

На правах рукописи



КОЖЕВНИКОВ ГЕОРГИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ФЛОТАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

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

Автореферат диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Москва 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН)

Научный руководитель:

Миненко Владимир Геннадиевич, доктор технических наук, заведующий лабораторией «Теории разделения минеральных компонентов» отдела «Проблем комплексного извлечения минеральных компонентов из природного и техногенного сырья», ИПКОН РАН.

Официальные оппоненты:

Шумилова Лидия Владимировна, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры водного хозяйства, экологической и промышленной безопасности, факультета строительства и экологии Забайкальского государственного университета.

Ануфриева Светлана Ивановна, кандидат технических наук, заведующий технологическим отделом ФГБУ "ВИМС".

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр Российской академии наук".

Защита состоится 24 декабря 2024 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.096.01 при Институте проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН) по адресу: 111020, г. Москва, Крюковский тупик, д. 4; тел./факс 8 (495) 360-89-60. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять в адрес совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН и на сайте ипконран.рф

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Матвеева Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Редкоземельные элементы (РЗЭ) и цирконий (Zr) относятся к третьей группе самых дефицитных полезных ископаемых, минерально-сырьевая база которых в России характеризуется, как правило, низким качеством, а внутреннее потребление в большей степени обеспечивается вынужденным импортом.

Быстрый рост мирового потребления РЗЭ 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, минерального сырья с низким содержанием РЗЭ и отработанных материалов.

В связи с вышеизложенным добыча РЗЭ и Zr в РФ является приоритетной задачей, направленной на устойчивое обеспечение минеральным сырьем потребностей высокотехнологичной промышленности 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.). Кроме того, РЗЭ в эвдиалите представлены иттрием и среднетяжелыми лантаноидами, а содержание циркония достигает 9,6 %, и что не менее важно, обладает слабой активностью.

Таким образом, научное обоснование и разработка технологических решений по совершенствованию процессов 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. Однако их общим недостатком является значительный расход кислот и других реагентов, что способствует увеличению стоимости извлечения ценных компонентов и объемов жидких солевых отходов, требующих переработки и утилизации.

Второй, важной проблемой переработки эвдиалитовых концентратов методом кислотного выщелачивания является формирование устойчивых коллоидных систем в виде 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, введение фторид-ионов при выщелачивании, использование двухстадийного гидрометаллургического процесса, включающего предварительную кислотную обработку нагретого концентрата с последующим водным выщелачиванием, а также применение термохимических, электрохимических, ультразвуковых, электромагнитных и других воздействий.

Большой вклад в изучение влияния различных энергетических и физико-химических воздействий на процессы обогащения и химической переработки редкометального минерального сырья внесли: Чантурия В.А., Курков А.В., Маслобоев В.А., Чантурия Е.Л., Шадрунова И.В., Бунин И.Ж., Ануфриева С.И., Локшин Э.П.,

Дибров, И.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. При этом до настоящего времени ни одна из предложенных технологий переработки эвдиалитовых концентратов не нашла практического применения.

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

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 Zr и PЗЭ.

Объектом исследования являются технологии обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата, 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 PЗЭ в процессах обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата.
- материальный баланс потоков в процессах обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата.

Научная новизна работы заключается в получении новых научных знаний при исследовании процессов обогащения и химической переработки эвдиалитового минерального сырья, позволивших впервые:

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

- разработать рентабельную технологию переработки эвдиалитового концентрата за счет регенерации 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 переработки эвдиалитового минерального сырья, обеспечивающей извлечение Zr – 89 % и РЗЭ – 82 %.

Обоснованность и достоверность представленных в работе научных положений и выводов, подтверждается использованием современных физико-химических методов исследований, сертифицированного оборудования, согласованностью теоретических выводов с экспериментальными данными, а также воспроизводимостью и непротиворечивостью полученных результатов по обогащению и химической переработке эвдиалитовых концентратов.

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.

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 эвдиалитового концентрата (продолжительность – 90 мин, концентрация азотной кислоты – 450 г/дм³, температура минеральной пульпы – 80°С, соотношение Т:Ж – 1:20) и переработки силикагеля

(промывка 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. Разработана технология комплексной переработки эвдиалитового концентрата, обеспечивающая 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.

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).

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено обоснование актуальности работы, сформулированы цель, идея и задачи работы, научная новизна, практическая значимость, методология и методы научных исследований и сведения об апробации работы и публикациях автора.

В главе 1 представлены результаты литературного обзора по современному состоянию запасов и производству РЗЭ в России и мире. Установлено, что одним из перспективных источников получения РЗЭ ввиду огромных запасов и высокого содержания металлов иттриевой группы является Ловозерское эвдиалитовое месторождение.

Анализ существующих способов получения и переработки эвдиалитовых концентратов показал, что наиболее перспективным методом повышения качества эвдиалитовых концентратов является флотация, а методом последующей химической переработки – кислотное выщелачивание. Предложенные в настоящее время схемы

химической переработки эвдиалитовых концентратов основаны на кислотном выщелачивании при температурах от 80 до 120 °С, высоких расходах кислот и воды, значительном образовании жидких солевых отходов и, как правило, не обеспечивают высокое (более 80 %) извлечение Zr и PЗЭ в продуктивные растворы. При этом сами растворы загрязнены катионами Al, Fe, Ca, Mg, Na и др., что усложняет проведение последующих процессов селективного извлечения из них ценных компонентов.

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

В последние годы для решения проблемы образования силикагеля предлагается использование «сухого» выщелачивания, предварительного щелочного разложения и обработки минеральных суспензий различными 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.

Однако, до сих пор отсутствует технология, обеспечивающая максимальное снижение потерь редких и PЗЭ с силикагелем при извлечении Zr не ниже 89 % и PЗЭ – 80 %, минимальном количестве образующихся отходов и высокой экономической эффективности за счет получения дополнительной товарной продукции.

В связи с этим, разработка новых технологических решений обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата является актуальной задачей.

В главе 2 описаны объекты и методы экспериментальных исследований, которые проводились на пробах эвдиалитового концентрата Ловозерского месторождения и продуктах его переработки.

Эвдиалитовый концентрат характеризуется содержанием ZrO_2 – 9,3 % и суммой PЗЭ – 1,5 %. Основными минеральными примесями в концентрате являются отдельные зерна полевых шпатов, нефелина и эгирина и их сростки, целые сдвойникованные кристаллы лопарита-(Ce) и их обломки и кристаллы лампрофиллита. Концентрат, в основном (более 97 %), представлен частицами крупностью -630+63 мкм, что обусловлено гравитационной и магнитоэлектрической схемами его получения.

Для решения поставленных задач использовались следующие современные физические и физико-химические методы исследований: рентгенофлуоресцентный анализ (ARL ADVANT'X, Thermo Scientific, США); атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (сплавление с метаборатом лития) (Agilent 725 ICP-OES, Agilent Technologies, США); аналитическая растровая электронная микроскопия (LEO 1420VP, JEOL, Япония) и др.

В главе 3 приведены результаты флотационных исследований возможности повышения качества эвдиалитового концентрата и снижения содержания в нем оксида кремния, представленного минералами пустой породы, что обеспечивает повышение

качества продуктивных растворов и снижение потерь РЗЭ и Zr с силикагелем при последующем выщелачивании.

Выбор реагентов и режимов флотации основан на анализе научно-технической литературы по обогащению эвдиалитовых руд и концентратов, в качестве депрессоров использованы растворы щавелевой кислоты и гексаметафосфата натрия; реагентов собирателей – растворы олеата натрия, Flotisor 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, время контакта минеральной суспензии с депрессорами и с реагентом собирателем – 3 минуты, с пенообразователем – 1 мин, время флотации – 2 минуты.

В результате исследований влияния расхода собирателя Flotisor SM-15 на эффективность флотации установлено, что при расходе 500 г/т извлечение эвдиалита в пенный продукт составляет 83,3 %, подача пенообразователя МИБК (150 г/т) и депрессоров - смеси щавелевой кислоты и гексаметафосфата натрия в соотношении 1:2 (750 г/т) обеспечивает повышение извлечения эвдиалита в пенный продукт до 87 % при снижении выхода пенного продукта с 79,9 % до 74,2 %.

В результате изучения влияния значений pH пульпы на эффективность флотации эвдиалита установлено, что максимальное извлечение (87,0 %) эвдиалита в пенный продукт достигается при величине pH равной 4. Важно отметить, что в процессе флотации эвдиалитового концентрата pH пульпы самопроизвольно подщелачивается до pH 9 – 9,5.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния расхода собирателей ЖКТМ и ИМ-50 на эффективность процесса флотации эвдиалитового концентрата, проводимого аналогично испытаниям Flotisor SM-15 при исходном pH пульпы 4.

Наилучшие показатели флотации эвдиалитового концентрата получены при совместном использовании реагентов ИМ-50 и ЖКТМ. Установлено, что при расходе ИМ-50 800 г/т и ЖКТМ 1000 г/т обеспечивается извлечение эвдиалита в пенный продукт 91,3 % (таблица 1).

Таблица 1 – 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 конц-т	100,0	71,7	100

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 2). Данные 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 – 9,3 %).

Таблица 2 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
$\Sigma\text{PЗЭ}$	1,55	1,71

Таким образом, экспериментально установлено, что максимальную эффективность флотации эвдиалита обеспечивает применение собирателей Flotinor SM-15 и смесь ИМ-50 и ЖКТМ. Для практической реализации рекомендован реагентный режим, обеспечивающий максимальное (91,3 %) извлечение эвдиалита в концентрат при повышении его качества на 7,7 % за счет сокращения выхода эвдиалитового концентрата на 17,6 %: расход ЖКТМ – 1000 г/т, ИМ-50 – 800 г/т, МИБК – 150 г/т, рН пульпы – 4. Кроме того, данный режим флотации эвдиалитового концентрата обеспечивает снижение содержания оксида кремния, связанного с примесными минералами в концентрате с 29,2 % до 21,2 %, что позволит сократить образование силикагеля при последующем азотнокислотном выщелачивании концентрата.

В главе 4 представлены результаты изучения влияния различных факторов и методов на эффективность выщелачивания эвдиалитового концентрата Ловозерского месторождения.

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 кислотой поверхность минерала характеризуется наличием серий глубоких, вертикальных, параллельно ориентированных трещин, обусловленных преобладанием нормальной скорости растворения. При взаимодействии с раствором азотной кислотой доминирует тангенциальный (послойный) механизм растворения поверхности эвдиалита. При контакте эвдиалита с раствором серной кислоты растворение минерала происходит как по нормальному, так и по тангенциальному механизмам.

Анализ элементного состава исходного эвдиалитового концентрата и его кеков показал, что соляная кислота обеспечивает наиболее интенсивное выщелачивание металлов. Соотношение $\Sigma\text{Me}/\text{Si}$ в кеке снижается в 8,4 раза с 1,68 до 0,2. При

использовании азотной и серной кислот это соотношение снижается в меньшей степени — в 5,1 и 4,7 раза (до 0,33 и 0,36) соответственно. Кроме того, в кеках наблюдается увеличение содержания SiO₂: с 49,0 % в исходном эвдиалитовом концентрате до 65,6 % (HNO₃), 63,6 % (H₂SO₄) и 70,6 % (HCl).

Экспериментально 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 83,9 %, РЗЭ – 79,6 % и 83,6 %, соответственно.

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:



Использование серной кислоты приводит к формированию максимального количества силикагеля – 63 % об. (в случае применения азотной и соляной кислот – 49 % и 48 %, соответственно), обуславливая высокие (до 85 %) потери РЗЭ с осаждающимися в продуктивном растворе фазами сульфатов в виде пластинчатых ромбических кристаллов, вероятно представляющих собой REE₂(SO₄)₃, формирующихся преимущественно в виде сростков. Из-за их небольшого размера эти сульфатные фазы захватываются силикагелем. Кроме того, в силикагеле обнаружены микрочастицы основных минералов концентрата и различные новообразованные фазы (CaTi(SO₄)₃ и др).

Применение азотной и соляной кислот позволяет значительно сократить потери РЗЭ с силикагелем в 1,6-2,8 раз до 56 % и 30 %, соответственно.

Таким образом, для дальнейших исследований в качестве основного растворителя при выщелачивании эвдиалитового концентрата принято использовать азотную кислоту, так как применение серной кислоты обуславливает высокие потери ценных компонентов с силикагелем, а соляная кислота (при показателях извлечения схожих с азотной кислотой) характеризуется повышенной агрессивностью к титану, нержавеющей стали (в том числе к сплавам Хастеллой), алюминию, никелю и другим металлам с выделением хлористого водорода, а также склонностью к испарению, особенно, при нагревании.

Экспериментальное обоснование оптимальных параметров азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата

С целью интенсификации процесса растворения эвдиалитового концентрата проведены экспериментальные исследования влияния температуры минеральной суспензии, соотношения Т:Ж, продолжительности процесса и концентрации кислоты на эффективность извлечения РЗЭ.

По результатам однофакторных экспериментов установлено, что увеличение температуры суспензии с 40 °С до 100 °С обеспечивает прирост извлечения РЗЭ в продуктивный раствор с 43,73 % до 60,13 % (Т:Ж = 1:15, C_{HNO₃} – 450 г/дм³, продолжительность выщелачивания – 1 час). Изменение соотношения Т:Ж с 1:25 до 1:10

снижает извлечение РЗЭ с 78,42 % до 52,2 % (температура 80 °С, C_{HNO_3} – 450 г/дм³, продолжительность выщелачивания – 1 час). Увеличение продолжительности выщелачивания с 30 минут до 2 часов повышает извлечение РЗЭ с 36,17 % до 86,12 % (температура 80 °С, C_{HNO_3} – 450 г/дм³, Т:Ж = 1:20). Повышение концентрации азотной кислоты с 250 до 550 г/дм³ обеспечивает повышение извлечения РЗЭ с 61,20 % до 84,85 % (температура 80 °С, продолжительность выщелачивания – 1,5 часа, Т:Ж = 1:20).

Для оптимизации процесса выщелачивания эвдиалитового концентрата в работе использован статистический метод поверхности отклика, основанный на центральном композитном плане. Изучено влияние четырех выбранных переменных (концентрация кислоты, температура суспензии, соотношение Т:Ж, продолжительность выщелачивания) на два выбранных отклика (извлечение РЗЭ из эвдиалитового концентрата и потери РЗЭ с силикатным гелем). Квадратичная полиномиальная модель принята для анализа причинного влияния четырех рабочих переменных на выбранные отклики. Многокритериальная оптимизация переменных достигалась использованием подхода функции желательности.

В результате проведенных исследований установлены оптимальные параметры азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата, обеспечивающие извлечение РЗЭ в продуктивный раствор около 84 % и снижение потерь с силикагелем до 48 %: температура суспензии – 80 °С, продолжительность выщелачивания – 1,5 часа, Т:Ж = 1:20, C_{HNO_3} – 450 г/дм³.

Обоснование методов снижения потерь ценных компонентов с образующимся силикатным гелем

Катионы металлов, имеющие сродство к кислороду, например, Al^{3+} , Zr^{4+} , La^{3+} , Y^{3+} и другие металлы, характеризующихся высоким отношением заряда к ионному радиусу, взаимодействуют с молекулами кремниевой кислоты с образованием структуры, представленной на рисунке 1. Такое внедрение ионов металлов между депротонированной кремниевой кислотой, в результате которого свободные ОН-группы блокируются для поликонденсации, замедляет дальнейший быстрый рост и уплотнение частиц силикагеля, способствует образованию сильно обводненного силикагеля с меньшей плотностью. Образование силикагеля даже при низком соотношении эвдиалита к раствору азотной кислоты обуславливает потери с ним Zr и РЗЭ из продуктивного раствора выщелачивания.

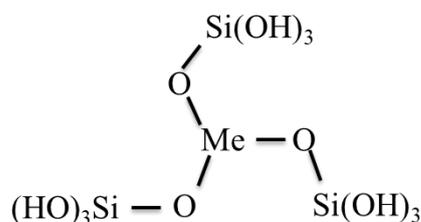


Рисунок 1 – Структура, образующаяся при взаимодействии молекул кремниевой кислоты с Me^{3+}

При этом величины ионных потенциалов катионов (таблица 3), определяемые как отношение заряда к ионному радиусу, определяют эффективность их сорбции

силикагелем (чем выше отношение, тем больше вероятность сорбции металла). Из этих данных видно, что Zr и РЗЭ должны сорбироваться лучше щелочноземельных, а щелочноземельные — лучше щелочных, которые существуют в растворах в виде гидратированных катионов Me^+ .

Таблица 3 – Величины ионных потенциалов $z_{Me^{n+}}/r_{Me^{n+}}$ (nm^{-1}) ряда катионов ($z_{Me^{n+}}$ – заряд катиона Me^{n+} ; $r_{Me^{n+}}$ – катионный радиус Me^{n+} , нм)

Катион	K^+	Na^+	Sr^{2+}	Ca^{2+}	Mn^{2+}	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Y^{3+}	Fe^{3+}	Zr^{4+}	Hf^{4+}	Al^{3+}	Ti^{4+}	Nb^{5+}	Ta^{5+}
$\frac{z_{Me^{n+}}}{r_{Me^{n+}}}$	7,5	10,2	15,8	18,8	22,0	24,6	25,4	25,9	26,1	28,8	44,7	48,8	48,8	52,5	62,4	78,1	78,1

В работе исследованы следующие методы снижения потерь РЗЭ и Zr с силикагелем: предварительное щелочное разложение, «сухое» выщелачивание, добавка высоковалентных металлов (Al^{3+} , Fe^{3+}) в процесс выщелачивания эвдиалитового концентрата, промывка и переработка силикагеля.

Установлено, что предварительное щелочное разложение концентрата обеспечивает прирост извлечения Zr 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.

В диссертации исследован способ «сухого» выщелачивания эвдиалитового концентрата, согласно которому исходный концентрат перемешивали с серной кислотой при соотношении 1:2 в течение двух часов с последующим добавлением в полученную суспензию дистиллированной воды в соотношении к исходной массе концентрата 5:1 и 60 минутным перемешиванием. Далее полученную гелеобразную суспензию центрифугировали 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 при 75 °С. Суммарное извлечение РЗЭ в продуктивный раствор и раствор, полученный при промывке силикагеля составило 64 % в опыте с исходным эвдиалитовым концентратом и 73 % – с использованием измельченного до 80 мкм концентрата. Таким образом, процесс «сухого» выщелачивания с использованием серной кислоты не обеспечил высокого извлечения РЗЭ.

Исследована возможность снижения потерь РЗЭ за счет их замещения на катионы Al^{3+} и Fe^{3+} в образующемся силикагеле путем добавления в процесс азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата солей алюминия или железа от 140,8 М до 563,2 М на тонну концентрата. Установлено, что наиболее рациональные концентрации $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ равные 68,0 и 152,2 кг/т, соответственно, обеспечивают 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.

Установлено, что промывка силикагеля в воде, нагретой до 75-80 °С, с последующей его переработкой в метасиликат натрия обеспечивает максимальное снижение потерь ценных компонентов. 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.

Перевод промытого силикагеля из гелеобразного (не текучего) состояния в жидкое состояние обеспечивается добавлением в него едкого натра. При этом уже в растворе силикагеля (раствор метасиликат натрия) выпадает осадок силикатов ценных металлов: извлечение Zr и РЗЭ в осадок около 85,6 и 85,1 % соответственно. 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.

В сумме промывка силикагеля водой с последующей его переработкой в метасиликат натрия обеспечивает извлечение из него более 97,6 % Zr и РЗЭ. Принципиальная схема промывки и переработки силикагеля представлена на рисунке 2.

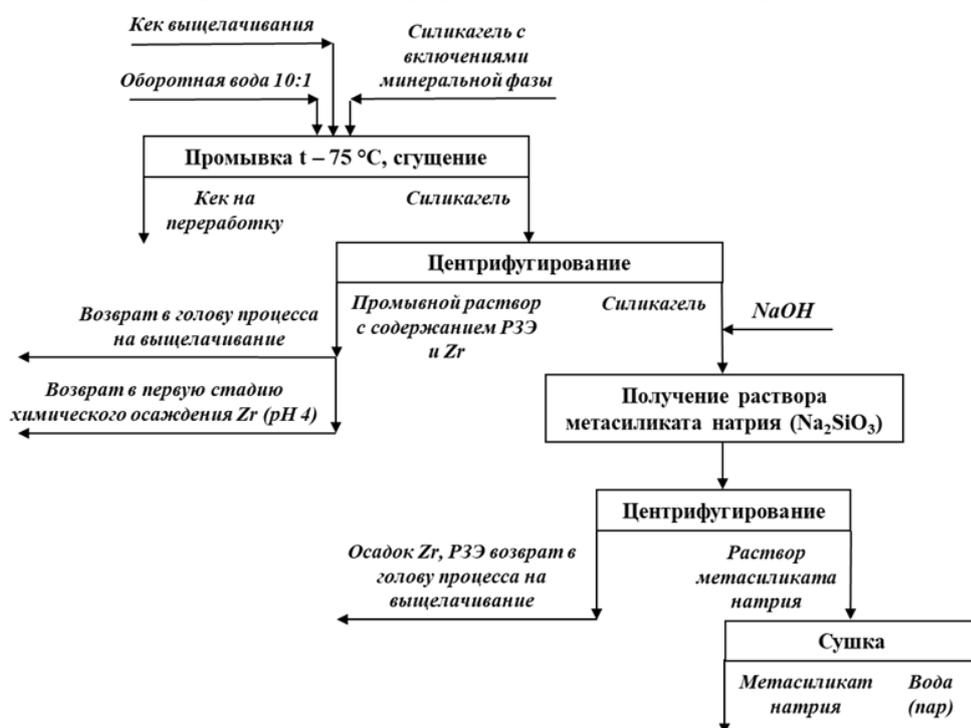


Рисунок 2 – Принципиальная схема переработки силикагеля

Таким образом, 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, что также обуславливает механические потери Zr и PЗЭ (продуктивного раствора) с силикагелем.

Установлено, что наиболее эффективным методом извлечения ценных компонентов из силикагеля является промывка водой с последующей его переработкой в метасиликат натрия, что суммарно обеспечивает извлечение из него более 97,6 % Zr и PЗЭ.

В главе 5 разработана технологическая схема обогащения и химической переработки эвдиалитового концентрата с учетом основных современных и устойчивых подходов к гидрометаллургии, включая: регенерацию реагентов; закрытие водяных контуров; предотвращение образования отходов; использование более безопасных реагентов; выбор оптимальных расходов реагентов.

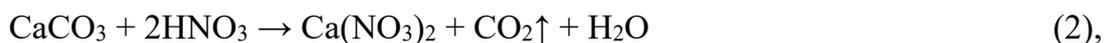
Технологическая схема основана на следующих процессах:

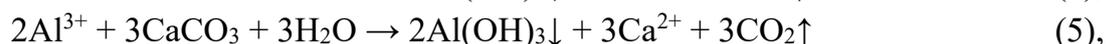
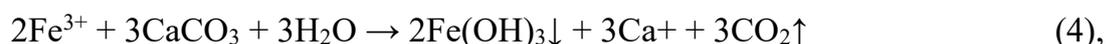
1. Предварительное флотационное обогащение концентрата (глава 4);
2. Азотнокислотное выщелачивание концентрата (глава 4);
3. Промывка и переработка силикагеля с попутным получением метасиликата натрия и осадка силикатов ценных металлов, возвращаемого в процесс выщелачивания (глава 4);
4. Переработка 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 PЗЭ);
5. Регенерация карбоната кальция на основе его осаждения из кальцийсодержащих технологических вод с использованием аммиака и углекислого газа, выделяемого на первой стадии химического осаждения Zr;
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.

Переработка продуктивного раствора выщелачивания

Для селективного извлечения из продуктивного раствора выщелачивания Zr и PЗЭ использован метод двухстадийного химического осаждения, включающий: нейтрализацию кислоты углекислым кальцием с выделением в осадок тетрагидрата нитрата кальция, гидроксидов Zr, Al и Fe; последующую нейтрализацию кислоты углекислым натрием с осаждением карбонатов PЗЭ.

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:





На рисунке 3, а, б представлены зависимости извлечения Zr, РЗЭ, Al и Fe с осадком тетрагидрата нитрата кальция от значений pH среды (повышение pH обеспечивается карбонатом кальция) в изотермических условиях (20 °С). Установлено, что эффективность осаждения Zr увеличивается с ростом pH и при значении водородного показателя 4,0 Zr 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 РЗЭ с осадком, получаемым при pH 4 составляют около 5,4 %.

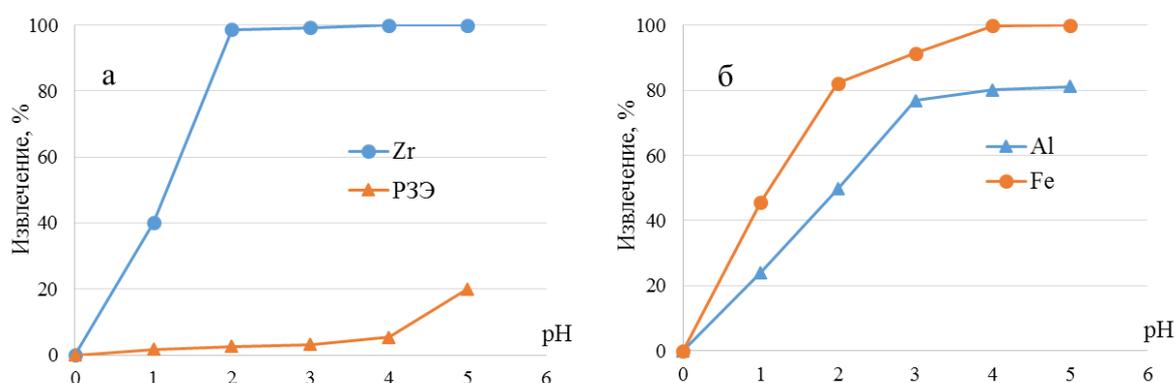
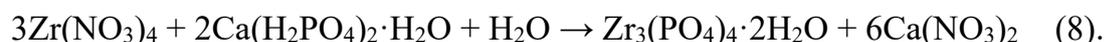


Рисунок 3 – Влияние pH раствора на извлечение в осадок: Zr и РЗЭ (а); Al и Fe (б)

При этом по мере повышения концентрации нитрата кальция в растворе происходит кристаллизация и осаждение значительного объема тетрагидрата нитрата кальция по реакции (7). В связи с этим, получаемый на первой стадии химического осаждения, продукт, несмотря на 99,9 % извлечение в него Zr, характеризуется низким его содержанием (0,59 % - во влажном состоянии) и, в большей степени, представлен тетрагидратом нитрата кальция.

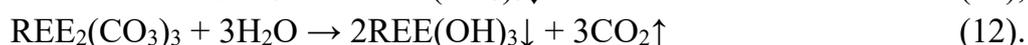
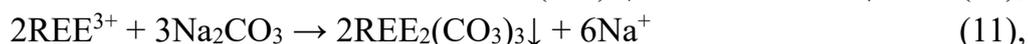
Для повышения качества циркониевого продукта предложено растворение Zr-содержащего тетрагидратом нитрата кальция кислыми водами, полученными в процессе промывки силикагеля, при соотношении 1:2. В полученный раствор добавляют фосфорнокислый кальций, что обеспечивает осаждение фосфата циркония по реакции:



Промывка полученного *водонасыщенного* осадка фосфата циркония водой при соотношении более 5:1 с последующей фильтрацией обеспечивает снижение содержания нитрата кальция и, как следствие, получение содержания в нем Zr не менее 30 % ($\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \sim 76\%$; в пересчете на $\text{ZrO}_2 \sim 40,5\%$).

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:





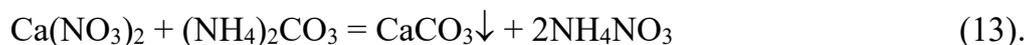
Установлено, что при удельном расходе углекислого натрия около 2,1 грамма на 1 дм³ продуктивного раствора после первой стадии химического осаждения (рН 6,0) достигается максимальное извлечение РЗЭ 95,5 % в твердую фазу. Полученный карбонатный осадок РЗЭ направляют на фильтрацию с последующей промывкой водой при соотношении более 10:1, повторной фильтрацией и сушкой. В итоге получается продукт с содержанием РЗЭ не менее 25 %.

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 %.

Регенерация карбоната кальция

Согласно разработанной технологической схеме растворы нитрата кальция после извлечения циркония поступают на переработку с получением карбоната кальция и аммиачной селитры. При этом в получаемый карбонат переходят катионы РЗЭ, потерянные с осадком в первой стадии химического осаждения.

Процесс регенерации карбоната кальция (с попутным получением аммиачной селитры) из отработанных и насыщенных катионами кальция растворов осуществляется добавлением в них карбоната аммония:



Оптимальный расход карбоната аммония определен на основе результатов исследований по оценке эффективности регенерации (осаждения) карбоната кальция из растворов нитрата кальция (после извлечения циркония), представленных на рисунке 4.

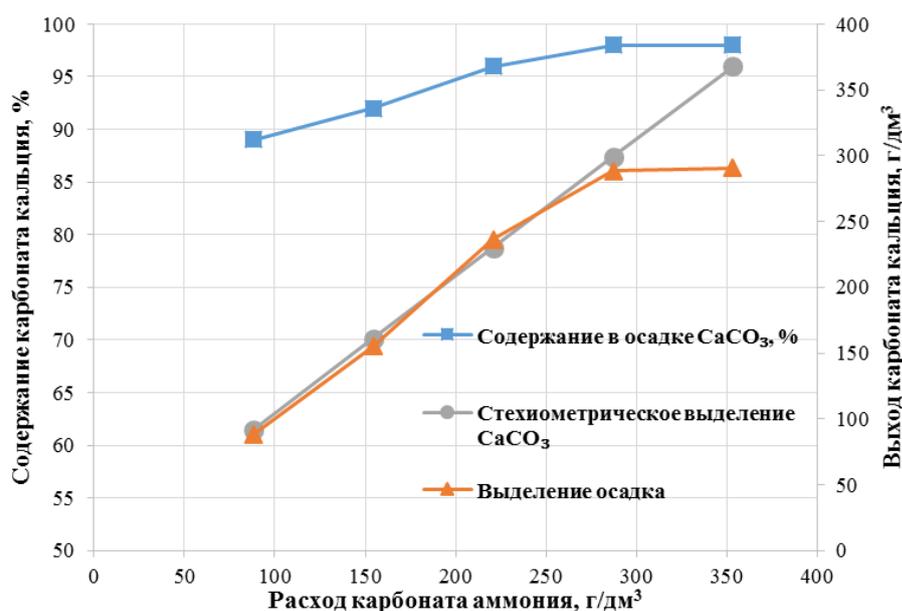


Рисунок 4 – Зависимость содержания и выхода карбоната кальция от расхода карбоната аммония

Установлено, что оптимальный расход карбоната аммония равный 287 г/дм³ 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 увеличению минерализации отработанных продуктивных растворов.

При промышленной реализации взамен карбоната аммония предложено использовать смесь CO₂-газа (получаемого на первой стадии химического осаждения; реакции 2 – 5) и аммиака:



Отработанные продуктивные растворы, получаемые после выделения из них катионов кальция, представляют из себя насыщенные растворы нитраты аммония, содержащие незначительное количество примесей: кремния, катионов (Na⁺, Fe³⁺, Ca²⁺, и др.) и фосфат-ионов. Выпаривание этих растворов обеспечивает получение аммиачной селитры. Характеристика химического состава получаемой аммиачной селитры приведена в таблице 4. 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 4 – Химический состав аммиачной селитры

Соединения	N/NH ₄ NO ₃	Na	Fe	Mn	Ti	Ca	прочее
Содержание, %	34,07/97,2	0,24	0,19	0,08	0,06	1,08	1,15

Таким образом, обоснована и экспериментально подтверждена возможность регенерации до 98% карбоната кальция из растворов нитрата кальция (после извлечения циркония), а также подтверждена возможность попутного получения аммиачной селитры.

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

На основе результатов, проведенных теоретических и экспериментальных исследований впервые разработана малоотходная технологическая схема переработки эвдиалитового концентрата. Предлагаемая технологическая схема с качественно-количественными показателями представлена на рисунке 5.

Согласно разработанной 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 % PЗЭ (добавляет 8,02 % извлечения), полученный при переработке силикагеля в раствор метасиликат натрия в объеме 0,47 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 PЗЭ (добавляет 5,17 % извлечения).

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

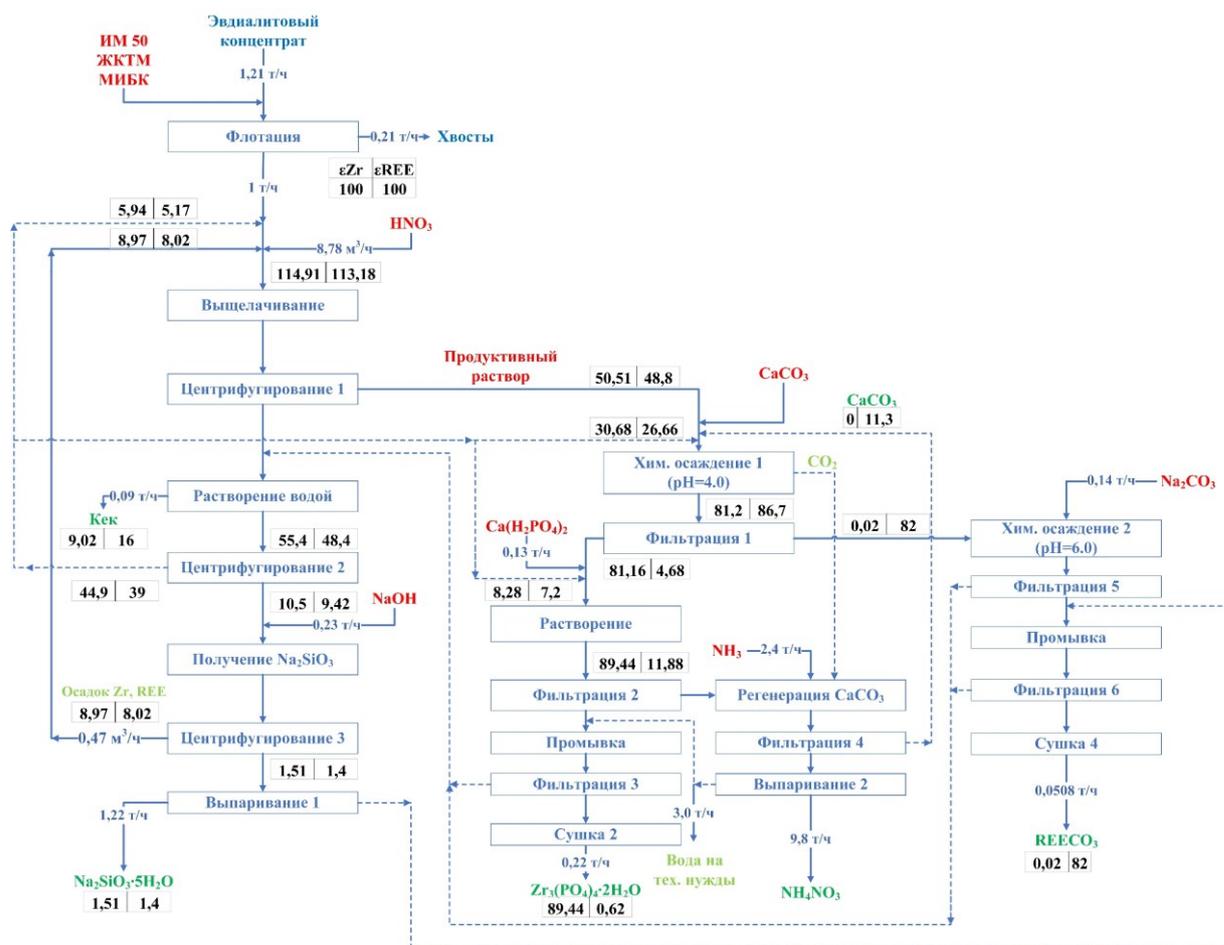


Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема переработки эвдиалитового концентрата с качественно-количественными показателями

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 34 кг на 1 м³ геля переходит из гелеобразного состояния в жидкое (раствор метасиликата натрия). В виду того, что в сильно щелочной среде силикаты Zr, PЗЭ и других (кроме К и Na) металлов нерастворимы они выпадают в осадок, также отделяемый методом центрифугирования. В пересчете на 1 тонну концентрата образуется 0,47 м³ осадка с содержанием 1,45 % Zr и 0,29 % PЗЭ. 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 черного концентрата PЗЭ (карбонатов PЗЭ). Потери Zr с получаемым метасиликатом натрия составляют 1,51 %, PЗЭ – 1,4 %.

Часть промывных кислых вод, используемых в процессе промывки силикагеля и содержащих 0,4 г/дм³ Zr и 0,08 г/дм³ PЗЭ, 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 CO₂ газ – 3,1 т, направляемый на стадию регенерации CaCO₃. Нейтрализованный раствор до pH 4 фильтруется с отделением осадка Ca(NO₃)₂·4H₂O 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 Ca(NO₃)₂·4H₂O растворяется промывными азотнокислыми водами объёмом 15,63 м³ с последующей агитацией раствора с Ca(H₂PO₄)₂ и фильтрацией для выделения фосфата циркония в осадок с содержанием Zr – 7,25 % и РЗЭ – 0,01 %. Слив направляется на стадию регенерации CaCO₃.

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

Регенерация CaCO₃ осуществляется добавлением в слив стадии «фильтрация 2» CO₂-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, содержащий 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 сушку с получением концентрата РЗЭ с содержанием РЗЭ – 25,03 % (извлечение 82,00 %) и Zr – 0,03 % (извлечение 0,02 %).

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 %.

На основе полученных результатов подана заявка на патент РФ № 2024123733 от 16.08.2024 «Способ переработки эвдиалитового концентрата».

Оценка экономической эффективности разработанной технологии переработки эвдиалитового концентрата

Наиболее существенную часть затрат (415000,7 руб.) на переработку концентрата составляют реагенты.

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).

Таким образом, 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных теоретических и экспериментальных исследований изложены новые научно обоснованные технологические решения по разработке малоотходной технологии обогащения и глубокой переработки эвдиалитового концентрата, обеспечивающей извлечение Zr – 89 % и РЗЭ – 82 % и получение дополнительной товарной продукции, имеющей существенное значение для развития минерально-сырьевой базы редкометаллического сырья.

Основные научные и практические результаты заключаются в следующем:

1. Разработан реагентный режим флотации эвдиалитового концентрата, обеспечивающий снижение содержания в нем оксида кремния с 29,2 % до 21,2 % за счет уменьшения силикатных минералов пустой породы и повышение качества концентрата 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 рН пульпы – 4, крупность минеральной фракции – -80 мкм.

2. На основе комплексных исследований морфологии поверхности частиц эвдиалитового концентрата, процесса гелеобразования и показателей извлечения Zr и РЗЭ при выщелачивании азотной, серной и соляной кислотами научно обоснована и экспериментально подтверждена 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 %.

3. Научно и экспериментально 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.

4. Теоретически и экспериментально выявлена 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.

5. 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 %).

6. 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 %.

7. Разработана и апробирована энергоэффективная и ресурсосберегающая технология переработки эвдиалитового концентрата, обеспечивающая итоговое извлечение Zr – 89 % и РЗЭ – 82 %. Технологическая 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;

8. 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.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК

1. 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-химические проблемы разработки полезных ископаемых, 2021. №6. С.142-149.

2. В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, А.Л. Самусев, Е.В. Копорулина, Г.А. Кожевников. Влияние энергетических воздействий на эффективность выщелачивания редкоземельных

элементов из золошлаковых отходов // Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых, 2022. №2, С. 116-127.

3. В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, А.Л. Самусев, Е.В. Копорулина, Г.А. Кожевников. Физико-химическое и энергетическое воздействие на процесс выщелачивания эвдиалитового концентрата // Доклады российской академии наук. Науки о земле. 2022. №2. С.149-158.

4. В.А. Чантурия, В.Г. Миненко, А.Л. Самусев, Г.А. Кожевников, Е.В. Копорулина. Сорбция редкоземельных элементов на модифицированном сапоните // Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых, 2024. №3. С.145-154.

5. В. А. Чантурия, В. Г. Миненко, Г. А. Кожевников, А. Л. Самусев. Разработка технологии комплексной переработки эвдиалитового концентрата. Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых, 2024. №5.

Публикации в других изданиях

6. Заявка на патент РФ № 2024123733 от 16.08.2024 «Способ переработки эвдиалитового концентрата» Чантурия В.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л., Кожевников Г.А.

7. Чантурия В.А., Самусев А.Л., Миненко В.Г., Рязанцева М.В., Копорулина Е.В., Кожевников Г.А. Селективное осаждение циркония и редкоземельных элементов из кислых продуктивных растворов выщелачивания эвдиалитового концентрата // Плаксинские чтения. 2020. С. 219.

8. Чантурия В.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л., Копорулина Е.В., Кожевников Г.А. Щелочное разложение эвдиалитового концентрата в условиях физико-химических и энергетических воздействий // Плаксинские чтения. 2020. С. 247.

9. Чантурия В.А., Самусев А.Л., Кожевников Г.А. Экспериментальное исследование влияния энергетических воздействий на кинетику выщелачивания РЗЭ из нетрадиционного минерального сырья // Плаксинские чтения. 2023. С. 390-394.

10. Кожевников Г.А., Самусев А.Л., Миненко В.Г. Влияние ультразвуковых воздействий на эффективность выщелачивания циркония и РЗЭ из эвдиалитового концентрата // 16-ая Международная научная школа молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых». 2023. С. 322-327.

11. Чантурия В.А., Кожевников Г.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л. Научное и экспериментальное обоснование эффективных режимов выщелачивания эвдиалитового концентрата // Плаксинские чтения. 2024. С. 347-352.

12. Кожевников Г.А., Курьянов М.В. Обоснование эффективных режимов флотации для повышения качества эвдиалитового концентрата // Плаксинские чтения. 2024. С. 268-271.