основном (более 97%), представлен частицами крупностью -630 мкм + 63 мкм (таблица 2.2), что обусловлено гравитационной и магнитоэлектрической схемами его получения.

Таблица 2.2 – Гранулометрический состав эвдиалитового концентрата

Класс крупности, мкм	Выход, %
+ 630	0,25 %
-630 + 315	15,5 %
-315 + 125	64,55 %
-125 + 63	17,7 %
-63	2,0 %

Таблица 2.3 – Минеральный состав концентрата

Минерал	Содержание, %
Эвдиалит	71,7
Эгирин	12,3
Нефелин	8,9
Полевой шпат	2,4
Лопарит	0,4
Прочие	4,3
Итого	100,0

Таблица 2.4 – Химический состав концентрата

Соединение	Содержание, %	Соединения	Содержание, %
SiO ₂	49,04	MnO	2,40
ZrO ₂	9,29	MgO	0,32
TiO ₂	3,01	BaO	0,21
Fe ₂ O ₃	5,10	SrO	2,40
CaO	6,05	K ₂ O	1,28
Na ₂ O	13,97	ΣРЗЭ	1,55
Al ₂ O ₃	5,38	Итого	100,00

Таблица 2.5 – Содержание редких, редкоземельных и следовых элементов

Соединение	Zr	Hf	Ta	Nb	Cs	Th	U	ΣРЗЭ
Содержание, %	6,88	0,15	0,03	0,66	0,0003	0,0068	0,0056	1,55

Таблица 2.6 – Абсолютное и относительное распределение РЗЭ в концентрате

Элементы	% абс,	% отн,	Элементы	% абс,	% отн,
Y	0,306	19,70	Tb	0,009	0,55
La	0,229	14,74	Dy	0,053	3,41
Ce	0,488	31,40	Ho	0,011	0,69
Pr	0,057	3,64	Er	0,031	1,99
Nd	0,221	14,21	Tm	0,005	0,29
Sm	0,049	3,16	Yb	0,028	1,78
Eu	0,019	1,21	Lu	0,004	0,23
Gd	0,046	2,99	Σ РЗЭ	1,553	100,0

Согласно протоколу испытаний ИС_2-13/19 по определению радиационно-гигиенических характеристик исследуемого эвдиалитового концентрата (ПРИЛОЖЕНИЕ А) от 05.09.2019 г. установлено, что данный продукт относится к минеральному сырью и материалам с повышенным содержанием природных радионуклидов.

Эффективная удельная активность ($A_{эфф}$) пробы выше 740 но ниже 1500 Бк/кг., данные продукты относятся ко II классу минерального сырья и материалов, содержащих природные радионуклиды (п. 5.2., СанПиН 2.6.1.2800-10).

Данные материалы могут транспортироваться без ограничений по радиационной безопасности СанПиН 2.6.1.1281-03 и НП-053-16.

Согласно сертификату качества (ПРИЛОЖЕНИЕ Б), выданному ООО «Ловозерский горно-обогатительный комбинат», на опытную партию эвдиалитового концентрата массой 20 кг «Концентрат эвдиалитовый не является минеральным сырьем с повышенным содержанием радионуклидов. Работа с ним и его транспортировка могут проводиться в обычном порядке, при соблюдении нормативных и методических документов».

Характеристики продуктов флотационного обогащения эвдиалитового концентрата (концентраты, хвосты), продуктов выщелачивания эвдиалитового флотационного концентрата (кек выщелачивания, получаемые концентраты циркония и РЗЭ, регенерируемый карбонат кальция, аммиачная селитра, силикагель и продукт его переработки – метасиликат натрия, осадок силикатов ценных металлов, и др.), а также продуктивных растворов выщелачивания,

растворов, образующиеся после их химической переработки (процессы химического осаждения), промывных и других технологических вод будут приведены в последующих главах работы.

2.1 Методы исследования

2.1.1. Оптическая микроскопия

Для анализа морфологии и структурно-химических свойств эвдиалитового концентрата использован дифференциальный интерференционно-контрастный микроскоп AxioPlan 2, изготовленный компанией Carl Zeiss (ФРГ) (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Оптический микроскоп AxioPlan 2

2.1.2 Аналитическая электронная микроскопия

Для изучения формы и структуры минералов была применена растровая электронная микроскопия. Данный метод позволяет увеличить объекты в диапазоне от 20 до 100 раз, что дает возможность получать как общие снимки минеральных частиц, так и детализированные изображения их поверхности; при этом благодаря высокой глубине резкости возможно создание объемных изображений. Кроме того, метод позволяет определить качественный химический состав поверхностного слоя минерала на площади всего в несколько микрометров.

Проведение исследований морфологических и кристаллохимических свойств минералов осуществлялось в Аналитическом центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр ИПКОН РАН. Изменения морфологических и структурно-химических свойств поверхности минеральных образцов исследовали методами аналитической электронной микроскопии –

растровой электронной микроскопии (РЭМ), микроскоп LEO 1420VP (Carl Zeiss, ФРГ) и низковакуумный микроскоп JSM6610LV (JEOL, Япония), а также методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), энергодисперсионный анализатор INCA Energy 350 (Oxford instruments, Великобритания) (рисунок 2.4).

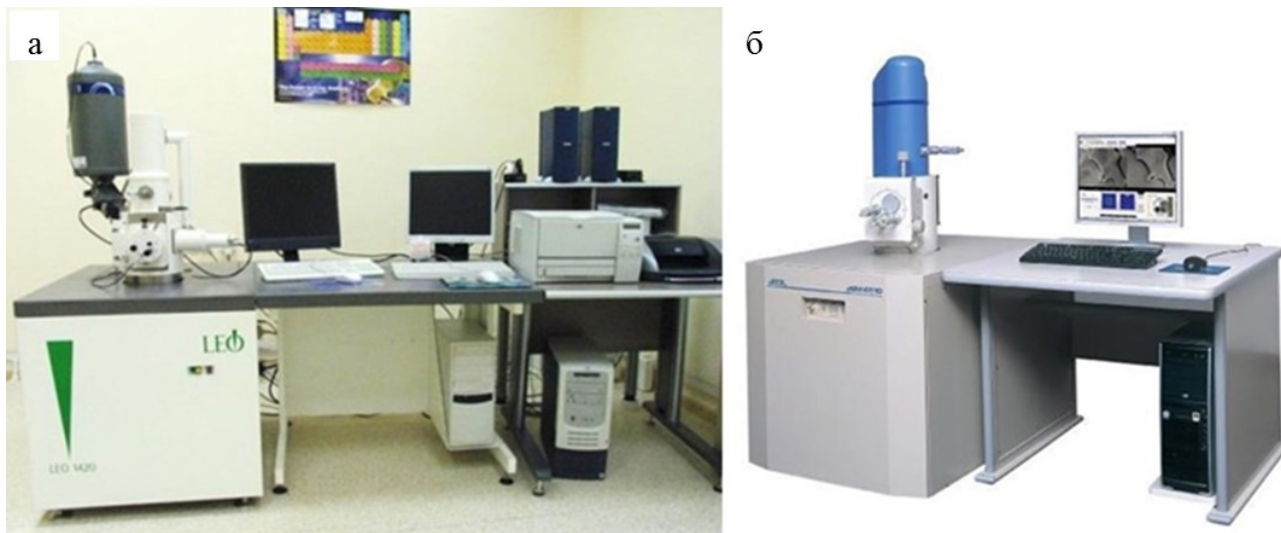


Рисунок 2.4 – Растровые электронные микроскопы LEO 1420VP (а) и JEOL JSM6610LV (б)

2.1.3 Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Элементный состав исследуемых проб определялся с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЛА). Для этого использовался спектрометр ARL ADVANT'X от Thermo Scientific (США) с родиевым анодом (см. рисунок 2.5). Метод позволяет определять широкий спектр элементов: в рабочем диапазоне содержаний от 0,001 до 100%.



Рисунок 2.5 – Рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL ADVANT'X

2.1.4 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на минеральных пробах с использованием дифрактометра XRD 7000 (SHIMADZU, Япония), АДП-2 (Буревестник, РФ) и X'Pert PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) (см. рисунок 2.6).

Условия съемки были установлены следующим образом: использовалось монохроматизированное $\text{CuK}\alpha$ -излучение, полученное с помощью графитового монохроматора. Рентгеновская трубка работала при напряжении 50 kV и токе 40 mA. Запись рентгенограмм осуществлялась в непрерывном режиме с шагом 0,02 град 2θ , а время набора импульсов составляло 1 секунду.

Анализ проводился как качественный, так и количественный. Качественный анализ заключался в идентификации кристаллических фаз на основе межплоскостных расстояний d и интенсивностей линий I рентгеновского спектра. Идентификация выполнялась путем сравнения экспериментальных спектров минералов с теоретическими данными из кристаллографической базы ICSD. Количественный анализ основывался на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания соответствующей фазы в образце. Полученная рентгеновская картина представляла собой сумму рентгенограмм всех фаз, присутствующих в пробе.



Рисунок 2.6 – Дифрактометр XRD 7000

2.1.5 Флотация эвдиалитового концентрата

При проведении флотационных исследований пробы эвдиалитового концентрата предварительно измельчали до требуемой крупности. Эксперименты по флотации проводили на лабораторной флотационной машине АО «Механобринжиниринг» с объемами камер 50 и 500 см³ (рисунок 2.7). В экспериментах частота вращения импеллера составляла 30 с⁻¹, содержание твердой фазы во флотационной пульпе – 20 %.

В ходе флотационных исследований для депрессии минералов пустой породы использованы растворы щавелевой кислоты и гексаметафосфата натрия. В качестве реагентов-собирателей испытаны растворы – олеата натрия, Flotinor SM-15 (сложный эфир фосфорной кислоты), ИМ-50 (гидроксамовая кислота) и ЖКТМ (жирные кислоты талового масла). В качестве пенообразователя использован метилизобутилкарбинол (МИБК). Расходы реагентов составляли: депрессоров – от 62,5 до 1000 г/т; собирателей – от 100 до 1200 г/т; пенообразователя – от 50 до 250 г/т.

Продолжительность контакта минеральной суспензии с депрессорами – 3 минуты, с реагентом собирателем – 3 минуты, с пенообразователем – 1 мин, продолжительность флотации – 2 минуты.



Рисунок 2.7 – Лабораторные флотационные машины

2.1.6 Выщелачивание эвдиалитового концентрата

Выщелачивание эвдиалитовых концентратов проводили в лабораторном реакторе TOP-100 («Top Industrie», Франция) с объемом рабочей камеры 1 дм³ (рис. 2.8) Условия выщелачивания: температура – от 40 °С до 100 °С, продолжительность – от 30 минут до 2 ч, концентрация азотной кислоты – от 250 до 550 г/л (7,14 М), соотношение Т:Ж от 1:25 до 1:10.



Рисунок 2.8 – Реактор TOP-100

Из образовавшегося в процессе кислотного выщелачивания силикагеля ценные компоненты доизвлекали следующим образом: силикагель растворяли в дистиллированной воде при температуре 75 °С и соотношении геля к воде от 1:20 до 1:2,5 с использованием перемешивающего устройства (200 мин⁻¹) и водяной бани.

Методика сернокислотного разложения эвдиалитового концентрата будет приведена в разделе 4.3.2.

Предварительное щелочное разложение и последующее кислотное выщелачивание концентрата также проводили в лабораторном реакторе TOP100 («Top Industrie», Франция). Условия щелочного разложения: температура – от 90 до 140 °С, концентрация едкого натра – от 20 до 50 %, продолжительность – от 30 минут до 3 ч, содержание твердой фазы – от 6,7 до 20 %, крупность концентрата: - 50, -63, -120 и -630 мкм. После выщелачивания кек отделяли от продуктивного

раствора методом фильтрации, промывали дистиллированной водой и высушивали. Последующее кислотное выщелачивание проводили в следующем режиме: температура – 80 °С, продолжительность – 1 ч, концентрация азотной кислоты – 450 г/л, содержание твердой фазы – 5 %. После выщелачивания кек отделяли от продуктивного раствора, промывали дистиллированной водой и высушивали. В продуктивном растворе измеряли объем и степень естественного уплотнения силикагеля. Отделение силикатного геля от продуктивного раствора производили центрифугированием при относительном центробежном ускорении лабораторной центрифуги UC-1536 E («ULAB», Китай) не менее 500 g в течение 3-10 мин (рисунок 2.9).



Рисунок 2.9 – Лабораторная центрифуга UC-1536 E

Измельчение проб исходного эвдиалитового концентрата проводили в лабораторной барабанно-валковой шаровой мельнице МШЛ-1 (рисунок 2.10), при следующих параметрах: соотношение массы шаров (материал шаров - алюбит) к массе концентрата и воды $M_{ш}:M_{к}:M_{в} = 6:1:1$, продолжительность помола от 5 до 40 мин.



Рисунок 2.10 – Лабораторная шаровая мельница МШЛ-1

2.1.7. Оценка извлечения ценных компонентов из минерального сырья и продуктивных растворов.

Эффективность извлечения ценных компонентов (Zr и РЗЭ) рассчитывалась по формулам (2.1, 2.2). Все эксперименты повторялись не менее 3 раз, результаты усреднялись с относительной погрешностью $\pm 3 \%$. Расчеты проверялись балансом массы каждого элемента в твердой и жидкой фазе с относительной погрешностью $\pm 5 \%$.

$$\text{для твердых фаз } \varepsilon = \frac{\alpha \times m - \beta \times m'}{\alpha \times m} \times 100 \quad (2.1)$$

$$\text{для растворов } \varepsilon = \frac{C \times V}{\alpha \times m} \times 100 \quad (2.2)$$

где, ε – извлечение элемента, %;

α – исходное содержание, %;

m – масса пробы, г;

β – содержание элемента в кеке, %;

m' – масса кека, г;

C – концентрация элемента в растворе, г/л;

V – объем раствора, л.

2.1.8. Метрологическая оценка результатов исследований

В настоящем пункте изложены требования к методам обработки результатов измерений и оценке точности измеряемой величины посредством погрешностей.

Обработку результатов выполняли с применением методов математической статистики, программ Microsoft Excel, STATISTICA, Origin.

Среднее арифметическое значение ($\bar{x}$) полученных результатов измерений, вычисляли по формуле 2.3:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.3)$$

где x_i - i -й результат измерений;

n - число полученных результатов измерений.

Среднее квадратическое отклонение (σ) результатов измерений, вычисляли по формуле (2.4):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.4)$$

Среднее квадратическое отклонение среднего арифметического $\sigma_{\bar{x}}$ (оценки измеряемой величины) вычисляют по формуле (2.5):

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}. \quad (2.5)$$

Для определения доверительных границ погрешности оценки измеряемой величины доверительную вероятность принимают равной 0,95.

Выводы по главе 2

В рамках данной диссертационной работы выбор объекта исследования – технологии обогащения и химической переработки эвдиалитовых концентратов – обусловлен необходимостью теоретического и экспериментального обоснования оптимальных условий для флотации и последующего выщелачивания. Также важным аспектом являются процессы переработки силикагеля и селективного извлечения циркония и РЗЭ из продуктивных растворов. Ключевыми задачами являются регенерация использованных реагентов и разработка решений, направленных на минимизацию потерь РЗЭ и сокращение объемов, образующихся жидких солевых отходов в ходе химической переработки эвдиалитового концентрата.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования создадут научную основу для формирования малоотходной технологии обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата, что имеет существенное значение для эффективного использования ресурсов.

В диссертационной работе использованы современные физико- химические методы исследований минеральных компонентов, продуктов их обогащения и химической переработки, включая концентраты циркония и РЗЭ, продуктивные растворы выщелачивания, регенерируемые реагенты и дополнительно получаемые продукты: аммиачная селитра и метасиликат натрия.

Разработаны методики проведения лабораторных испытаний с целью оценки технологической эффективности разработанных технических решений по обогащению и химической переработке эвдиалитового концентрата.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ РЕЖИМОВ ФЛОТАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

В данной главе приведены результаты исследований по изучению возможности повышения качества эвдиалитового концентрата и снижения содержания в нем оксида кремния, представленного минералами пустой породы, что обеспечит повышение качества продуктивных растворов и снижение потерь РЗЭ и циркония с силикагелем при последующем выщелачивании.

Главной особенностью, обеспечивающей возможность проведения селективной флотации эвдиалита, является содержание в нем Zr и РЗЭ. В связи с этим, выбор флотационных реагентов должен основываться на их селективности по отношению к Zr и РЗЭ. Известно [45], что для минералов, содержащих Zr и РЗЭ, рекомендуется использование хелатообразующих собирателей на основе эфиров фосфорной кислоты, например, Flotinor SM-15 (сложный эфир фосфорной кислоты), характеризующихся комплексообразующими свойствами с катионами металлов, обуславливающими прочность закрепления собирателя на поверхности минерала.

Многочисленные исследования [40-47, 80] продемонстрировали возможность использования олеата натрия, Flotinor SM-15 (эфир моно- и дифосфорной кислоты), ИМ-50 (гидроксамовая кислота) и ЖКТМ (жирные кислоты талового масла) в качестве реагентов-собирателей для флотации цирконий-содержащих руд и руд редкоземельных металлов.

В процессе выполнения данной диссертационной работы выбор реагентов и режимов флотации основан на анализе научно-технической литературы по обогащению эвдиалитовых руд и концентратов [40-47, 80]. В качестве депрессоров использованы растворы щавелевой кислоты и гексаметафосфата натрия; реагентов собирателей – растворы олеата натрия, Flotinor SM-15, ИМ-50, ЖКТМ; пенообразователя – МИБК. Расходы реагентов составляли: депрессоров – от 62,5 до 1000 г/т; собирателей – от 100 до 1200 г/т; пенообразователя – от 50 до 250 г/т.

Крупность минеральной фазы – от -315 мкм до -63 мкм, продолжительность контакта минеральной суспензии с депрессорами – 3 минуты, с реагентом собирателем – 3 минуты, с пенообразователем – 1 мин, продолжительность флотации – 2 минуты.

В экспериментальных исследованиях по изучению возможности повышения качества эвдиалитового концентрата методом флотации первым в качестве реагента-собирателя был испытан олеат натрия. В результате проведения лабораторных испытаний установлено, что увеличение расхода олеата натрия с 500 до 1000 г/т (при величине рН пульпы 10, без подачи пенообразователя) позволило повысить извлечение эвдиалита в пенный продукт на 14 % с 21 % до 35 %, в основном, за счет увеличения выхода концентрата на 12,7 % с 21,4%; до 34,1% (таблица 3.1), так как содержание эвдиалита увеличилось только на 2,3 % с 71,7 % до 74,0 %, таким образом обогащения концентрата флотацией с использованием олеата натрия в качестве реагента-собирателя практически не происходит. Увеличение расхода олеата натрия до 1200 г/т не приводит к повышению извлечения эвдиалита, а, наоборот, снижает извлечение минерала в концентрат на 1,9 % с 35,2% до 33,3%.

Таблица 3.1 – Показатели флотации в зависимости от расхода олеата натрия (без подачи пенообразователя)

Расход, г/т	Продукт	Выход, %	Содержание эвдиалита, %	Извлечение эвдиалита, %
500	Концентрат	21,4	72,5	21,6
	Хвосты	78,6	71,5	78,4
800	Концентрат	30,5	74,0	31,5
	Хвосты	69,5	70,7	68,5
1000	Концентрат	34,1	74,0	35,2
	Хвосты	65,9	70,5	64,8
1200	Концентрат	32,6	73,2	33,3
	Хвосты	67,4	71,0	66,7
	Исходный	100,0	71,7	100

Исследования по изучению влияния расхода реагента-собирателя Flotisor SM 15 на эффективность процесса флотации эвдиалитового концентрата проводили в

кислой среде при величине рН пульпы равной 4. Такая величина рН выбрана на основе результатов исследований [45,46]. В результате выполнения экспериментов установлено, что увеличение расхода Flotisor SM 15 со 100 г/т до 500 г/т при расходе пенообразователя МИБК 50 г/т обеспечило повышение извлечения эвдиалита в пенный продукт на 45,9 % с 19,6 % до 65,5 % (таблица 3.2). Увеличение расхода Flotisor SM 15 до 600 и 800 г/т не приводит к повышению извлечения эвдиалита, которое остается на уровне 65,4-65,6 %.

Таблица 3.2 – Показатели флотации в зависимости от расхода Flotisor SM 15 (МИБК – 50 г/т)

Расход, г/т	Продукт	Выход, %	Содержание эвдиалита, %	Извлечение эвдиалита, %
100	Концентрат	19,4	72,5	19,6
	Хвосты	80,6	71,5	80,4
300	Концентрат	45,2	72,5	45,7
	Хвосты	54,8	71,1	54,3
500	Концентрат	64,1	73,2	65,5
	Хвосты	35,9	68,9	34,5
600	Концентрат	64,2	73,2	65,6
	Хвосты	35,8	68,9	34,4
800	Концентрат	64,0	73,2	65,4
	Хвосты	36,0	69,0	34,6
	Исходный	100,0	71,7	100

Для изучения возможности последующей интенсификации флотации эвдиалитового концентрата с использованием в качестве собирателя Flotisor SM 15 проведены исследования по изучению влияния расходов пенообразователя МИБК, смеси щавелевой кислоты и гексаметафосфата натрия в соотношении 1:2 в качестве депрессора.

Экспериментально установлено, что подача в процесс флотации МИБК от 50 г/т до 150 г/т обеспечивает повышение извлечения эвдиалита в пенный продукт на 16,4 % с 66,9 % до 83,3 % (таблица 3.3). Последующее увеличение расхода пенообразователя до 250 г/т не приводит к повышению извлечения эвдиалита.

Таблица 3.3 – Показатели флотации в зависимости от расхода МИБК (Flotinator SM 15 – 500 г/т)

Расход, г/т	Продукт	Выход, %	Содержание эвдиалита, %	Извлечение эвдиалита, %
50	Концентрат	65,5	73,2	66,9
	Хвосты	34,5	68,8	33,1
100	Концентрат	72,2	73,2	73,8
	Хвосты	27,8	67,7	26,2
150	Концентрат	80,7	74,0	83,3
	Хвосты	19,3	62,0	16,7
200	Концентрат	80,4	74,0	83,0
	Хвосты	19,6,8	62,2	17,0
250	Концентрат	80,3	74,0	82,9
	Хвосты	19,7	62,3	17,1
	Исходный	100,0	71,7	100

При подаче в процесс флотации в дополнение к 150 г/т МИБК смеси щавелевой кислоты и гексаметафосфата натрия в соотношении 1:2 в качестве депрессора, обеспечивает повышение селективности флотации эвдиалита и, как следствие, повышение качества концентрата (содержание эвдиалита в концентрате выросло на 9,2 % с 74,8 % до 84,0 %). Так, например, увеличение расхода депрессоров со 187,5 г/т до 750 г/т обеспечило снижении выхода пенного продукта на 5,7 % с 79,9 % до 74,2 % при повышении извлечения эвдиалита на 3,7 % с 83,3% до 87,0% (таблица 3.4). Последующее увеличение расхода депрессоров в два раза – до 1500 г/т (500 г/т щавелевой кислоты и 1000 г/т гексаметафосфата натрия) не обеспечивает повышение качества эвдиалитового концентрата, а наоборот, приводит к снижению как качества концентрата на 9,2 % с 84,0 % до 74,8 %, так и выхода концентрата на 4,5 % с 74,2 % до 69,7 %, что в комплексе снижает извлечение эвдиалита в концентрат на 14,3 %.

Таблица 3.4 – Показатели флотации в зависимости от расхода депрессоров (Flotinator SM 15 – 500 г/т, МИБК – 150 г/т)

Расход, г/т	Продукт	Выход, %	Содержание эвдиалита, %	Извлечение эвдиалита, %
187,5	Концентрат	79,9	74,8	83,3
	Хвосты	20,1	59,4	16,7

Продолжение таблицы 3.4

375	Концентрат	77,1	77,9	83,7
	Хвосты	22,9	50,9	16,3
750	Концентрат	74,2	84,0	87,0
	Хвосты	25,8	36,2	13,0
1500	Концентрат	69,7	74,8	72,7
	Хвосты	30,3	64,6	27,3
	Исходный	100,0	71,7	100

С учетом того, что авторами [80] показана возможность флотации эвдиалитового концентрата крупностью -315 мкм (при содержании класса -71 мкм 40-45 %), без предварительного доизмельчения в данной работе с целью снижения затрат на доизмельчение исходного эвдиалитового концентрата (85 % класса крупности -315 мкм) перед операцией флотации до 80 мкм проведены исследования по изучению влияния крупности исходного концентрата на качественно-количественные показатели процесса флотации в режиме (расход Flotinor SM-15 – 500 г/т, МИБК – 150 г/т, смесь щавелевая кислота: гексаметафосфат натрия – 250:500 г/т), обеспечивающем при крупности минеральной фазы -80 мкм повышение содержания эвдиалита на 9,2 % с 74,8 % до 84,0 % при выходе флотационного концентрата 74,2% и извлечении 87%.

Экспериментально установлено, что с увеличением крупности с -80 мкм до -160 мкм и -315 мкм выход флотационного эвдиалитового концентрата снижается с 74,2 % до 64,3 % и 45,6 % соответственно (таблица 3.5). При этом содержание эвдиалита в концентрате при крупности -315 мкм достигает исходного значения (71,7%), то есть разделения минералов не происходит.

Важно отметить, что более тонкое измельчение концентрата перед флотацией до -63 мкм (рисунок можно добавить столбцы) также не обеспечивает повышение как качества концентрата (83,7 %), так и извлечения (87,4%), величины которых остаются практически на прежних уровнях. Т.е. величина оптимальной крупности эвдиалитового перед процессом флотации составляет -80 мкм.

Таблица 3.5 – Показатели флотации в зависимости от крупности концентрата (Flotinor SM 15 – 500 г/т, МИБК – 150 г/т, щавелевая кислота – 250 г/т, гексаметафосфат натрия – 500 г/т)

Крупность, менее мкм	Продукт	Выход, %	Содержание эвдиалита, %	Извлечение эвдиалита, %
315	Концентрат	45,6	71,7	45,6
	Хвосты	54,4	71,7	54,4
160	Концентрат	64,3	74,0	66,4
	Хвосты	35,7	67,5	33,6
80	Концентрат	74,2	84,0	87,0
	Хвосты	25,8	36,2	13,0
63	Концентрат	74,9	83,7	87,4
	Хвосты	25,1	35,9	12,6
	Исходный	100,0	71,7	100

Для подтверждения выбранного на основе анализа литературы значения pH пульпы для флотации с использованием собирателя Flotinor SM 15 были проведены эксперименты по изучению влияния значений pH пульпы от 3 до 5 на показатели флотации в наиболее эффективном режиме: Flotinor SM 15 (500 г/т), МИБК (150 г/т), щавелевая кислота – 250 г/т, гексаметафосфат натрия – 500 г/т, крупность -80 мкм. Установлено, что снижение величины pH с 4 до 3 приводит к понижению извлечения эвдиалита в пенный продукт на 12,4 % с 87 % до 74,6 % (таблица 3.6). Повышение значения pH пульпы до 5 также снижает извлечение эвдиалита, которое составляет 75,3 %. При этом при отклонении величины pH от 4 качество концентрата также снижается с 84,0% до 77,9 % (pH 5) и 76,3 % (pH 3). Т.е. величина pH 4 является наиболее оптимальной при использовании в качестве реагента-собирателя Flotinor SM 15.

Таблица 3.6 – Показатели флотации в зависимости от pH (Flotinor SM 15 – 500 г/т, МИБК – 150 г/т, щавелевая кислота – 250 г/т, гексаметафосфат натрия – 500 г/т)

pH	Продукт	Выход, %	Содержание эвдиалита, %	Извлечение эвдиалита, %
3,0	Концентрат	70,1	76,3	74,6
	Хвосты	29,9	60,9	25,4
4,0	Концентрат	74,2	84,0	87,0
	Хвосты	25,8	36,2	13,0

Продолжение таблицы 3.6

5,0	Концентрат	69,3	77,9	75,3
	Хвосты	30,7	57,8	24,7
	Исходный	100,0	71,7	100

Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния расхода собирателей ЖКТМ и ИМ-50 на эффективность процесса флотации эвдиалитового концентрата, проводимого аналогично испытаниям Flotinor SM-15 в кислой среде при величине pH пульпы равной 4. Важно отметить, что в процессе флотации эвдиалитового концентрата pH пульпы самопроизвольно подщелачивается до pH 9 – 9,5.

Установлено, что повышение расхода ЖКТМ с 800 г/т до 1000 г/т при расходе пенообразователя МИБК 150 г/т обеспечивает повышение извлечения эвдиалита в пенный продукт на 11,6 % с 77,4 % до 89,0 % при незначительном повышении содержания эвдиалита в концентрате с 74,8 % до 74,6 % (таблица 3.7). Увеличение расхода ЖКТМ до 1500 г/т не приводит к повышению извлечения эвдиалита, которое остается на уровне 88,8 %.

Таблица 3.7 – Показатели флотации в зависимости от расхода ЖКТМ (МИБК – 150 г/т)

Расход, г/т	Продукт	Выход, %	Содержание эвдиалита, %	Извлечение эвдиалита, %
800	Концентрат	74,2	74,8	77,4
	Хвосты	25,8	62,8	22,6
1000	Концентрат	85,5	74,6	89,0
	Хвосты	14,5	54,5	11,0
1500	Концентрат	88,3	74,6	88,8
	Хвосты	11,7	68,8	11,2
	Исходный	100,0	71,7	100

Исследования по изучению влияния расхода собирателя ИМ-50 на эффективность процесса флотации эвдиалитового концентрата проводили при расходах реагента от 800 до 1500 г/т, принятых на основе работы [80], показывающей эффективность данного реагента при флотации эвдиалита. Однако использование ИМ-50 в указанных выше расходах (расход пенообразователя

МИБК 150 г/т) показало, что содержание эвдиалита в получаемых концентратах практически идентично исходному содержанию (71,7 %), то есть разделения минералов не происходит.

Наилучшие показатели флотации эвдиалитового концентрата получены при совместном использовании реагентов ИМ-50 и ЖКТМ. Установлено, что изменение расхода собирателей с 800 г/т ИМ-50 и 800 г/т ЖКТМ (1:1) до 800 г/т ИМ-50 и 1000 г/т ЖКТМ (1:1,25) при расходе пенообразователя МИБК 150 г/т обеспечило повышение извлечения эвдиалита в пенный продукт на 3,86 % с 87,40 % до 91,26 % (таблица 3.8). Последующее увеличение расхода ЖКТМ до 1200 г/т при постоянном расходе ИМ-50 равном 800 г/т (1:1,5) не приводит к повышению извлечения эвдиалита, которое остается на уровне 89,28 %.

Таблица 3.8 – Показатели флотации в зависимости от расходов ИМ-50 и ЖКТМ (МИБК – 150 г/т)

Расход, г/т		Выход, %	Содержание эвдиалита, %	Извлечение эвдиалита, %
ИМ-50 – 800 ЖКТМ – 800	Концентрат	81,7	76,7	87,4
	Хвосты	18,3	49,3	12,6
ИМ-50 – 800 ЖКТМ – 1000	Концентрат	82,4	79,4	91,3
	Хвосты	17,6	35,6	8,7
ИМ-50 – 800 ЖКТМ – 1200	Концентрат	82,2	77,9	89,3
	Хвосты	17,8	43,2	10,7
	Исходный	100,0	71,7	100

Использование щавелевой кислоты и гексаметафосфата натрия (при расходах от 62,5 г/т до 500 г/т) в качестве депрессора минералов пустой породы в комбинации с собирателями ИМ-50 и ЖКТМ (1:1,25) и пенообразователем МИБК (150 г/т) не обеспечило повышение качества и выхода эвдиалитового концентрата: максимальное извлечение эвдиалита составило 90,5 %, содержание – 78,7 %.

Сводные, наилучшие результаты лабораторных испытаний по исследованию возможности повышения качества и сокращения объема эвдиалитового концентрата перед последующим выщелачиванием представлены на рисунке 3.1.

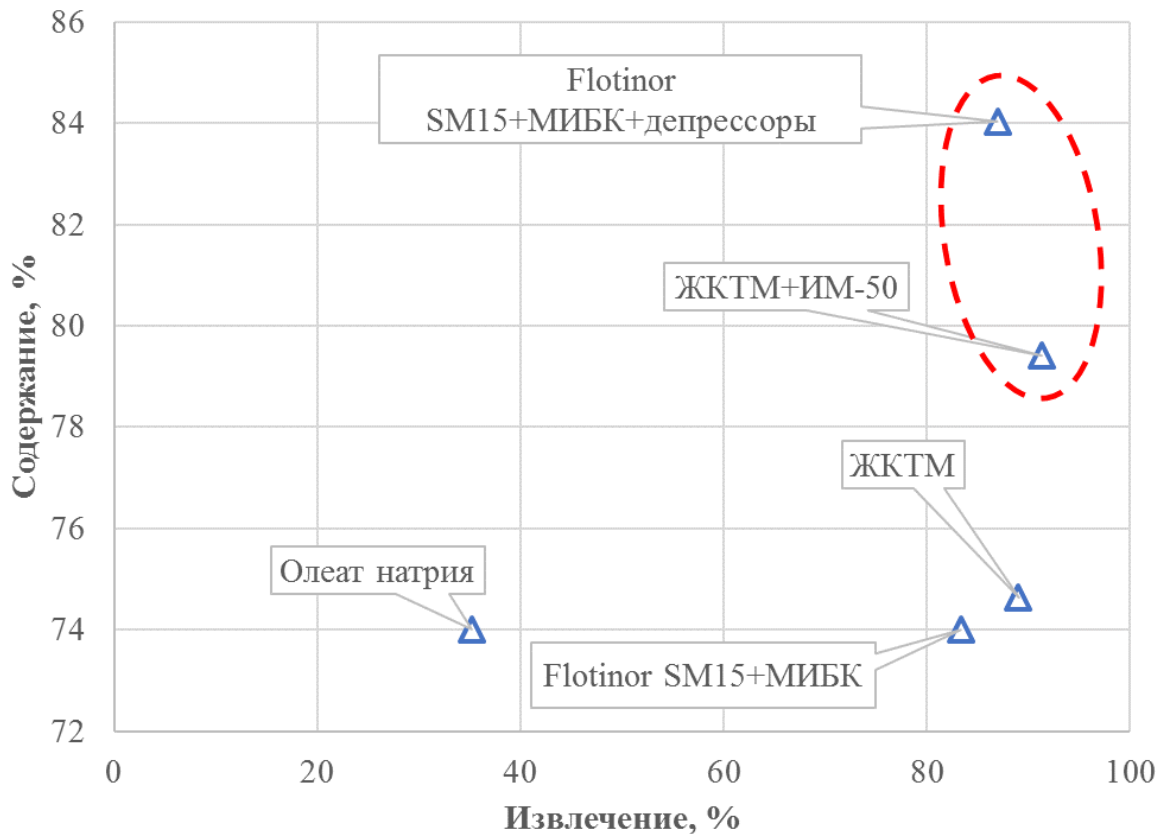


Рисунок 3.1 – Результаты флотации эвдиалитового концентрата с использованием различных реагентных режимов.

Из данных, представленных на рисунке видно, что реагентный режим флотации, обеспечивающий повышение качества эвдиалитового концентрата на 7,7% при максимальном – 91,26 % извлечении эвдиалита: расход собирателей ЖКТМ – 1000 г/т, ИМ-50 – 800 г/т, пенообразователя МИБК – 150 г/т, pH пульпы – 4.

Режим флотации: Flotinor SM-15 – 500 г/т, МИБК – 150 г/т, щавелевая кислота: гексаметафосфат натрия – 250:500 г/т, pH пульпы – 4 обеспечивает максимальное повышение качества концентрата на 12,3% с 71,7 % до 84,0 %. Однако в таком режиме флотации извлечение эвдиалита не превышает 87 %.

В результате исследования минерального состава исходного эвдиалитового концентрата и флотационного концентрата установлено, что процесс флотации в условиях выбранного реагентного режима позволяет сократить содержание оксида кремния (SiO_2), представленного примесными минералами в концентрате с 29,2 % до 21,2 % (на 27 отн. %) (таблица 3.9). Данные, представленные в таблице 3.9

рассчитаны на основе химического и минерального составов исходного концентрата и продуктов флотации с учетом содержания ZrO_2 в исследуемом эвдиалите 12,95 % (содержание эвдиалита в исходном концентрате 71,7 %, при содержании ZrO_2 – 9,29 %).

Таблица 3.9 Распределение оксида кремния в исходном и флотационном эвдиалитовом концентратах

Соединение	Содержание, %	
	Исх. эвдиалитовый к-т	Флот. эвдиалитовый к-т
SiO_2 общий	49,0 (100%)	48,8 (100%)
SiO_2 эвдиалит	34,7 (70,8%)	38,4 (78,8%)
SiO_2 (нефелин, эгирин, полевые шпаты)	14,3 (29,2%)	10,4 (21,2%)
ZrO_2	9,3	10,3
$\Sigma PЗЭ$	1,55	1,71

Таким образом, использование процесса флотации при обогащении эвдиалитового концентрата обеспечивает снижение содержания в нем оксида кремния, представленного примесными минералами в концентрате с 29,2 % до 21,2 % (на 27 отн. %), сокращение объема материала, поступающего на последующее выщелачивание, на 17,6 % и повышение качества концентрата на 7,7% (с 71,7% до 79,4%) при извлечении эвдиалита 91,3%.

Выводы по главе 3

Таким образом, оптимальными собирателями для флотации эвдиалита являются Flotisor SM-15 или смесь ИМ-50 и ЖКТМ. Режим флотации исходного эвдиалитового концентрата, обеспечивающий снижение содержания в нем оксида кремния, представленного примесными минералами в концентрате с 29,2 % до 21,2 % (на 27 отн. %), максимальное – 91,26 % извлечение эвдиалита в концентрат при повышении его качества на 7,7 % и сокращении выхода исходного эвдиалитового концентрата на 17,6 %: продолжительность контакта минеральной суспензии с собирателями – 3 минуты, с пенообразователем – 1 мин, продолжительность

флотации – 2 минуты, расход собирателей ЖКТМ – 1000 г/т, ИМ-50 – 800 г/т, пенообразователя МИБК – 150 г/т, значение рН пульпы – 4, крупность минеральной фракции – -80 мкм.

ГЛАВА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

На основе анализа современного состояния технологий и способов химической переработки эвдиалитовых концентратов (глава 1) установлено, что наиболее существенными факторами, влияющими на извлечение циркония и РЗЭ при выщелачивании, являются: - тип и концентрация кислоты; - температура минеральной суспензии; - продолжительность выщелачивания; - соотношение Т:Ж; - крупность материала.

К наиболее перспективным методам снижения потерь ценных компонентов с образующимся силикатным гелем можно отнести: - предварительное щелочное разложение; - «сухое» кислотное вскрытие с последующим водным выщелачиванием; - добавка в процесс выщелачивания высоковалентных металлов; - переработка силикагеля.

В данном разделе представлены результаты изучения влияния вышеуказанных факторов и методов на эффективность переработки эвдиалитового концентрата Ловозерского месторождения.

4.1. Обоснование выбора типа кислоты

В работе проанализировано и изучено воздействие азотной, серной и соляной кислот на морфологические характеристики минеральных частиц эвдиалитового концентрата. При взаимодействии эвдиалита с соляной (430 г/дм^3) кислотой поверхность минерала характеризуется наличием серий глубоких, вертикальных, параллельно ориентированных трещин, обусловленных преобладанием нормальной скорости растворения (рисунок 4.1, а). При взаимодействии с раствором азотной кислотой (450 г/дм^3) доминирует тангенциальный (послойный) механизм растворения поверхности эвдиалита (рисунок 4.1, в). При контакте эвдиалита с раствором серной кислоты (450 г/дм^3) растворение минерала происходит как по нормальному, так и по тангенциальному механизмам (рисунок

4.1, б). Кроме того, выявленная анизотропия растворения эвдиалита в серной кислоте способствует более равномерному взаимодействию минерала с растворителем по всему объему частицы.

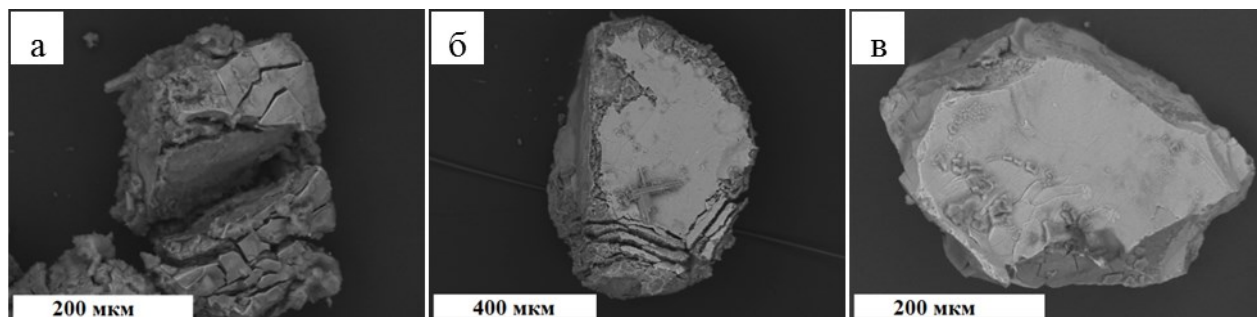


Рисунок 4.1 – Различная степень разрушения зерен эвдиалита при растворении в соляной (а), серной (б) и азотной (в) кислотах

В результате исследования элементного состава поверхности частиц эвдиалита с использованием метода РФЭС было установлено, что взаимодействие с растворами азотной, серной и концентрированной соляной кислотой вызывает интенсивный вынос катионов, таких как Al, Na, Ca, Mg, K, Ti, Mn, Fe, Sr и Zr. В ходе эксперимента было выявлено последовательное снижение концентрации этих элементов в следующем порядке: «исходный образец» → HNO_3 → H_2SO_4 → HCl . Концентрация Al уменьшилась в 2-28 раз, Na — в 3,6-61 раз, а Ca, Mg и Mn — в 2,5-5 раз. Для Ti снижение составило 3-9 раз, а Zr — 3-12 раз.

Анализ элементного состава исходного эвдиалитового концентрата и его кеков после кислотного выщелачивания методом РФЛА показал, что соляная кислота обеспечивает наиболее интенсивное выщелачивание металлов. Соотношение $\Sigma\text{Me}/\text{Si}$ в кеке уменьшается с 1,68 до 0,2, что соответствует снижению в 8,4 раза. При использовании азотной и серной кислот это соотношение также снижается, но в меньшей степени — до 0,33 и 0,36 соответственно, что соответствует снижению в 5,1 и 4,7 раза. Кроме того, в кеках наблюдается увеличение содержания SiO_2 : с 49,0% в исходном эвдиалитовом концентрате до 65,6% (HNO_3), 63,6% (H_2SO_4) и 70,6% (HCl). Важно отметить, что при использовании серной кислоты объем образующегося силикагеля (после 5 суток

отстаивания) в продуктивном растворе выщелачивания составил 63 %, в случае применения азотной 49 %, соляной 48 %.

Увеличение объема образующегося силикагеля при сернокислотном выщелачивании по мнению авторов [77-79] обусловлено взаимодействием молекул кремниевой кислоты с сульфат-ионами через водородные связи (рисунок 4.2).

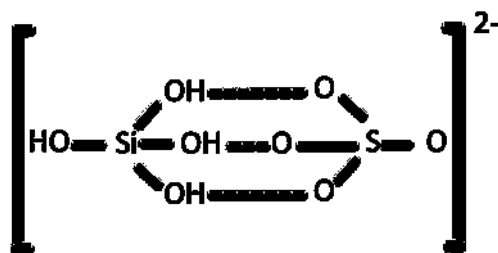


Рисунок 4.2 – Возможное взаимодействие молекул кремниевой кислоты с сульфат-ионами

Благодаря отрицательному заряду образующихся комплексов $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot \text{SO}_4^{2-}$ они отталкиваются друг от друга, что затрудняет столкновения между коллоидными частицами, необходимые для образования силоксановой связи и, как следствие, приводит к увеличению объема образующегося силикагеля.

Известно, что при сернокислотном выщелачивании потери РЗЭ в значительной степени происходят из-за их осаждения в виде сульфатов из продуктивного раствора. Исследования показывают, что пластинчатые ромбические кристаллы, вероятно представляющие собой $\text{REE}_2(\text{SO}_4)_3$, формируются преимущественно в виде сростков. Из-за их небольшого размера эти сульфатные фазы, как правило, захватываются силикатным гелем. Кроме того, в геле обнаруживаются микрочастицы основных минералов концентрата и различные новообразованные фазы.

Установлено, что в идентичных условиях выщелачивания серная кислота обеспечивает максимальное извлечение Zr (91,5%) и РЗЭ (82,4%) в продуктивный раствор в сравнении с азотной и соляной кислотами, использование которых обеспечивает извлечение Zr 76,9 % и 83,91 %, РЗЭ – 79,6 % и 83,6 %, соответственно.

Однако, использование серной кислоты приводит к формированию максимального количества силикатного геля (63 % об.), обуславливая высокие (до 85 %) потери РЗЭ с осаждающимися в продуктивном растворе фазами сульфатов. Применение азотной и соляной кислот позволяет значительно сократить потери РЗЭ в 1,5-3,8 раз до 48-56 % и 22-30 %, соответственно.

Таким образом, на основании вышеизложенного, для дальнейших исследований в данной диссертационной работе в качестве основного растворителя при выщелачивании эвдиалитового концентрата приятно использовать азотную кислоту, так как использование серной кислоты обуславливает высокие потери ценных компонентов с силикагелем, а соляная кислота (при показателя извлечения схожих с азотной кислотой) характеризуется повышенной агрессивностью к титану, нержавеющей сталям, алюминию, никелю и другим металлам с выделением хлористого водорода, а также склонностью к испарению.

4.2. Экспериментальное обоснование оптимальных параметров азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата

С целью определения оптимальных режимов выщелачивания эвдиалитового концентрата проведены экспериментальные исследования по изучению влияния температуры минеральной суспензии, крупности материала, соотношения Т:Ж, продолжительности процесса и концентрации кислоты на эффективность извлечения РЗЭ (таблицы 4.1-4.4). Диапазон изменения величин исследуемых факторов выбран с учетом ранее выполненных в ИПКОН РАН исследований [71].

Из данных, представленных в таблице 4.1, следует, что извлечение РЗЭ в продуктивный раствор значительно зависит от температуры минеральной суспензии. Так, например, увеличение температуры суспензии с 40 °С до 80 °С обеспечивает прирост извлечения РЗЭ в продуктивный раствор с 43,73 % до 59,77 %. Дальнейшее увеличение температуры до 100 °С нецелесообразно, так как это способствует лишь незначительному росту извлечения РЗЭ на 0,36 %: с 59,77% до 60,13 %.

Таблица 4.1 – Влияние температуры суспензии на извлечение РЗЭ ($T:Ж = 1:15$, $C_{HNO_3} = 450 \text{ г/дм}^3$, продолжительность выщелачивания – 1 час)

Температура, °С	40	60	80	100
Извлечение, %	43,73	52,99	59,77	60,13

Экспериментально установлено, что с увеличением соотношения $T:Ж$ с 1:25 до 1:10 происходит снижение извлечения РЗЭ с 78,42 % до 52,2 % (таблица 4.2). Наиболее рациональное соотношение $T:Ж = 1:20$, обеспечивающее извлечение РЗЭ в продуктивный раствор 74,92 %, так как дальнейшее снижение соотношения $T:Ж$ до 1:25 приводит лишь к незначительному (на 3,5 %) повышению извлечения РЗЭ – с 74,92 % до 78,42 % при увеличении расхода выщелачивающего агента (кислоты) на 25 %.

Таблица 4.2 – Влияние соотношения $T:Ж$ на извлечение РЗЭ (температура 80 °С, $C_{HNO_3} = 450 \text{ г/дм}^3$, продолжительность выщелачивания – 1 час)

Соотношение $T:Ж$	1:10	1:15	1:20	1:25
Извлечение, %	52,2	59,77	74,92	78,42

В результате изучения влияния продолжительности выщелачивания на эффективность извлечения ценных металлов в продуктивный раствор установлено, что увеличение продолжительности выщелачивания с 30 минут до 1,5 часов позволяет повысить извлечение РЗЭ с 36,17 % до 84,04 % (таблица 4.3). Дальнейшее увеличение продолжительности выщелачивания с 1,5 до 2 часов практически не обеспечивает повышения эффективности процесса: извлечения РЗЭ в продуктивный раствор возрастает только на 2,08 %: с 84,04 % до 86,12 %.

Таблица 4.3 – Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение РЗЭ (температура 80 °С, $C_{HNO_3} = 450 \text{ г/дм}^3$, $T:Ж = 1:20$)

Продолжительность, ч	0,5	1,0	1,5	2,0
Извлечение, %	36,17	74,92	84,04	86,12

С целью определения рационального расхода азотной кислоты изучено влияние концентрации азотной кислоты на эффективность выщелачивания эвдиалитового концентрата (таблица 4.4). Установлено, что повышение

концентрации азотной кислоты в выщелачивающем растворе с 250 до 450 г/дм³ обеспечивает повышение извлечения РЗЭ с 61,2 % до 84,04 %. Последующее увеличение концентрации азотной кислоты до 550 г/дм³ не обеспечивает существенного прироста извлечения РЗЭ в продуктивный раствор.

Таблица 4.4 – Влияние концентрации азотной кислоты на извлечение РЗЭ (температура 80 °С, продолжительность выщелачивания – 1,5 часа, Т:Ж = 1:20)

Концентрация HNO ₃ , г/л	250	350	450	550
Извлечение, %	61,20	78,54	84,04	84,85

В результате изучения влияния крупности эвдиалитового концентрата на извлечение РЗЭ в продуктивный раствор установлено, что снижение крупности концентрата до 80 мкм не оказывает существенного влияния на извлечение РЗЭ.

С целью оптимизации процесса азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата в работе использован статистический метод поверхности отклика (response surface methodology, RSM), основанный на центральном композитном плане (CCD). Изучено влияние четырех выбранных переменных (концентрация кислоты, температура суспензии, соотношение Т:Ж и продолжительность выщелачивания) на два выбранных отклика (извлечение РЗЭ из эвдиалитового концентрата и потери РЗЭ с силикатным гелем). Для каждой независимой переменной из предварительных экспериментов были определены три уровня (-1; 0; +1), представляющих фактические значения (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Фактические значения закодированных уровней

Независимая переменная	Кодированные уровни		
	-1	0	+1
Концентрация кислоты, г/дм ³	350	450	550
Температура суспензии, °С	60	80	100
Соотношение Т:Ж	1:15	1:20	1:25
Продолжительность, ч	1,0	1,5	2,0

Квадратичная полиномиальная модель была выбрана для анализа причинного влияния четырех рабочих переменных на выбранные отклики. Серия опытов, полученных на основе схемы RSM, состояла из 26 экспериментов.

На основе полученных результатов построены карты уровней зависимости извлечения РЗЭ от выбранных факторов (рисунок 4.3).

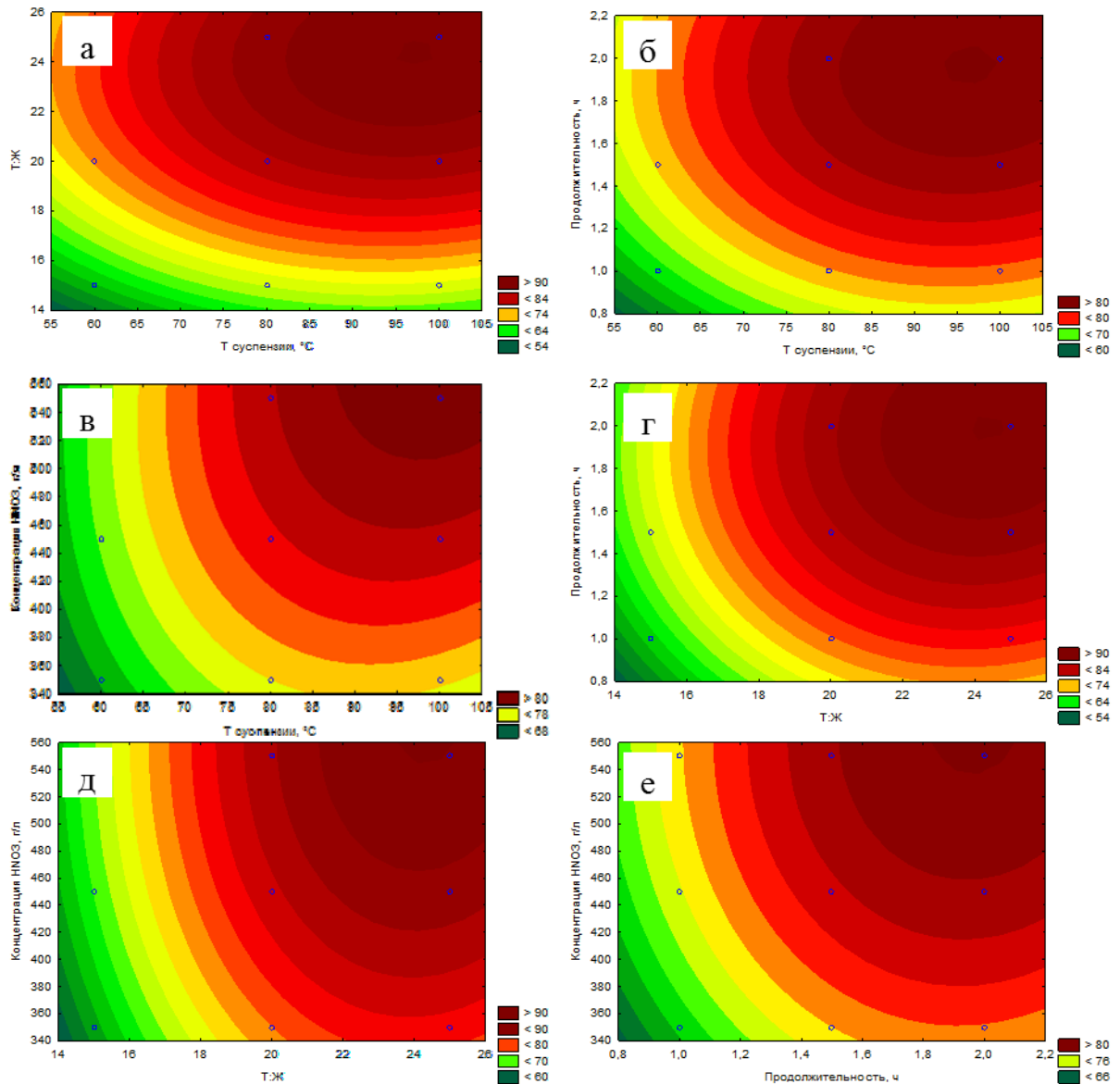


Рисунок 4.3 – Карты уровней извлечения РЗЭ (а – от температуры и соотношения Т:Ж, б - от температуры и продолжительности, в - от температуры и концентрации, г – от соотношения Т:Ж и продолжительности, д - от соотношения Т:Ж и концентрации, е – от продолжительности и концентрации).

Многокритериальная оптимизация переменных достигалась использованием подхода функции желательности. Этот метод широко используется для определения условий, которые дают наилучшую желательную комбинацию выбранных переменных. Соответственно, с помощью оптимизации отклика (максимальное извлечение РЗЭ и минимальный уровень их потерь с силикатным

гелем) были найдены и экспериментально подтверждены оптимальные точки независимых переменных с наибольшей желательностью (рисунок 4.4).

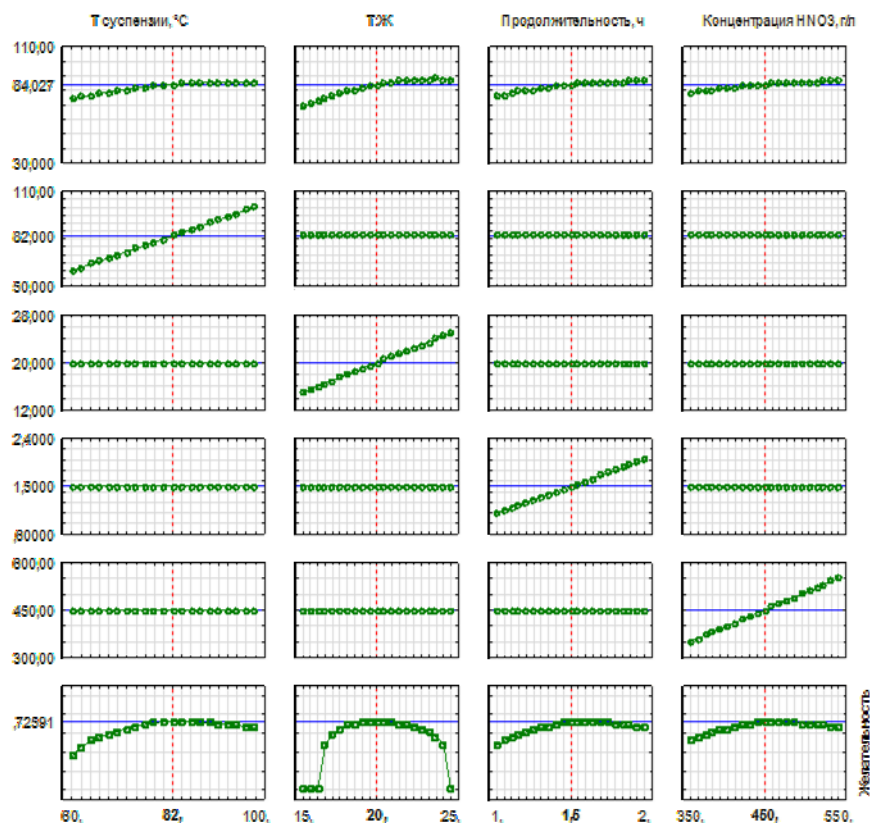


Рисунок 4.4 – Профили предсказанных значений и функции желательности.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены оптимальные параметры азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата, обеспечивающие извлечение РЗЭ в продуктивный раствор около 84 % (при достаточно высоком показателе желательности – 0,73): температура суспензии – 80 °С, продолжительность выщелачивания – 1,5 часа, Т:Ж = 1:20, C_{HNO_3} – 450 г/дм³.

4.3. Обоснование методов снижения потерь ценных компонентов с образующимся силикатным гелем

4.3.1. Предварительное щелочное разложение эвдиалитового концентрата

Одним из способов повышения эффективности кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата является его предварительное щелочное разложение, обеспечивающее селективное извлечение кремния в раствор и, как следствие,

получение более богатого РЗЭ и цирконием концентрата. Вследствие частичного разрушения структуры минералов концентрата в процессе щелочного разложения последующее их выщелачивание в кислотах происходит более эффективно и с меньшим количеством образующегося силикагеля, что способствует повышению извлечения ценных компонентов в продуктивный раствор и снижению их потерь с силикагелем.

В данной работе изучена возможность применения предварительного щелочного разложения эвдиалитового концентрата с целью повышения эффективности последующего кислотного выщелачивания.

На рисунке 4.5 представлены кинетические зависимости извлечения кремния в продуктивный раствор от температуры суспензии, концентрации едкого натра (NaOH), соотношения твердой к жидкой фазе (Т:Ж) и крупности эвдиалитового концентрата. Установлено, что повышение температуры процесса щелочного разложения эвдиалитового концентрата с 90 °С до 110 °С способствует увеличению извлечения кремния в раствор на 4,5 % с 14,5 % до 19,0 % (рисунок 4.5 а), увеличение температуры с 110 °С до 130 °С – на 4,5 % с 19,0 % до 23,5 %. Дальнейшее повышение температуры суспензии до 140 °С увеличивает извлечение кремния всего на 1,5 % с 23,5 % до 25,0 %. Повышение концентрации едкого натра с 20 % до 30 % в процессе щелочного разложения эвдиалитового концентрата обеспечивает увеличение извлечения кремния в раствор на 6,1 % с 14,0 % до 20,1 % – до 40 % – на 3,4 % с 20,1 % до 23,5 % – до 50 % на 1,0 % с 23,5 % до 24,5% (рисунок 4.5 б).

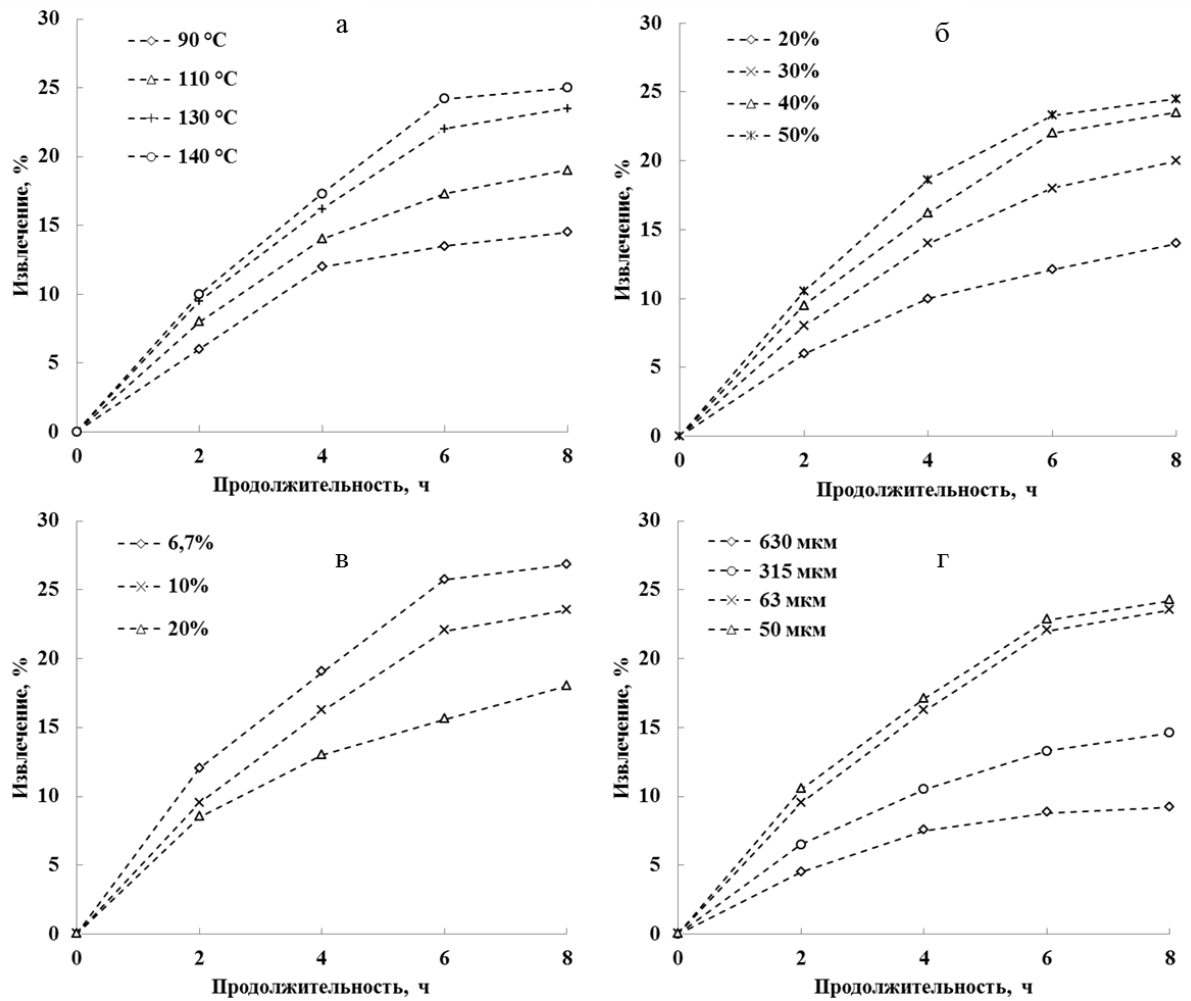


Рисунок 4.5 – Кинетика извлечения кремния в продуктивный раствор щелочного разложения эвдиалитового концентрата в зависимости от (а) – температуры, (б) – концентрации NaOH, (в) – содержания твердого, (г) – крупности концентрата.

Снижение соотношения Т:Ж в суспензии с 1:5 (20 %) до 1:10 (10 %) в процессе щелочного разложения эвдиалитового концентрата обеспечивает увеличение извлечения кремния в раствор на 5,5 % с 18,0 % до 23,5 % (рисунок 4.5 в). Дальнейшее снижение соотношения Т:Ж до 1:15 (6,7 %) увеличивает извлечение кремния на 3,3 % с 23,5 % до 26,8 %, однако при этом как расход чистой воды, так и едкого натра увеличивается в 1,5 раза.

Снижение крупности исходного эвдиалитового концентрата с 630 мкм до 315 мкм обеспечивает повышение извлечения кремния в раствор на 5,4 % с 9,2 % до 14,6 % (рисунок 4.5 г); последующее снижение крупности до 63 и 50 мкм обеспечивает значительный прирост извлечения кремния в щелочной раствор на 8,9-9,6 % с 14,6 % до 23,5-24,2 %.

Таким образом, установлены наиболее рациональные параметры щелочного разложения эвдиалитового концентрата, обеспечивающие извлечение кремния в раствор 22,9 %: крупность концентрата – 63 мкм, $T - 130\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t - 6$ часов; $C_{\text{NaOH}} - 40\%$, содержание твердой фазы – 10 %. При этом, во всех исследуемых растворах щелочного разложения эвдиалитового концентрата не было обнаружено редких и редкоземельных элементов, т.е. они все оставались в кеке. Повышением температуры более $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, концентрации раствора едкого натра более 40 % и снижением соотношения Т:Ж до 1:15 можно обеспечить повышение извлечения кремния в раствор только на 1,0-3,3 %, однако это способствует значительному увеличению расхода чистой воды и эксплуатационных затрат на нагрев раствора и приобретение щелочи.

По данным АСЭМ характерной особенностью минеральных зерен эвдиалита из осадка после последующего азотнокислотного выщелачивания (с предварительным щелочным разложением концентрата в установленном ранее рациональном режиме) является достаточно высокая степень их растворения и присутствие на них корки силикатного геля различной толщины, которая в ряде случаев покрывает всю частицу целиком. На поверхности пластинчатых кристаллов лампрофиллита наблюдается серия кристаллографически ориентированных параллельных трещин. Зерна кислотоупорных лопарита, эгирина и полевых шпатов остаются морфологически практически не измененными (в пределах разрешающей способности используемого микроскопа) [16,71,75].

На дифрактограммах продуктов кислотного выщелачивания фиксируется повышение фона и гало в области малых углов, связанное с присутствием аморфного силикатного геля, изменение формы пиков (их уширение), а также уменьшение относительных интенсивностей диагностических рефлексов растворимых в кислотах минералов (эвдиалита и нефелина) с одновременным увеличением этого параметра для слабо растворимых лопарита и минералов группы полевых шпатов [81].

В настоящей работе установлено, что в противоположность эвдиалиту при обработке концентрата раствором NaOH наиболее интенсивному выщелачиванию

подвергаются зерна калиевого полевого шпата (рисунок 4.6 а), что сопровождается обогащением продуктивного раствора такими элементами как К, Al и Si. Следы селективного растворения несут на себе также отдельные частицы эвдиалита (рисунок 4.6 б). На остальных компонентах пробы не наблюдается каких-либо значительных морфологических изменений (рисунок 4.7 а-г). Большинство частиц твердого осадка выщелачивания свободно от силикатного геля. Дифрактограммы проб концентрата после щелочного выщелачивания подтверждают морфологические наблюдения. Отмечается незначительное повышение фона, в тоже время основные диагностические пики минералов острые и хорошо выраженные. Среди продуктов выщелачивания обнаружены игольчатые кристаллы, вторичной фазы, энергодисперсионные спектры которых содержат только Na и O, предположительно, гидрокарбоната натрия NaHCO_3 (нахколита) (рисунок 4.8 а, б). Общее количество этой фазы невелико, а основные ее рентген-дифракционные диагностические пики совпадают с пиками основных минералов концентрата, что и не позволяет ее однозначно диагностировать.

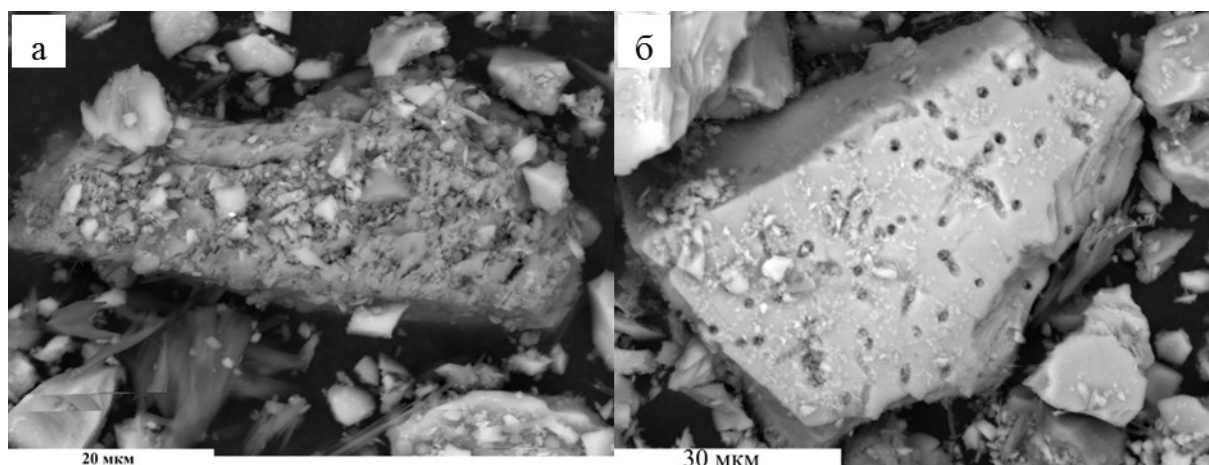


Рисунок 4.6 – Растворяющаяся частица КФС (а) и зерно эвдиалита с селективными каналами травления (б)

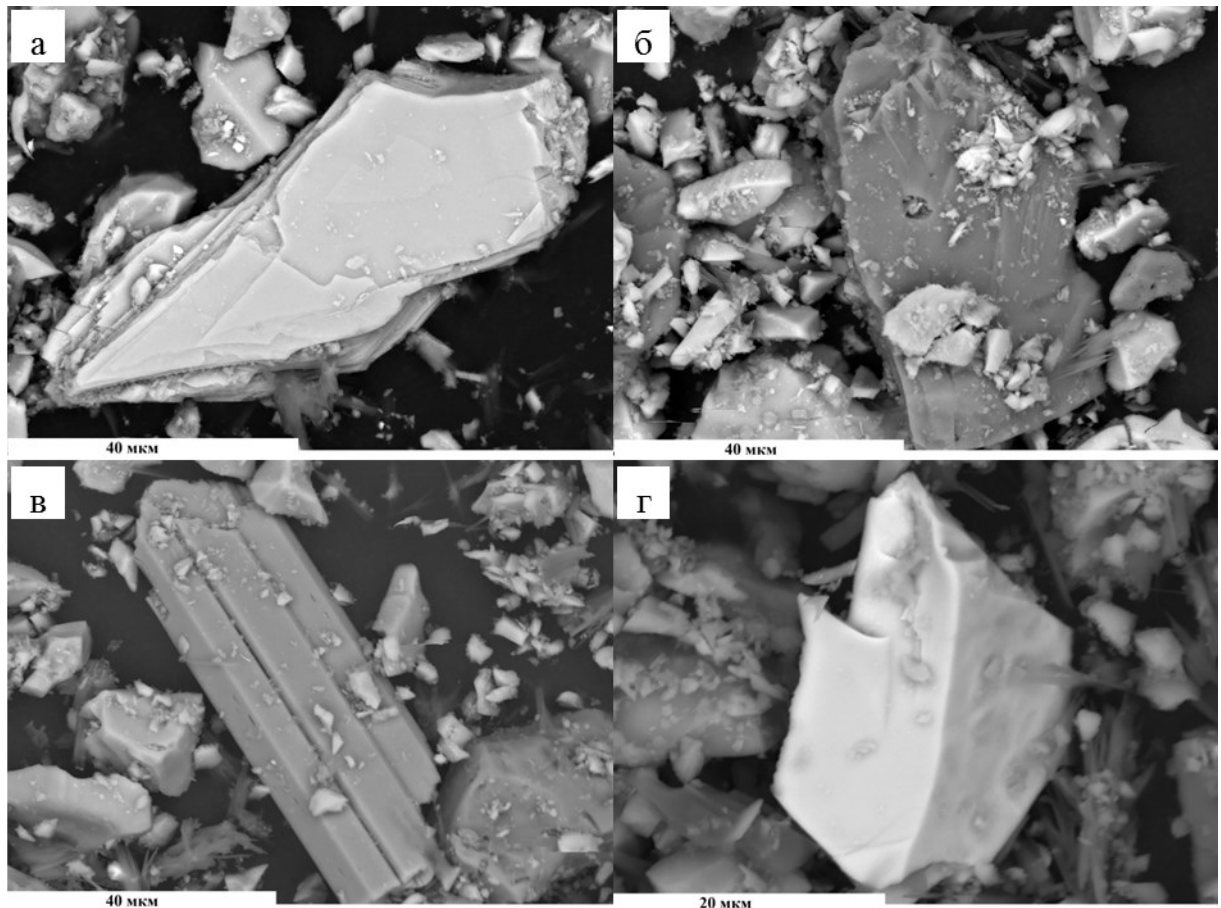


Рисунок 4.7 – Морфологически неизмененные зерна лампрофиллита (а), нефелина (б), эгирина (в) и лопарита (г)

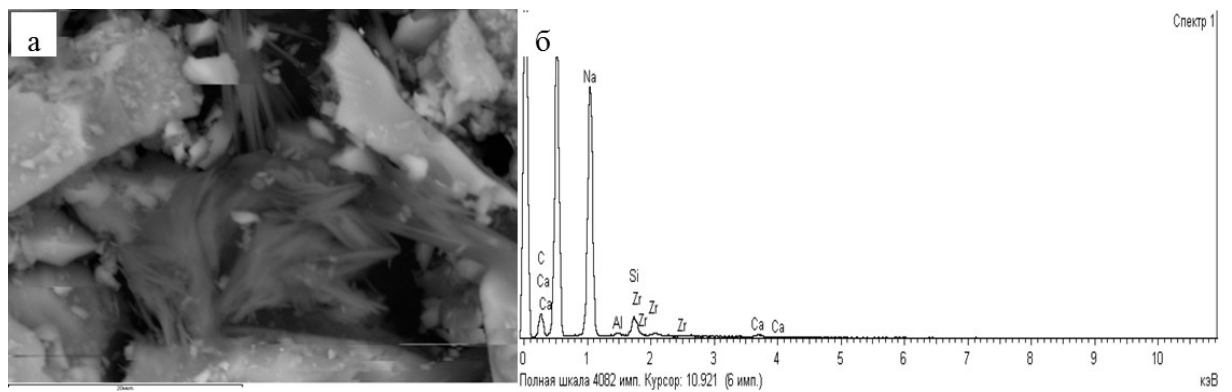


Рисунок 4.8 – Игольчатые кристаллы вторичной фазы в продуктах щелочного выщелачивания и их энергодисперсионный спектр

Таким образом, в результате изучения морфологии основных минералов эвдиалитового концентрата после щелочного разложения установлено, что наиболее интенсивному разложению подвергаются зерна калиевого полевого шпата, что сопровождается обогащением продуктивного раствора такими

элементами как K, Al и Si. Следы селективного растворения несут на себе также отдельные частицы эвдиалита.

С целью обоснования механизма щелочного разложения была также исследована кинетика выщелачивания (выхода) кремния из эвдиалитового концентрата с использованием данных, полученных при различных температурах. Предполагая участие сферических частиц твердого образца в процессе щелочного разложения, этап, определяющий скорость процесса, выявляли посредством сравнения кинетических данных с моделями диффузионной и химически контролируемой усадки ядра [82].

Данные модели описываются следующими уравнениями:

для диффузионной области:

$$1 - \frac{2}{3} \times x - (1 - x)^{2/3} = K_d t = K \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)t \quad (4.1)$$

для химической контролируемой области:

$$1 - (1 - x)^{1/3} = K_r t = K \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)t \quad (4.2)$$

В кинетических экспериментах энергия активации рассчитывается по уравнению Аррениуса [83,84]:

$$K = K_0 e^{-E_a/RT} \quad (4.3)$$

где:

x - доля извлеченного компонента;

K_d и K_r - константы скорости;

t - время реакции, с;

K - кинетическая константа;

T - абсолютная температура, K;

K_0 - постоянная Аррениуса;

R - универсальная постоянная газа, 8,3 Дж/(моль·K);

E_a - энергия активации, Дж/моль.

На рисунке 4.9 показаны взаимосвязи между экспериментальными данными, полученными на основе предложенных кинетических моделей, и временем выщелачивания при различных температурах. Значения «кажущихся» констант скорости K_r и K_d (таблица 4.6) рассчитывали, как наклоны прямых линий, полученных на рисунке 4.9.

Таблица 4.6 – Значения K_r и K_d и коэффициентов корреляции R^2 при различных температурах

Температура (°C)	K_r	K_d	R^2	
			K_r	K_d
90	0,0075	0,0013	0,8616	0,9562
110	0,0097	0,0017	0,9105	0,9839
130	0,0121	0,0026	0,9342	0,9676
140	0,0131	0,0031	0,9290	0,9496

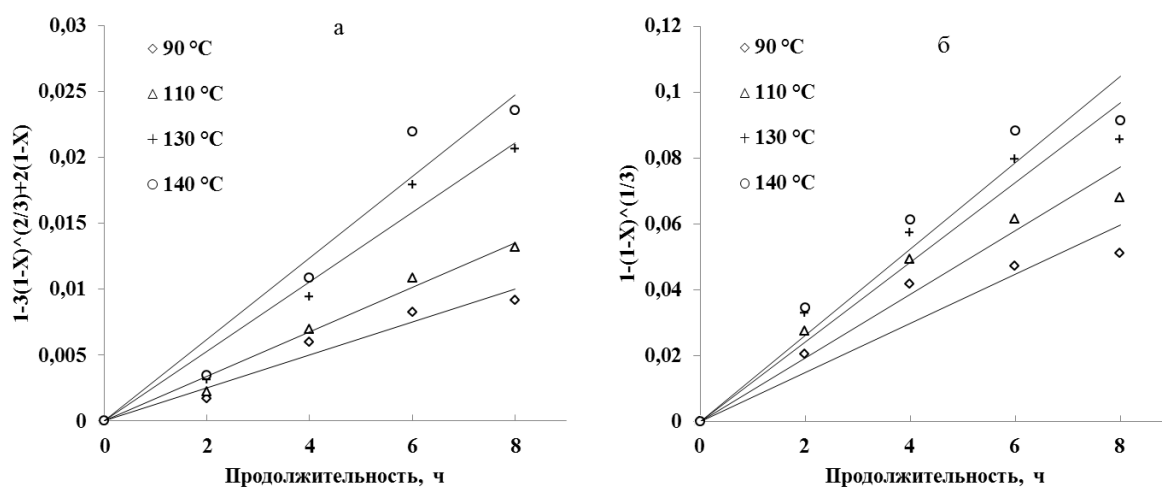


Рисунок 4.9 – Кинетические графики растворения кремния (а – контролируемая химической реакцией, б – диффузией)

Более высокие значения коэффициентов корреляции K_d (0,9496-0,9839) предполагают, что в данных условиях при выщелачивании кремния преобладает механизм, контролируемый внутренней диффузией.

Энергию активации (E_a) реакции выщелачивания рассчитывали по уравнению Аррениуса (4.3), выраженной в виде выражения (4.4):

$$\ln K_d = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (4.4)$$

График зависимости $\ln K_d$ от $1/T$ дает прямую линию (рисунок 4.10) с наклоном $-E_a/RT$ и точкой пересечения $\ln K_0$. В процессе, контролируемом диффузией, энергия активации составляет <25 кДж/моль, а энергия активации для химически контролируемого процесса составляет >40 кДж/моль [85].

Таким образом, рассчитанная энергия активации E_a реакции ($E_a/R = 2,6536$) равная 22,06 кДж/моль подтверждает, что скорость растворения кремния контролируется внутренней диффузией, т.е. процесс растворения описывается внутридиффузионной кинетической моделью.

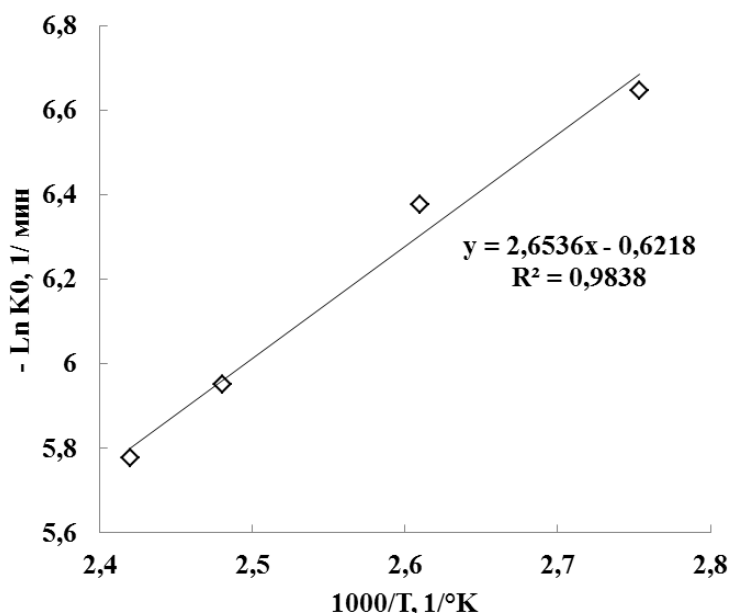


Рисунок 4.10 – Диаграмма Аррениуса для выщелачивания кремния

В таблице 4.7 представлены результаты кислотного выщелачивания кека щелочного разложения эвдиалитового концентрата. Из представленных данных следует, что в сравнении с азотнокислотным выщелачиванием исходного эвдиалитового концентрата крупностью -63 мкм (режим выщелачивания: температура – 80 °С, продолжительность – 1 час, концентрация азотной кислоты – 450 г/л, содержание твердой фазы – 5 %) предварительное щелочное разложение приводит к незначительному снижению объема силикатного геля в продуктивном

растворе (после центрифугирования) в 1,1 раза с 66,5 % до 61,8 %. При этом наблюдается повышение извлечения Zr с 85,9 % до 90,8 %, РЗЭ – с 79,6 % до 92,6 % при незначительном снижении относительных потерь ценных компонентов с силикагелем: Zr на 3 %, РЗЭ – на 3,9 % (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Технологические показатели кислотного выщелачивания

Кислота	Вид обработки	V_1 , % об.	V_2 , % об.	ε , %		Δ , %	
				Zr	РЗЭ	Zr	РЗЭ
HNO ₃	-	55,0	66,5	85,9	79,6	73,4	75,6
HNO ₃	Предварительное щелочное разложение	97,2	61,8	90,8	92,6	70,4	71,7

Примечание. V_1 , V_2 – объем геля в продуктивном растворе и после центрифугирования, ε – общее извлечение, Δ – относительные потери с гелем.

Таким образом, предварительное щелочное разложение эвдиалитового концентрата обеспечивает прирост извлечения циркония и РЗЭ при последующем азотнокислотном выщелачивании на 4,9 и 13 % соответственно. Однако предварительное щелочное разложение эффективно только при высоких (130 °С) температурах, большой продолжительности (6 часов) процесса, значительном расходе едкого натра (C_{NaOH} – 40%, Т:Ж = 1:10) и тонком (-63 мкм) помоле исходного концентрата, что требует высоких эксплуатационных затрат и не позволяет рекомендовать данный метод для промышленной реализации.

4.3.2. «Сухое» выщелачивание

В настоящей диссертации был апробирован способ «сухого» выщелачивания на исходном эвдиалитовом концентрате Ловозерского месторождения крупностью -630 мкм и концентрате, предварительно измельченном до крупности -80 мкм. Внешний вид суспензии, образующейся после двух часов взаимодействия исходного концентрата с серной кислотой при соотношении концентрата и кислоты 1:2 и постоянном перемешивании, представлен на рисунке 4.11 а. После добавления в полученную суспензию дистиллированной воды в соотношении 5:1

(к исходной массе руды) и 60 минут перемешивания суспензия полностью стала гелеобразной (рисунок 4.11 б). Полученную гелеобразную суспензию центрифугировали при 500g (так как процесс фильтрации оказался невозможным даже при создании избыточного давления в 4 атмосферы) с получением около 37,5 % (объемных) продуктивного раствора и 62,5 % (объемных) силикатного геля. Вследствие низкого выхода продуктивного раствора, выделенный силикагель с остатками минеральных включений для доизвлечения РЗЭ подвергали промывке в течение 90 минут при постоянном перемешивании и соотношении силикагель:вода = 1:10 с использованием водяной бани (75 °С). Суммарное извлечение РЗЭ в продуктивный раствор и промывной раствор, полученный при промывке силикагеля составило 64 % в опыте с эвдиалитовым концентратом исходной крупности и 73% в опыте с использованием измельченного концентрата.

Таким образом, процесс «сухого» выщелачивания с использованием серной кислоты не обеспечил высокого извлечения РЗЭ, несмотря на достаточно продолжительное (2 часа) выщелачивание с последующей промывкой (1,5 часа).

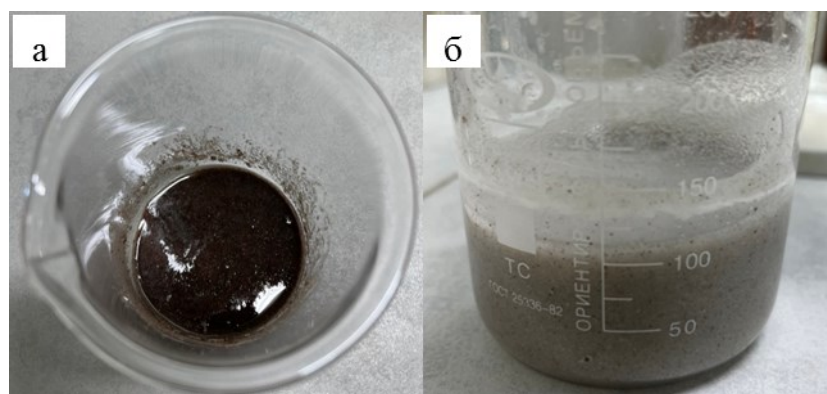


Рисунок 4.11 – Внешний вид проб в процессе «сухого» выщелачивания.

4.3.3. Добавка высоковалентных металлов (Al^{3+} , Fe^{3+}) в процесс выщелачивания

На основании результатов литературного анализа (глава 1.3.2.4.3) в диссертационной работе с целью снижения потерь РЗЭ с силикагелем, оставляющих более 47 %, исследована возможность их замещения в образующемся силикагеле на катионы Al^{3+} и Fe^{3+} путем добавления в процесс азотнокислотного

выщелачивания эвдиалитового концентрата избытка солей алюминия или железа от 140,8 М до 563,2 М на тонну концентрата ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от 34 до 274 кг/т и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от 38 до 152,2 кг/т) (таблица 4.8). Установлено, что наиболее рациональные концентрации $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равные 68,0 и 152,2 кг/т, соответственно, обеспечивают относительное снижение потерь РЗЭ с силикагелем на 15 %. С учетом более высокой эффективности и более низкого расхода – 68 кг $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на тонну концентрата (13,6 кг Al) в схеме выщелачивания концентрата предпочтительнее использование солей алюминия.

Таблица 4.8 – Снижение потерь Zr и РЗЭ с силикагелем в зависимости от подачи в процесс выщелачивания хлоридов алюминия и железа

	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кг на тонну концентрата			$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кг на тонну концентрата		
	34,0	68,0	136,0	38,0	76,1	152,2
Извлечение РЗЭ в гель, %	43,8			43,8		
Извлечение РЗЭ в гель при использовании реагента в процессе выщелачивания, %	40,66	37,22	37,02	42,88	40,03	37,38

Таким образом установлена возможность снижения потерь ценных металлов с силикагелем на 15 % за счет добавления в процесс выщелачивания эвдиалитового концентрата солей алюминия (68 кг $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на тонну концентрата или в пересчете на Al – 13,6 кг).

4.3.4. Промывка и переработка силикагеля

В качестве материала исследований использованы две пробы силикагеля (проба №1 – после выщелачивания в течении 1 часа; проба №2 – после выщелачивания в течении 1,5 часов). Силикагель после выщелачивания, выделенный центрифугированием из продуктивных растворов азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата.

По данным лазерной и сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4.12) проба силикагеля №1 (высушенного, без предварительной промывки) характеризуется отсутствием выраженной кристаллической структуры и представляет

собой ряд новообразованных фаз (в основном нитрат натрия), формирующихся в результате взаимодействия эвдиалита с азотной кислотой. Помимо них в силикагеле зафиксированы нанофрагменты основных минералов концентрата.

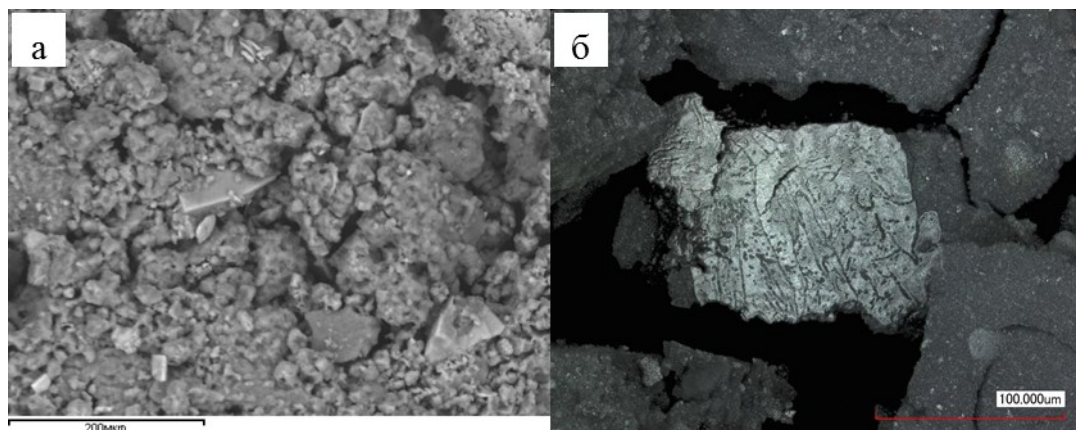


Рисунок 4.12. – Изображения исходного силикатного геля: *а* — лазерная микроскопия; *б* — электронносканирующая

Согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа, основными компонентами силикатного геля являются: SiO_2 – 33,8 %, ZrO_2 – 9,7, CaO – 4,0, Na_2O – 3,6, Fe_2O_3 – 3,5 %. Суммарное содержание РЗЭ в силикагеле составляет 1,2 %. Химический состав исходного силикатного геля представлен в таблице 4.9, распределение РЗЭ – на рисунке 4.13 и в таблице 4.10.

Таблица 4.9 – Химический состав силикатного геля

Na_2O	K_2O	Al_2O_3	CaO	TiO_2	MnO	SiO_2	Fe_2O_3	SrO	ZrO_2	РЗЭ	ППП
3,60	0,57	2,28	4,06	1,71	1,23	33,79	3,46	1,64	9,73	1,20	34,86

Таблица 4.10 – Распределение РЗЭ в силикатном геле

Содержание	CeO_2	Y_2O_3	Nd_2O_3	La_2O_3
В абс. %	0,42	0,37	0,23	0,18
В отн. %	35	31	19	15

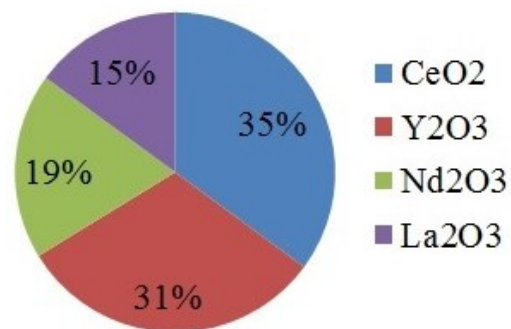


Рисунок 4.10 – Распределение РЗЭ в исходном силикатном геле.

По данным рентгенофазового анализа, основной кристаллической фазой геля является нитрат натрия. Присутствуют пики эвдиалита, эгирина и альбита (рисунок 4.11).

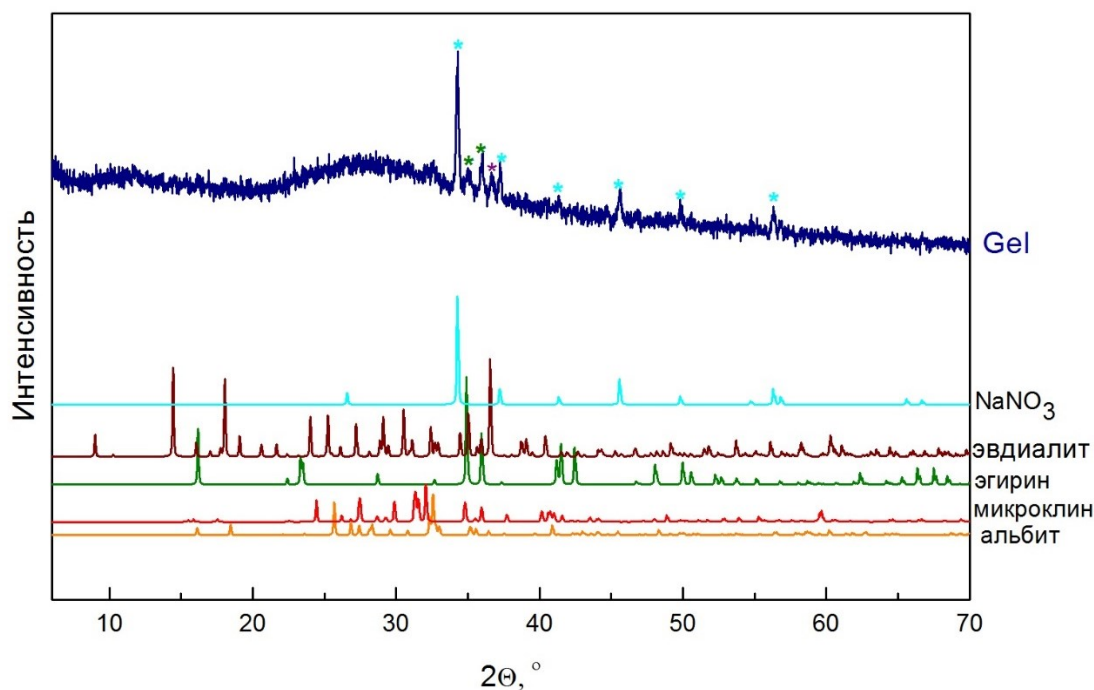


Рисунок 4.11 – Рентгенограмма образцов силикатного геля

Далее в работе исследовалось влияние четырех параметров: соотношение Т:Ж (S/L), продолжительность выщелачивания t , интенсивность ультразвуковой обработки Us и начальная температура суспензии T на эффективность извлечения ценных компонентов из силикатного геля (проба №1). Для оптимизации процесса выбран метод Тагути [86-89]. Метод основан на использовании ортогональных массивов и позволяет определить оптимальные параметры выщелачивания при минимальном количестве экспериментов. Целевой функцией для процесса

оптимизации служило отношение сигнал / шум (S/N), что облегчало расчет данных и прогнозирование наилучшего экспериментального результата. В данном исследовании выбран тип задачи “чем больше, тем лучше”, а целевая функция вычислялась по формуле

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left\{ \left(\frac{1}{n} \right) \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{y_i^2} \right) \right\}, \quad (4.5)$$

где y_i — измеренный сигнал, извлечение элемента ε в каждом эксперименте усреднено по n повторениям.

Извлечение элементов в раствор рассчитывалось следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{C[\text{мг / кг}] \cdot V[\text{кг}]}{\alpha[\%] \cdot m[\text{кг}]} \cdot 100, \quad (4.6)$$

где C — концентрация элемента в растворе; V — объем раствора; α — содержание элемента в исходном геле; m — масса навески геля.

Эффект каждого уровня параметра на отношение S/N определялся на основе среднего (ANOM) и дисперсионного анализа (ANOVA).

При планировании экспериментов использовался ортогональный план L_9 , содержащий четыре трехуровневых фактора, требующих проведения 9 опытов (таблица 4.11-4.12):

Таблица 4.11 – Параметры и уровни экспериментов

Номер опыта	S/L , %	t , мин	U_s , %	T , °C
1	20	30	0	25
2	10	60	25	50
3	5	90	50	75

Таблица 4.12 – План экспериментов

1	20	30	0	25
2	20	60	25	50
3	20	90	50	75
4	10	30	25	75
5	10	60	50	25

Продолжение таблицы 4.12

6	10	90	0	50
7	5	30	50	50
8	5	60	0	75
9	5	90	25	25

Результаты экспериментов по растворению силикатного геля приведены в таблице 4.13. Концентрация циркония в растворе составила 165-931 мг/кг, РЗЭ – 28-137 мг/кг; рассчитанное по формуле (4.6) извлечение циркония – 32,9-49,8 %, РЗЭ – 45,4-55,9 %. Отношения сигнал / шум (S/N) для каждого эксперимента также отражены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Концентрация, извлечение и отношение сигнал/шум циркония и РЗЭ

Номер опыта	C, мг/кг		ε , %		S/N , дБ	
	Zr	Σ РЗЭ*	Zr	Σ РЗЭ*	Zr	Σ РЗЭ*
1	599,8	116,5	32,91	47,11	30,35	33,46
2	785,7	122,5	48,80	55,87	33,77	34,94
3	931,5	137,4	49,78	55,76	33,94	34,93
4	411,6	58,1	48,75	51,17	33,76	34,18
5	426,3	65,0	46,80	51,78	33,40	34,28
6	331,9	59,2	36,43	47,80	31,23	33,59
7	189,7	29,1	42,75	48,35	32,62	33,69
8	165,2	28,3	36,28	45,40	31,19	33,14
9	205,4	30,8	46,29	50,99	33,31	34,15

* Суммарное содержание по CeO_2 , Y_2O_3 , Nd_2O_3 , La_2O_3 .

Оптимальные уровни каждого параметра растворения силикатного геля, соответствующие наивысшему соотношению сигнал / шум, представлены в таблице 4.14 и на рисунке 4.12. В результате анализа средних значений отношений сигнал / шум установлено, что для выщелачивания РЗЭ наиболее значимыми (превышающими границы двойной стандартной ошибки) являются факторы: соотношение Т:Ж (S/L), продолжительность выщелачивания t и интенсивность ультразвуковой обработки Us , для выщелачивания циркония — только интенсивность ультразвуковой обработки Us . При этом интенсивность ультразвуковой обработки вносит наибольший вклад (Δ)

в повышение отношений сигнал/шум при выщелачивании как РЗЭ (1,02), так и циркония (2,69).

Таблица 4.14 – Отношения сигнал/шум (S/N) при выщелачивании

Номер опыта	$S / L, \%$	$t, \text{мин}$	$U_s, \%$	$T, ^\circ\text{C}$
Цирконий				
1	32,69	32,24	30,92	32,35
2	32,80	32,79	33,61	32,54
3	32,37	32,83	33,32	32,96
Delta*	0,43	0,59	2,69	0,61
Rank**	4,00	3,00	1,00	2,00
РЗЭ				
1	34,44	33,78	33,40	33,96
2	34,02	34,12	34,42	34,07
3	33,66	34,22	34,30	34,08
Delta	0,78	0,44	1,02	0,12
Rank	2,00	3,00	1,00	4,00

*Delta — разница между наибольшим и наименьшим значением отношения сигнал/шум.

**Rank — ранг параметра (соответствует Delta, например, Rank 1 соответствует параметру с максимальным значением Delta).

Увеличение продолжительности выщелачивания с 30 до 90 мин повышает значение S/N как для циркония, так и РЗЭ с 32,24 и 33,78 до 32,83 и 34,22 соответственно, а рост температуры суспензии с 25 до 75 °C повышает значение S/N для циркония и РЗЭ с 32,35 и 33,96 до 32,96 и 34,08 соответственно.

Увеличение времени ультразвуковой обработки от общей продолжительности процесса с 0 % до 25 % повышает значение S / N для циркония и РЗЭ с 30,92 и 33,40 до 33,61 и 34,42 соответственно. Дальнейший рост продолжительности ультразвуковой обработки до 50 % незначительно снижает значение S/N .

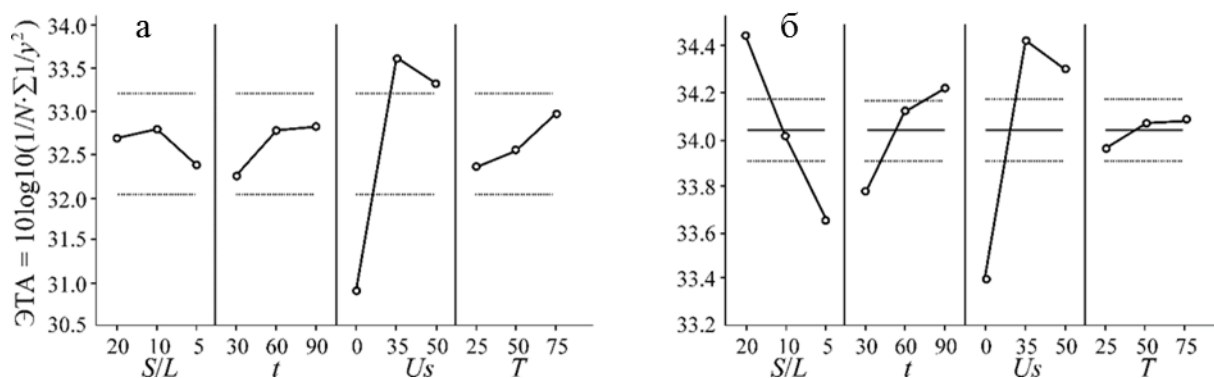


Рисунок 4.12 – Средние отношения S/N при выщелачивании циркония (а) и РЗЭ (б). Среднее значение по уровням факторов $\text{Ср.} = 32,6190$; $\sigma = 1,35059$; $SS_{\text{ош.}} = 0,253575$; $сс = 6$ (а) и $\text{Ср.} = 34,0401$; $\sigma = 0,629183$; $SS_{\text{ошиб.}} = 0,012779$; $сс = 2$ (б) (пунктиром отмечено стандартная ошибка)

Следует отметить нетипичный характер влияния соотношения Т:Ж при выщелачивании РЗЭ: с уменьшением содержания твердой фазы с 20 % до 5 % значение S/N снижается с 34,44 до 33,66. Возможно, увеличение содержания твердой фазы с одновременной ультразвуковой обработкой приводит к более интенсивному взаимодействию между твердыми частицами и дополнительно повышает извлечение РЗЭ в раствор за счет выщелачивания нерастворившихся минералов эвдиалитового концентрата.

Таким образом, оптимальная продолжительность растворения для циркония и РЗЭ составляет 90 мин, интенсивность ультразвуковой обработки — 25 %, температура — 75 °С, соотношение Т:Ж для циркония — 10 %, для РЗЭ — 20 %. Рассчитанные уровни извлечения при данных оптимальных параметрах выщелачивания для циркония равны 47,95 %, для РЗЭ — 56,17 %.

Контрольные эксперименты, проведенные на пробе силикагеля №1 при оптимальных параметрах выщелачивания для проверки воспроизводимости данных, выявили незначительное отклонение ± 2 % от рассчитанных значений: так, извлечение циркония равно 47,6 %, РЗЭ — 55,7 %.

Для определения вклада каждого параметра (Effect) использовался стандартный метод дисперсного анализа (ANOVA) с доверительной вероятностью 95 %. Процентное значение вклада каждого параметра приведено в таблица 4.14 и на рисунок 4.13.

Таблица 4.14 – Результаты дисперсионного анализа

Параметр	DoF*	SoS**	Effect, %
Цирконий			
<i>S/L</i>	2	0,29	1,99
<i>t</i>	2	0,64	4,41
<i>Us</i>	2	13,08	89,56
<i>T</i>	2	0,59	4,04
РЗЭ			
<i>S/L</i>	2	0,93	29,26
<i>t</i>	2	0,30	10,34
<i>Us</i>	2	1,89	59,59
<i>T</i>	2	0,03	0,81

* DoF – степень свободы (число уровней параметра минус 1).

** SoS – сумма квадратов отношений сигнал / шум.

Наиболее важным параметром при выщелачивании циркония является ультразвуковая обработка — 89,6 %, при извлечении РЗЭ ультразвуковая обработка — 59,6 % и соотношение Т:Ж — 29,3 %.

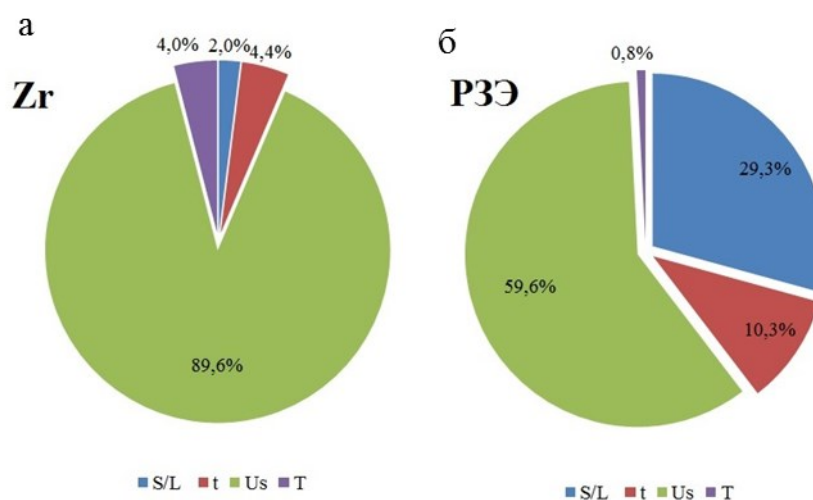


Рисунок 4.13 – Процентный вклад параметров выщелачивания циркония (а) и РЗЭ (б)

Таким образом, на основе стандартного метода дисперсного анализа установлены оптимальные параметры (соотношение Т:Ж 1:10 – 1:20, продолжительность 90 мин, интенсивность ультразвуковой обработки 25 %, температура 75 °С) извлечения ценных компонентов из силикатного геля —

продукта выщелачивания эвдиалитового концентрата, обеспечивающие извлечение циркония 47,95 %, РЗЭ — 56,17 %. Наибольший вклад в процесс извлечения ценных компонентов вносит ультразвуковая обработка и составляет для циркония 89,6 %, для РЗЭ — 59,6 %.

Однако, несмотря на применение энергетических воздействий процесс промывки не обеспечивает извлечение РЗЭ из силикагеля более 60 %.

В настоящей диссертационной работе для извлечения ценных компонентов из силикагеля впервые исследована возможность последовательного использования процесса промывки (без использования ультразвука) и переработки силикагеля в метасиликат натрия с попутным выделением осадка силикатов циркония и РЗЭ, возвращаемого в процесс выщелачивания.

Промывку и последующую переработку силикагеля (проба №2) с попутным извлечением Zr и РЗЭ осуществляли по схеме, представленной на рисунке 4.14.

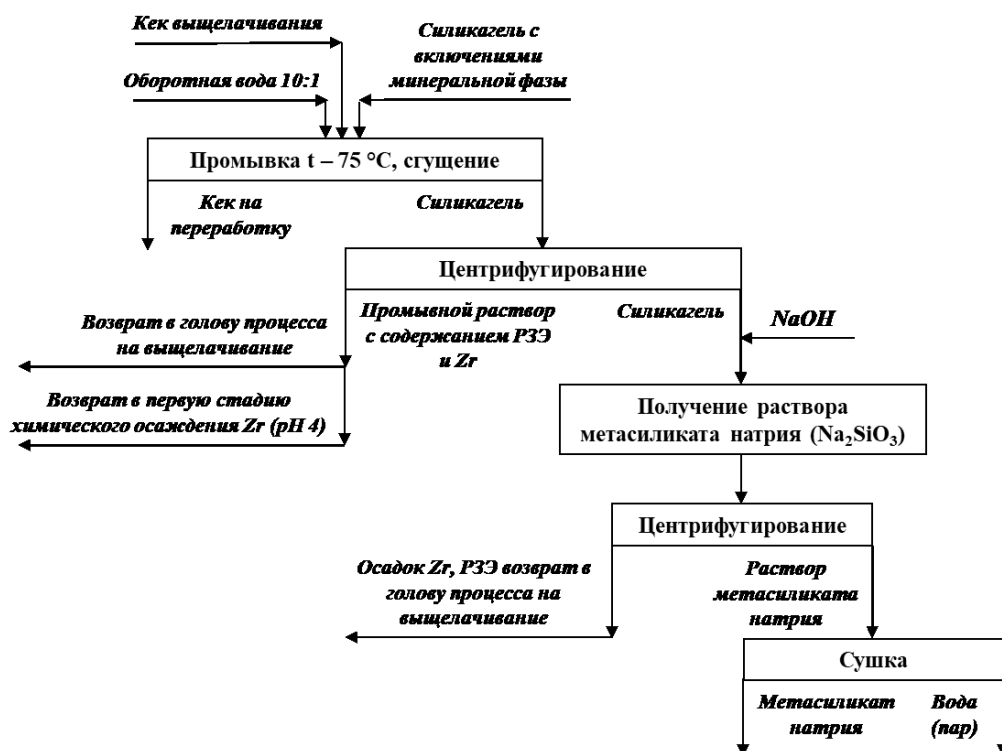


Рисунок 4.14 – Принципиальная схема переработки силикагеля

Согласно представленной схеме силикагель (проба №2) изначально промывали в воде (в т.ч. оборотной) нагретой до 75-80 °C (требуемая температура

растворов в схеме, так как выщелачивание идет при 80 °С) при соотношении 1:10. Данное соотношение силикагеля к воде выбрано на основе выше приведенных результатов исследований по оценке эффективности извлечения РЗЭ из силикагеля методом промывки в зависимости от Т:Ж. Установлено, что наиболее рациональное соотношение промывной воды к силикагелю равное 10:1 обеспечивает извлечение РЗЭ из силикагеля 59,9 %; увеличение объема промывной воды в полтора (15:1) и в два раза (20:1) не эффективно, так как обеспечивает прирост извлечения РЗЭ только на 2,4 и 3,3 % соответственно (таблице 4.15).

Таблица 4.15 – Влияние соотношения промывной воды к силикагелю на извлечение РЗЭ и Zr

	Соотношение промывной воды к силикагелю				
	2,5	5	10	15	20
Извлечение РЗЭ, %	42,7	49,4	59,9	62,3	63,2

Далее, согласно предлагаемой схеме, к выделенному промытому силикагелю (проба №2) добавляется гидроксид натрия (рисунок 4.15, поз. 2). При этом силикагель переходит из гелеобразного в жидкое состояние (раствор метасиликата натрия – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) с попутным выпадением осадка силикатов и гидроксидов Zr, РЗЭ, Al, Mn, Fe и других металлов (рисунок 4.15, поз. 6).

Перевод силикагеля из гелеобразного (не текучего) состояния в жидкое состояние обеспечивается расходом едкого натра около 30,6 кг на 1 тонну предварительно промытого силикагеля или 230,6 кг на 1 тонну исходного эвдиалитового концентрата. Указанный расход едкого натра обеспечивает извлечение Zr и РЗЭ в осадок около 85,6 и 85,1 % соответственно. Объем образующегося осадка составляет около 6,85% от исходного силикагеля при содержании в нем циркония – 1,45 %, РЗЭ – 0,29 %. Возврат полученного осадка в операцию выщелачивания обеспечивает повышение содержания Zr и РЗЭ в продуктивном растворе более чем на 12 % и общего извлечения ценных компонентов более чем на 8 %.

После выделения ценных компонентов раствор метасиликата натрия высушивают для соответствия требованиям (например, ТУ 2145-001-52257004-

2002) по содержанию, %: оксида натрия (Na_2O) – 28,0-30,0; оксида кремния (SiO_2) – 26,0-28,0; нерастворимого в воде остатка – менее 0,05 и др.

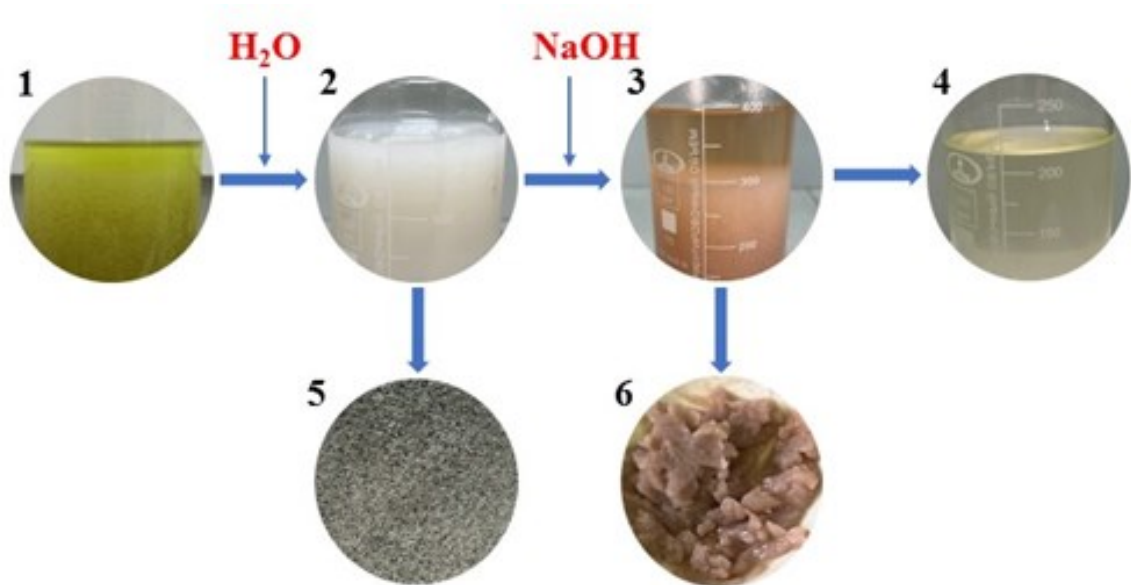


Рисунок 4.15 – Внешний вид получаемых продуктов при переработке силикагеля.

1- исходный силикагель; 2 – силикагель после промывки и выделения кека – остатков, не растворившейся в кислоте минеральной фракции (поз. 5); 3 – переход силикагеля при добавлении едкого натра из гелеобразного в жидкое состояние (раствор метасиликата натрия) с попутным осаждением силикатов Zr и РЗЭ (поз. 6); 4 – раствор метасиликата натрия

Таким образом, промывка силикагеля (1:10) с последующей его переработкой в метасиликат натрия обеспечивает суммарное извлечение из него около 97,3% Zr и 97,1 % РЗЭ. Данный способ снижения потерь ценных компонентов является самым эффективным из всех исследуемых ранее способов повышения эффективности выщелачивания эвдиалитового концентрата и снижения потерь с силикагелем (предварительное щелочное разложение, добавка высоковалентных катионов и «сухое» выщелачивание) вследствие чего он принят в общую разрабатываемую технологическую схему переработки эвдиалитового концентрата.

Выводы по главе 4

Теоретически и экспериментально обоснованы оптимальные условия кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата, в т.ч.:

1. Обоснован выбор азотной кислоты в качестве основного растворителя при выщелачивании концентрата.

2. Экспериментально обоснованы рациональные параметры азотнокислотного выщелачивания концентрата, обеспечивающие извлечение РЗЭ в продуктивный раствор 84%, Zr – 91 %: температура суспензии – 80 °С, продолжительность выщелачивания – 1,5 часа, Т:Ж = 1:20, C_{HNO_3} – 450 г/дм³.

3. Изучена морфология основных минералов эвдиалитового концентрата и установлены рациональные параметры его щелочного разложения: крупность концентрата – 63 мкм, Т – 130°С; t – 6 ч; C_{NaOH} – 40%, Т:Ж = 1:10, обеспечивающие извлечение кремния в раствор до 22,9%. На основе результатов расчета энергии активации разложения, равной 22 кДж/моль, установлено, что скорость растворения кремния контролируется внутренней диффузией, т.е. процесс растворения описывается внутридиффузионной кинетической моделью.

Экспериментально установлено, что предварительное щелочное разложение концентрата обеспечивает при последующем кислотном выщелачивании некое снижение объема силикатного геля в продуктивном растворе в 1,1–1,4 раза в сравнении с обычным азотнокислотным выщелачиванием и повышение общего извлечения Zr с 76,9 % до 90,8 %, РЗЭ – с 79,6 % до 92,6 %.

4. Использование процесса «сухого» выщелачивания, несмотря на достаточно продолжительное (2 часа) выщелачивание с последующей промывкой (1,5 часа), не обеспечивает высокой эффективности извлечения из концентрата ценных компонентов (суммарное извлечение РЗЭ составило 64 % при разложении концентрата исходной крупности и 73% в опыте с использованием измельченного до 63 мкм концентрата), что не позволило рекомендовать данный метод для переработки эвдиалитового концентрата.

5. На основе анализа научно-технической литературы установлено, что образующийся в процессе кислотного выщелачивания силикагель характеризуется

высокой сорбционной способностью по отношению к катионам Zr и РЗЭ. В работе для снижения потерь ценных металлов с силикагелем исследована возможность их замещения в образующемся силикагеле на высоковалентные катионы Al^{3+} и Fe^{3+} путем добавления в процесс азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата избытка солей алюминия или железа ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Показано, что добавление солей $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в количестве 68,0 или 152,2 кг/т, соответственно, обеспечивает относительное снижение потерь РЗЭ с силикагелем на 15%. С учетом более высокой эффективности и более низкого расхода – 68 кг $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на тонну концентрата (13,6 кг Al) в схеме выщелачивания концентрата предпочтительнее использование солей алюминия.

6. Впервые установлена возможность последовательного использования процесса промывки и переработки силикагеля в метасиликат натрия с попутным получением осадка силикатов циркония и РЗЭ, возвращаемого в процесс выщелачивания. Установлено, что промывка силикагеля (1:10) с последующей его переработкой в метасиликат натрия обеспечивает суммарное извлечение из него около 97,3% Zr и 97,1 % РЗЭ. Данный способ снижения потерь ценных компонентов является самым эффективным из всех исследуемых методов снижения потерь ценных металлов с силикагелем (предварительное щелочное разложение, добавка высоковалентных катионов и «сухое» выщелачивание) вследствие чего он принят в общую разрабатываемую технологическую схему переработки эвдиалитового концентрата.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Разрабатываемая технология обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата основана на теоретическом и экспериментальном обосновании и использовании следующих процессов:

1. Предварительное флотационное обогащение концентрата.
2. Азотнокислотное выщелачивание концентрата.
3. Промывка и переработка силикагеля с попутным получением метасиликата натрия и осадка силикатов ценных металлов, возвращаемого в процесс выщелачивания.
4. Переработка продуктивного раствора с использованием двух стадий химического осаждения (на первой – нейтрализация азотнокислого раствора карбонатом кальция до pH 4 с попутным осаждением тетрагидрата нитрата кальция и гидроксида Zr; на второй – последующая нейтрализация азотнокислого раствора карбонатом натрия до pH 6 с попутным осаждением карбонатов РЗЭ).
5. Регенерация карбоната кальция на основе его осаждения из кальцийсодержащих технологических вод с использованием углекислого газа, выделяемого на первой стадии химического осаждения Zr, и аммиака.
6. Выпаривание концентрированных растворов нитрата аммония (образуются после выделения кальция из технологических вод) с получением аммиачной селитры.
7. Закрытие водяных контуров с обеспечением полной циркуляции отработанных продуктивных растворов и промывных вод.

Разработанная технологическая схема обеспечивает получение карбонатов РЗЭ, фосфата циркония, метасиликата натрия и аммиачной селитры, а также регенерацию более 98% карбоната кальция – наиболее расходуемого реагента (6,7 тонн на тонну перерабатываемого концентрата).

Важно отметить, что в диссертационной работе при разработке технологии переработки эвдиалитового концентрата учтены основные принципы современных

и устойчивых подходов к гидрометаллургии («Circular Hydrometallurgy») [90], включая: регенерацию реагентов; закрытие водяных контуров; предотвращение образования отходов; минимальное разнообразие химических реагентов; использование более безопасных реагентов; выбор оптимальных расходов реагентов (рисунок 5.1).

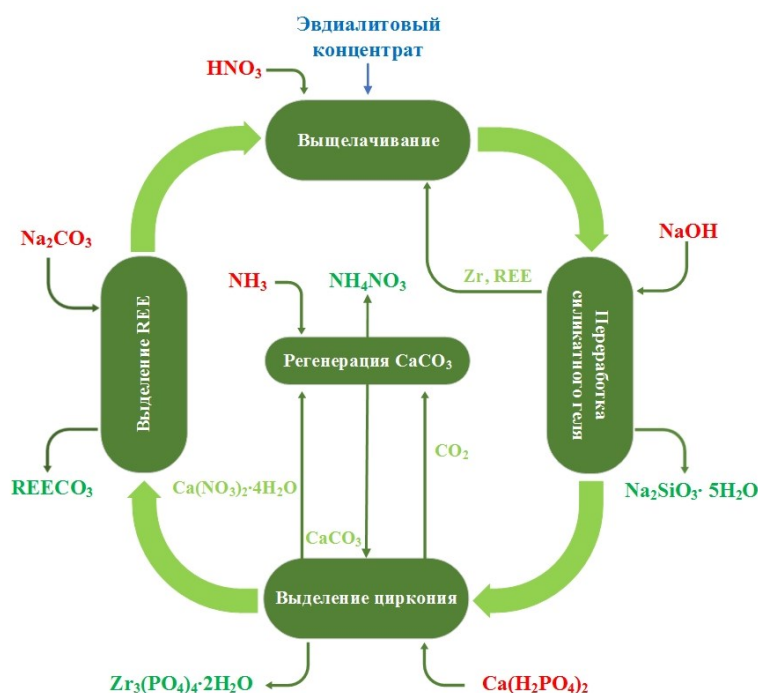


Рисунок 5.1 – Принципиальная схема малоотходной переработки эвдиалитового концентрата

5.1. Флотационное обогащение

В главе 3 настоящей работы экспериментально обоснован реагентный режим флотации, обеспечивающий максимальное (91,26 %) извлечение эвдиалита при повышении качества исходного эвдиалитового концентрата на 7,7 % (минеральный состав – Таблица 5.1): крупность материала -80 мкм; продолжительность агитации с собирателем – 3 минуты, с пенообразователем – 1 минута, флотации – 2 минуты; расход собирателей: ЖКТМ – 1000 г/т, ИМ-50 – 800 г/т, расход пенообразователя МИБК – 150 г/т. Выход концентрата в указанных условиях составляет 82,4 %, содержание в нем оксида циркония – 10,3%, РЗЭ – 1,71 %.

Химический состав и распределение РЗЭ в концентрате, обогащенном методом флотации приведен в таблицах 5.2-5.3.

Таблица 5.1 – Минеральный состав обогащенного методом флотации эвдиалитового концентрата (содержание ZrO_2 – 10,3%, РЗЭ – 1,71 %)

Минерал	Содержание, %
Эвдиалит	79,4%
Эгирин	14,0%
Нефелин	3,6%
Полевой шпат	1,1%
Лопарит	0,5%
Прочие	1,5%
Итого	100,0

Таблица 5.2 – Химический состав обогащенного методом флотации эвдиалитового концентрата

Соединение	Содержание, %	Соединение	Содержание, %
SiO_2	48,85	MnO	2,36
ZrO_2	10,29	MgO	0,29
TiO_2	3,31	BaO	0,20
Fe_2O_3	4,95	SrO	2,34
CaO	5,92	K_2O	1,16
Na_2O	13,44	РЗЭ	1,71
Al_2O_3	5,18	Итого	100,00

Таблица 5.3 – Абсолютное и относительное распределение РЗЭ в концентрате

Элементы	% абс.	% отн.	Элементы	% абс.	% отн.
Y	0,337	19,70	Tb	0,010	0,58
La	0,252	14,75	Dy	0,058	3,41
Ce	0,534	31,23	Ho	0,012	0,71
Pr	0,063	3,67	Er	0,034	2,00
Nd	0,243	14,23	Tm	0,006	0,32
Sm	0,054	3,16	Yb	0,031	1,80
Eu	0,021	1,22	Lu	0,004	0,26
Gd	0,051	2,96	Σ РЗЭ	1,71	100,0

Таким образом, предварительное обогащение эвдиалитового концентрата перед кислотным выщелачиванием включает проведение двух операций: измельчение до 80 мкм и флотацию в указанных выше режимах.

5.2. Выщелачивание

Ранее в главе 4 приведены результаты проведенных исследований по обоснованию типа кислоты и определению рациональных параметров

выщелачивания эвдиалитового концентрата. Установлено, что для выщелачивания концентрата наиболее целесообразным является использование растворов азотной кислоты. При этом рациональные режимы азотнокислотного выщелачивания, обеспечивающие извлечение РЗЭ в продуктивный раствор около 84 %, Zr – около 91 %: температура суспензии – 80 °С, концентрация кислоты – 450 г/дм³, продолжительность выщелачивания – 1,5 часа, Т:Ж = 1:20.

Химические составы продуктивного раствора (после выделения силикагеля центрифугированием) и кека выщелачивания эвдиалитового концентрата в вышеуказанных режимах приведены в таблицах 5.4-5.6 соответственно.

Таблица 5.4 – Химический состав продуктивного раствора, мг/дм³

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
Na	2835,8	Sr	593,3
Mg	16,5	Mn	539,1
Al	532,7	Fe	593,3
K	118,4	Zr	3100
Ca	1249,1	Ba	40,5
Ti	239,1	Hf	30,6
Si	0,1		
Cr	0,5	Nb	0,7
Ni	1,6	Mo	0,8
(ΣРЗЭ – 610,0 мг/дм ³)			
Sc	0,4	Gd	25,6
Y	130,7	Tb	5,2
La	72,1	Dy	30,5
Ce	161,5	Ho	6,6
Pr	21,6	Er	18,8
Nd	84,9	Tm	2,6
Sm	24,0	Yb	15,5
Eu	8,0	Lu	2,0

Таблица 5.5 – Химический состав кека выщелачивания

Соединения	Содержание, %	Соединения	Содержание, %
SiO ₂ /Si	65,62/30,62	MnO	1,41
TiO ₂	3,66	MgO	0,45
Fe ₂ O ₃	5,11	BaO	0,16
CaO	3,36	SrO	1,93

Продолжение таблицы 5.5

Na ₂ O/Na	6,86/5,09	K ₂ O	2,07
Al ₂ O ₃	3,43	Пр.	5,94

Таблица 5.6 – Содержание редких и редкоземельных элементов в кеке выщелачивания

Соединения	Zr	Hf	Ta	Nb	Cs	Th	U	ΣРЗЭ
Содержание, %	2,64	0,1	0,044	>0,25	0,00005	0,02	0,0074	1,05

Установлено, что азотнокислотное выщелачивание концентрата обеспечивает в продуктивном растворе концентрацию циркония около 3,1 г/дм³, РЗЭ – около 0,61 г/дм³, доминирующими РЗЭ являются Се, Y, Nd и La. Вместе с ценными компонентами в раствор при выщелачивании эвдиалитового концентрата переходят катионы Na, Ca, Fe, Al, Mn, Sr, Ti, Mg и др.

На основе анализа химического состава кека выщелачивания с учетом растворимости минералов в растворах азотной кислоты, можно предположить, что кек выщелачивания эвдиалитового концентрата в большей степени представлен эгирином (до 47 %), эвдиалитом (до 29,2 %) и полевыми шпатами (около 6%). Достаточно высокое (1,05%) содержание в кеке РЗЭ обусловлено низкой растворимостью лопарита в азотной кислоте, что может способствовать повышению его содержания в кеке до 1,67 %.

Таким образом, кек выщелачивания содержит ценные минералы и может быть переработан для получения товарных продуктов, содержащих эгирин и полевой шпат, например, методом магнитной сепарации.

При этом, кек выщелачивания в сравнении с исходным концентратом обогащен кремнием и титаном, при значительном снижении содержания натрия, кальция, марганца и алюминия. Содержание Zr в кеке составляет 2,64%, РЗЭ – 1,05%.

Важно отметить, что в кеке выщелачивания (при выходе около 9%) содержание тория составляет от 0,01 % до 0,03 %, урана – около 0,0074 %; в исходном концентрате содержание тория составляет от 0,005 % до 0,008 %, урана – около 0,0028 %. Данный факт позволяет предположить, что торий, в большей

степени, присутствует в лопарите, который из-за устойчивости к азотной кислоте полностью переходит в кек выщелачивания.

Таким образом, для переработки эвдиалитового концентрата в качестве основного процесса выбран метод азотнокислотного выщелачивания с реализацией в указанных выше режимах, обеспечивающий извлечение РЗЭ в продуктивный раствор около 84 %, Zr – около 91 %.

5.3. Переработка продуктивного раствора выщелачивания

Для селективного извлечения из продуктивного раствора выщелачивания Zr и РЗЭ использован метод химического осаждения, основанный на двухстадийной его нейтрализации [52,81,91-93], включающей: нейтрализацию азотной кислоты углекислым кальцием (карбонатом кальция) с выделением в осадок гидрооксидов Zr, Al и Fe на первой стадии; последующую нейтрализацию кислоты углекислым натрием (карбонатом натрия) с осаждением карбонатов РЗЭ.

На рисунках 5.2 а и 5.2 б представлены зависимости извлечения Zr, РЗЭ, Al и Fe в осадок тетрагидрата нитрата кальция от значений pH среды (повышение pH обеспечивается карбонатом кальция) в изотермических условиях (20 °С). Видно, что эффективность осаждения циркония увеличивается с ростом pH, и при значении водородного показателя 4,0 цирконий извлекается в осадок на 99,9 %. При этом наряду с Zr из продуктивного раствора в осадок извлекается 80,1 % алюминия и 99,8 % железа. Суммарные потери редкоземельных элементов с осадком, получаемым при pH 4 составляют около 5,4 %.

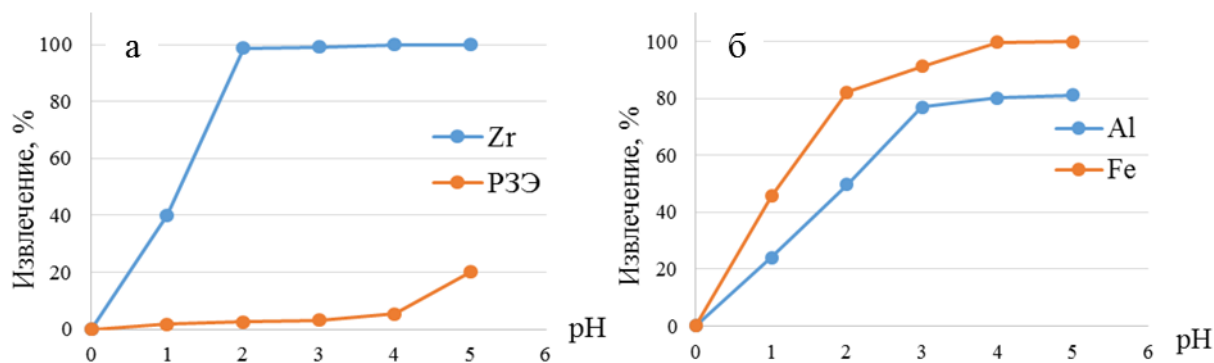


Рисунок 5.2 – Влияние pH раствора на извлечение в осадок: Zr и РЗЭ (а); Al и Fe (б)

Дальнейшее увеличение pH до 5,0 приводит к резкому повышению потерь РЗЭ до 20,0 % вследствие их соосаждения с Zr, что, вероятно, связано с началом их осаждения в виде карбонатов. При этом из-за снижения растворимости CaCO_3 с увеличением pH раствора его удельный расход возрастает в 1,4 раза с 95 до 135 г/дм³ (рисунок 5.3).

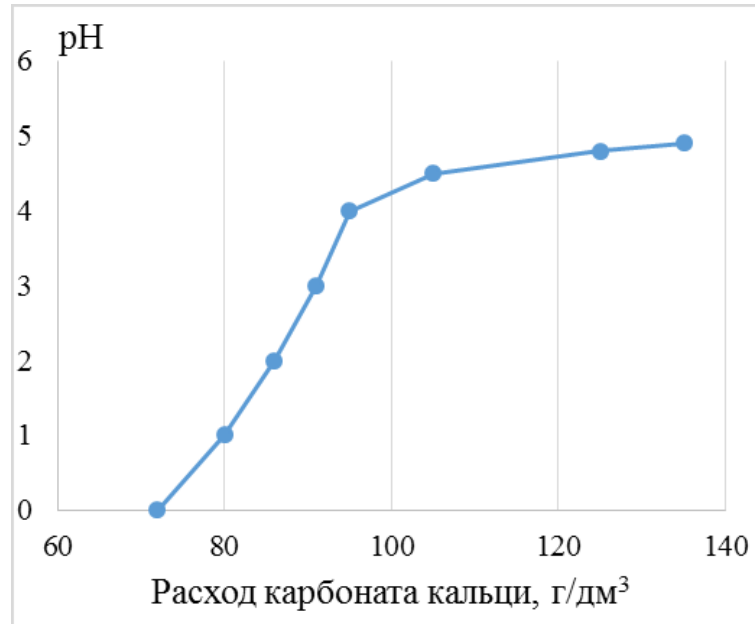
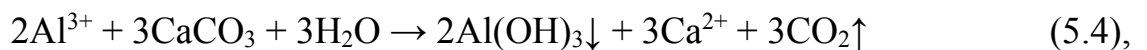
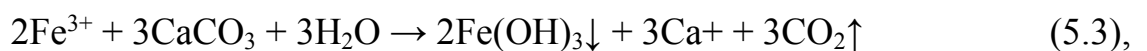
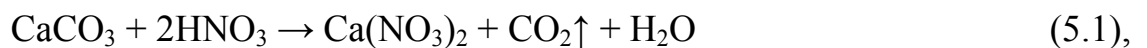


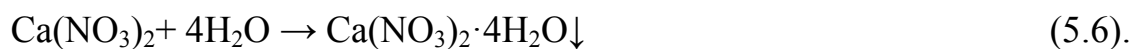
Рисунок 5.3 – Влияние удельного расхода углекислого кальция на pH раствора

Таким образом, наиболее рациональная величина pH, создаваемая в первой стадии химического осаждения, составляет 4 ед. Для химического осаждения на первой стадии потребуется около 6,7 тонны углекислого кальция на 1 тонну исходного концентрата.

В процессе химического осаждения Zr и металлов примесей (Fe, Al и др.) из продуктивного раствора при его нейтрализации до pH 4,0 (первая стадия химического осаждения) протекают следующие реакции:



При этом по мере повышения концентрации нитрата кальция в растворе происходит кристаллизация и осаждение тетрагидрата нитрата кальция по реакции:



В связи с этим, получаемый на первой стадии химического осаждения, продукт, несмотря на практически 100 % извлечение в него Zr, характеризуется низкой его концентрацией и, в большей степени, представлен тетрагидратом нитрата кальция (рисунок 5.4, таблица 5.7). Кроме того, в осадок в достаточном количестве выпадают гидрооксиды алюминия и железа.



Рисунок 5.4 – Внешний вид получаемого на первой стадии Zr-содержащего осадка

Таблица 5.7 – Химический состав получаемого на первой стадии Zr-содержащего осадка

Соединение	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Содержание, %	1,21	0,09	0,84	0,56	0,04	41,83	0,4	0,16	1,18
Соединение	SO ₃	Cl	HfO ₂	Ni	Sr	Ta	PЗЭ	ZrO₂	Пр.
Содержание, %	0,02	0,08	0,09	0,02	0,15	<0,01	0,05	5,1	48,18

В следствие низкой концентрации циркония в получаемом на первой стадии осаждения продукте предложена его последующая переработка, включающая следующие операции:

- растворение осадка азотнокислыми водами при соотношении 2:1, использованными в процессе промывке силикагеля для получения Zr-содержащего раствора, характеризующегося высокой концентрацией нитрата кальция;

- агитация Zr-содержащего раствора с фосфорнокислым кальцием для получения и осаждения фосфата циркония;
- центрифугирование и промывка осадка фосфата циркония;
- фильтрация и сушка.

В результате взаимодействия Zr-содержащего раствора (характеризующегося высокой концентрацией нитрата кальция) с фосфорнокислым кальцием при расходе около 0,13 т на 1 тонну эвдиалитового концентрата (115 % от стехиометрического расхода фосфорнокислого кальция; таблица 5.8) по реакции 5.7 в осадок выпадает водонасыщенный фосфат циркония (рисунок 5.5).

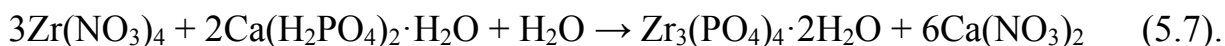


Таблица 5.8 – Извлечение фосфата циркония в зависимости от расхода фосфорнокислого кальция

Стехиометрическое соотношение, %	100	105	110	115	120
Расход $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, кг на тонну эвд. концентрата/ на 1 кг Zr	113,3/1,84	118,9/1,94	124,6/2,03	130,5/2,12	135,9/2,21
Извлечение циркония, %	81,3	92,4	98,4	99,2	99,5

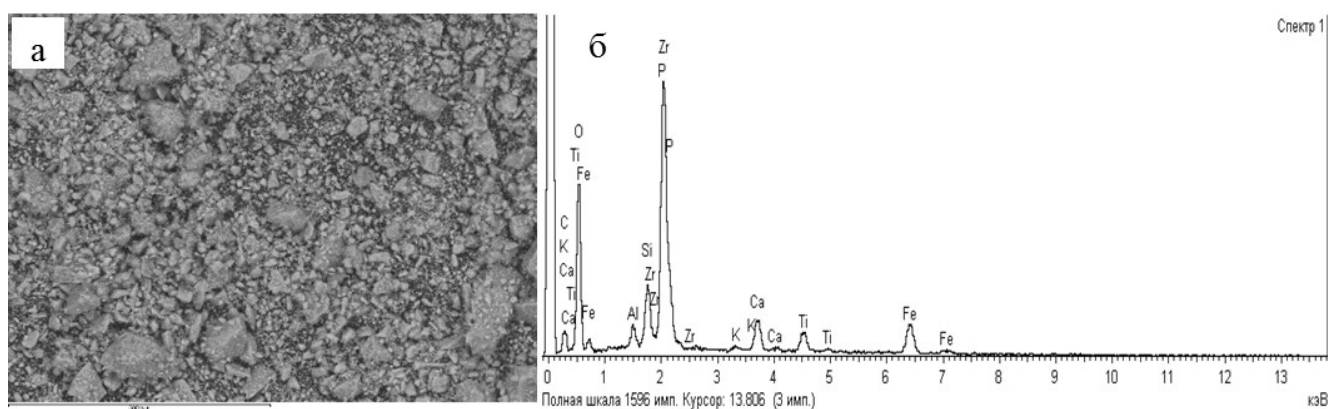


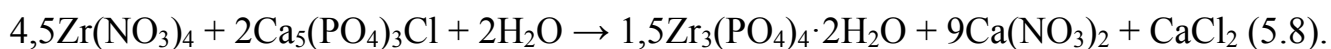
Рисунок 5.5 – Внешний вид получаемого осадка фосфата циркония (а) и рентгеновский спектр (б)

Промывка полученного водонасыщенного осадка фосфата циркония для снижения содержания в нем нитрата кальция при соотношении жидкой фазы к осадку более 5:1 с последующей фильтрацией и сушкой обеспечивает получение содержания в нем Zr около 30 % ($Zr_3(PO_4)_4 \cdot 2H_2O \sim 76$ %; в пересчете на $ZrO_2 \sim 40,5$ %). Остальные примеси представлены, в основном нитратом кальция, соединениями железа, алюминия и титана (таблица 5.9). Важно отметить, что РЗЭ не извлекаются в получаемый фосфат циркония, а вместе с промывными (оборотными) водами возвращаются в схему.

Таблица 5.9 – Химический состав получаемого фосфата циркония

Элемент	Zr	P	Fe	Si	Al	Ca	K, Na	Ti	Hf	О и пр,
Содержание, %	30,0	13,9	3,0	1,0	1,0	1,5	0,2	1,0	0,56	47,84

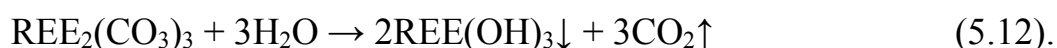
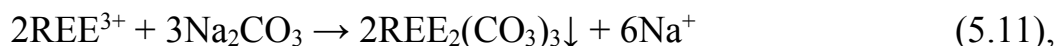
Для снижения эксплуатационных затрат автором [94] предложено использовать в качестве фосфатов апатитовый концентрат:



В настоящей работе подтверждено, что использование апатитового концентрата (г. Апатиты) с содержанием P_2O_5 39,39 % приводит к незначительному снижению содержания циркония в конечном продукте на 3-5 % при неизменном (более 99 %) извлечении. При этом расход апатитового концентрата в сравнении с фосфорнокислым кальцием увеличивается в 1,4 раза до 0,19 тонн на тонну эвдиалитового концентрата.

Для повышения качества и стоимости получаемого фосфата циркония, в который также извлекается практически весь гафний, можно рекомендовать процесс его дополнительной переработки: растворение в азотной кислоте с последующим направлением в цикл экстракционного разделения циркония и гафния с использованием раствора трибутилфосфата в углеводородном разбавителе для получения особо чистых соединений циркония и гафния [64].

В процессе последующего химического осаждения РЗЭ (вторая стадия химического осаждения) из продуктивного раствора при его нейтрализации до pH 6,0 с использованием более растворимого соединения – углекислого натрия, протекают следующие реакции:



Установлено, что при удельном расходе углекислого натрия около 0,14 тонн на тонну концентрата (pH 6,0) достигается максимальное извлечение РЗЭ 95,5 % в твердую фазу.

Полученный карбонатный осадок РЗЭ направляют на фильтрацию с последующей промывкой водой при соотношении более 10:1, повторной фильтрацией и сушкой. В итоге получается продукт с содержанием РЗЭ около 25 % (таблица 5.10-5.11). Получаемый продукт представлен мелкими округлыми частицами, содержащими РЗЭ группы церия (La, Ce и Nd), иттрий и синтетические гидроксильные аналоги минералов группы бастназита: гидроксилбастнезит $(\text{Ce, La, Y})\text{CO}_3(\text{OH, F})$ или гидроксилсинхизит $\text{CaREE}(\text{CO}_3)_2\text{OH}$. Кроме того, диагностированы отложения водных карбонатов редкоземельных элементов, кальцитинита $(\text{Ce, La})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, лантанита $(\text{Ce, La, Nd})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, или кальциоанквилита $\text{CeCa}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 5.10 – Элементный состав получаемого карбоната РЗЭ

Элемент	Zr	Al	Ca	О и пр.	РЗЭ
Содержание, %	0,02	16,00	3,8	55,18	25,00

Таблица 5.11 – Распределение РЗЭ в получаемом карбонате (концентрате)

РЗЭ	Y	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Pr	Gd	Dy	Er	др,
Содержание, %	5,16	3,61	8,13	3,36	0,82	0,59	0,79	0,75	0,85	0,50	0,44
Относительное содержание, %	20,64	14,44	32,52	13,44	3,28	2,36	3,16	3,00	3,4	2,00	1,76

Таким образом, экспериментально установлено, что переработка продуктивного раствора на основе использования двух стадий химического осаждения обеспечивает эффективное селективное получение Zr (в виде фосфата) и РЗЭ (в виде карбонатов). Извлечение из продуктивного раствора Zr по предлагаемой схеме достигает 99,9 %, РЗЭ – 94,6 %. При этом потерянные РЗЭ возвращаются в схему за счет переработки отработанных продуктивных растворов с получением карбоната кальция (в который переходят недоизвлеченные РЗЭ), повторно используемого в первой стадии химического осаждения.

5.4. Переработка силикагеля

Разработанная и предлагаемая схема переработки силикагеля с попутным извлечением силикатов ценных компонентов и получением метасиликата натрия подробно описана в разделе 4.3.4 данной работы. Установлено, что промывка водой (в т.ч. оборотной) силикагеля при соотношении 10:1 и температуре более 75 °С обеспечивает извлечение РЗЭ из силикагеля 57 %.

Перевод силикагеля из гелеобразного (не текучего) состояния в жидкое состояние обеспечивается расходом едкого натра 30,6 кг на 1 тонну предварительно промытого силикагеля или 230,6 кг на 1 тонну исходного эвдиалитового концентрата. Указанный расход едкого натра обеспечивает извлечение Zr и РЗЭ в осадок около 85,6 и 85,1 % соответственно. Объем образующегося осадка составляет около 6,85% от исходного силикагеля при содержании в нем циркония – 1,45 %, РЗЭ – 0,29 %. Возврат полученного осадка в операцию выщелачивания обеспечивает повышение содержания Zr и РЗЭ в продуктивном растворе более чем на 12 % и общего извлечения ценных компонентов более чем на 8 %.

В сумме промывка силикагеля с последующей переработкой в метасиликат натрия обеспечивает извлечение из него около 97,3% Zr и 97,1 % РЗЭ.

Характеристика химического состава, получаемого методом выпаривания метасиликата натрия приведена в таблице 5.12. Установлено, что получаемый продукт соответствует требованиям ТУ 2145-001-52257004-2002 (массовая доля оксида натрия – от 28 до 30 %; массовая доля оксида кремния – от 26 до 28 %).

Таблица 5.12 – Химический состав метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

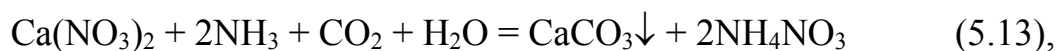
Соединение	Содержание, %	Соединение	Содержание, %
SiO_2/Si	26,06/12,16	Ca	0,01
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}$	28,15/20,89	$\sum \text{РЗЭ}$	0,02
Al	0,94	Sr	1,27
Mn	0,65	Nb	0,17
Ti	0,48	Hf	<0,05
Fe	0,02	H_2O	39,96
Zr	0,09	прочее	2,18

Таким образом, разработана технологическая схема, обеспечивающая извлечение из силикагеля до 97,3 % Zr и 97,1 % РЗЭ с попутным получением товарного метасиликата натрия.

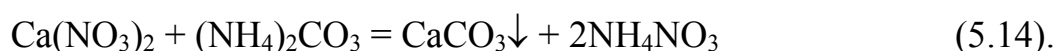
5.5. Регенерация карбоната кальция

Регенерация до 98% используемого в значительных количествах (более 6,7 тонн на тонну перерабатываемого эвдиалитового концентрата) карбоната кальция в первой стадии химического осаждения для нейтрализации раствора азотной кислоты, обеспечивает снижение потерь Zr и РЗЭ на 3-7% за счет того, что в регенерируемый (осаждаемый) карбонат кальция из отработанных продуктивных растворов и промывных вод переходят не извлеченные ранее катионы ценных компонентов. Регенерацию карбоната кальция (с попутным получением аммиачной селитры) из отработанных и насыщенных катионами кальция растворов предлагается осуществлять добавлением в них CO_2 -газа около 3,1 тонн на тонну перерабатываемого концентрата, выделяемого по реакции 5.1 в первой стадии

химического осаждения, и аммиака около 2,34 тонн (можно заменить на гидроксид аммония) на тонну перерабатываемого концентрата по реакции:



В проводимых лабораторных исследованиях в данной работе взамен смеси углекислого газа и аммиака использовали карбонат аммония:



Оптимальный расход карбоната аммония определен на основе результатов исследований по оценке эффективности регенерации (осаждения) карбоната кальция из отработанных продуктивных растворов и промывных вод, представленных на рисунке 5.6. Установлено, что оптимальный расход карбоната аммония равный 287 кг/м³ (6,6 тонны на тонну концентрата) обеспечивает регенерацию (осаждение) до 98 % карбоната кальция. Увеличение расхода карбоната аммония не эффективно, так как не обеспечивает повышение как массы, так и качества получаемого карбоната кальция, а приводит только к большей минерализации отработанных продуктивных растворов.

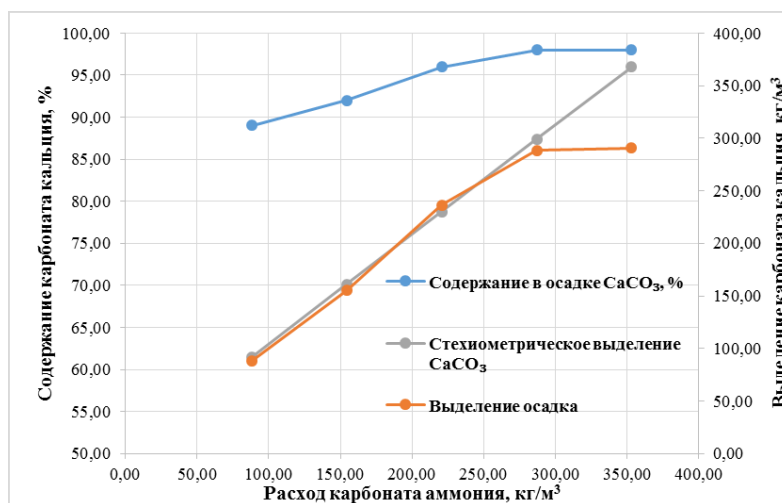


Рисунок 5.6 – Зависимость содержания карбоната кальция от расхода карбоната аммония

Таким образом, обоснована и экспериментально подтверждена возможность регенерации до 98% карбоната кальция из отработанных продуктивных растворов за счет добавления в них CO_2 -газа около 3,1 тонн на тонну перерабатываемого концентрата, и аммиака около 2,34 тонн на тонну перерабатываемого концентрата.

5.6. Выпаривание растворов нитрата аммония

Отработанные продуктивные растворы, получаемые после выделения из них катионов кальция путем добавления CO_2 -газа и аммиака (в исследованиях – карбоната аммония) представляют из себя насыщенные растворы нитраты аммония (см. реакцию 5.13), содержащие незначительное количество примесей: кремния, катионов (Na^+ , Fe^{3+} , Ca^{2+} , и др.) и фосфат-ионов.

Характеристика химического состава получаемой аммиачной селитры приведена в таблице 5.13. Предварительно установлено, что продукт соответствует аммиачной селитре второго сорта согласно ГОСТ 2-2013 (суммарная массовая доля нитратного и аммонийного азота в сухом веществе не менее 34%).

Таблица 5.13 – Химический состав аммиачной селитры

Соединения	Содержание, %	Соединения	Содержание, %
N/ NH_4NO_3	34,07/97,2	Ti	0,06
Na	0,24	Ca	1,08
Fe	0,19	прочее	1,15
Mn	0,08		

Таким образом, теоретически и экспериментально подтверждена возможность попутного получения аммиачной селитры при азотнокислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата.

5.7. Технологическая схема переработки эвдиалитового концентрата с рециркуляцией отработанных продуктивных растворов и промывных вод

На основе результатов, проведенных теоретических и экспериментальных исследований впервые разработана малоотходная технология схема переработки

эвдиалитового концентрата. Предлагаемая технологическая схема с качественно-количественными показателями представлена на рисунке 5.7.

Согласно представленной на рисунке 5.7 схеме исходный эвдиалитовый концентрат, предварительно обогащенный методом флотации поступает на азотнокислотное выщелачивание в режиме: концентрация кислоты – 450 г/л, температура – 80 °С, Т:Ж – 1:20. Вместе с концентратом и раствором кислоты в процесс дополнительно поступают:

-осадок, содержащий 1,45 % Zr (добавляет 8,97% извлечения) и 0,29 % РЗЭ (добавляет 8,02 % извлечения), полученный при переработке силикагеля в раствор метасиликат натрия в объеме 0,43 м³ на 1 тонну исходного эвдиалитового концентрата;

- азотнокислые растворы, полученные после промывки силикагеля, содержащие 0,4 г/дм³ Zr (добавляет 5,94% извлечения) и 0,08 г/дм³ РЗЭ (добавляет 5,17 % извлечения).

Пульпа после выщелачивания поступает на центрифугирование для отделения силикагеля и кека от продуктивного раствора.

Доизвлечение из силикагеля ценных металлов с попутным осаждением из него не растворившейся минеральной фазы (кека) обеспечивается промывкой геля водой (в том числе оборотной) при соотношении 10:1 в течение 1,5 часов при температуре не менее 75 °С. При промывке геля происходит естественное осаждение кека под действием силы тяжести. Кек выводится из схемы для последующей переработки. Далее уже чистый (без минеральных включений) силикагель отделяется от жидкой фазы методом центрифугирования и путем добавления едкого натра в количестве 0,34 кг на 1 м³ геля, переходит из гелеобразного состояния в раствор метасиликата натрия. В виду того, что в сильно щелочной среде силикаты Zr, РЗЭ и других (кроме К и Na) металлов нерастворимы они выпадают в осадок, также отделяемый методом центрифугирования. В пересчете на 1 тонну концентрата (силикагеля) образуется 0,47 м³ осадка с содержанием 1,45 % циркония и 0,29 % РЗЭ. Осадок, как было написано ранее, возвращается в процесс выщелачивания.

Полученный раствор метасиликата натрия в объеме 6,6 м³ (на 1 тонну концентрата) поступает на выпаривание, что обеспечивает получение 1,22 т метасиликата натрия пятиводного и 5,99 м³ дистиллированной воды, направляемой в операцию промывки чернового концентрата РЗЭ (карбонатов РЗЭ). Извлечение (потери) Zr с получаемым метасиликатом натрия составляют 1,51 %, РЗЭ – 1,4 %.

Одна часть промывных азотнокислых вод, используемых в процессе промывки силикагеля и содержащих 0,4 г/дм³ Zr и 0,08 г/дм³ РЗЭ, возвращается в объеме 11,22 м³ в процесс выщелачивания, что сокращает расход азотной кислоты на 12,2 %, вторая часть промывных вод в объеме 57,91 м³ (на 1 тонну концентрата) поступает на первую стадию химического осаждения Zr из продуктивного раствора.

Продуктивный раствор выщелачивания после выделения из него кека и силикагеля методом центрифугирования в объеме 12,42 м³ также поступает на первую стадию химического осаждения. При нейтрализации азотнокислых растворов до pH 4, используется карбонат кальция. Расход карбоната кальция составляет около 6,7 тонны на тонну эвдиалитового концентрата. После нейтрализации выделяется СО₂ газ – 3,1 т, направляемый на стадию регенерации СаСО₃. Нейтрализованный раствор до pH 4 фильтруется с отделением осадка Са(НО₃)₂*4Н₂О объемом около 8,12 м³ (содержание циркония 0,59 %, РЗЭ – 0,01 %) и раствором РЗЭ объемом 65,71 м³ (содержание циркония 0,0003 г/дм³, РЗЭ – 0,21 г/дм³).

Полученный осадок Са(НО₃)₂*4Н₂О растворяется промывными азотнокислыми водами объемом 15,63 м³ с последующей агитацией раствора с Са(Н₂РО₄)₂ и фильтрацией для выделения фосфата циркония в осадок с содержанием Zr – 7,25 % и РЗЭ – 0,01 %. Слив направляется на стадию регенерации СаСО₃.

Для повышения качества, фосфат циркония поступает на промывку и далее на сушку с получением итогового прокуда с содержанием Zr – 30,61 % (извлечение 89,44 %) и РЗЭ – 0,05 % (извлечение 0,62 %).

Регенерация CaCO_3 осуществляется добавлением в слив стадии «фильтрация 2» CO_2 -газа около 3,1 тонн на тонну перерабатываемого концентрата и аммиака около 2,34 тонн. Получаемый раствор фильтруется с отделением и возвращением карбоната кальция на первую стадию химического осаждения Zr из продуктивного раствора.

Отработанный продуктивный раствор объемом 21,79 м³, получаемый после выделения из него катионов кальция, выпаривается до получения аммиачной селитры – 6,78 м³.

Продуктивный раствор после первой стадии химического осаждения – 65,71 м³ с содержанием циркония 0,0003 г/дм³ и РЗЭ – 0,21 г/дм³ нейтрализуется до pH 6 с использованием карбоната натрия. Расход карбоната натрия составляет около 0,14 тонны на тонну эвдиалитового концентрата

Получаемый раствор фильтруется с получением осадка карбонатов РЗЭ, содержащего Zr – 0,01 % и РЗЭ – 9,22 %, и слива, который направляется на стадию промывки силикагеля.

С целью повышения качества, осадок карбонатов РЗЭ поступает на промывку и далее на сушку с получением итогового прокуда с содержанием Zr – 0,03 % (извлечение 0,02 %) и РЗЭ – 25,03 % (извлечение 82,00 %).

Закрытие водяных контуров с обеспечением полной циркуляции отработанных продуктивных растворов и промывных вод способствует повышению эффективности и экологической безопасности разработанной технологической схемы переработки эвдиалитового концентрата. Так, например, только замена воды, поступающей в процесс выщелачивания для разбавления кислоты, на раствор после промывки силикагеля обеспечивает повышение концентрации ценных компонентов в продуктивном растворе более чем на 5% и снижение расхода азотной кислоты на 12,2%.

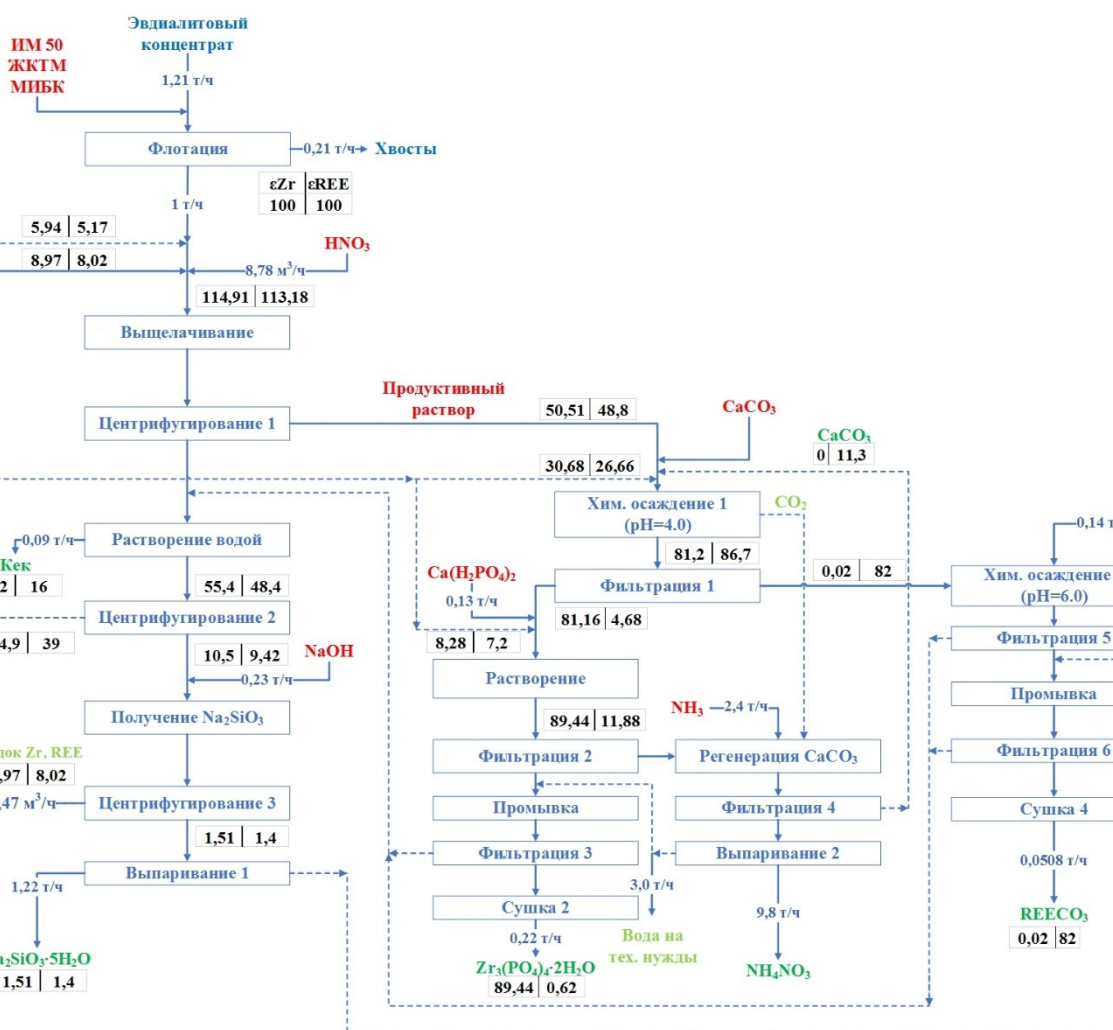


Рисунок 5.7 – Принципиальная технологическая схема переработки
эвдиалитового концентрата с качественно-количественными показателями

5.8. Материальный баланс потоков

Результаты расчета материального баланса потоков по основным элементам представлены в таблице 5.14.

Таблица 5.14 – Материальный баланс потоков

[illegible]

Продолжение таблицы 5.14

Фосфорнокислый кальций $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$					22,3						
ИТОГО:	228,0	291,9	27,4	34,7	118,2	76,2	19,9	18,3	19,8	3808,4	17,1
Выходит по схеме:											
Кек	79,6	13,2	4,7	9,3	6,2	6,9	5,7	2,8	4,2	5,8	2,7
Фосфат циркония			2,2	6,7	3,3	68,2	2,2			20,6	0,1
Карбонаты РЗЭ			9,0		2,1					2,5	14,0
Аммиачная селитра		23,9		18,4	106,3		6,1	7,6		3338,4	
Метасиликат натрия	148,3	254,8	11,5	0,3	0,2	1,2	5,8	7,9	15,5	441,1	0,2
ИТОГО:	284,0	370,7	24,6	35,7	119,1	76,2	16,6	18,6	20,3	3808,4	17,1

В результате расчета материального баланса установлено, что основные потери Zr и РЗЭ связаны с кеком выщелачивания.

Сходимость материального баланса по каждому элементу подтверждает достоверность химических составов получаемых продуктов и возможность реализации предложенной схемы.

5.9. Оценка экономической эффективности разработанной технологии переработки эвдиалитового концентрата

Результаты ориентировочной оценки эксплуатационных затрат разработанной технологии переработки эвдиалитового концентрата (на 1 тонну исходного сырья) приведены в таблицах 5.15-5.16. Показано, что стоимость затрат на электроэнергию составит около 13113 руб. При этом самым дорогим (~ 8620 руб.) является процесс выпаривания, необходимый для получения аммиачной селитры и метасиликата натрия (таблица 5.15). Однако такие низкие затраты на выпаривание можно достигнуть только с использованием испарителей мгновенного вскипания, вакуум-выпарных аппаратов с механической рекомпрессией водяного пара или аналогичного оборудования. Без использования высокотехнологичного оборудования для выпаривания затраты будут выше в 8-10 раз.

Наиболее существенную часть затрат (415000,7 руб.) на переработку концентрата составляют реагенты (таблица 5.16). Наибольшие затраты обусловлены расходом азотной кислоты (297115 руб.), карбонатом кальция (866511

руб.) и аммиака (60000 руб.). Регенерация 98 % карбоната кальция обеспечивает снижение его расхода с 6,7 до 0,13 т/ч на тонну концентрата, что обеспечивает экономию около 849180 руб. (789180 – за вычетом расходов на аммиак).

Из данных, приведенных в таблице 5.17, видно, что без получения дополнительной товарной продукции в виде аммиачной селитры и метасиликата натрия переработка эвдиалитового сырья экономически не целесообразна: убытки при переработке 1 тонны концентрата составят 87589 руб. Получение же дополнительной продукции обеспечивает рентабельность технологии: валовая прибыль ориентировочно составит около 145010 руб. на 1 тонну перерабатываемого концентрата (табл. 18). Необходимо отметить, что стоимость получаемых карбонатов РЗЭ составляет всего 3,35 % стоимости получаемой всей готовой продукции.

Повышение рентабельности переработки можно достигнуть улучшением качества получаемых продуктов. Так, например, повышение содержания $Zr_3(PO_4)_4$ в циркониевом концентрате до 99 % обеспечит увеличение его стоимости в 2,33-2,93 раза с 1500 до 3500-4400 рублей за 1 кг; получение из карбонатов РЗЭ отдельно каждого редкоземельного элемента увеличит стоимость получаемой редкоземельной продукции более чем в 10 раз.

Таблица 5.15 – Затраты на электроэнергию

Операции	Объем поток а, м ³ /ч	Уд. расход электроэнергии , кВт*ч/м ³	Суммарное потребление электроэнергии , кВт*ч/м ³	Стоимость электроэнергии, руб,	% от общих затрат
Нагрев воды	11,22	5,81	65,14	325,69	0,08
Нагрев азотной кислоты	8,78	41,67	365,83	1829,17	0,43
Центрифугирование	119,40	1,00	119,40	596,98	0,14
Фильтрация	208,13	1,63	338,69	1693,47	0,40
Сушка, испарение	28,73	60,00	1723,93	8619,66	2,01
Перекачка воды (насосное оборудование)	190,59	0,07	13,65	68,24	0,02
Итого:				13133,21	

Таблица 5.16 – Затраты на реагенты

Реагенты	Расход, т/ч	Стоимость за 1 т, руб.	Регенерация реагента, тонн/ч	Суммарная стоимость, руб.	% от общих затрат
HNO ₃	12,38	24000,00		297115,20	69,40
CaCO ₃	6,70	129330,00	6,57	17330,22	4,05
NaOH	0,23	27000,00		6210	1,45
Na ₂ CO ₃	0,14	22000,00		3023,20	0,71
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	0,13	240000,00		31322,08	7,32
NH ₃	2,29- 2,40	25000,00		60000,00	14,01
Итого:				415000,7	
Сумм, затраты, руб.				428133,91	100,00

Таблица 5.17 – Стоимость продукции

Получаемая продукция	Объем продукци и, т/ч	Стоимость за 1 тонну, руб.	Стоимость продукции, руб.	% от общей стоимост и
Фосфат циркония	0,22	1500000,00	334050,00	56,98
Метасиликат натрия	1,22	30000,00	36600,00	6,24
Карбонаты РЗЭ	0,05608	350000,00	19628,00	3,35
Аммиачная селитра	9,8	20000,00	196000,00	33,43
Итого:			586278	100,00
Валовая прибыль, руб. на 1 т эвдиалитового концентрата:			586278-13133,21- 428133,91 = 145010,88	

Таким образом, на основе представленных расчетов показана экономическая целесообразность переработки эвдиалитового концентрата по разработанной малоотходной технологии за счет попутного получения дополнительной товарной продукции (аммиачной селитры и метасиликата натрия). Установлено, что переработка концентрата только с получением циркониевого и РЗ концентратов не рентабельна и экономически нецелесообразна.

Выводы по главе 5

На основе теоретических и экспериментальных исследований разработана и апробирована энергоэффективная и ресурсосберегающая технология комплексной переработки эвдиалитового концентрата, обеспечивающая итоговое извлечение Zr – 89 % и PЗЭ – 82 % за счет:

- организации процесса переработки силикагеля с получением метасиликата натрия и попутным выделением силикатов PЗЭ и Zr, обеспечивающей снижение потерь PЗЭ с 48,44 % до 1,4%, Zr —с 55,38 % до 1,51 %;

- переработки, получаемого в первой стадии химического осаждения, Zr-содержащего тетрагидрата нитрата кальция в фосфат циркония и растворы нитрата кальция с попутным получением (регенерацией более 98 %) из них карбоната кальция, возвращаемого на первую стадию химического осаждения, обеспечивающей снижение потерь PЗЭ на 11,26 %;

- замены чистой воды, поступающей в процесс выщелачивания для разбавления кислоты, на раствор после промывки силикагеля, обеспечивающей повышение концентрации ценных компонентов в продуктивном растворе более чем на 5 % и снижение расхода азотной кислоты на 12,2 %.

Предлагаемая схема обеспечивает высокое (более 97,6 %) извлечение Zr и PЗЭ из продуктивного раствора, полное закрытие водяных контуров и получение дополнительной товарной продукции в виде 9,8 тонны аммиачной селитры и 1,22 тонны метасиликата натрия с переработки 1 тонны эвдиалитового концентрата.

Предварительными расчетами показана экономическая целесообразность переработки эвдиалитового концентрата с учетом получения дополнительной товарной продукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных теоретических и экспериментальных исследований изложены новые научно обоснованные технологические решения по разработке технологии обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата, имеющие существенное значение для развития минерально-сырьевой базы редкометаллического сырья.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. На основе литературного анализа установлено, что Россия владеет не менее 20 % мировых геологических запасов РЗЭ, однако объемы добычи сырья составляют около 2 % от мировых. Одним из перспективных источников получения РЗЭ в России является Ловозерское эвдиалитовое месторождение ввиду огромных запасов и высокого содержания РЗЭ иттриевой группы.

2. В результате изучения современного состояния технологий переработки редкометаллического сырья установлено, что наиболее перспективным методом переработки эвдиалитовых концентратов является кислотное разложение с последующим извлечением редких и редкоземельных элементов из продуктивных растворов. Однако реализация данного метода на практике затруднена в следствие значительного расхода кислот и ряда других реагентов, образования больших объемов жидких солевых отходов и потерь ценных компонентов с силикагелем. В связи с этим в настоящее время отсутствует действующая промышленная технология переработки эвдиалитовых руд и концентратов с получением циркония и РЗЭ.

3. Использование процесса флотации при обогащении эвдиалитового концентрата обеспечивает снижение содержания в нем оксида кремния, представленного примесными минералами в концентрате с 29,2 % до 21,2 % (на 27 отн. %) и повышение качества концентрата на 7,7 % (с 71,7 % до 79,4 %) при извлечении эвдиалита 91,3 %.

Оптимальные параметры флотации эвдиалитового концентрата: расход собирателей ЖКТМ – 1000 г/т, ИМ-50 – 800 г/т, пенообразователя МИБК – 150 г/т, значение pH пульпы – 4, крупность минеральной фракции – -80 мкм.

4. В результате изучения морфологии поверхности частиц эвдиалитового концентрата, процесса гелеобразования и показателей извлечения Zr и РЗЭ при выщелачивании азотной, серной и соляной кислотами установлена целесообразность использования азотной кислоты в качестве основного растворителя. Оптимальные параметры азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата (температура суспензии – 80 °С, продолжительность выщелачивания – 1,5 часа, Т:Ж = 1:20, C_{HNO_3} – 450 г/дм³) обеспечивают извлечение РЗЭ в продуктивный раствор 84 %, Zr – 91 %.

5. Установлено, что высокие потери Zr (48,8 %) и РЗЭ (43,8 %) с силикагелем при азотнокислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата обусловлены образованием связей ценных металлов, характеризующихся высоким отношением их заряда к ионному радиусу, с атомами кислорода депротонированной кремниевой кислоты. Данные связи ингибируют процесс поликонденсации, способствуя образованию менее плотного и сильно насыщенного продуктивным раствором силикагеля.

6. Теоретически и экспериментально установлена возможность последовательного использования процесса промывки и переработки силикагеля в метасиликат натрия с попутным получением осадка силикатов циркония и РЗЭ, возвращаемого в процесс выщелачивания. Разработанный метод обеспечивает суммарное извлечение из силикагеля более 97 % Zr и РЗЭ. Предварительное щелочное разложение, добавка высоковалентных катионов и «сухое» выщелачивание не эффективны для снижения потерь ценных металлов с силикагелем.

7. Экспериментально установлено, что переработка продуктивного раствора на основе использования двух стадий химического осаждения обеспечивает эффективное селективное получение фосфата циркония (содержание Zr 30 %) и карбонатов РЗЭ (содержание РЗЭ 25 %).

8. Научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность регенерации до 98 % наиболее расходуемого (6,6 тонны на 1 тонну концентрата) карбоната кальция из отработанных и насыщенных катионами кальция растворов с попутным получением аммиачной селитры. Возврат регенерированного карбоната кальция в первую стадию химического осаждения обеспечивает снижение потерь РЗЭ на 11,26 %.

9. Разработана и апробирована энергоэффективная и ресурсосберегающая технология комплексной переработки эвдиалитового концентрата, обеспечивающая итоговое извлечение Zr – 89 % и РЗЭ – 82 %. Предлагаемая схема обеспечивает высокое (более 97,6 %) извлечение Zr и РЗЭ из продуктивного раствора, полное закрытие водяных контуров и получение дополнительной товарной продукции в виде аммиачной селитры и метасиликата натрия.

10. Предварительными расчетами показана экономическая целесообразность переработки эвдиалитового концентрата с учетом получения дополнительной товарной продукции. Получение аммиачной селитры и метасиликата натрия обеспечивает рентабельность технологии: валовая прибыль ориентировочно составит **около 145 тыс. руб.** на 1 тонну перерабатываемого концентрата.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jamal Ait Brahim, Sara Ait Hak, Brahim Achiou, Rachid Boulif, Redouane Beniazza, Rachid Benhid Kinetics and mechanisms of leaching of rare earth elements from secondary resources, *Minerals Engineering*, Volume 177, 2022, 107351.
2. Богатырева Е.В., Чуб А.В., Ермилов А.Г., Хохлова О.В. Эффективность щелочно-кислотного способа комплексного выщелачивания эвдиалитового концентрата. Часть 1 // Цветные металлы. 2018. № 7. С. 57–61. DOI: 10.17580/tsm.2018.07.09.
3. Богатырева Е.В., Чуб А.В., Ермилов А.Г., Хохлова О.В. Эффективность щелочно-кислотного способа комплексного выщелачивания эвдиалитового концентрата. Часть 2 // Цветные металлы. 2018. № 8. С. 69–74. DOI: 10.17580/tsm.2018.08.09.
4. Самонов А.Е., Мелентьев Г.Б. Эвдиалит: переоценка промышленной значимости [Электронный ресурс] – 2008. – URL: https://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=382 (дата обращения 23.11.2020).
5. Производство редких и редкоземельных металлов/Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. – М.: Бюро НДТ,– 2017.– 210 с.
6. Savel'eva I.L. The rare-earth metals industry of Russia: Present status, resource conditions of development // *Geography and Natural Resources*. – 2011. – V. 32(1). – pp. 65–71. DOI: 10.1134/S1875372811010112.
7. Переработка эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии: монография / Э. П. Локшин, О. А. Тареева. — Апатиты: Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2023. — 108 с.: ил.
8. Захаров В. И., Скиба Г. С., Соловьев А. В., Лебедев В. Н., Майоров Д. В. Некоторые аспекты кислотной переработки эвдиалита // Цв. металлы. — 2011. — № 11. — С. 25 – 29.
9. Лебедев В. Н. Сернокислотная технология эвдиалитового концентрата // ЖПХ. — 2003. — Т. 76. — № 10. — С. 1601 – 1605.

10. Лебедев В. Н., Щур Т. Е., Майоров Д. В., Попова Л. А., Серкова Р. П. Особенности кислотного разложения эвдиалита и некоторых редкометалльных концентратов Кольского полуострова // ЖПХ. — 2003. — Т. 76. — № 8. — С. 1233 – 1237.
11. Davris, P.; Stopic, S.; Balomenos, E.; Panias, D.; Paspaliaris, I.; Friedrich, B. Leaching of rare earth elements from eudialyte concentrate by suppressing silica gel formation. *Miner. Eng.* 2017, 108, 115–122.
12. Chizhevskaya, S.V.; Chekmarev, A.M.; Klimenko, O.M.; Povetkina, M.V.; Sinegribova, O.A.; Cox, M. Non-Traditional methods of treating high-Silicon containing rare elements. In *Proceedings of the Hydrometallurgy'94*, Cambridge, UK, 11–15 July 1994.
13. Dibrov, I.A.; Chirkst, D.E.; Litvinova, T.E. Experimental Study of Zirconium(IV) Extraction from Fluoride-Containing Acid Solutions. *Russ. J. Appl. Chem.* 2002, 75, 195–199.
14. Chanturia V.A., Minenko V.G., Samusev A.L., Chanturia E.L., Koporulina E.V. The Mechanism of Influence Exerted by Integrated Energy Impacts on Intensified Leaching of Zirconium and Rare Earth Elements from Eudialyte Concentrate // *Journal of Mining Science*. 2017. Vol. 53, Issue 5. P. 890–896.
15. Chanturia V.A., Minenko V.G., Samusev A.L., Ryazantseva M.V., Koporulina E.V. Influence Exerted by Ultrasound Processing on Efficiency of Leaching, Structural, Chemical, and Morphological Properties of Mineral Components in Eudialyte Concentrate // *Journal of Mining Science*. 2018. Vol. 54, Issue 2. P. 285–291.
16. Chanturiya V.A., Minenko V.G., Samusev A.L., Chanturia E.L., Koporulina E.V., Bunin I., Ryazantseva M.V. The Effect of Energy Impacts on the Acid Leaching of Eudialyte Concentrate // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2021. 42(7). P. 484–495.
17. ИТС 24-2020. Производство редких и редкоземельных металлов.
18. Qi, D. Extraction of Rare Earths from RE Concentrates / D. Qi // *Hydrometallurgy of Rare Earths*. Elsevier, – 2018. – P. 1–185.

19. Wu, S. Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – A critical review. / S. Wu, L. Wang, L. Zhao, P. Zhang, H. El-Shall, B. Moudgil, X. Huang, L. Zhang // Chem. Eng. J. – 2018. – Vol. 335. – P. 774–800.

20. Литвинова Т.Е. Получение соединений индивидуальных РЗЭ и попутной продукции при переработке низкокачественного редкометального сырья: Дисс. докт. техн. наук/ Санкт-Петербург. 2014. 318 с.

21. Цыликов О. В. Магнитные материалы на основе редкоземельных металлов. / О.В. Цыликов, Д.А. Ребровская // Энергетика, экология, химия: сборник студенческих работ.–Ульяновск: УлГТУ, 2013.– С. 238.

22. Jacques Lucas, Pierre Lucas, Thierry Le Mercier, Alain Rollat, William Davenport. Chapter 12 – Polishing with Rare Earth Oxides mainly cerium oxide CeO₂ // Rare Earth (science, technology, production and use). 2015. P.191-212.

23. Петрянов-Соколов И.В. Популярная библиотека химических элементов / И.В. Петрянов-Соколов. – Москва: Наука, 1983. – С. 113-114.

24. Найдек В.Л. Некоторые размышления о механизме образования шаровидного графита в чугунах/В. Л. Найдек, А. М. Верховлюк // Процессы литья. – 2014. – №. 1. – С. 47-54.

25. Binnemans K., Jones P.T. Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps // Journal of Rare Earths. 2014. Vol. 32. No. 3. P. 195–200

26. Хромова Е.А. Возраст и петрогенезис пород щелочно-ультраосновного карбонатитового Белозиминского массива (Восточный Саян): Дисс. канд. техн. наук/ Улан-Удэ. 2020. 164 с.

27. Информационно - аналитический портал: www.infomine.ru

28. United States Geological Survey Mineral Commodity Summaries. – 2023.

29. Информационно - аналитический портал: <https://supermagnet.ru/news/Top-10-stran-proizvoditelej-redkozemelnih-metallov.html>.

30. Информационно - аналитический портал: <https://nedradv.ru/nedradv/ru/resources?obj=ab05b068239ede80d3dd35cf406b4000>

31. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов российской федерации в 2021 году.

32. Информационно - аналитический портал:
<https://www.ft.com/content/4dc538e8-c53e-41df-82e3-b70a1c5bae0c>

33. Информационно - аналитический портал: <https://lynasrareearths.com/>

34. Информационно - аналитический портал: <https://rfgf.ru>

35. Быховский, Л. З. Цирконий России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы / Л. З. Быховский, Л. Б. Зубков, Е. Д. Осокин // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. Москва : ВИМС, 1998. № 2. 120 с.

36. Захарова, И. Б. Комплексное использование ресурсного потенциала эвдиалитовых луювритов / И. Б. Захарова, В. И. Белобородов, Г. П. Андронов // Экологическая стратегия развития горнодобывающей отрасли — формирование нового мировоззрения в освоении природных ресурсов. Санкт-Петербург, 2014. Т. 1. С. 202–208.

37. Информационно - аналитический портал:
https://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=382

38. Глущенко Ю.Г., Нечаев А.В., Поляков Е.Г. Пути развития редкоземельной отрасли Российской Федерации// Химическая технология. 2016. Т.17. №10. С.453-459.

39. Yang, X., Satur, J. V., Sanematsu, K., Laukkanen, J., & Saastamoinen, T. (2015). Beneficiation studies of a complex REE ore. Minerals Engineering, 71, 55–64.

40. Найфонов Т. Б., Белобородов В. И., Захарова И. Б. Флотационное обогащение комплексных титановых и циркониевых руд. Апатиты: КНЦ РАН, 1994. -156 с.

41. Захарова И. Б., Найфонов Т. Б. Флотация эвдиалита из руды. // Обогащение руд. — 1973. — № 5. — С. 23 – 25.

42. Ney Paul (1973) Die Flotierbarkeit der Minerale unter besonderer Berücksichtigung ihrer Zeta-Potentiale. In Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen. Springer Vienna. p.69-190.

43. Найфонов Т. Б., Белобородов В. И., Захарова И. Б., Зорина Т. А. Разработка прогрессивной технологии обогащения эвдиалитовых руд // Обогащение руд. — 1991. — № 1. — С. 15 – 17.
44. Найфонов Т. Б., Белобородов В. И., Захарова И. Б., Зорина Т. А. Флотация эвдиалита реагентами на основе фосфорной кислоты // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 1991. — № 3. — С. 23 – 26.
45. Stark, T., Silin, I. & Wotruba, H. Mineral Processing of Eudialyte Ore from Norra Kärr. J. Sustain. Metall. 3, 32–38. 2017
46. Silin, I.; Gürsel, D.; Büchter, C.; Weitkämper, L.; Wotruba, H. Recovery of Catapleiite and Eudialyte from Non-Magnetic Fraction of Eudialyte ore Processing of Norra Kärr Deposit. Minerals 2022, 12, 19.
47. Christopher Marion, Ronghao Li, Kristian E. Waters. A review of reagents applied to rare-earth mineral flotation / Advances in Colloid and Interface Science. 2020. P. 279.
48. Захаров В. И., Воскобойников Н. Б., Скиба Г. С., Соловьев А. В., Майоров Д. В., Матвеев В. А. Разработка солянокислотной технологии комплексной переработки эвдиалита // Зап. Горн. ин-та. — 2005. — Т. 165. — С. 83 – 85.
49. Johnsen O., Ferraris G., Gault R., Grice J., Kampf A., and Pekov I. The nomenclature of eudialytegroup minerals, Canadian Mineralogist, 2003, Vol. 41. — P. 785 – 794.
50. Jha M. K., Kumari A., Panda R., Kumar J. R., Yoo K., and Lee J. Y. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, Hydrometallurgy, 2016, Vol. 165. — P. 2 – 26.
51. Ma Y., Stopic S., Gronen L., and Friedrich B. Recovery of Zr, Hf, Nb from eudialyte residue by sulfuric acid dry digestion and water leaching with H₂O₂ as a promoter, Hydrometallurgy, 2018, Vol. 181. — P. 206 – 214.
52. Ma Y., Stopic S., Gronen L., Milivojevic M., Obradovic S., and Friedrich B. Neural network modeling for the extraction of rare earth elements from eudialyte concentrate by dry digestion and leaching, Metals, 2018, Vol. 8, Issue 4. — 267 p.

53. Коленкова М.А., Яшникова О.М., Сажина В.А., Романцева Т.И. Исследования по извлечению циркония, ниобия и РЗМ из эвдиалитового концентрата // Известия ВУЗов. Сер. цветная металлургия. 1982. № 1. С. 543-551.

54. Челищев Н.Ф., Мотов Д.Л., Бучко СЛ. Кинетика взаимодействия эвдиалита с разбавленной серной кислотой // Журнал прикладной химии. 1982 г. Т. 55. № 8. С.1840-1842.

55. Zakharov, V.I., Maiorov, D.V., Alishkin, A.R., Matveev, V.A., 2011. Causes of insufficient recovery of zirconium during acidic processing of lovozero eudialyte concentrate. Russ. J. Non-Ferr. Met. 52 (5), 423–428.

56. Дибров, И. А. Термодинамическое исследование кислотного вскрытия эвдиалитового концентрата / И. А. Дибров, Д. Э. Чиркст, Т. Е. Литвинова // ЖПХ. 1996. Т. 69, № 5. С. 727–730.

57. Дибров, И. А. Распределение элементов при сернокислотной переработке эвдиалитового концентрата / И. А. Дибров, Д. Э. Чиркст, Т. Е. Литвинова // Цв. металлы. 2002. № 12. С. 38–41.

58. Vaccarezza V, Anderson C (2018) Rare metal technology 2018: beneficiation and leaching study of Norra Kärr eudialyte mineral. TMS: Springer International Publishing.

59. Silin, I.; Dertmann, C.; Cvetković, V.S.; Stopic, S.; Friedrich, B. Prevention of Silica Gel Formation for Eudialyte Study Using New Digestion Reactor. Minerals 2024, 14, 124.

60. Захаров В.И., Кислых В.В., Маслобоев В.А. Вскрытие эвдиалитового концентрата азотной кислотой // Химическая технология редких элементов и минерального сырья. Сб. статей. Апатиты: изд. АН СССР, 1986. С. 5-7.

61. Калинин В.Т., Николаев А.И., Захаров В.И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1999. 225 с.

62. Разработка технологии получения и оптимальных условий кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата // Отчет о НИР. – М.: ФГБУ «ВИМС», 2016. – С. 16.

63. Зайцев В.А., Груздева А.Н., Громяк И.Н. и др. Экспериментальная оценка скорости разложения эвдиалита азотной кислотой. Экспериментальная геохимия. Т.2. 33. 2014, с. 296-299.

64. Патент № 2742330 Российская Федерация, МПК C22B 59/00. Способ переработки эвдиалитового концентрата: заявл. 18.08.2020 : опубл. 04.02.2021 /Штуца М. Г. [и др.]. Бюл. № 4.

65. Коровин В. Н., Скиба Г. С., Воскобойников Н. Б. Влияние условий вскрытия эвдиалита соляной кислотой на извлечение циркония // Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы: сборник трудов науч. конф. (Апатиты, 1 апреля 2003 г.). Апатиты, 2003. С. 27–28.

66. Майоров Д. В., Захаров В. И., Матвеев В.А., Алишкин А.Р. Осаждение и отделение кремнезёма при солянокислотном разложении эвдиалита // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр : материалы II междунар. конф. (Москва, 15–18 сентября 2003 г.). Москва, 2003. С. 244–245.

67. Патент № 2522074 Российская Федерация, МПК C22B 59/00, C22B 34/14, C22B 3/06 (2006.01). Способ переработки эвдиалитового концентрата: № 2013121267/02: заявл. 07.05.2013: опубл. 10.07.2014 / Матвеев В. А., Калинин В. Т., Майоров Д. В., Красилов С. А.; ИХТРЭМС КНЦ РАН. Бюл. № 20.

68. Voßenkaul, D., Birich, A., Müller, N., Stoltz, N., Friedrich, B., 2016. Hydrometallurgical processing of eudialyte bearing concentrates to recover rare earth elements via low-temperature dry digestion to prevent the silica gel formation. J. Sust. Metall., 1–11.

69. Говорухина, О. А. Взаимодействие эвдиалита с растворами NaOH и КОН в гидротермальных условиях / О. А. Говорухина, В. А. Маслобоев // Химико-металлургическая переработка минерального и техногенного сырья Кольского полуострова. Апатиты : КФАН СССР, 1988. С. 29–30.

70. Хохлова О.В., Богатырева Е.В., Любахин П.А., Аксенов С.М., Акименко М.И. Исследование возможности эффективного щелочного вскрытия

эвдиалитового концентрата с применением механоактивации // ВЕСТНИК РАЕН. — 2015. — № 4. — С. 50-52.

71. Чантурия В. А., Чантурия Е. Л., Миненко В. Г., Самусев А. Л. Интенсификация процесса кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата на основе использования энергетических воздействий // Обогащение руд. — 2019. — № 3. — С. 29-35.

72. Чантурия В.А. Научное обоснование и разработка инновационных процессов извлечения циркония и РЗЭ при глубокой и комплексной переработке эвдиалитового концентрата // Записки Горного института. 2022. Т. 256. С. 505-516.

73. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т. Механизмы дезинтеграции минеральных сред при воздействии мощных электромагнитных импульсов // Известия РАН. Серия физическая. — 2004. — Т. 68. — № 5. — С. 629-631.

74. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Ковалев А.Т. Наносекундные электрические разряды между частицами полупроводниковых сульфидных минералов в водной среде // Известия РАН. сер. Физическая. — 2009. — Т. 73. — № 5. — С. 726-729.

75. Чантурия В.А., Копорулина Е.В., Миненко В.Г., Самусев А.Л. Влияние энергетических воздействий на структурно-химические преобразования основных минералов эвдиалитового концентрата при азотнокислотном выщелачивании. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2019, №4, С.131-140.

76. S.H. Yin, J.N. Pei, F. Jiang, S.W. Li, J.H. Peng, L.B. Zhang, S.H. Ju, C. Srinivasakannan, Ultrasound-assisted leaching of rare earths from the weathered crust elution-deposited ore using magnesium sulfate without ammonia-nitrogen pollution, Ultrason. Sonochem. 41 (2018) 156–162.

77. Bansal N.P. Influence of several metal ions on the gelation activation energy of silicon Tetraethoxide. Journal of the American Ceramic Society, Volume 73, Issue 9, September 1990, Pages 2647-2652.

78. Balinski P.A., Atanasova O., Wiche et al. Recovery of REEs, Zr(Hf), Mn and Nb by H₂SO₄ leaching of eudialyte concentrate, Hydrometallurgy 2019. P. 176-186.

79. Marshall W.L., Chen C.-T.A., Amorphous silica solubilities—VI. Postulated sulfatesilicic acid solution complex. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1982, 46 (3), 367–370.
80. Митрофанова Г.В., Иванова В.А., Никитина И.В. Оценка свойств комплексообразующих реагентов-собираателей флотации эвдиалита. *Вестник МГТУ*. Т18, №2, 2015 г. С209-213.
81. Чантурия В. А., Миненко В. Г., Самусев А. Л, Копорулина Е.В., Кожевников Г.А. Физико-химическое и энергетическое воздействие на процесс выщелачивания эвдиалитового концентрата // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле, 2022, Т. 505, № 2, стр. 149-158.
82. Levenspiel O. *Chemical Reaction Engineering*. 3rd ed. John Wiley & Sons Inc., 1999. 684 p.
83. Davison R.L., Natusch D.F., Wallace J.R., Evans Jr C. Trace Elements in Fly Ash. Dependence of Concentration on Particle Size // *Environmental Science & Technology*. 1974. V. 8(13). P. 1107–1113.
84. Makanyire T., Jha A., Sutcliffe S. Kinetics of Hydrochloric Acid Leaching of Niobium from TiO₂ Residues // *Int. J. Miner. Process.* 2016. 157 (Suppl. C). P. 1–6.
85. Wu D., Wang X., Li D. Extraction Kinetics of Sc(III), Y(III), La(III) and Gd(III) from Chloride Medium by Cyanex 302 in Heptane Using the Constant Interfacial Cell with Laminar Flow // *Chem. Eng. Process. Process. Intensif.* 2007. V. 46. P. 17–24.
86. Taguchi G. *System of experimental design: engineering methods to optimize quality and minimize costs*, Kraus Int. Publications, 1987.
87. Achmad Chusnun Ni'am, Ya-Fen Wang, Shyh-Wei Chen, Sheng-Jie You. Recovery of rare earth elements from waste permanent magnet (WPMs) via selective leaching using the Taguchi method, *J. of the Taiwan Institute of Chem. Eng.*, 2019, Vol. 97. — P. 137 – 145.
88. Mondal S., Paul B., Kumar V., Singh D. K., Chakravartty J. K. Parametric optimization for leach-ing of cobalt from Sukinda ore of lateritic origin — A Taguchi approach, *Separation and Purification Technology*, 2015, Vol. 156, No. 2. — P. 827 – 834.

89. Srivalli H. and Nagarajan R. Mechanistic study of ultrasoundassisted solvent leaching of sodium and potassium from an Indian coal using continuous and pulsed modes of operation, Chem. Eng. Commun., 2019, Vol. 206, No. 2. — P. 207 – 226.

90. Binnemans, K., Jones, P.T. The Twelve Principles of Circular Hydrometallurgy. J. Sustain. Metall. 9, 1–25 (2023). <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00636-3>.

91. Чантурия В.А., Самусев А.Л., Миненко В.Г., Кожевников Г.А. Извлечение редких и редкоземельных элементов из силикатного геля - продукта выщелачивания эвдиалитового концентрата // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2021. № 6. С. 142-149.

92. Чантурия В.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л., Копорулина Е.В., Рязанцева М.В. Извлечение циркония и редкоземельных элементов из растворов выщелачивания эвдиалитового концентрата. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 2020, №4, с. 139-148.

93. Balinski A., Wiche O., and Kelly N. Separation of rare earth elements from contaminants and valuable components by in-situ precipitation during the hydrometallurgical processing of eudialyte concentrate, J. Hydrometallurgy, 2020, Vol. 194. — P. 105300.

94. А.с. № 45283 Описание способа выделения циркония из кислых растворов. И.Я. Башилов. 1935 г.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № ИС_2-13/19 по определению радиационно-гигиенических характеристик эвдиалитового концентрата

	Министерство науки и высшего образования РФ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тамма обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» Региональная лаборатория радиационного контроля ПРОТОКОЛ	Страница 1 Всего страниц 2
---	--	-------------------------------

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № ИС_2-13/19 по определению радиационно-гигиенических характеристик

от 05.09.2019 г.

Радиационно-гигиеническая оценка материалов выполняется на основании действующих нормативно-правовых документов и Заключения о состоянии измерений в лаборатории № 14, выданного 12.08.2019 г. ФБУН «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Мурманской области», срок действия до 11.08.2022 г.

Наименование заказчика: ИППЭС КНЦ РАН.

Наименование и характеристика исследуемых проб: Эвдиалитовый концентрат.

Дата поступления проб в лабораторию: 02.09.2019.

Дата проведения измерений: 04.09.2019.

Методы анализа: гамма - спектрометрический.

Аппаратура: – радиологический комплекс «Прогресс-АрБГ», зав. № 0326, Свидетельство о поверке № 2241/14407, выдано 09.10.2018 г. ФБУ «Мурманский ЦСМ»; срок действия до 08.10.19 г.

Исполнители: подготовка счетных образцов; выполнение гамма-спектрометрического анализа, обработка результатов – Икконен П.В.; оформление протокола, заключение, рекомендации – Семушин В.В.

Условия измерений: температура – 21°C, влажность – 70 %, масса счетных образцов 70 г, экспозиция – 1200 с; геометрия измерений – чашка «Петри».

Таблица 1 – Радиационные характеристики пробы.

Номер навески	Удельная активность, Бк/кг			$A_{\Sigma\text{эф}}$, Бк/кг
	Ra-226	Th-232	K-40	
1	492±81	351±70	143±321	961±201
2	435±81	367±78	154±377	926±216
3	457±83	373±79	206±389	960±221
Средняя*	461±51	364±24	168±66	949±61

*Значения удельных активностей и абсолютных погрешностей определения рассчитаны в соответствии с ГОСТ 30108-94.

Мощность амбиентного эквивалента дозы γ -излучения, измеренная на поверхности исследуемых пробы массой 1 кг, находилась на уровне 0.12-0.13 мкЗв/ч (фон – 0.10 мкЗв/ч).

Рекомендации:

Данные продукты относятся к минеральному сырью и материалам с повышенным содержанием природных радионуклидов.

Эффективная удельная активность ($A_{\Sigma\text{эф}}$) пробы выше 740 но ниже 1500 Бк/кг., данные продукты относятся ко II классу минерального сырья и материалов, содержащих природные радионуклиды (п. 5.2., СанПиН 2.6.1.2800-10).

В организациях, осуществляющих добывающих и перерабатывающих, использующих минеральное сырье и материалы с $A_{\Sigma\text{эф}}$ более 740 Бк/кг или продукцию

	Министерство науки и высшего образования РФ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» Региональная лаборатория радиационного контроля	Страница 2 Всего страниц 2
	ПРОТОКОЛ	

на их основе, эффективная годовая доза облучения работников, за счет природных источников ионизирующего излучения в производственных условиях, не должна превышать 5 мЗв/год (п. 3.1.1., СанПиН 2.6.1.2800-10).

В случае превышения дозы облучения 5 мЗв/год должны приниматься меры по снижению доз облучения работников или рассматриваться вопрос о прекращении (приостановке) работ.

В случаях, когда экономически обоснованные защитные мероприятия не позволяют обеспечить на отдельных рабочих местах облучение работников в дозе менее 5 мЗв/год, допускается отнесение соответствующих работников по условиям труда к персоналу группы А согласно НРБ-99/2009 (п. 3.1.2., СанПиН 2.6.1.2800-10).

При работе с данными продуктами, необходим радиационный контроль, включающий (ОСПОРБ-99/2010 п. 5.2.6):

- контроль годовых эффективных доз облучения работников, за счет природных источников ионизирующего излучения;
- контроль $A_{\Sigma\text{эф}}$ природных радионуклидов в используемом сырье, материалах и изделиях, готовой продукции, при производстве которой применяются сырье, производственные отходы.

При транспортировании минерального сырья могут создаваться условия, когда уровень мощности дозы гамма-излучения на поверхности транспортного средства превышает природный радиационный фон, что является поводом для задержания груза при пересечении границы. Данные материалы могут транспортироваться без ограничений по радиационной безопасности СанПиН 2.6.1.1281-03 и НП-053-16.

Нормативные документы:

1. «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности» (ОСПОРБ-99/2010), СП 2.6.1.2612-10;
2. Гигиенические требования по ограничению облучения населения за счет природных источников ионизирующего излучения. СанПиН 2.6.1.2800-10. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. 85 с.
3. Методика измерения активности радионуклидов с использованием спинтилляционного γ -спектрометра с программным обеспечением «ПРОГРЕСС». Свидетельство № 40090.3Н700 от 22.12.2003 г. Менделеево, ГНМЦ ВНИИФТРИ, 30 с.
4. Методические рекомендации по приготовлению счётных образцов для спектрометрических комплексов с программным обеспечением «ПРОГРЕСС». Разработана: Центром метрологии ионизирующих излучений ВНИИФТРИ, ООО «НТЦ Амплитуда», экземпляр № 450 принадлежит ИХТРЭМС КНЦ РАН, 17 с.

Полная или частичная перепечатка настоящего протокола без разрешения испытательной лаборатории (центра) запрещена.

Протокол испытаний ИС_2-13/19 от 04.09.2019г. (2 с.) составлен в 2-х экземплярах.

Руководитель РЛРК

В.В. Семушин

Приложение Б. Сертификат качества эвдиалитового концентрата

ООО "Ловозерский горно-обогатительный комбинат"

СЕРТИФИКАТ КАЧЕСТВА

Наименование продукта: КОНЦЕНТРАТ ЭВДИАЛИТОВЫЙ
 Партия: опытная
 Масса: 20 кг

Показатели качества

Наименование показателя	Массовая доля показателя, %
1. Эвдиалит	71,70
2. Эгирин	12,30
3. Нефелин	8,90
4. Полевой шпат	2,40
4. Лопарит	0,40
5. Прочие	4,26
6. Диоксид кремния	49,07
7. Диоксид циркония	8,40
8. Оксид железа(III)	5,20
9. Оксид алюминия	5,24
10. Оксид кальция	5,57
11. Сумма Р.З.Э.	2,10
12. Прочие (в том числе оксид натрия, оксид калия)	24,42

Концентрат эвдиалитовый не является минеральным сырьем с повышенным содержанием природных радионуклидов. Работа с ним и его транспортировка могут проводиться в обычном порядке, при соблюдении нормативных и методических документов по гигиене труда.

Начальник ЦЛ

Куринская

Е.В. Куринская