

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС»

На правах рукописи

Хохлова Оксана Викторовна

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЩЕЛОЧНО-КИСЛОТНОГО
СПОСОБА КОМПЛЕКСНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., доцент Богатырева Елена Владимировна

Москва 2018

Оглавление

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	4
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	9
1.1 Общая характеристика редкоземельных металлов. Области применения РЗМ и их соединений	10
1.2 Минерально-сырьевая база РЗМ в России и за рубежом. Анализ рынка, состояние и перспективы развития промышленности РЗМ	13
1.3 Минерал – эвдиалит. Способы переработки эвдиалитового концентрата	20
1.4 Управление реакционной способностью фаз минеральных концентратов	31
1.5 Цели и задачи работы	35
ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА	38
2.1 Характеристики эвдиалитового концентрата	38
2.2 Оборудование для проведения исследований	43
2.3 Методики проведения исследований	47
ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЕРОЯТНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА СО ЩЕЛОЧЬЮ	55
Выводы по главе 3	66
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ КРАТКОВРЕМЕННОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА, СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЕГО СОСТАВЛЯЮЩИХ И ЭНЕРГОСОДЕРЖАНИЕ ФАЗЫ ЭВДИАЛИТА	68
Выводы по главе 4	88
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ КРЕМНИЯ В РАСТВОР В ПРОЦЕССЕ ЩЕЛОЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ	89
Выводы по главе 5	100
ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОСАДКОВ ЩЕЛОЧНОГО ВСКРЫТИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА	102
Выводы по главе 6	104
ГЛАВА 7 УКРУПНЕННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЩЕЛОЧНО-КИСЛОТНОГО СПОСОБА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА	105

Выводы по главе 7	110
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	111
Список использованных источников	113
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Результаты рентгенофазового анализа осадков щелочного выщелачивания	122
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Результаты исследований фазового состава осадков щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата	156
ПРИЛОЖЕНИЕ С. Акт укрупненных лабораторных испытаний переработки эвдиалитового концентрата ОАО «СМЗ»	166

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Редкие металлы (РМ), в том числе редкоземельные (РЗМ), имеют стратегическое значение, объемы их потребления определяют научно-технический уровень современного промышленного производства и перспективы его развития. В результате распада СССР за пределами России остались основные месторождения циркония, значительные мощности по производству титана, тантала, ниобия и редкоземельной продукции. В периоды 2012-2020 и в 2021-2030 гг. запланирован ввод 25 и 30 ГВт мощностей АЭС, поэтому потребности в металлическом цирконии реакторной чистоты значительно увеличиваются. При этом единственный источник циркония в России - бадделеит, производимый АО "Ковдорский ГОК", основная часть которого экспортируется

Самым крупным производителем, потребителем и поставщиком РЗМ на мировом рынке является Китай. Россия обладает большими запасами сырья этих металлов и $\frac{3}{4}$ из них сосредоточено в Мурманской области, однако из этих запасов перерабатывается в основном лопарит (ОАО "Соликамский магниевый завод") по хлоридной технологии. Содержащиеся в лопарите РЗМ относятся к цериевой - легкой группе. Дефицит наиболее востребованных неодима, празеодима и РЗМ среднетяжелой и тяжелой групп удовлетворяется за счет импорта из Китая. Согласно подпрограмме "Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов" (распоряжение Правительства РФ № 91-р от 30.01.2013 г.) к 2020 г. в качестве базового сценария объемы производства РЗМ в России должны составить 5-6 тыс.т. Реализация подпрограммы направлена на ликвидацию импортозависимости в критических РЗМ; обеспечение безопасности страны за счет гарантированных поставок редких и редкоземельных металлов; обеспечение потребностей внутреннего спроса стратегически важными металлами.

В связи с этим изыскания альтернативных сырьевых источников редких металлов и разработка эффективных технологических решений для их переработки является актуальной задачей.

Перспективный источник производства РЗМ и циркония в России - эвдиалитовые руды Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров), запасы которых практически неограниченны. Эвдиалит представляет собой сложный силикат натрия, кальция, циркония (40-60 % SiO_2). В отличие от лопаритового сырья эвдиалитовое характеризуется повышенным (в 2-10 раз) содержаниями РЗМ наиболее востребованных средней и тяжелой групп, а также циркония (до 13 % ZrO_2), гафния, тантала, ниобия и

титана. Эвдиалитовые руды могут добываться открытым способом и легко обогащаются, что обеспечивает низкую себестоимость концентрата.

Большой вклад в исследование и разработку способов вскрытия эвдиалитовых концентратов внесли ученые ГИРЕДМЕТ, Бронницкой геолого-геохимической экспедиции, ИХТРЭМС КНЦ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ВНИИХТ, института металлургии УРО РАН и др. Разработки велись в двух направлениях - пирометаллургическое и гидрометаллургическое. Пирометаллургические способы позволяют получать на основе тугоплавких редких металлов огнеупорные материалы и лигатуры для специальных сталей, но при этом высокоценные РЗМ не извлекаются. Гидрометаллургические способы, основанные на кислотном выщелачивании, осложнены в реализации из-за образования в процессе выщелачивания аморфного диоксида кремния, который осаждается в виде плохо фильтруемого геля и сорбирует на своей поверхности ионы РЗМ и циркония, снижая их извлечение в раствор (до менее 80 %).

Разработанные пиро- и гидрометаллургические варианты разложения эвдиалитовых концентратов по разным причинам так и не реализованы в промышленном объеме.

Наиболее прогрессивным способом является сочетание щелочного и кислотного выщелачивания, включающего первичную щелочную обработку эвдиалитового концентрата для максимального и селективного извлечения кремния в раствор и получения концентрата РЗМ и РМ пригодного для последующего их эффективного извлечения в процессе кислотной переработки. Однако по данным работ С.В. Чижевской извлечение кремния в раствор в процессе щелочного выщелачивания составляет менее 32 %, а по данным работ В.А. Маслобоева при вскрытии эвдиалита щелочью образуются гидролизированные формы циркония, которые гораздо хуже, чем исходный эвдиалит, вскрываются в азотной кислоте (степень извлечения ZrO_2 в раствор снижается до 50 – 70 %). Исследованиями Н.А. Мельника показано, что предварительное измельчение концентрата до 20 мкм улучшает показатель всего на 1-2 %. Для повышения селективности процесса отделения кремния от РМ и РЗМ эвдиалитового концентрата перспективно применение предварительной механоактивации.

Учитывая высокое энергопотребление процесса МА, его применения в промышленных технологиях экономически целесообразно при кратковременном воздействии (не более 5 минут). Эффективность кратковременной МА обеспечит контроль энергосодержания фазы эвдиалита по методике оценки ЭСКР*, разработанной в

* ЭСКР - энергетическое состояние кристаллической решетки активируемого материала

НИТУ «МИСиС» Е.В. Богатыревой и А.Г. Ермиловым. Однако изменение свойств эвдиалита при кратковременной МА мало изучено.

Работа выполнена в рамках программы «УМНИК» от 30.06.2014 г. по договору №8280ГУ2/2015 от 02.12.2015 г. на тему «Разработка энергосберегающих способов вскрытия комплексного сырья редкоземельных металлов».

Цель работы. Повышение эффективности щелочно-кислотного способа комплексного выщелачивания предварительно механически активированного эвдиалитового концентрата.

Задачи работы:

- провести термодинамический анализ вероятности взаимодействия компонентов эвдиалитового концентрата со щелочью;
- изучить влияние кратковременной предварительной механоактивации на структурные изменения фазы эвдиалита и степень извлечения кремния в раствор в процессе щелочного выщелачивания;
- исследовать фазовый состав твердых осадков щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата;
- изучить условия интенсификации щелочного разложения эвдиалитового концентрата с применением кратковременной предварительной МА;
- установить зависимости влияния энергии структурных изменений в эвдиалите после МА эвдиалитового концентрата на его реакционную способность при щелочном выщелачивании;
- обосновать режимы кислотного выщелачивания осадка щелочного вскрытия;
- разработать принципиальную схему щелочно-кислотной переработки эвдиалитового концентрата и провести укрупненные лабораторные испытания на базе ОАО "СМЗ" (г. Соликамск).

Научная новизна.

1. На основании термодинамического анализа вероятности взаимодействия эвдиалита со щелочью в интервале температур 25-150°C определены условия образования цирконата Na_2ZrO_3 и цирконосиликатов состава: $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$; $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$; $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$; $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}$; $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$; $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ и выполнена теоретическая оценка извлечения кремния в раствор из фаз эвдиалитового концентрата.

2. Выявлен эффект сохранения морфологической неоднородности концентрата после МА вплоть до состояния близкому к рентгеноаморфному, что обеспечило селективное извлечение кремния из фазы эвдиалита.

3. Установлен критерий эффективности предварительной механоактивации эвдиалита с применением методики оценки ЭСКР, определяемый как величина суммы энергий структурных изменений, аккумулированных эвдиалитом в виде свежееобразованной поверхности областей когерентного рассеяния и микродеформаций ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$).

4. Установлено влияние энергии структурных изменений фазы эвдиалита механически активированного эвдиалитового концентрата на извлечение кремния в раствор в процессе щелочного выщелачивания.

Практическая значимость и реализация результатов работы.

1. Установлено превышение извлечения кремния в раствор щелочного выщелачивания по сравнению с теоретическим более чем на 15 %, что обусловлено частичной растворимостью образующихся в процессе цирконосиликатов.

2. Выявлено значительное (на 2 порядка) увеличение скорости фильтрации растворов при увеличении продолжительности щелочного выщелачивания до 8 часов.

3. Разработаны рекомендации по повышению технико-экономических показателей переработки эвдиалитового концентрата, что подтверждено актом укрупненных лабораторных испытаний переработки эвдиалитового концентрата на ОАО «СМЗ» (г. Соликамск). Суммарное извлечение рассматриваемых компонентов эвдиалитового концентрата в растворы составило, в % масс.: 95,16 Zr; 92,42 PЗМ; 93,74 Ti; 63,62 Nb; 99,22 Mn; 65,78 Si.

4. Предложен способ двухстадийного (щелочно-кислотного) выщелачивания эвдиалитового концентрата с применением предварительной механоактивации концентрата (Зарегистрирован в депозитарии НИТУ «МИСиС»).

Положения, выносимые на защиту:

- результаты термодинамического анализа вероятности щелочного разложения фаз эвдиалитового концентрата – эвдиалита с образованием Na_2ZrO_3 и различных цирконосиликатов и сопутствующих минералов в интервале температур 25-150 °С, теоретическая оценка извлечения кремния в раствор в процессе щелочного разложения эвдиалитового концентрата.

- результаты исследований влияния режимов кратковременной предварительной МА на энергию структурных изменений фазы эвдиалита и ее реакционную способность при последующем щелочном выщелачивании;

- установленный критерий эффективности предварительной механоактивации эвдиалита, определяемый как величина суммы энергий структурных изменений,

аккумуляции эвдиалитом в виде свежесформированной поверхности областей когерентного рассеяния и микродеформаций ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$);

- двухстадийный способ (щелочно-кислотного) выщелачивания механически активированного эвдиалитового концентрата и результаты его укрупненных лабораторных испытаний на ОАО "СМЗ".

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждается использованием комплекса физико-химических методов исследований, представленным объемом экспериментальных данных.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: 69-е дни науки студентов НИТУ «МИСиС», конкурс У.М.Н.И.К., г. Москва (2014 г.), Международная научно-техническая конференция «Современные инновационные технологии добычи и переработки полезных ископаемых» АО «ВНИПИпромтехнологии», г. Москва (2015 г.), Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. Материалы 12 Международной научной школы молодых ученых и специалистов ИПКОН РАН, Москва (2015 г.), Технические науки: Современный взгляд на изучение актуальных проблем, Федеральный центр науки и образования Эвенсис, Астрахань (2016 г.).

Публикации: Основное содержание работы опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК – 2, в сборниках тезисов докладов научных конференций – 5, зарегистрировано 1 ноу-хау. Всего – 8 научных работ.

Структура работы и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 111 библиографических источников, и содержит 167 страниц машинописного текста, включая 43 рисунка, 31 таблицу, 3 приложения.

Личное участие автора заключается в анализе литературных данных, планировании и проведении теоретических и экспериментальных исследований. Обработка, обобщение и анализ полученных результатов, а также подготовка и публикация статей осуществлены с научным руководителем.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Уникальные свойства РЗМ определяют их потребление в различных отраслях промышленности и производства. Их потребление все больше возрастает в радиоэлектронике, приборостроении, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, металлургии, в производстве высокотехнологичных товаров, в т. ч. и для военно-промышленных технологий. Редкоземельная отрасль - стратегически важная составляющая экономики любой страны.

Китай является самым крупным производителем, потребителем и поставщиком РЗМ на мировой рынок, обеспечивающим 95 % всего мирового производства. Россия занимает второе место по разведанным запасам РЗМ. Структура минерально-сырьевой базы и качество редкоземельного сырья нашей страны существенно отличается. Если за рубежом промышленное значение имеют руды, содержащие минералы: монацит; баснезит; паризит; эвксенит; ксенотим [1], то при отсутствии собственно редкоземельных месторождений, основные запасы редких земель России сосредоточены, главным образом, в комплексных редкометалльных рудах, как правило, не имеющих аналогов в мире (лопарит, перовскит, эвдиалит, апатит и другие).

Из-за недостатка собственных объемов производства РЗМ Россия находится в зависимости от зарубежных поставщиков. Однако, лидерство Китая в этой сфере стимулирует развитие производства РЗМ в других странах. В 2013 году была создана программа Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности» (распоряжение Правительства Российской Федерации № 91-р от 30.01.2013 г.), входящая в нее подпрограмма «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов» прогнозирует объем потребления РЗМ к 2020 году от 5 до 7 тыс. т. при практическом отсутствии импорта. Этот объем необходим для выполнения 14 критических технологий, утвержденных Указом Президента РФ №899 от 07.07.2011 г.

РЗМ обладают близкими химическими свойствами (из-за близкого расположения в периодической таблице Д.И. Менделеева) и это затрудняет процессы их разделения, поэтому большинство способов переработки собственных концентратов РЗМ, используемых за рубежом оказываются не пригодными для российских руд. Разработка технологии получения РЗМ из российских руд должна предусматривать содержащиеся в них в редкие земли и быть комплексной [1].

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

К РЗМ относят 17 химических элементов, образующих в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева подгруппу лантаноидов – побочная подгруппа III группы, а также иттрий и скандий. РЗМ обладают близкими физико-химическими свойствами, что связано с одинаковым внешним строением электронной оболочки атома. В ряду лантаноидов (от лантана к лютецию) средний атомный радиус ядра уменьшается, а само ядро становится плотнее в связи с этим РЗМ подразделяют на подгруппу легких (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) и подгруппу тяжелых (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) редких земель [2-5]. Более востребованные в современном производстве - неодим и тяжелые лантаноиды. Стоит также отметить, что стоимость от легких РЗМ к тяжелым существенно возрастает.

Благодаря своим особым свойствам, РЗМ, а также их соединения, широко применяются в народном хозяйстве и современных отраслях производства.

Например, в *атомной энергетике* оксиды эрбия и гадолиния используются как выгорающие добавки в оксидном урановом топливе реакторов ВВЭР (водо-водяной корпусной энергетический ядерный реактор) и РБМК (реактор большой мощности канальный), соответственно. Добавка оксидов РЗМ позволила увеличить степень обогащения урана и в результате продлить срок службы реактора. Добавление 0,4 – 0,6 % оксида эрбия увеличивает степень обогащения урана с 2 до 2,4 – 2,6 % [1].

Оксид диспрозия в виде титаната и гафната диспрозия используют как компонент ПЭЛ ПС СУЗ (поглощающие стержни системы управления и защиты). Его также добавляют в состав высокоэнергетических постоянных неодимовых магнитов. Магниты системы Nd-Fe-B широко используют в центрифугах разделения изотопов урана [1].

РЗМ используют как добавки при производстве *катализаторов* [6]. В 2014 году объем мирового выпуска катализаторов составил 820 тыс. тонн. Из них около 570 приходится на американские и европейские компании и 230 тыс. тонн - на китайскую *Sinoproc*. В России катализаторные мощности представлены относительно небольшими предприятиями и составляют всего 20 тыс. тонн, что эквивалентно 2 % от мирового объема [7] (таблица 1).

Катализаторы гидроочистки пользуются более высоким спросом на мировом рынке (40 %), каталитического крекинга (30 %), гидрокрекинга (7 %) и риформинга (5 %). В России наблюдается несколько иной расклад - доля катализаторов каткрекинга (69 %) существенно превышает долю катализаторов гидропроцессов (26 %). Согласно

имеющимся прогнозам, в период до 2020 года спрос на катализаторы в РФ возрастет на 80 %, до 24,4 млн. тонн. Но при этом структура спроса не претерпит существенных изменений [7].

Таблица 1 – Основные производители катализаторов, тыс. тонн [7]

В России			В мире	
Предприятие	Установленная мощность	Объем производства (2014 г.)	Компания	Объем производства (2014 г.)
Газпромнефть-ОНПЗ	3,0	2,5	<i>Grace</i>	175
Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов	10,0	0,5	<i>UOP</i>	150
Промышленные катализаторы (Рязань)	1,0	0,2	<i>Albemarle</i>	126
Ангарский завод катализаторов и органического синтеза	0,9	0,5	<i>Axens</i>	56
Стерлитамакский завод катализаторов	4,0	0,2	<i>BASF</i>	49
Прочие	0,8	0,1	<i>Haldor Topsoe</i>	20
			<i>Sinopec</i>	230
Всего	19,7	4,0		806

В России исследования в области катализа развиты недостаточно и это делает Россию зависимой от импорта катализаторов и каталитических технологий в нефтепереработке (производство моторных топлив), нефтехимии (производство полиолефинов), фармацевтике.

В стекольной промышленности используется большое количество РЗМ и их оксидов. Окись лантана (5 - 40 %) добавляют в состав шихты при варке оптического стекла, это увеличивает его термостойкость и кислотоупорность. Такое стекло используется в производстве линз и призм телескопов, фотоаппаратов, кинокамер и лабораторного стекла [8].

Церий и его оксиды применяют в производстве стекла для атомной промышленности, такое стекло не тускнеет под действием радиации и не окрашивается [9].

Окись празеодима используют при варке стекла. Такое стекло имеет зеленый оттенок и практически не пропускает ультрафиолет, из него изготавливают защитные очки для плавильщиков и сварщиков стекла. Празеодим применяют в полировочных

смесях, а также в лазерной промышленности для генерации инфракрасного излучения [10].

РЗМ потребляются в *металлургии* в виде мишметалла – близкой к природной смеси церия, лантана и неодима. Чтобы увеличить сопротивление ползучести и прочность на разрыв при легировании магния прибавляют церий (1%) [11]. Также, к примеру, прочность чугуна можно повысить в 2 раза при введении добавки ферроцерия (0,4%), при этом устойчивость к истиранию увеличится в 3 раза, а стоимость отливки уменьшится на четверть [12]. Церий - хороший раскисляющий агент, он удаляет из сплавов вредные неметаллические включения (сера, газы), однако при излишней добавке могут образоваться окисные включения, ухудшающие параметры сплавов.

Оксиды РЗМ обладают высокой температурой кипения, их смесь применяют для легирования титана и алюминия, а также добавляют в хромоникелевые стали.

В производстве *магнитов* используются только металлические РЗМ. При создании промышленных магнитов, обладающих высоким магнитострикционным эффектом в качестве добавки, вводят неодим и диспрозий. Мощные магниты изготавливаются на основе сплава тербия и кобальта. Сплав тербия и железа обладает высоким магнитострикционным эффектом и широко применяется в производстве аудиотехники и излучателей ультразвука [13].

Сплав гольмий-эрбий или сверхчистый гольмий используют для создания полюсных наконечников магнитов [14].

При создании полюсных наконечников магнитов применяют сплав гольмия с эрбием (сверхчистый гольмий) [14].

Тулий используется при создании составных частей магнитных носителей информации [15]. Мощные магнитные сплавы создают и на основе лютеция, однако их высокая стоимость ограничивает сферы применения космической и оборонной промышленностью [16].

Постоянные редкоземельные магниты в России производят на ОАО «Элемаш», г. Электросталь МО, ФГУП УЭМЗ, г. Екатеринбург, ООО «ПОЗ-Прогресс», г. Верхняя Пышма, НПО «Магнетон», г. Владимир, НПО «Спецмагнит» и НПО «Магнитные системы», г. Москва, ООО «Эрга», г. Калуга. Редкоземельные нанокристаллические магнитные порошки изготавливают в ОАО «ВНИИНМ». Динамика цен на РЗМ, используемые для производства магнитов в 2007-2014 гг., долл./кг приведена в таблице 2 [17].

Прочные, легкие и маленькие РЗМ магниты позволили уменьшить многочисленные компоненты, используемые во многих областях: в приборах бытовой, аудио и

видеотехники, компьютерах и автомобилях, системах связи и воинском снаряжении [18-19].

Таблица 2 - Динамика цен на РЗМ, используемые для производства магнитов в 2007-2014 гг., долл./кг [17]

Оксид РЗМ, 99 %	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Pr	1,66	1,59	0,93	2,88	11,64	6,66	5,57	7,15
Nd	5,94	5,56	3,19	10,26	48,20	23,50	14,31	12,96
Sm	0,07	0,10	0,10	0,40	2,38	1,36	0,33	0,17
Dy	0,26	0,36	0,33	0,75	4,71	3,13	1,70	1,26

1.2 Минерально-сырьевая база РЗМ в России и за рубежом. Анализ рынка, состояние и перспективы развития промышленности РЗМ

Известно больше 200 минералов, содержащих РЗМ > 0,01 %, но собственных минералов, в которых Ln_2O_3 больше 5-8 %, около 60. Минералы РЗМ отличаются своей селективностью, когда в одних видах преобладает цериевая группа РЗМ (легкие РЗМ), а в других иттриевая (тяжелые РЗМ).

Технологии производства РЗМ, существующие за рубежом, рассчитаны на малотоннажное производство с использованием богатых сырьевых источников. Напротив, российские источники РЗМ отличаются от зарубежных, и характеризуются своими большими объемами комплексного сырья РЗМ с существенно низким содержанием ценных компонентов.

Минерально-сырьевая база РЗМ. Мировое производство РЗМ быстро расширяется: за последние 15 лет оно возросло втрое – до 126 тыс. т. [20].

Созданная в 1997 году в Казахстане Национальная атомная компания (НАК) «Казатомпром», к 2012 году увеличила производство металлопродукции в 30 раз до 20 тыс. т. [20].

В 2012 году НАК вместе с японской корпорацией *Sumitomo Corporation* создали компанию по получению РЗМ концентратов *Summit Atom Rare Earth Company (SARECO)* объемом 1,5 тыс. т. в год с перспективами увеличения до 5 тыс. т. [20]. Однако в 2015 году производительность *SARECO* составила всего 4,5 % от запланированного [21].

Мировым лидером по производству всех видов редкоземельной продукции является Китайская народная республика (КНР), она обеспечивает 85 % общемирового производства постоянных магнитов и фактически все мировые потребности в РЗМ.

В начале 90-х годов Китай снизил цены на экспорт РЗМ, что привело к нерентабельности их производства другими странами. Создав производство на своей территории, Китай получил доступ к рынкам готовой продукции с высокой стоимостью.

В 2010 году Китай стал добывать 95 % всех мировых РЗМ, определяя стоимость РЗМ экспортными квотами, он практически стал монополистом. Лишь постепенное сокращение этих квот и подъем цен на редкоземельную продукцию обусловили восстановление РЗМ - индустрии за пределами Китая. В 2011 году КНР прекратила производство на трех из восьми основных рудников, объяснив это внедрением стратегии природопользования и природоохранной деятельности, а также возрастающим спросом на РЗМ внутри страны.

В настоящий момент в Китае около 170 заводов, где действует 40 цехов по разделению РЗМ с мощностью до 5 тыс. тонн, в частности 4 цеха мощностью более 5 тыс. тонн в год [22].

Вне Китая есть два месторождения, лучше других подготовленные к промышленной эксплуатации и способные сбалансировать большую часть существующего дефицита РЗМ – *Mountain Pass* в Калифорнии, принадлежащее «*Molycorp Inc.*» и *Mount Weld* в Западной Австралии, контролируемое «*Lynas Corp*» [23]. *Mountain Pass* является крупным месторождением бастнезита. В Австралии имеются значительные запасы РЗМ в минеральных песках и латеритных почвах. Вместе, эти 2 месторождения способны удовлетворить две трети существующего мирового спроса в течение трех лет.

В 1965 - 1985 гг. «*Molycorp Inc.*» производило значимую часть всех получаемых в мире РЗМ, при этом индустрия США имела возможность производить редкоземельное сырье всех стадий выпуска. Впоследствии, лидерство Китая на рынке сбило цены западных производителей и заставило американские компании прекратить выпуск РЗМ и перенести свое производство, это разрушило сеть поставок [24].

Расположение действующих, недавно открытых и потенциально новых месторождений РЗМ представлено на рисунке 1 [25].

Из рисунка 1 видно, что большая часть мировых запасов РЗМ находится в Китае и США в месторождениях бастнезита, в Австралии, Бразилии, КНР, Индии, Малайзии, ЮАР, Шри - Ланке, Таиланде РЗМ распространены в монацитовых месторождениях. Другие РЗМ-источники: месторождения ксенотима, ионно-абсорбционных глин, лопарита, фосфоритов, апатитов ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$), вторичного монацита, эвдиалита и др. (таблица 3).



● - действующее месторождение;○ - недавно открытые и потенциально новые
источники

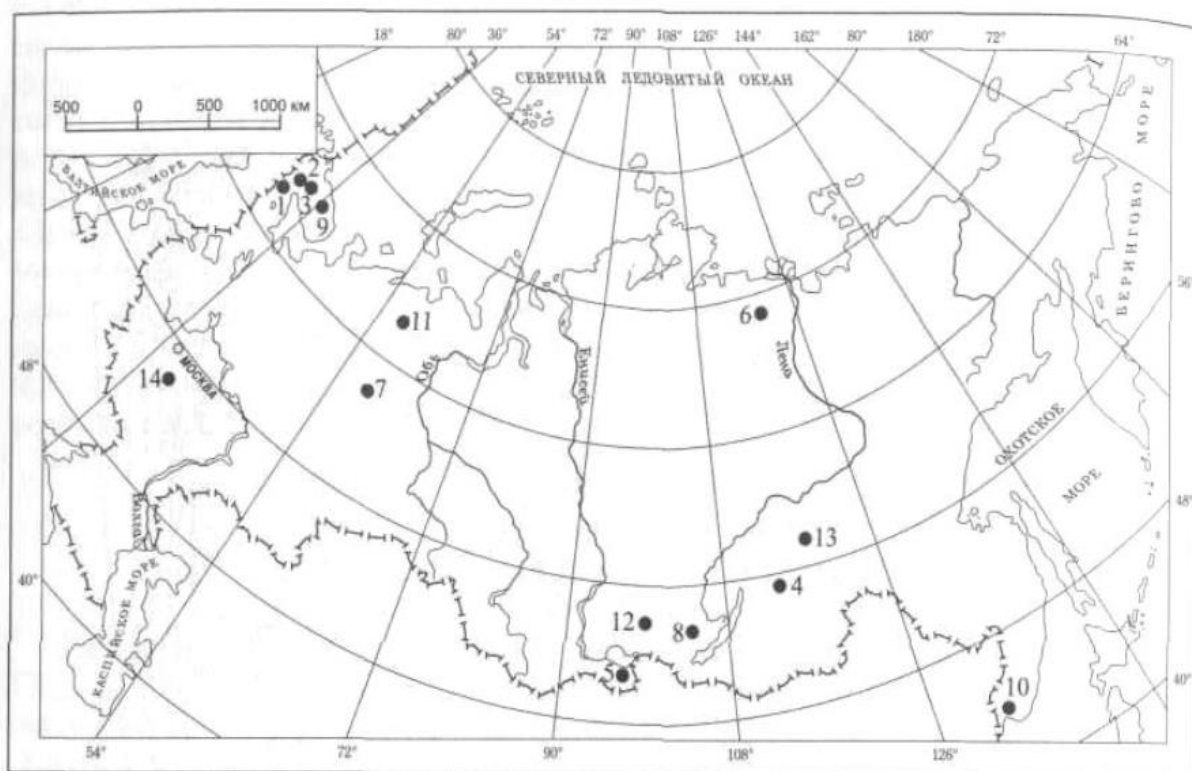
Рисунок 1 – Месторождения РЗМ [25] (нумерация месторождений соответствует
таблице 3)

Таблица 3 – Месторождения РЗМ в мире [25]

№	Месторождение	Страна	Тип месторождения
1	<i>Bayan Obo</i>	Китай	Fe-REE-Nb месторождение
2	<i>Weishan</i>	Китай	бастнезит-баритовые жилы
3	<i>Maoniuping</i>	Китай	бастнезит-баритовые жилы
4	<i>Xunwuand Longnan</i>	Китай	латеритовые глины
5	<i>Chavara</i>	Индия	монацит, береговые россыпи
6	<i>Perak</i>	Малайзия	ксенотим, оловянные россыпи
7	<i>Mountain Pass</i>	США	бастнезит-баритовые карбонатиты
8	<i>Lovozero</i>	РФ	лопарит в щелочных комплексах
9	<i>Aktyus</i>	Киргизстан	полиметалльное месторождение
10	<i>Northern</i>	Шри Ланка	монацит, береговые россыпи
11	<i>Orissa</i>	Индия	монацит, береговые россыпи
12	<i>Eneabba</i>	Австралия	монацит, береговые россыпи
13	<i>Capeland Yoganup</i>	Австралия	монацит, береговые россыпи
14	<i>Mount Weld</i>	Австралия	латеринизированный карбонатит
15	<i>Dubbo</i>	Австралия	измененные щелочные комплексы
16	<i>North Stradbroke Island</i>	Австралия	монацит, береговые россыпи
17	<i>Elliot Lake</i>	Канада	урансодержащие конгломераты
18	<i>Green Cove Springs</i>	США	монацит, рассыпное месторождение
19	<i>Camaratuba</i>	Бразилия	монацит, береговые россыпи
20	<i>Steenkampskraal</i>	Южная Африка	монацит-апатитовые жилы

Самое крупное месторождение в КНР *Bayan Obo* содержит 43,5 млн. т РЗМ в пересчете на оксиды, при этом его запасы в основном представлены «легкими» РЗМ. «Тяжелая» группа РЗМ преобладает в ионно-адсорбционных рудах месторождений Китая.

Минерально-сырьевая база РЗМ в России. В настоящее время Россия занимает 2-ое место, после Китая по запасам РЗМ. Основные российские месторождения редких и редкоземельных металлов представлены на рисунке 2. В основном в России месторождения РЗМ находятся на Кольском полуострове, стоит отметить, что Катугинское месторождение обогащено иттрием (рисунок 2) [26, 27].



1 – Ковдорское; 2 – Хибинское; 3 – Ловозерское; 4 – Катугинское; 5 – Улуг-Танзекское;
6 – Томторское; 7 – Верхнекамское; 8 – Гольцовое; 9 – Колмозерское; 10 – Вознесенское;
11 – Ярегское; 12 – Белозиминское; 13 – Селигдар; 14 – Центральное

Рисунок 2 - Основные Российские месторождения редких и редкоземельных металлов [27, 28]

Три объекта рассматриваются, как перспективные источники для добычи РЗМ: ловозерские лопарит-эвдиалитовые руды, техногенные редкометалльные ресурсы, связанные с переработкой апатита на минеральные удобрения, а также Томторское фосфат-ниобий-скандий-редкоземельное месторождение. Состав РЗМ в этих рудах приведен в таблице 4.

Таблица 4 – Состав редких земель в природных и техногенных рассматриваемых сырьевых источниках [27]

Сырье (содержание РЗМ), %	Оксиды РЗМ (от общего содержания в минералах), %														
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Лопарит (30,0)	25	53	6	14	0,9	0,08	0,6	0,4	0,12	0,08	0,02	-	-	-	-
Эвдиалит (2,3)	12	29	4	14	4,2	0,95	2,5	0,9	3,40	0,90	2,00	0,3	1,9	0,43	23,0
Природный концентрат Томтора (12,7)	21	46	5	14	2,1	0,60	1,6	0,3	0,80	0,10	0,30	-	0,2	0,10	7,6
Хибинский апатит (0,9)	27	43	5	14	2,1	0,70	1,7	0,1	1,10	0,10	0,40	-	0,1	-	4,8
Фосфогипс из хибинского апатита (0,4)	29	44	4	15	1,6	0,60	1,8	0,2	0,80	0,10	0,30	-	0,1	-	1,6

Помимо РЗМ, данные сырьевые источники содержат и редкие металлы (РМ). Томторское месторождение содержит 200,0 млн. т P_2O_5 , 154,0 млн. т TR_2O_3 , 73,6 млн. т Nb_2O_5 и почти 0,5 млн. т скандия, однако оно расположено в труднодоступном регионе Республики Саха–Якутия.

На территории РФ 42 % балансовых руд находятся в Ловозерском массиве, в виде лопаритовых руд. РЗМ-концентрат извлекают только из Ловозерского месторождения. На Карнасуртской обогатительной фабрике Ловозерского ГОКа производят первичную переработку лопаритовой руды, откуда она переходит на Соликамский магниевый завод компании ОАО «СМЗ». Там производят химико-металлургическую переработку лопарита с получением карбонатов и оксидов суммы РЗМ.

В том же регионе в месторождении Аллуайв содержатся запасы эвдиалитовых руд, которые до сих пор не разрабатываются. Они оценены более чем в 80 млн. т. Общая локализация этих руд в Ловозерском массиве составляет 80 млрд. т. Эвдиалитовые руды месторождения Аллуайв обогащены РЗМ иттриевой группой (таблица 4).

В статье [27] была приведена оценка ценности минералов, редкоземельных руд и концентратов. Авторы работы предложили использовать коэффициент относительной ценности – $K_{ц}$, вычисляемый по формуле (1):

$$K_{ц} = \sum a_n \cdot c_{ni} / \sum a_n \cdot c_{nl}, \quad (1)$$

где a_n – стоимость 1 кг оксидов, долл. США;

c_{ni} – содержание оксидов РЗМ в изучаемом объекте;

C_{nl} - содержание оксидов РЗМ в лопарите;

Так как, лопарит на 98 % состоит из лантаноидов самой дешевой легкой группы РЗМ, коэффициент ценности лопарита был принят за 1. Тогда, величина $K_{ц}$ изучаемого объекта должна показывать, во сколько раз он ценнее лопарита. По мнению авторов [27] это дает возможность определить наиболее перспективные по составу РЗМ –объекты (таблица 5).

Таблица 5 – Состав РЗО в редкоземельных минералах, наиболее перспективных для освоения объектах [27]

Месторождение, минерал-носитель РЗО	Содержание, % (отн.)				$K_{ц}$
	La - Nd	Sm - Ho	Er - Lu	Y	
Ловозерское:					
лопарит	98,0	1,96	0,03	0,01	1,0
апатит	88,6	6,10	0,50	4,80	1,5
эвдиалит	59,4	15,10	5,10	20,40	4,0
Томторское, монацит	91,8	3,50	0,60	4,40	1,3
Усредненные складские запасы в г. Красноуфимске из разных объектов, монацит	91,4	7,80	0,80	3,10	1,4

Как видно из таблицы 5 коэффициент относительной ценности эвдиалита во много раз превышает другие минералы, содержащие РЗМ. И хотя Томтор по запасам и высокой извлекаемой стоимости товарной продукции из 1 т руды лидирует среди этих источников, все же первоочередным сырьевым приоритетом являются ловозерские эвдиалитовые руды Кольского полуострова [7].

Анализ рынка РЗМ. По потреблению РМ и РЗМ – 5-8 тыс. т в год – Россия в 5-10 раз отстает от других стран, за счет импорта, восполняя нехватку. К 2020 г. нехватка РЗМ в России может явиться сдерживающим фактором для развития высокотехнологичных отраслей, поскольку 40 % критических технологий не реализуемы без РЗМ, Sc и Nb. С учетом растущих потребностей ВПК (военно-промышленный комплекс) через 10 лет

потребление РЗМ в России должно вырасти до 15 - 20 тыс. т, из которых 80-90 % составят La, Ce, Pr, Nd и Y, 9-15 % - Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho и 1-5 % Er, Tm, Yb, Lu. Существует реальная возможность обеспечения российской промышленности РЗМ, Sc и Nb отечественного производства и выхода на мировой рынок, поскольку по их запасам наша страна занимает второе место в мире после КНР, а по ресурсам – безусловный лидер.

Состояние развития промышленности РЗМ. Основными импортируемыми РЗМ являются лантан и неодим, а также мишметалл (более 80 % ввозимых металлов). Из соединений РЗМ в основном импортируются церий (оксалат, оксид и карбонат), неодим и лантан.

Комплексность месторождения можно отнести как к преимуществам, так и к недостаткам месторождения. Из такого сырья можно получить широкий спектр товарных продуктов, одни из них будут дефицитными, а другие избыточными. Например, при получении РЗМ в избытке добываются La и Ce, а Y, Nd, Dy, Tb и Eu будут дефицитными [29].

Многими специалистами [30] отмечается отсутствие в России рынка для коллективного концентрата, необходимость создания технологии, выбора оборудования для разделения группового концентрата РЗМ и предприятия по выпуску продукции 3 - 4 степени передела. Эффективным может стать комплекс, включающий в себя получение концентрата РЗМ и его переработку в конечную продукцию. Минерально-сырьевая база России может удовлетворить прогнозируемые потребности отечественной промышленности и выйти с редкоземельной и другой редкометалльной продукцией на мировой рынок [30].

Перспективы развития промышленности РЗМ. По оценкам ИГЕМ РАН, России в условиях поставленных задач развития инновационной экономики потребуется до 18 тыс. тонн РЗМ в год к 2017–2020 годам.

В утвержденном распоряжением Правительства Российской Федерации (от 07.07.2011 г. №899) перечне Государственных программ Российской Федерации, 14 программ критично увязаны с применением РЗМ [31].

В условиях монополизации рынка РЗМ Китаем, отсутствие у России собственных источников РЗМ повлечет за собой отставание в развитии критических технологий и поставит под угрозу выполнение большинства из перечисленных государственных программ.

Техническая модернизация и инновационное развитие высокотехнологических отраслей промышленного производства и предприятий РПК России требуют скорейшего

принятия на федеральном уровне целевой программы (ФЦП) по развитию производства редких и РЗМ. Реализация ФЦП позволит:

- обеспечить возможность развития инновационных отраслей российской промышленности;
- закрыть в полном объеме потребности в РЗМ атомной и космической промышленности, военно-промышленного комплекса России;
- создать стратегические резервы РЗМ;
- вывести Российскую Федерацию в лидирующую тройку стран – мировых экспортеров РЗМ;
- дать стимул к индустриальному развитию регионов, их инфраструктуры и социальной сферы [1].

1.3 Минерал – эвдиалит. Способы переработки эвдиалитового концентрата

Минерал – эвдиалит. Эвдиалит впервые был открыт в Гренландии в 1801 году немецким химиком Ф. Штрмеймером. Это типоморфный акцессорный минерал апатитовых комплексов. Он обладает сложной и изменчивой кристаллической структурой и в отличие от большинства других порообразующих минералов концентрирует целый ряд РМ [32].

Внешне эвдиалит представляет собой кристаллы призматической формы от 3-5 до 0,03 мм (в среднем 0,8-0,1). Минерал хрупкий, прозрачный. Плотность 2,8-2,9 г/см³. Окраска изменяется от ярко-розовой до бурой. Яркоокрашенные разновидности содержат больше редкоземельных оксидов (РЗО) (2,25 %) и стронция (1,35 %) и меньше циркония (13 %) по сравнению с бурыми – 1,8; 0,9 и 17,7 % соответственно. Изменение окраски минерала от химического состава эвдиалита представлено в таблице 6.

Группа эвдиалитов настоящее время объединяет 27 самостоятельных минеральных видов [33]. Эвдиалит до сих пор не удалось синтезировать, поэтому изучение структуры и свойств этого минерала представляет большой практический интерес. Эвдиалит содержит в себе большое количество химических элементов, составляющих 1/3 таблицы Д.И. Менделеева.

Таблица 6 – Химический состав разновидностей эвдиалита [27]

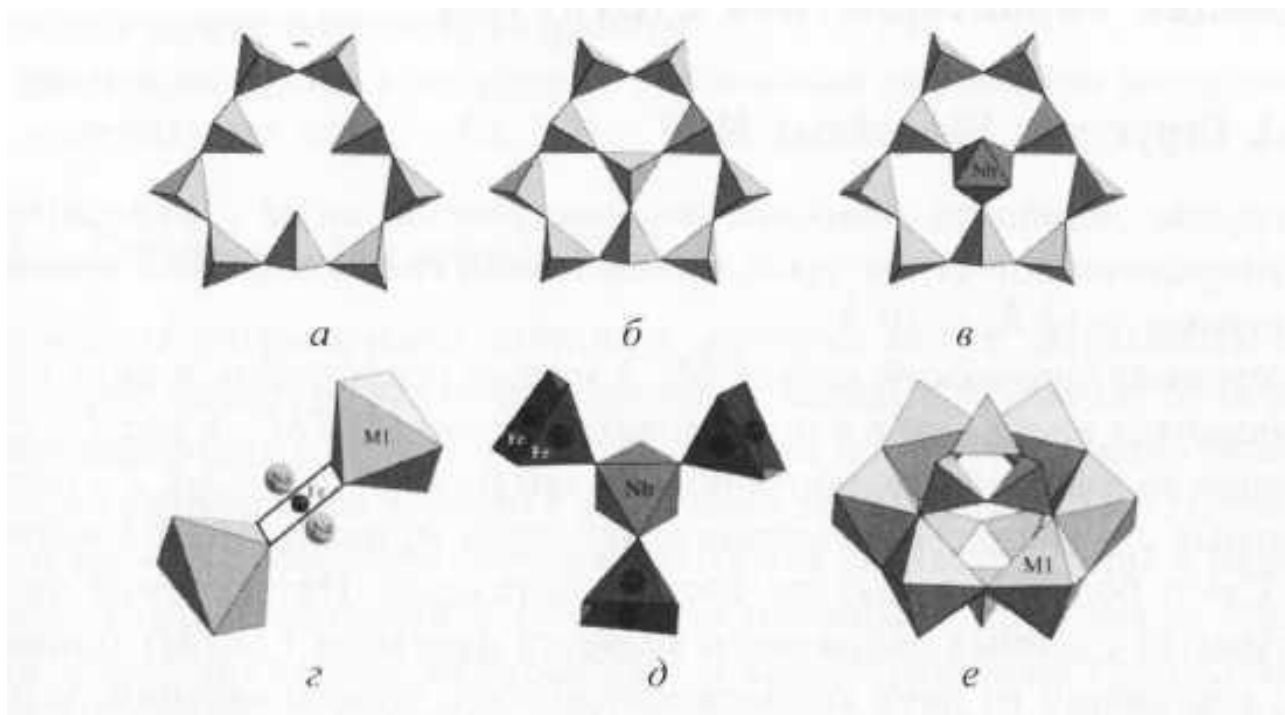
Компонент	Окраска минерала				
	Оранжевая	Розовая	Серая	Светло-коричневая	Светло-бурая
TiO ₂	0,63	1,00	0,70	1,00	1,00
ZrO ₂	13,00	13,10	13,30	13,70	17,70
Nb ₂ O ₅	0,65	0,95	0,66	0,57	0,75
Ta ₂ O ₅	0,10	0,10	0,07	0,06	0,06
SrO	1,35	1,20	1,20	1,20	0,90
∑TR ₂ O ₃	2,25	2,19	не опр.	1,98	1,80
Fe ₂ O ₃	3,10	3,40	4,90	4,90	6,90
Na ₂ O	15,40	14,70	11,70	11,70	10,40

В работе [34] говорится, что: «Это обстоятельство в сочетании с разнообразием симметрии при двух возможных типах гексагональных ячеек, катионной упорядоченности при изменчивости конфигурации каркаса обуславливает кристаллохимическое многообразие представителей этой группы минералов: каждый из главных катионов, кроме Si (Zr, Ti, Nb, Mn, Fe, Na, K, Ba, Sr, Ca), может как практически отсутствовать в составе минерала, так и присутствовать в существенных количествах, доминируя в соответствующей структурной позиции. Широкий изоморфизм элементов в большинстве внекаркасных и части каркасных позиций минералов группы эвдиалита выдвигает эту группу в разряд уникальных по числу потенциально возможных минеральных видов. Для этих минералов характерны сложные механизмы изоморфных замещений, сопровождающиеся значительным изменением заряда, размера и координационного числа катиона, а также замещение одной многоатомной группировки на другую, с иным расположением атомов».

Формула основного каркаса эвдиалита Na₁₂Ca₆Fe₃Zr₅[Si₃O₉][Si₉O₂₄(OH)₃]₂. В работе [35] был изучен структурный мотив минералов группы эвдиалита. Он содержит уникальные 9-членные кремнекислородные кольца [Si₉O₂₇] (рисунок 3а). Вблизи центров колец могут находиться дополнительные Si-тетраэдры и тетраэдры ряда других элементов (рисунок 3б), либо октаэдры, чаще всего занятые Nb (рисунок 3в). Крайне редко середина кольца остается свободной, а при наличии дополнительных Si-тетраэдров оно перестает быть кольцом и превращается в уникальный тип кремнекислородного аниона из десяти Si-тетраэдров дискообразной формы. В случае заполнения середины кольца октаэдром образуется гетерополиэдрический плоский диск [35].

В центре плоского «квадрата» расположены средние по радиусу и силовым характеристикам катионы металлов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn, а также Zr, Na и др.) (рисунок 3г). При достроении «квадрата» атомами кислорода или ОН-группами формируются полуоктаэдры или октаэдры, которые соединяются вершинами и образуют кластеры из четырёх полиэдров (рисунок 3д) [35].

Третий по уникальности элемент структуры - шестичленное кольцо из сочлененных по ребрам Са-октаэдров $[\text{Ca}_6\text{O}_{24}]$, с двух сторон прикрытое трехчленными кольцами Si_3O_9 и образующие замкнутую полость, пригодную для крупного катиона К или молекулы воды (рисунок 3е).



- а - девятичленное кремнекислородное кольцо $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$; б - плоский диск $[\text{Si}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})]$;
 в - гетерополиэдрический плоский диск $[\text{Si}_9\text{O}_{27}\text{M}(\text{OH})_3]$; г - М(2)-квадрат и приквадражная
 микрообласть; д - наноразмерный кластер из четырех полиэдров $[\text{M}^{\text{VI}}\text{M}^{\text{IV}}_3]$;
 е - шестичленное кольцо $[\text{Ca}_6\text{O}_{24}]$ из реберносвязанных М(1)-октаэдров

Рисунок 3 - Основные структурные фрагменты минералов группы эвдиалита [33]

Эти структурные фрагменты объединяются в ажурный цеолитоподобный каркас одиночными $[\text{ZrO}_6]$ -октаэдрами (рисунок 4). В кольцевой структуре эвдиалита в понятие каркаса условно входят фрагменты, наиболее устойчивые во всех минералах группы. Они образуют трёхмерную систему прочных химических связей. Позиции с частичной заселенностью и изоморфными замещениями относятся к внекаркасным, даже если в них некоторые атомы образуют прочные связи с элементами каркаса [36].

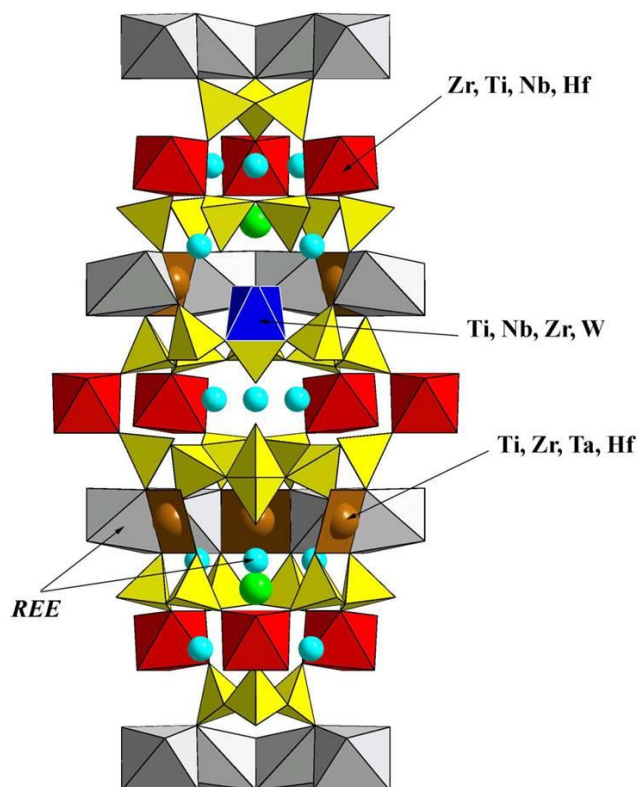


Рисунок 4 – Структура фазы эвдиалита

Более подробно изучением кристаллической структуры эвдиалита занимаются в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, по проведенным исследованиям авторы выпустили ряд публикаций [32-38], а также была написана монография, посвященная структуре эвдиалита и эвдиалитоподобным минералам [39].

Эвдиалит – минерал, который легко разлагается кислотами, однако при разложении образуется аморфный осадок кремнегеля с трудом поддающийся фильтрации. При нагревании эвдиалит неустойчив. Сначала он быстро желатинизируется и при дальнейшем нагревании сплавляется в зеленое стекло.

Способы переработки эвдиалитового концентрата (ЭК). Во многих концентратах РЗМ содержатся уран, торий и продукты радиоактивного распада - это является ограничением для переработки некоторых видов минерального сырья, так как уже на первых этапах необходимы операции по удалению радиоактивных металлов.

Однако, сырье, удельная эффективная активность ($A_{эфф}$) которого не превышает 740 Бк/кг, может перерабатываться без ограничений [40]. Большая часть радиоактивных примесей эвдиалита, связана с лопаритом, входящим в его состав. При кислотной обработке ЭК, лопарит не вскрывается, в связи с этим возможно получение продуктов переработки эвдиалита с пониженным содержанием радиоактивных примесей. При

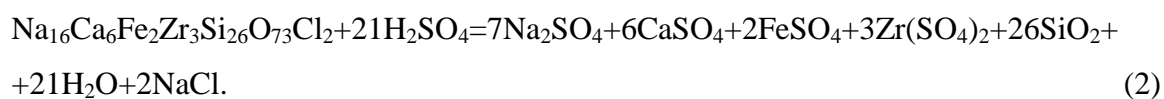
переработке концентрата $A_{\text{эфф}} \text{ZrO}_2$ 570 ± 140 Бк/кг, аморфного диоксида кремнезема – 240 ± 40 Бк/кг, а суммы РЗО менее 8 кБк/кг. При сернокислотной же переработки лопарита, $A_{\text{эфф}}$ суммы РЗО составляет 750 кБк/кг. В связи с этим эвдиалит можно отнести к слаборадиоактивным минералам.

Из-за малого содержания ZrO_2 в эвдиалите, его не считали промышленным сырьем и в настоящее время не существует эффективной промышленной технологии обогащения и переработки этих руд. Известно несколько вариантов технологий переработки ЭК с применением серно-, соляно- и азотнокислотных способов разложения, но все они находятся на стадии лабораторных исследований. Отличительной чертой этих способов является применение концентрированных кислот, наличием операции обезвоживания, образующегося не фильтруемого аморфного кремнегеля, а также для извлечения ценных компонентов используют большой расход растворов. Для более полного извлечения циркония из концентрата применяют жесткие условия: высокие температуры, большой расход кислоты, использование дорогих добавок фторид-ионов и т.д.

Сернокислотная технология переработки ЭК. Много исследований было проведено различными авторами по переработке ЭК серной кислотой [41-47].

К преимуществам, описанным при использовании для вскрытия эвдиалита серной кислоты – относятся дешевизна и доступность реагента, простота обезвреживания сбросных растворов, коррозионная активность кислоты. Однако, по предложенным способам сернокислотного разложения эвдиалита [41-43] степень вскрытия по цирконию не превышала 88–90%, РЗМ на 75-90% переходят в кальций-кремнеземный осадок [48].

В основе сернокислотной схемы переработки эвдиалита лежит следующая реакция (2):



В работе [49] был разработан способ двустадийного кислотного разложения ЭК 50%-ной серной кислотой, проведены укрупненные лабораторные исследования основных операций технологии, однако степень извлечения циркония не превысила 88%.

В работе [50], описана сернокислотная переработка ЭК на циркониевый дубитель и попутные продукты (рисунок 5).

Выход циркониевого дубителя, содержащего 32% ZrO_2 – 190 кг на 1 т ЭК; ниобо-циркониевого продукта – 80 кг; железо-алюминиевого продукта – 220 кг. Однако стоит

отметить, сложность ведения двухстадийного процесса разложения эвдиалита и введение в процесс концентрированного раствора перекиси на второй стадии выщелачивания.

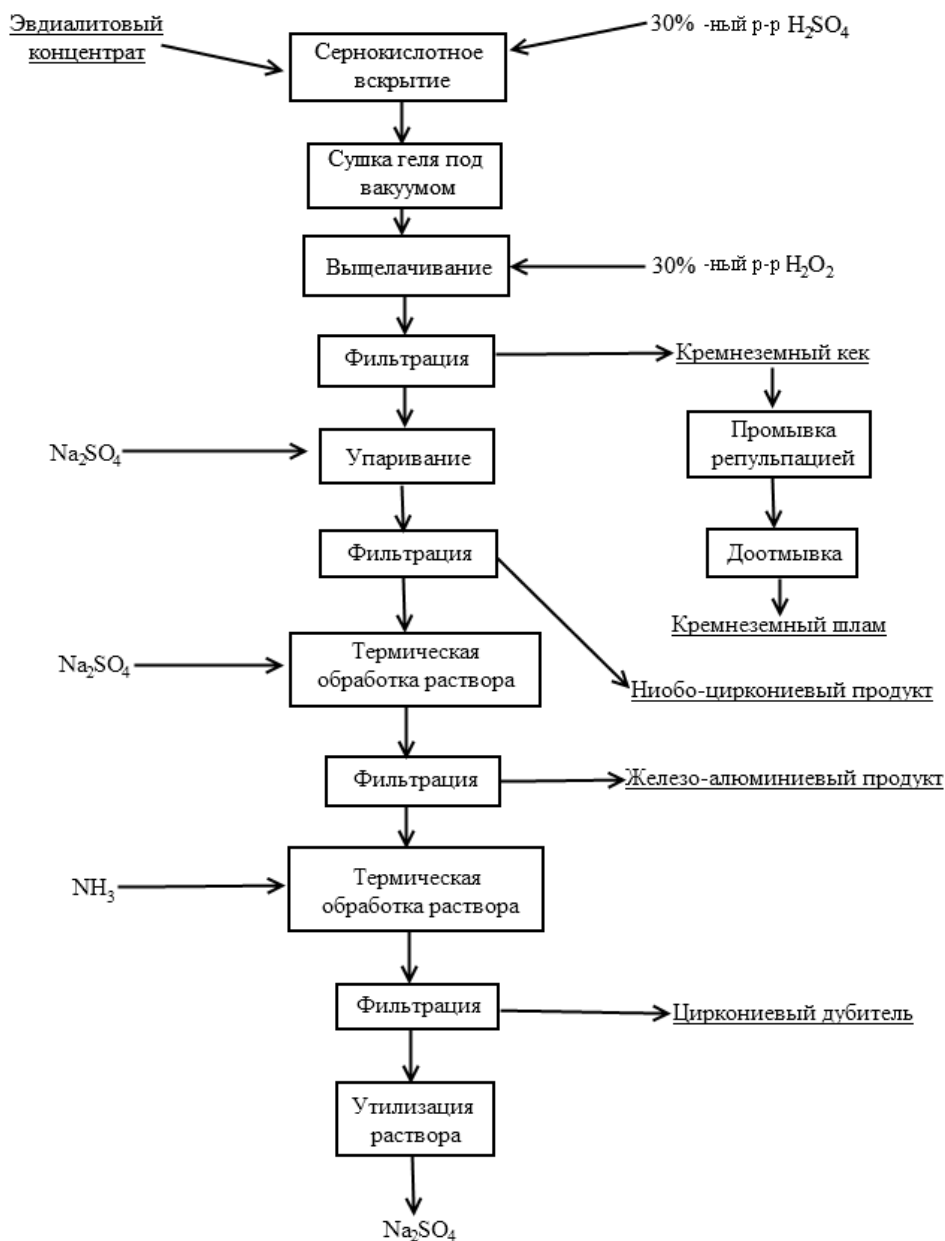


Рисунок 5 – Схема комплексной переработки ЭК на циркониевый дубитель и попутную продукцию [50]

В работе [51] был проведен анализ кинетических характеристик разложения ЭК серной, соляной и азотной кислотами. Выявлена неоднородность структуры эвдиалита, а также более низкая степень разложения ЭК азотной и соляной кислотами по сравнению с серной. Авторами работы [51] было выдвинуто предположение, что присутствие в концентрате таких металлов, как ниобия, титана и тантала является следствием низкого разложения. При сравнении сернокислотного вскрытия (при одинаковых условиях) двух

партий ЭК месторождения Аллуайв, партия содержащая в концентрате 1,1% TiO_2 разлагается на 95-97%, тогда как при содержании в концентрате 1,9% TiO_2 ведет к вскрытию всего на 65%. Предположительно, улучшение вскрытия ЭК при введении в процесс фторидов может быть связано с разрушением решетки минерала за счет связывания сильных акцепторов фторид-ионов - титана, ниобия и тантала [51].

Выбор сернокислотного варианта большинством авторов обусловлен, прежде всего, производством серной кислоты на предприятиях Кольской ГМК и ее низкой ценой. Однако стоит отметить, что серная кислота трудно регенерируется, а также получаемые попутно соли примесных элементов мало востребованы.

При вскрытии эвдиалита серной кислотой только 20–30 % РЗМ (по большей части иттриевой группы) переходят в раствор. Остальная часть РЗМ теряется с кальций-кремнеземным остатком в составе двойных сульфатов натрия. Выделение РЗМ из этого остатка затруднительно, в нем сохраняются сульфаты кальция и стронция, а это усложняет фильтрацию растворов. Загрязненный сульфатами кремнеземный остаток маловостребован потребителями, а сульфат циркония тяжело очищать от примесей.

Азотнокислотная технология переработки ЭК. Формирование плохо фильтруемого цирконий-кремнеземистого геля в процессе разложения эвдиалита является главной проблемой при разработке технологии переработки ЭК. Он удерживает в себе большую часть раствора, содержащего РМ и РЗМ.

Литвиновой Т.Е. описан способ разложения ЭК 40%-ной азотной кислотной с получением хорошо фильтрующихся пульп. Процесс осуществляли в присутствии добавки фторид-ионов при постепенной загрузке концентрата в кислоту при Т:Ж=1:5 и температуре 90°C. К недостаткам данного способа можно отнести относительно высокий расход кислоты, а ввод в процесс NaF , накладывает ограничения на дальнейшую переработку раствора и в перспективе может обернуться дополнительными экологическими проблемами.

Попытки интенсификации азотнокислотного выщелачивания ЭК путем предварительной механической обработки показали, что кратковременная (30 с) обработка в высокоинтенсивных активаторах в 1,5 раза увеличила извлечение циркония и редкоземельных металлов [52]. Выщелачивание вели при Т:Ж=1:8; C_{HNO_3} =8 мол/дм³; температура 100°C. Зависимость извлечения циркония от времени МА показана на рисунке 6.

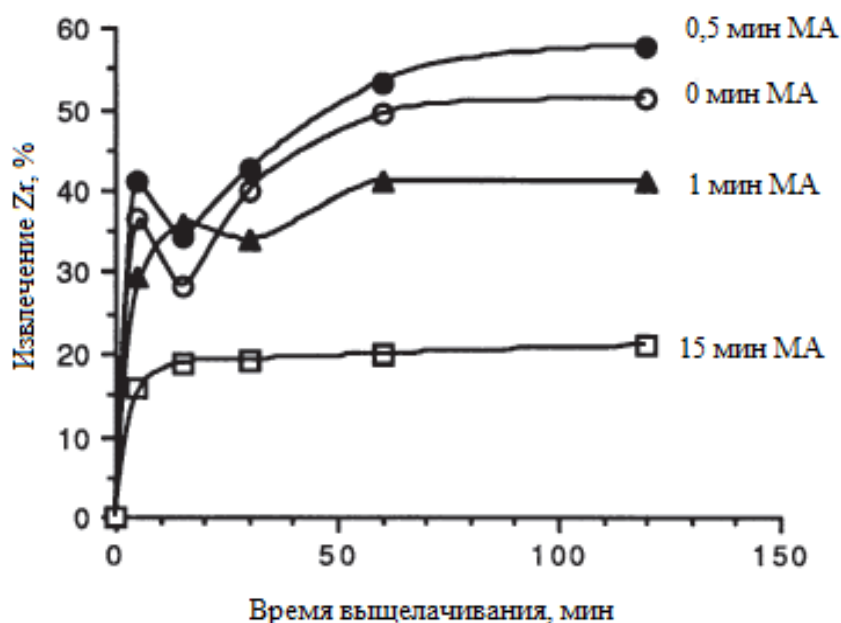


Рисунок 6 - Зависимость степени извлечения циркония от времени МА [52]

Сочетание механической обработки и азотнокислотного выщелачивания привело к уменьшению количества требуемого выщелачивающего агента, позволило повысить степень извлечения целевых компонентов концентрата (Zr и PЗМ), но не повлияло на скорость фильтрования пульпы.

В связи с этим, в работе [53] было изучено влияние различных по характеру воздействия аппаратов на кислотное выщелачивание ЭК. При использовании мельницы «Пульверизетте-5» (10-15 мин), ЛИВ-05 (15-30 мин) и вибрационной мельницы КМ-1 была получена хорошая фильтруемость пульпы и высокое извлечение ценных компонентов, а также был снижен расход выщелачивающего агента с 800 до 350%. Полученные в работе [53] результаты подтверждают эффективность предварительной механической обработки концентратов перед гидрометаллургическим вскрытием.

В работе [54] была проведена оценка скорости разложения эвдиалита азотной кислотой и сделаны выводы, что для эффективного удаления кремнезема целесообразно проводить кислотное разложение эвдиалита при максимально возможной температуре. Так как при высокой температуре весь поступающий в раствор кремнезем будет расходоваться на рост коллоидных частиц, а при низкой температуре концентрация кремнезема в растворе будет увеличиваться, что рано или поздно приведет к гелеобразованию. Зависимость скорости растворения эвдиалита, полученная авторами работы [54] от температуры представлена на рисунке 7.

При азотно-кислотном вскрытии эвдиалита как Zr, так и РЗМ переходят в раствор, а также попутно выделяется очищенный аморфный кремнезем.

К преимуществам данной технологии можно отнести то, что Zr и РЗМ наиболее легко извлекаются экстракцией из азотнокислых растворов.

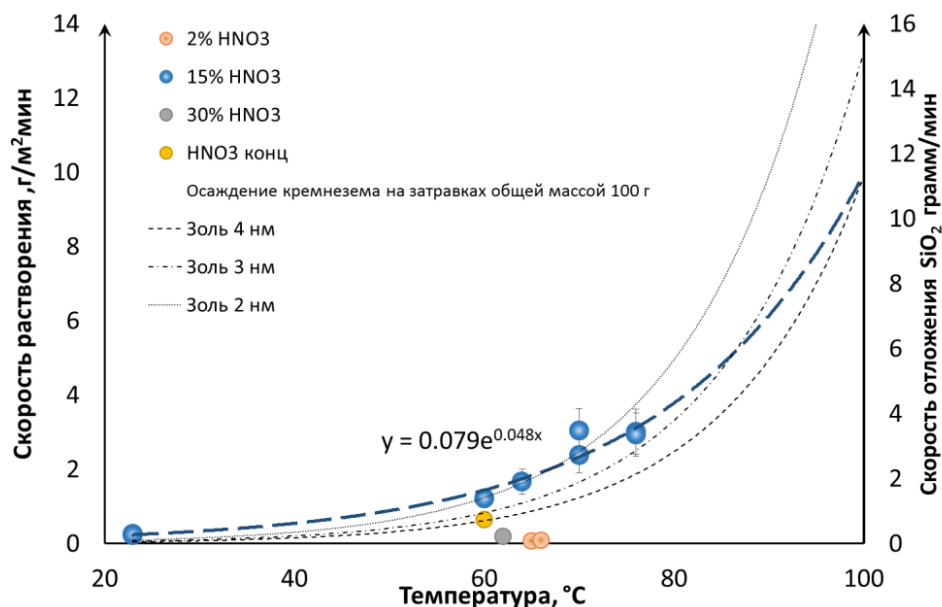


Рисунок 7 - Зависимость скорости растворения эвдиалита от температуры¹ [54]

Использование для переработки эвдиалита азотной кислоты проблематично из-за ее высокой стоимости, сложности утилизации нитратных сбросов и низкой степени извлечения циркония в раствор. Также, азотнокислотная технология требует оборудования из нержавеющей стали.

Солянокислотная технология переработки ЭК. В Институте химии и технологии Кольского научного центра была разработана соляно-кислотная технология комплексной переработки эвдиалитового концентрата представленная на рисунке 8.

¹ Для сопоставления показана зависимость скорости осаждения кремнезема из раствора на коллоидных частицах от температуры

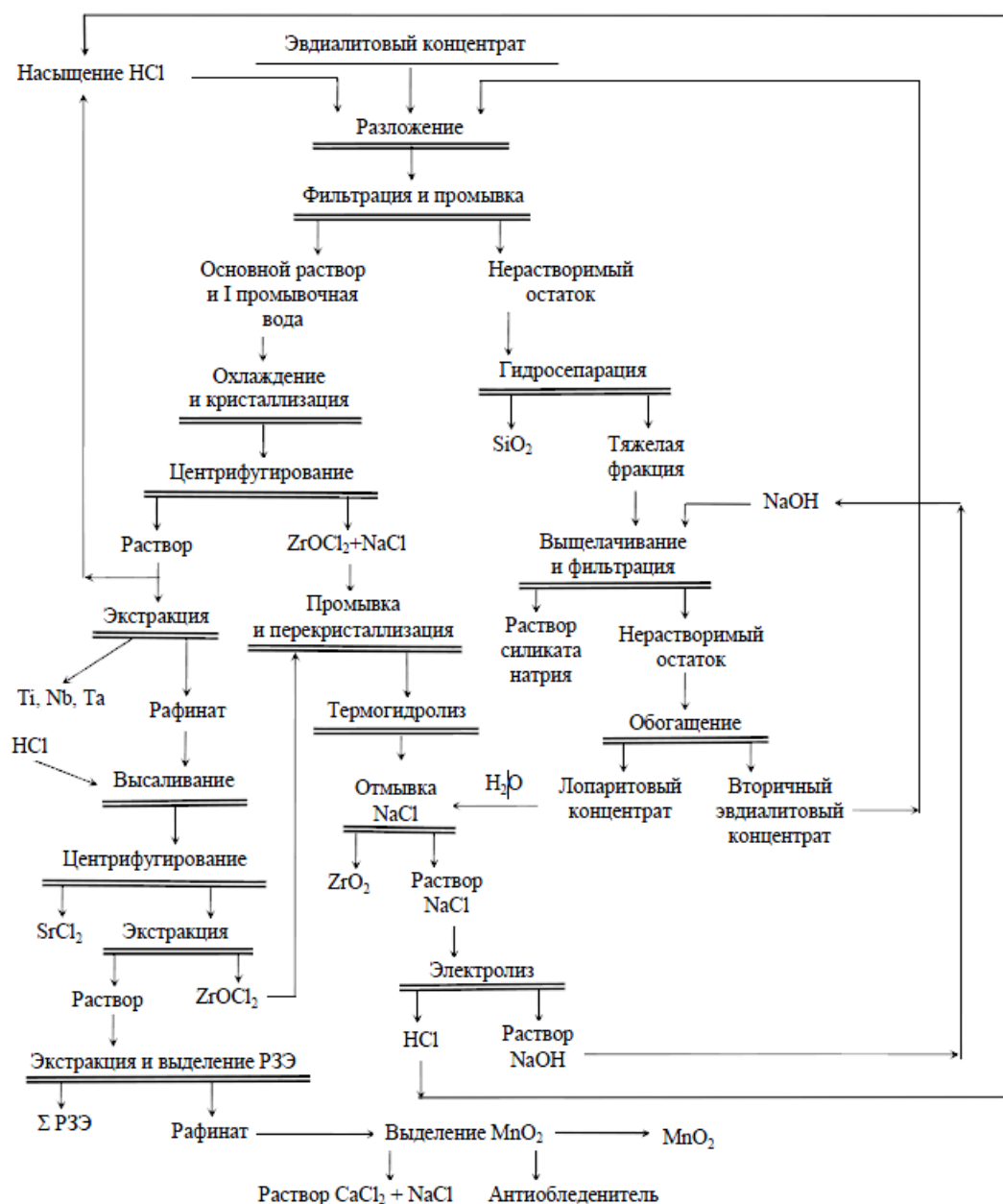


Рисунок 8 – Схема солянокислотной переработки ЭК [55]

К преимуществам данной технологии переработки эвдиалита можно отнести:

- одностадийное извлечение в раствор ценных компонентов минерала. Извлечение компонентов в раствор (после операций разложения, фильтрации и промывки) [55] составляет, %: ZrO_2 – 75–80 %; $\Sigma PЗМ$ - до 95; Nb_2O_5 – 47–53; SrO – 85–90; MnO – 85–95; TiO_2 – 70–85; Al_2O_3 – 75–80; CaO – 85–90; Na_2O – 65–80; K_2O – 35–40;
- уменьшение материальных потоков в 1,3–1,4 раза по сравнению с сернокислотным и 1,7–1,8 раза по сравнению с азотнокислотным выщелачиванием;
- более легкая регенерация кислоты.

Необходимо отметить, что при солянокислотном разложении ЭК РЗМ переходят в раствор (сложного катионного состава) пропорционально степени разложения и их дальнейшее извлечение является затруднительным. В исследованиях [56], была изучена возможность жидкостной экстракции РЗМ при введении нитрат-иона в хлоридный раствор. Однако, из-за высокой стоимости азотной кислоты и недопустимости сброса нитрат-ионов авторы работы [56] отнесли этот способ к существенному недостатку солянокислотной технологии.

После вскрытия ЭК, из растворов при охлаждении происходит самопроизвольное выделение смеси хлорида натрия и оксихлорида циркония. При кристаллизации образуется $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, который содержит примесь $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$, и дальнейшее разделение их, в связи с чрезвычайной близостью их свойств, представляет собой весьма сложную задачу [57].

В данной технологии используется агрессивная соляная кислота, она, летуча и вызывает коррозию металлического оборудования, включая вентиляцию. Поэтому в данном варианте технологии приходится использовать дорогое эмалированное оборудование.

Пирометаллургическая технология переработки ЭК. Высокое отношение $SiO_2:ZrO_2 > 3,6$ в эвдиалите обуславливает низкую температуру плавления минерала ($\sim 1100^\circ C$) и не позволяет использовать его, непосредственно, как огнеупорный материал. Однако в работе [58] для повышения температуры плавления ЭК в качестве модифицирующих добавок было решено вводить баддеилитовый, кианитовый концентраты и технический глинозем. В шихту также вводили железосодержащий компонент, в качестве которого использовали магнетитовый или титаномagnetитовый концентраты или высокожелезистые североонежские бокситы. Был разработан состав шихты (мас.%): ЭК – 25-30, кианитовый концентрат – 25-50, технический глинозем – 25.

Плавку ЭК с модифицирующими добавками проводили в двухэлектродной дуговой печи мощностью 60 кВт. Химический состав ЭК, масс. %: SiO_2 – 49,6; Na_2O – 13,5; Al_2O_3 – 9,6; Fe_2O_3 – 3,0; TiO_2 – 1,4; CaO – 4,8; MgO – 1,2; K_2O – 2,2; MnO – 1,7; P_2O_5 – 0,1; $(Ln)_2O_3$ – 1,5; ZrO_2 – 9,7; прочие – 0,3. Плавляли ЭК в электродуговой печи на блок, который после остывания дробили. Температура плавки в зависимости от состава шихты составляла от 1500 до 2000 $^\circ C$, время плавки – 2-3 ч.

При плавлении эвдиалита в условиях восстановительной среды он обогащается ZrO_2 и Al_2O_3 за счет удаления из расплава оксидов железа, марганца и аэрозолей щелочей. При плавлении происходит расслоение расплава, ликвация и кристаллизация целевых продуктов – огнеупорного материала и ферросплава, содержащего тугоплавкие РМ и

кремний. Химический состав ферросплава (мас.%): Zr – 0,7-2,0; Nb – 0,3-3,0; Ta – 0,05-0,3; V – 0,02-0,05; $\Sigma \text{Ln}_2\text{O}_3$ – 0,1-0,5; Ti – 0,04-0,4; P – 0,05-0,2; S – 0,02- 0,05; C – 0,5-1,5; Si – 1,5-16,0; остальное – Fe. Кроме того, железо, образующееся при восстановлении, легко вступает в реакцию с кремнеземом, образуя ферросилиций.

Анализ полученных результатов дал основание считать, что пирометаллургический метод позволяет комплексно на основе дешевого минерального сырья получать плавенные огнеупорные материалы [59]. Метод позволяет также получать ферросилиций и ферросплавы, содержащие до 7-10% тугоплавких РМ с достаточно высокой степенью извлечения.

Описанный способ электроплавки прост, не требует существенных капитальных затрат и может быть реализован в электродуговых печах на заводах огнеупорной и ферросплавной промышленности [58]. Однако, необходимо учесть, что при пирометаллургической переработке ЭК высокоценные РЗМ не извлекаются.

Щелочное разложение ЭК. Гидрометаллургические варианты разложения растворами щелочей направлены на перевод в раствор кремния в виде жидкого стекала, получение концентрата РМ и извлечение щелочных элементов ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$), содержание которых в концентрате достигает 20 %.

В работе [52] было показано, что при выщелачивании ЭК раствором гидроксида натрия при Т:Ж=1:20, при температуре 130°C в течении 3 часов извлечение диоксида кремния в раствор не превышает 32%, причем считалось, что при щелочной обработке эвдиалит не вскрывается, а кремний переходит в раствор из примесных минералов.

Кроме того, при этом образуются гидролизированные формы циркония, что приводит к снижению извлечения его в раствор до 50-70% при последующей кислотной обработке. Исследованиями Н.А. Мельника, Х.Б. Авсарагова показано, что предварительное измельчение концентрата до 20 мкм улучшает показатель всего на 1-2%. В.А. Маслобоевым установлено, что извлечение кремния в раствор не превышает 80 % даже после предварительной плазменной обработки эвдиалита (по аналогии с цирконовым концентратом).

1.4 Управление реакционной способностью фаз минеральных концентратов

Для интенсификации металлургического вскрытия сырья необходимо установить связь между строением вещества и его реакционной способностью (РС), а также определить направления управления химическими процессами [60].

В работе [60] факторы, влияющие на структуру вещества, были разделены на внутренние и внешние. Внутренние факторы: химическая природа вещества, структура, дефекты кристаллической решетки; внешние: температура реакции, концентрация реагентов, механическая, термическая или физическая обработка, газовая или жидкостная среда.

Данные факторы Академик В.В. Болдырев [61] представил в виде схемы (рисунок 9).

Регулирование РС можно осуществлять, изменяя условия проведения реакций или исходные характеристики вещества. Характеристики исходного вещества изменяют подбором способа получения или метода предварительной обработки.

К предварительной обработке можно отнести механическую обработку материала – процесс, который сопровождается изменением энергии кристаллической решетки и связанный с образованием дефектов структуры.



Рисунок 9 – Методы управления РС твердых веществ [61]

Чтобы получить те дефекты, к которым реакция более чувствительна используют - механическое воздействие на вещество, которое обычно представляет комбинацию давления и сдвига. Механоактиватор, использующий нагрузки ударного, сдвигового и

смешанного типа позволяет изменять количество и скорость подведения к твердому веществу энергии, а также характер механического воздействия [62]. Изменяя концентрацию дефектов, можно не только увеличить РС, но и когда это необходимо понизить ее.

При подводе механической энергии к твердому телу наблюдается структурное разупорядочение, структурная релаксация и структурное движение [63]. В целом, релаксация поля напряжений может сопровождаться выделением тепла, образованием новой поверхности, появлением дефектов в кристаллах, образованием метастабильных полиморфных форм, аморфизацией и химическими превращениями (рисунок 10) [64]. Если время механического воздействия и формирования поля напряжений и его релаксации больше времени химической реакции, процессы называют механохимическими, если наоборот, то говорят о механической активации.

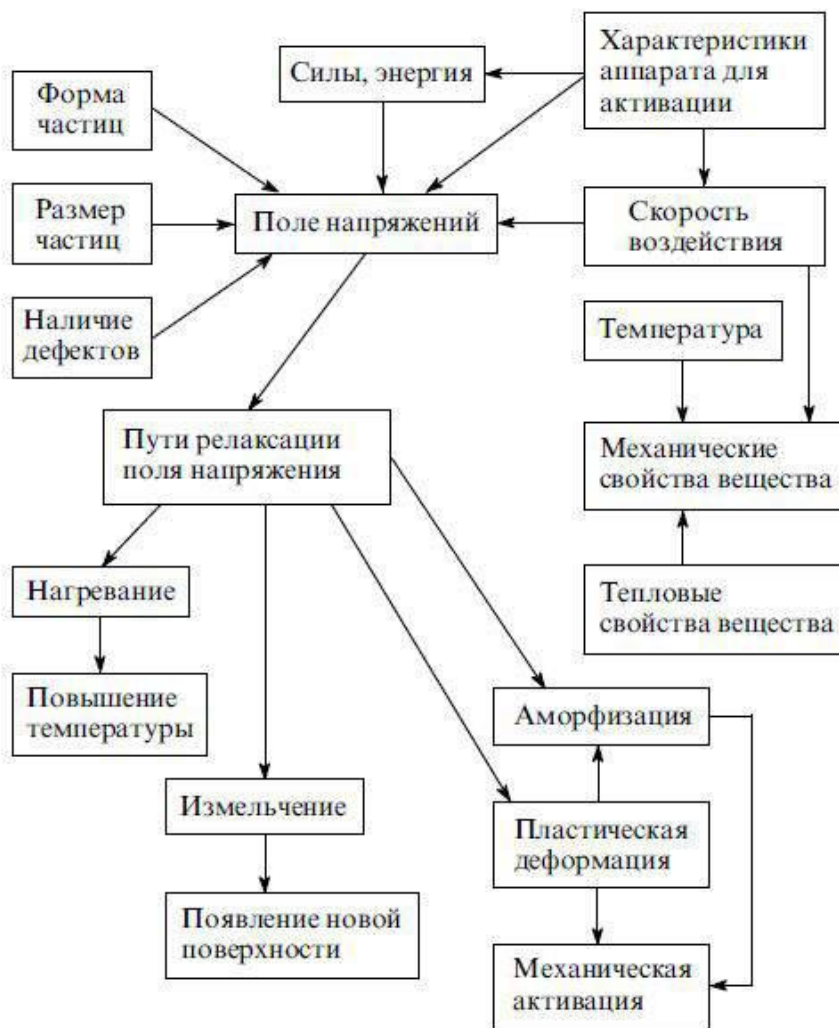


Рисунок 10 – Факторы, влияющие на формирование поля напряжений, и основные пути его релаксации [65]

Появление активного состояния вещества сопровождается повышением реакционной способности твердых тел, увеличивая, количество вещества, перешедшего в раствор.

Совмещение физического воздействия с выщелачиванием позволяет повысить одновременно активность твердого вещества и растворителя. Интенсификация механического воздействия на пульпу осуществляется за счет снятия тормозящих процесс выщелачивания пленок твердых продуктов химических реакций между обрабатываемым материалом и реагентом.

Методы исследования механически активированных материалов описаны в монографии [66]. К ним относятся: рентгеноструктурный анализ (РСА), дифференциально-термический анализ (ДТА), инфракрасная (ИК) спектроскопия, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

В работе [67] обосновано применение методов РСА и ДТА для оценки степени воздействия предварительной МА. При использовании ДТА необходимо проводить исследования в условиях, обеспечивающих минимальное рассеивание при нагреве [68]. РСА определяет информативные характеристики внутренних структурных нарушений: изменение параметров кристаллической решетки, размеры ОКР, величины микродеформаций [68]. Поэтому он был выбран, как более перспективный метод, однако для РСА необходимо было разработать концепцию, которая бы связывала степень структурных нарушений с энергетикой данных структур.

Эффект от применения МА ранее фиксировался в основном на завершающей стадии – в виде количества и качества конечного продукта. В НИТУ МИСиС был разработан подход [69] к оценке реакционной способности минералов после МА еще до их металлургической переработки, с применением РСА и зависимости 3:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_s + \Delta E_e, \quad (3)$$

- где ΔE_{Σ} - количество энергии, запасенное материалом при МА, кДж/моль;
 ΔE_d - количество энергии, затраченной на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, кДж/моль;
 ΔE_s - количество энергии, запасенной в виде свежееобразованной поверхности областей когерентного рассеяния, кДж/моль;
 ΔE_e - количество энергии, запасенной в виде микродеформации, кДж/моль;

В развернутом виде, уравнение (3) примет вид (4):

$$\Delta E_{\Sigma} = K \cdot E_{\text{реш}} + 6 \cdot E_{\text{нов}} \cdot V_{\text{mol}} \cdot (1/D_i - 1/D_0) + 3/2 \cdot E_{\text{ю}} \cdot (\varepsilon_i^2 - \varepsilon_0^2) \cdot V_{\text{mol}}, \quad (4)$$

- где K - относительное изменение объема элементарной ячейки $K = \left| \frac{V_i - V_0}{V_0} \right|$
 $(V_i, V_0$ – объемы элементарной ячейки до и после механообработки, соответственно $(\text{Å}^3)^{-1}$);
- $E_{\text{реш}}$ - энергия кристаллической решетки исходного материала, кДж/моль;
- $E_{\text{нов}}$ - поверхностная энергия исходного материала, кДж/моль;
- D_i, D_0 - размеры областей когерентного рассеяния активированного и исходного материала, м;
- V_{mol} - мольный объем исходного вещества, м³/моль;
- $E_{\text{ю}}$ - модуль Юнга для исходного вещества, ГПа
- $\varepsilon_i^2, \varepsilon_0^2$ - среднеквадратичные деформации для активированного и исходного материала.

Применимость данного уравнения для прогнозирования свойств редкометалльного сырья после МА еще до их гидрометаллургической переработки была доказана в работе [67].

1.5 Цели и задачи работы

РЗМ представляют стратегическое сырье, необходимое для дальнейшего научного и технического развития страны. Нехватка РЗМ и их соединений заставляет искать новые источники сырья. Одним из вариантов снижения потребностей в РЗМ является включение в переработку ранее не перерабатываемого сырья. Перспективным источником РЗМ видится ЭК, ввиду масштабности его переработки, отсутствия примесей радиоактивных веществ и низких капитальных затрат. Кроме того, концентрат обогащен наиболее востребованными и дорогостоящими РЗМ тяжелой группы и содержит другие РМ.

Существующие технологии вскрытия ЭК не вышли за рамки лабораторных, поэтому разработка новых технологических решений вскрытия эвдиалитового концентрата является актуальной.

В связи с исчерпанием природных ресурсов технологии переработки РЗМ и РМ сырья должны обеспечивать комплексность, максимально возможное извлечение всех ценных компонентов в товарные продукты, энергосбережение.

Анализ существующих способов переработки эвдиалитовых концентратов показал следующее:

- пиromеталлургические способы направлены на получение огнеупорных материалов и лигатур на основе тугоплавких редких металлов (РМ), но при этом высокоценные РЗМ не извлекаются;

- гидрометаллургические способы вскрытия растворами кислот приводят к образованию аморфного диоксида кремния, который осаждается в виде плохо фильтруемого геля и сорбирует на своей поверхности ионы РЗМ и циркония, снижая их извлечение в раствор (не более 80 %) и достаточно полного извлечения в раствор ценных металлов удается достичь лишь в жестких условиях (высокие температуры, добавки фторидов), что снижает эффективность технологических решений по ресурсо- и энергосбережению и экологическому аспекту;

- гидрометаллургические способы вскрытия растворами щелочей направлены на перевод в раствор кремния с получением жидкого стекла и концентрата РЗМ и РМ и извлечение щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), содержание которых в концентрате достигает 20 %. Однако извлечение кремния в раствор составляет менее 32 %. При этом образуются гидролизованные формы циркония, что приводит к снижению извлечения ZrO_2 в раствор до 50 – 70 % при последующей кислотной обработке. Исследованиями Н.А. Мельника, Х.Б. Авсарагова показано, что предварительное измельчение концентрата до 20 мкм улучшает показатель всего на 1-2 %. В.А. Маслбоевым установлено, что извлечение кремния в раствор не превышает 80 % даже после предварительной обработки эвдиалита плазмой (по аналогии с цирконовым концентратом).

На основании вышеизложенного, для обеспечения комплексности переработки эвдиалитового концентрата перспективно повышение эффективности щелочно-кислотного способа путем целенаправленной кратковременной (не более 5 мин) предварительной МА концентрата с контролем энергосодержания фазы эвдиалита по методике оценки ЭСКР и прогнозированием поведения системы после МА. Эффективность кратковременной МА для интенсификации процессов первичной переработки концентратов РМ, в том числе лопаритового концентрата установлена нами и отражено в работе [70]. Ввиду значительных отличий структуры и физико-механических свойств эвдиалита от лопарита целесообразность кратковременной предварительной МА требует проведения исследований по оптимизации режимов МА, обеспечивающих максимальную реакционную способность эвдиалита.

Применение кратковременной МА позволит создать модуль первичного гидрометаллургического вскрытия сырья, который удовлетворит современные требования к технологиям по ресурсо- и энергосбережению.

Цель работы. Повышение эффективности щелочно-кислотного способа комплексного выщелачивания предварительно механически активированного эвдиалитового концентрата.

Задачи работы:

- провести термодинамический анализ вероятности взаимодействия компонентов эвдиалитового концентрата со щелочью;
- изучить влияние кратковременной предварительной механоактивации на структурные изменения фазы эвдиалита и степень извлечения кремния в раствор в процессе щелочного выщелачивания;
- исследовать фазовый состав твердых осадков щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата;
- изучить условия интенсификации щелочного вскрытия эвдиалитового концентрата с применением кратковременной предварительной МА;
- установить зависимости влияния энергии структурных изменений в эвдиалите после МА эвдиалитового концентрата на его реакционную способности при щелочном выщелачивании;
- обосновать режимы кислотного выщелачивания осадка щелочного вскрытия;
- разработать принципиальную схему щелочно-кислотной переработки эвдиалитового концентрата и провести укрупненные лабораторные испытания на базе ОАО "СМЗ" (г. Соликамск).

ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

2.1 Характеристики эвдиалитового концентрата

В исследованиях был использован ЭК, полученный при обогащении эвдиалитовых руд Ловозерского ГОКа Кольского полуострова. Концентрат получен из поверхностных слоев эвдиалит-луявритов месторождения Аллуайв Мурманской области.

Гранулометрический состав исходного эвдиалитового концентрата определен ситовым анализом. Основную часть 69,6 % составляет фракция (-250+71) мкм, 26,4 % - фракция +250 мкм и 4,0 % - фракция -71 мкм. Микрофотография исходного эвдиалитового концентрата, полученного на поляризационном микроскопе *Eclipse LV 100 POL (Nikon, Япония)*, приведена на рисунке 11.

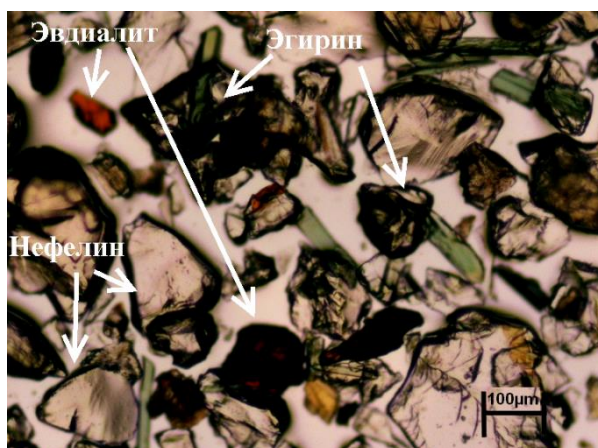


Рисунок 11 – Микрофотография исходного эвдиалитового концентрата

Удельная поверхность исходного концентрата определена методом БЭТ на анализаторе удельной поверхности серии *NOVA (Quantachrome Instruments, США)* и составила 0,503 м²/г.

Химический состав эвдиалитового концентрата. Химический анализ концентрата выполнен на рентгенофлуоресцентном спектрометре *ARL OPTIM`X* и приведен в таблице 7.

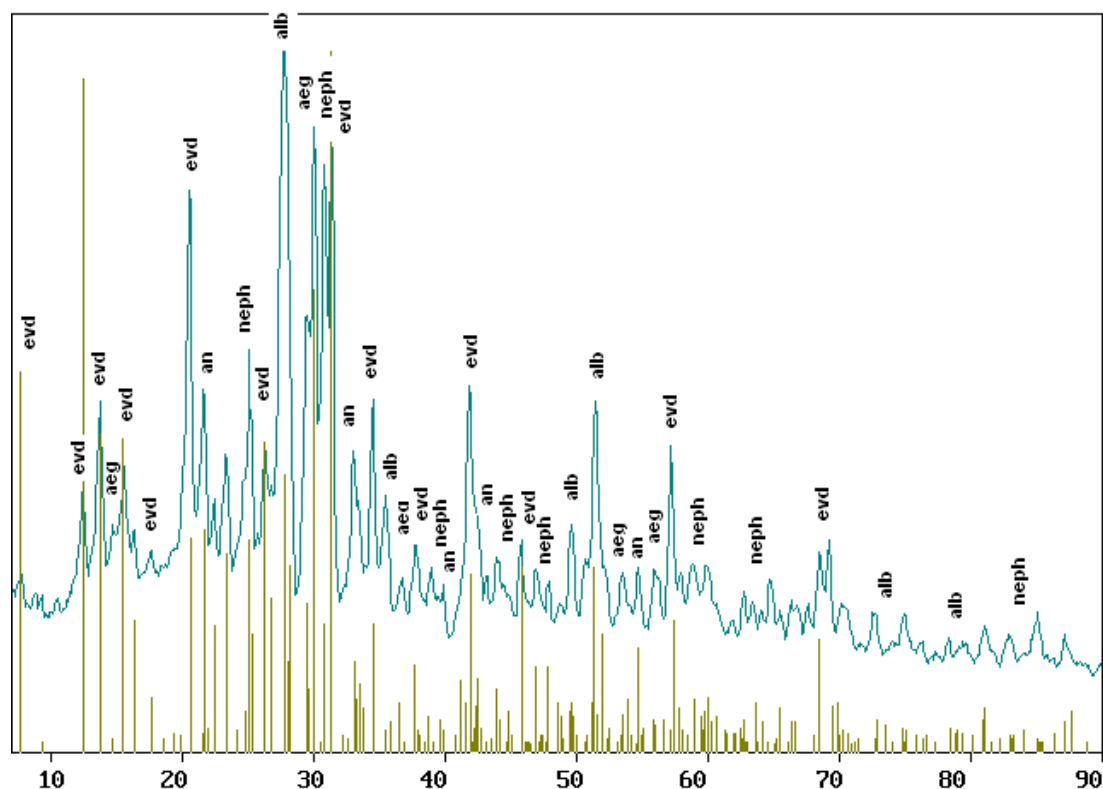
Таблица 7 - Химический состав ЭК

Компонен т	Содержание, %	Компонент	Содержание, %	Компонен т	Содержание, %
SiO ₂	49.920	Cl	0.986	BaO	0.054
Na ₂ O	14.050	Nb ₂ O ₅	0.626	Dy ₂ O ₃	0.049
ZrO ₂	9.810	CeO ₂	0.584	Gd ₂ O ₃	0.044
Al ₂ O ₃	5.730	Y ₂ O ₃	0.462	Er ₂ O ₃	0.038
CaO	5.020	MgO	0.322	Ta ₂ O ₅	0.033
Fe ₂ O ₃	4.050	Nd ₂ O ₃	0.300	Yb ₂ O ₃	0.026
TiO ₂	1.990	La ₂ O ₃	0.263	ZnO	0.019
MnO	1.960	SO ₃	0.264	Sm ₂ O ₃	0.017
SrO	1.730	HfO ₂	0.172	P ₂ O ₅	0.010
K ₂ O	1.390	Pr ₆ O ₁₁	0.054	Прочие	0.027

Из таблицы 7 видно, что в исследуемом концентрате содержание SiO₂ составляет 49,920 %, суммарное содержание оксидов РЗМ (TREO) – 1,837 %, ZrO₂ – 9,81 % и TiO₂ – 1,99 %.

Фазовый состав эвдиалитового концентрата. Рентгенофазовый анализ (РФА) концентрата выполнен на установке ДРОН-4. Рентгенограмма исходного ЭК представлена на рисунке 12, фазовый состав эвдиалитового концентрата и некоторые характеристики минералов концентрата приведены в таблице 8.

Na12Ca6Fe3Zr3.7 Si24O69(O H)3Cl11.4 PSC hR127/1 триг н.у. (HKL)+5



Обозначения фаз: evd- эвдиалит, alb - альбит , an - анортит, neph - нефелин, аег - эгирин

Рисунок 12 – Рентгенограмма исходного ЭК (показаны линии фазы эвдиалита)

Таблица 8 – Фазовый состав ЭК и характеристики минералов

Фазы	Содержание фаз, масс. %	Содержание SiO ₂ в фазе, %	Содержание SiO ₂ в фазах концентрата, %	Характеристики минералов					
				$E_{\text{реш}}$, кДж/моль	$E_{\text{реш}V}$, кДж/см ³	$E_{\text{пов}}$, Дж/м ²	$E_{\text{ю}}$, ГПа	Твердость	Хрупкость
Эвдиалит	56,5	51,38	29,03	415072	299	1,049	134,7	5-6	+
Эгирин NaFe ³⁺ (Si ₂ O ₆)	14,1	51,94	7,32	35252	444	1,635	240,4	6-6,5	–
Анортит Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	13,5	43,17	5,83	45807	534	1,412	200,2	6-6,5	+
Нефелин Na[AlSi ₃ O ₈]	11,2	42,25	4,73	84381	1545	4,163	695,3	5,5-6	+
Альбит Na[AlSi ₃ O ₈]	4,7	68,70	3,23	172244	1775	4,738	798,8	6-6,5	+
Итого:			50,14						

По данным РФА (таблица 8) содержание эвдиалита в эвдиалитовом концентрате составляет 56,5 %, остальные 43,5 % представлены эгирином и алюмосиликатами (анортитом, нефелином, альбитом). Все компоненты концентрата кремнесодержащие. При этом содержание SiO₂ в эвдиалите составляет 57,90 % от общего содержания в концентрате (50,14 % SiO₂).

Энергии кристаллических решеток минералов ($E_{\text{реш}}$) рассчитаны уравнению А.Е. Ферсмана (5) [71], а удельная поверхностная энергия ($E_{\text{пов}}$) и модуль Юнга ($E_{\text{ю}}$) рассчитаны по уравнениям В.В Зуева (6, 7) на основании значений объемной энергии кристаллической решетки ($E_{\text{реш}V}$):

$$E_{\text{реш}}=1071,5\Sigma\text{ЭК}, \quad (5)$$

$$E_{\text{пов}}= 0,0025 E_{\text{реш}V} + 0,3, \quad (6)$$

$$E_{\text{ю}} = 0,453 E_{\text{реш}V}. \quad (7)$$

На основании анализа энергетических характеристик и физико-механических свойств минералов (таблица 8) можно предположить возможность эффективного воздействия на целевую фазу концентрата - эвдиалит, как при механоактивации, так и при последующем выщелачивании. Низкие показатели твердости и $E_{\text{ю}}$ с учетом хрупкости эвдиалита могут способствовать аморфизации его структуры при МА в первую очередь по сравнению с остальными минералами концентрата и повысить его реакционную способность при последующей гидрометаллургической переработке.

Совместно с ГЕОХИ и Институтом кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН были произведены исследования кристаллической структуры исходных зерен эвдиалита.

Каркас структуры эвдиалита аналогичен каркасам ранее изученных минералов группы эвдиалита [72] и содержит кремнекислородные кольца $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ и $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$, объединенные ZrO_6 – октаэдрами и шестичленными кольцами, образованными $M1$ -октаэдрами. Структурный каркас эвдиалита (программа *Crystal Impact Diamond* [73]) приведен на рисунке 13.

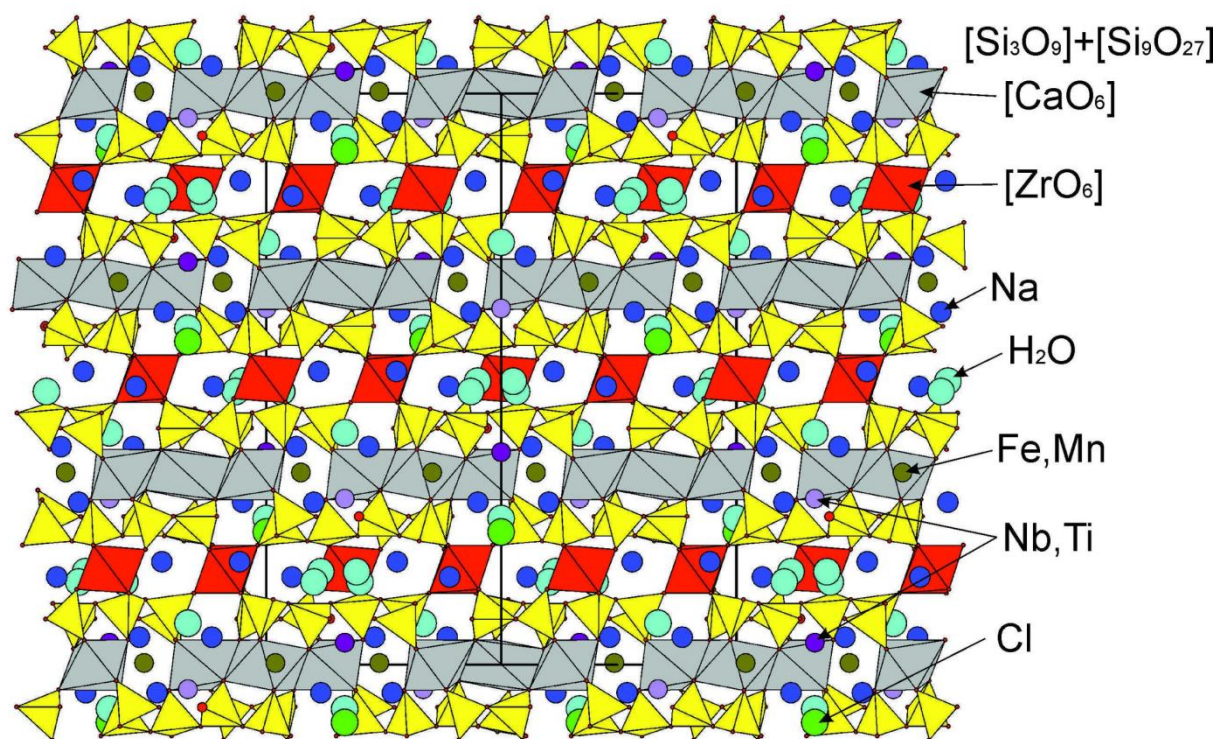
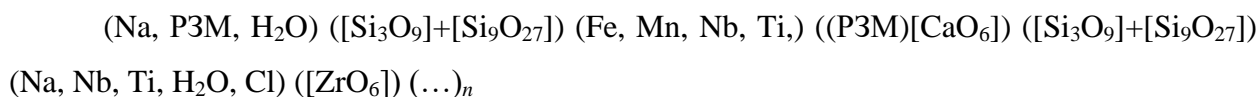


Рисунок 13 – Структурный каркас эвдиалита

Если представить структурный каркас эвдиалита в виде вертикальной формулы, то получится:



Разнообразие минералов в группе эвдиалита связано с ключевыми позициями и микрообластями, в которых возможны локальные, но достаточно существенные, а иногда и кардинальные, структурные перестройки с изменением валентности, координационного числа, замещением атома на группу атомов, влияющими на характер структуры в целом [74].

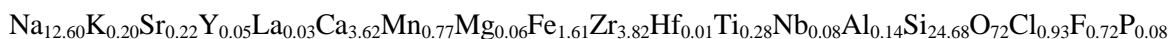
Как видно из рисунка 13, структура эвдиалита каркасная, образованная кольцами из тетраэдров кремния (желтые) и шестирными кольцами кальциевых октаэдров (серые) и

циркониевыми одиночными октаэдрами (красные). Формула такого каркаса $\{Ca_6Zr_3[Si_3O_9]_2[Si_9O_{27}]_2\}^{24-}$.

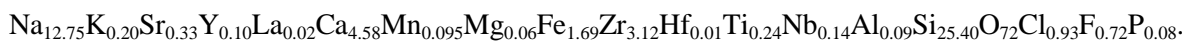
Пустоты каркаса заполняются: 15 атомами Na (N-позиции, 2 атомами (Nb+Ti – M3, 4 - позиции), 3 атомами (Fe+Mn – M2 - позиции), а также анионами (Cl) и молекулами воды.

Структура эвдиалита может быть описана общей формулой $N1_3N2_3N3_3N4_3N5_3M1_6M2_{3-6}M3M4Z_3[Si_{24}O_{72}]O'_{4-6}X_2$, где N1-5 = Na, H_3O^+ , K, Sr, REE, Y, Ba, Mn, Ca; M1 = Ca, Mn, REE, Na, Sr, Fe; M2 = Fe, Mn, Na, Zr, Ta, Ti, K, Ba, H_3O ; M3, M4 = Si, S, Nb, Ti, W, Na; Z = Zr, Ti, Nb; O' = O, OH, H_2O ; X1, X2 = Cl, F, H_2O , OH, CO_3 , SO_4 , AlO_4 , MnO_5 .

На основании результатов исследований зерен эвдиалита на рентгеноспектральном микрозондовом анализаторе *Cameca SX-100* были определены две эмпирические формулы эвдиалитов:



и



Причем количество эвдиалита с первой эмпирической формулой преобладает в концентрате.

Выведена идеализированная формула - $Na_{15}Ca_6Fe_3Zr_3Si_{26}O_{72}(O,OH)_4Cl_2$.

Характеристики реагентов. Для разложения ЭК и анализа продуктов выщелачивания применяли реагенты, характеристики которых приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Характеристики реагентов [75-77]

Реагент	ГОСТ, ТУ	Реагент	ГОСТ, ТУ
Аммиак	ГОСТ 3760	Кислота соляная	ГОСТ 3118
Гидроксиламина гидрохлорид	ГОСТ 5456	Кислота фтористоводородная	ГОСТ 10484
Диантипирилметан	ТУ 6-09-3835	Натрия гидроксид	ГОСТ 4328
Калий роданистый	ГОСТ 4139	Натрия карбонат	ГОСТ 83
Кислота аскорбиновая	ГОСТ 4815	Натрия ацетат	ГОСТ 199
Кислота азотная	ГОСТ 4461	Медь сернокислая	ГОСТ 4165
Кислота борная	ГОСТ 18704	Титана диоксид	ТУ 6-09-2166
Кислота винная	ГОСТ 5817	Титана хлорид	ГОСТ 311
Кислота серная	ГОСТ 4204	Арсенazo 3	ТУ 6-09-4151
Кислота уксусная	ГОСТ 61	Фенантролинорто	ТУ 6-09-40-2472

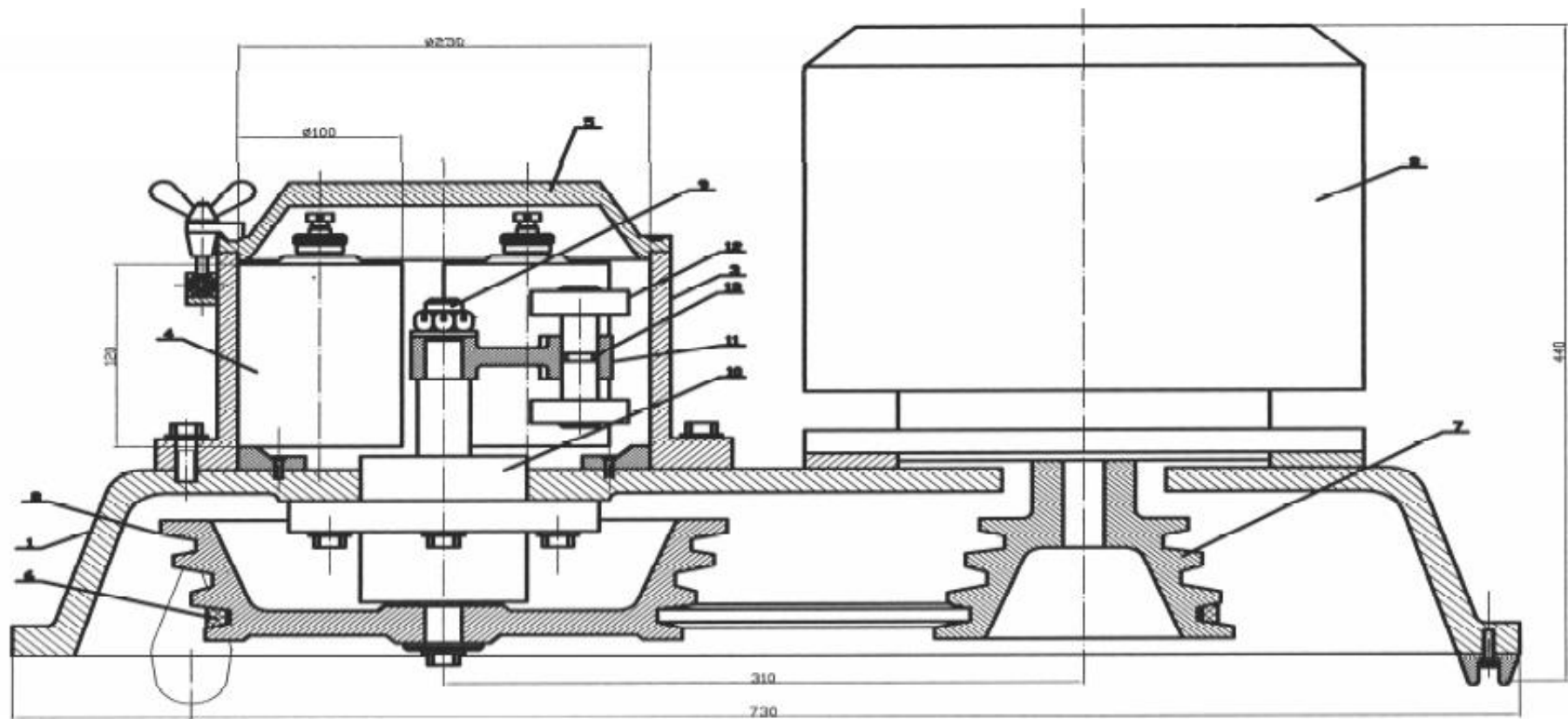
Для приготовления растворов реагентов и на операциях промывки осадков применяли дистиллированную воду, соответствующую ГОСТ 6709 – 72 [75].

2.2 Оборудование для проведения исследований

Предварительная механоактивация. Предварительная механоактивация (МА) образцов ЭК проводилась в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) марки ЛАИР-0.015 (рисунок 14), который предназначен для измельчения, активирования и смешения твердых материалов, обрабатываемых в сухом виде и в виде пульп различной плотности. Крупность исходного питания не более 5 мм. Характеристики активатора ЛАИР-0.015 представлены в таблице 10.

Таблица 10 - Основные технические данные и характеристики активатора ЛАИР-0.015

Наименование основного параметра и размерность	Норма
1. Производительность по твердому продукту, не менее кг/час	15
2. Количество помольных барабанов, штук	3
3. Диаметр поверхности обката, мм	250
4. Диаметр барабана наружный, мм	100
5. Рабочий объем барабана, см ³	250
6. Масса загрузки барабана, г	800
7. Частота вращения водила, мин ⁻¹	548 648 735
8. Центробежное ускорение по оси барабана, м/сек ²	250 350 450
9. Частота вращения барабана, мин ⁻¹	1370 1620 1838
10. Мощность потребляемая, Вт	2500
11. Тип электродвигателя	4AC90Z493
12. Удельный расход электроэнергии, не более кВт·час/т	167
13. Удельная масса, кг·час/кг не более	6700
14. Габаритные размеры, мм не более Длина Ширина Высота	730 410 440
15. Масса, кг не более	100
16. Климатическое исполнение	УХЛ 4



- 1 – основание; 2 – электродвигатель; 3 – цилиндр; 4 – барабан; 5 – крышка; 6 – ремень; 7 – шкив ведущий;
 8 – шкив ведомый; 9 – вал водила; 10 – корпус подшипников; 11 – водило; 12 – ролик толкающий; 13 – штифт

Рисунок 14 – Схема лабораторной планетарной центробежной мельницы ЛАИР-0.015

Устройство и принцип работы ПЦМ. Мельница состоит из: основание (1), двигатель (2), цилиндр (3), барабаны (4), крышка (5), ремень (6), шкив ведущий (7), шкив ведомый (8), вал водила (9), корпус подшипников (10), водило (11), ролики толкающие (12), штифт (13).

Тип действия активатора – периодическое, жесткая фрикционная поверхность обката.

Работа ПЦМ. С помощью приводного ремня, ведущего и ведомого шкива на вал водила, установленный в корпус подшипников, передается вращающий момент от электродвигателя. Толкающие ролики, зафиксированы от осевого смещения штифтами и установлены на концах водила. Крышка удерживает от осевого смещения барабаны, которые обкатываясь по цилиндру, совершают планетарное движение.

Основные отличия ПЦМ от других измельчительных аппаратов барабанного типа:

- траектория движения загрузки;
- удельная сила воздействия на измельчаемые частицы;
- скорость движения загрузки в рабочем аппарате.

Это связано со сложным движением измельчаемого материала и мелющих тел, на которые действует развивающиеся при вращении мельницы центробежное ускорение, превышающее действующую в объемной шаровой мельнице силу тяжести в 25-45 раз. Высокие скорости вращения мельницы и барабанов обуславливает высокую частоту механического воздействия на материал. Исходя из этого, ПЦМ - это энергонапряженный аппарат, сочетающий в себе высокую силу ударного воздействия с высокой частотой нагружения.

В исследованиях было использовано «сухое» активирование ЭК при режимах: соотношение массы шаров к массе концентрата $M_{ш}:M_k = (80:1) - (80:4)$, продолжительность МА от 0,5 до 5 минут, крупность активируемого концентрата не более 6 мм, ускорение ПЦМ - 25 g. Выбор такого ускорения связан с техническими возможностями промышленных мельниц.

МА проводили в стальных герметичных барабанах, помещенных в центробежную планетарную мельницу.

Выщелачивание ЭК. Для проведения исследований по выщелачиванию образцов ЭК до и после МА был использован термостат фирмы *HUBER CC-K6s* (рисунок 15), представляющий собой комбинацию из охлаждающей ванны и погружного циркулятора, в сочетании с встроенным насосом. В качестве теплоносителя использовалось минеральное масло. Температура в термостате поддерживается $\pm 0,02^\circ\text{C}$. Процесс щелочного выщелачивания выполнялся в стеклянных реакторах с рубашкой *Minni-60-05* из

боросиликатного стекла, инертного к воздействию минеральных кислот и щелочей, и температуры, снабженного датчиком температуры и магнитной мешалкой. Технические характеристики термостата представлены в таблице 11.



Рисунок 15 – Охлаждающий термостат *HUBERCC-K6s* с изолированной охлаждающей ванной

Опыты по изучении кинетики выщелачивания проводили в реакторе с водяной рубашкой с магнитной мешалкой при соотношении Т:Ж = 1:100, [NaOH] = 30 %. Твердую фазу не выводили из зоны реакции: пробы раствора отбирали пипеткой на 1 мл, общее количество выводимой жидкой фазы не превышало 5 %.

Таблица 11 - Технические характеристики термостата *HUBERCC-K6s*

Наименование основного параметра и размерность	Норма
Предельное регулирование температуры, °C	+25,00...+200,00
Стабильное поддержание температуры, °C	0,05
Объём ванны, л	4,50
Габаритные размеры, мм не более	
Длина	400,00
Ширина	210,00
Высота	546,00
Масса без рабочей жидкости, кг	25,00

Соотношение массы ЭК и объема жидкости (Т:Ж) варьировалось от 1:10 до 1:23. Вскрытие проводилось растворами NaOH концентрацией от 20 до 40 %. Способ подачи эвдиалита – разовый. Продолжительность выщелачивания от момента загрузки ЭК от 4 до 12 часов. Температура процесса составляла от 99 °С до 150 °С.

Полученная пульпа после щелочного вскрытия отфильтровывалась на лабораторном нутч-филт্রে. Осадок промывали дистиллированной водой. Промывные воды объединялись с фильтратом. Осадок в течение суток высушивали, взвешивали и при необходимости подвергали дальнейшей переработке.

Кислотное выщелачивание выполнялось в той же аппаратуре, что и щелочное выщелачивание. Вскрытие проводилось растворами HNO_3 концентрацией от 15 до 30 %. В раствор азотной кислоты, доведенный до температуры 99 °С, при перемешивании, проводилась разовая загрузка осадка полученного после щелочного выщелачивания. Продолжительность кислотного вскрытия составляла от 2 до 4 часов. Соотношение массы ЭК и объема жидкости (Т:Ж) варьировалось от 1:10 до 1:30. Температура процесса составляла от 90 °С до 120 °С.

Полученный раствор после кислотной обработки отфильтровывался на нутч - филт্রে. Осадок промывали горячей дистиллированной водой. Промывные воды объединялись с фильтратом.

2.3 Методики проведения исследований

Для образцов ЭК до и после МА, а также продуктов выщелачивания были использованы следующие методы анализов: химический, рентгенофазовый, рентгеноструктурный, гранулометрический.

Химические методы анализов. Химические анализы образцов выполнялись следующими методами: колориметрии, рентгенофлюоресцентной спектрометрии, атомно-эмиссионной спектрометрии.

Колориметрический метод. Колориметрический анализ жидких и твердых образцов проводился согласно ГОСТ 25702.0-83 – ГОСТ 25702.18-83. Использовалась мерная лабораторная стеклянная посуда не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29251, ГОСТ 29227 (бюретки, пипетки) и ГОСТ 1770 (цилиндры, мензурки, колбы и пробирки), фарфоровая посуда и оборудование (тигли и др.) по ГОСТ 9147, посуда из прозрачного кварцевого стекла (тигли, колбы и др.) по ГОСТ 19908, посуду из стеклоуглерода марки СУ-2000. Приготовление растворов для колориметрического анализа проводилось согласно ГОСТ 4214 [75-82].

Рентгенофлуоресцентный спектральный анализ. Анализ состава проб ЭК и продуктов его переработки проводился на рентгенофлуоресцентном спектрометре серии *ARL Optim`X (Thermo fisher Scientific, Швейцария)*, который позволяет анализировать элементы от F (В) до U с высокой степенью точности – 0,01 ппм. Спектрометр оснащен программным обеспечением *OXSAS*. Учет фона происходил путем измерения интенсивности фона для каждого элемента непосредственно рядом с аналитической линией элемента.

Учет взаимного влияния элементов и матричных эффектов производился, как способом стандарта-фона, так и применением метода фундаментальных параметров. Диапазон измерения массовой доли компонента 0,0001...100 %. Погрешность не более 1 %.

Технические характеристики прибора *ARL OPTIM`X* представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Технические характеристики прибора *ARL OPTIM`X (Thermo fisher Scientific)*

Характеристика	Описание
Диапазон элементов	От фтора (Z=9) до урана (Z=92).
Рабочая среда	Вакуум или воздух для твердых проб, гелий для жидких проб
Конструкция	Аналитические системы находятся в термо- стабилизированной вакуумной камере, из серого чугуна.
Устройство	Рентгеновская трубка располагается под углом 66° к пробе
Рентгеновское возбуждение	Охлаждаемая воздухом трубка с Rh-анодом и торцевым тонкопленочным Be-окном (0,075 мм). Трубка мощностью 50 Вт осуществляет возбуждение пробы, эквивалентное 200 Вт трубке, благодаря близкому расположению и большому телесному углу излучения. Полупроводниковый высокочастотный генератор максимального напряжения 50 кВ и максимального тока 2 мА.
Мультихроматор	Имеются запаянные детекторы для всех элементов, начиная от натрия (Z=11). Проточно- пропорциональные или сцинтилляционные детекторы, в зависимости от элементов анализа. Каждый мультихроматор содержит два фиксированных канала.
Гониометр <i>Smart Gonio</i>	Полный угловой диапазон: от 0 до 150° 2θ (проточно- пропорциональный счетчик: от 17° до 150° , сцинтилляционный счетчик: от 0 до 90°). Непрерывное цифровое сканирование: от 0,25°/мин до 320°/мин.
Регистрирующая электроника	Многоканальный анализатор для распознавания пиков высокой энергии.
Мощность:	1,5 КВА, одна фаза.

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Метод атомно-эмиссионной ИСП спектроскопии на приборе *Optima 8300 (Perkin Elmer, США)* применялся для многоэлементного количественного анализа ЭК и продуктов его переработки. Светосильный полихроматор спектрометра использует два *SCD* детектора с полным

спектральным диапазоном 163-782 нм. Разрешающая способность -0,004 нм при 200 нм. Автоматическая обработка данных дополнительно снижает электронный шум.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-4 (Россия), на настольном рентгеновском дифрактометре *ARL Equinox 1000 (Thermo fisher Scientific, Швейцария)* и на рентгенофлуоресцентном спектрометре серии *ARL 9900 Workstation (Thermo fisher Scientific, Швейцария)*.

Анализ исходного и механоактивированного ЭК выполнялся на порошковом дифрактометре ДРОН-4 с Cu-K α излучением при скорости сканирования 0,1 °/мин. Полученные результаты обрабатывались с применением базы данных *ASTM* (Американского общества испытания материалов).

Рентгенодифракционные исследования осадков ЭК после выщелачивания проводились на порошковом дифрактометре *ARL Equinox 1000* с Cu-K α излучением. Основные характеристики прибора: рентгеновская трубка с Cu-анодом на 3 кВт, детектирование в реальном времени в диапазоне 100°/2 θ (CPS180), монохроматическая оптика, высоковольтный генератор 3500 Ватт, внешнее водяное охлаждение.

Рентгенофазовый анализ осадков ЭК после выщелачивания также проводился на рентгенофлуоресцентном спектрометре *ARL 9900 Workstation*, в котором выполнены рентгенофлуоресцентная и рентгенодифракционная технологии.

Оптимизированная оптическая система прибора, обеспечивает точность измерений, высокую чувствительность и стабильность результатов анализа. Генератор мощностью 3600 Вт подходит для большинства задач, где требуются низкие пределы обнаружения и высокие показатели. Максимальное выходное напряжение 60 КВ (опция 70 КВ), максимальный ток 120 мА.

Оптические исследования. Оптические исследования исследуемого материала проводились при помощи стереомикроскопа *Nikon SMZ-1500* (рисунок 16) и поляризационного микроскопа *Eclipse LV 100 POL* (Япония) (рисунок 17). Стереомикроскоп *Nikon* предназначен для изучения объемных объектов: россыпного, дробленого материала, прозрачных и непрозрачных зерен минералов и минеральных агрегатов. Он имеет большой коэффициент трансфокации 15:1 (диапазон увеличения: 0,75х - 11,25х), высокое разрешение и способность передачи флуоресценции. В зависимости от сочетания выбранных окуляров и объектива, полное увеличение системы составит от 3,75х до 540х.



Рисунок 16 – Микроскоп *SMZ-1500*



Рисунок 17 –Поляризационный микроскоп *Eclipse LV 100 POL*

Технические характеристики микроскопа *SMZ-1500* представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Технические характеристики микроскопа *SMZ-1500*

Оптическая система	Параллельная оптическая система трансфокации
Диапазон трансфокации	0,75х – 11,25х
Коэффициент трансфокации	15:1
Общее увеличение	3,75х - 540х, в зависимости от типа используемых окуляров и объектива
Расстояние между оптическими осями	22 мм
Объективы	HR Plan Apo 0,5х; HR Plan Apo 1х; HR Plan Apo 1,6х; P-Plan Apo 0,5х; ED Plan 0,75х; P-Plan Apo 1х; P-ED Plan 1,5х; P-ED Plan 2х
Крепление окулярных тубусов	Крепление типа «ласточкин хвост» 60°, диаметр оправы 54 мм
Окуляры (с диоптрийной настройкой)	C-W 10х (F.N. 22); C-W 15х (F.N.16); C-W 20х (F.N. 12.5); C-W 30х (F.N. 7)
Фокусировочный модуль	Фокусировочный модуль P-FMD, диапазон перемещения: 65мм; диаметр отверстия: 32 мм
Апертурная диафрагма	Встроенная

Технические характеристики поляризационного микроскопа *Eclipse LV 100 POL* представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Технические характеристики поляризационного микроскопа *Eclipse LV 100 POL*

Штатив - оптическая система	«Бесконечная» оптика CFI60
Штатив - осветитель	Галогенная лампа 12 В, 50 Вт; встроенный трансформатор постоянного тока 12 В, 50 Вт; Переключатель диаскопического/эпископического освещения; линза «fly-eye»; встроенные фильтры NCB11, ND8 Опция: вариант на 12 В, 100 Вт
Штатив - фокусировка	Коаксиальные рукоятки грубой/точной фокусировки, ход: 30 мм; грубая фокусировка: 14 мм/оборот; точная фокусировка: 0,1 мм; минимальный шаг: 1 мкм
Окуляр	10х (F.O.V. 22 мм), тип СМ с перекрестием и микрометрической шкалой
Окулярный тубус	Тринокулярный тубус Р-ТТ для поляризационной микроскопии; Бинокулярный тубус Р-ТВ для поляризационной микроскопии
Промежуточный тубус	Встроенная фокусируемая линза Бертрана, убираемая из оптического пути; переключение между коноскопическим/ортоскопическим режимами наблюдения; встроенный анализатор; слот для пластины/компенсатора
Анализатор	Поворотная шкала на 360 градусов, минимальный шаг 0.1 градус
Револьвер объективов	Пятиместный револьвер объективов с механизмом рецентровки (съемный); DIN-слот
Предметный столик	Специальный круглый столик высокого класса с градуировочной шкалой. Поворот на 360 градусов в горизонтальной плоскости; с фиксацией положения. Шкала 360 градусов (с ценой деления 1 градус); Механизм click-stops с шагом 45 градусов
Конденсор	Специальный, без натяжения, поворотно-откидной; <i>P Achromat</i> числовая апертура 0.9
Поляризатор	Крепится к основанию блока конденсора; градуировочная шкала
Объективы	CFI P Achromat 4х, 10х, 20х, 40х, 100х, CFI LU Plan Fluor Epi P 5х, 10х, 20х, 50х, 100х
Эпископический осветитель	Универсальный эпископический осветитель LV-UEPI с трансформатором 12 В, 50 Вт
Компенсаторы	Стандартная $1/4 \lambda$ пластина, кварцевый клин или компенсатор Сенармона устанавливаются в слот промежуточного тубуса
Потребление энергии	1.2 А, 75 Вт
Вес	Около 17 кг

Микронзондовый анализ образцов проводился на микронзондовом комплексе с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ *Jeol JSM-6480 LV* (производство *Oxford instruments*, Великобритания).

Базой комплекса является сканирующий электронный микроскоп *Jeol JSM-6480 LV* с вольфрамовым термоэмиссионным катодом с диапазоном ускоряющих напряжений от 200 В до 30 кВ и возможностью получения электронных изображений во вторичных (разрешение до 10 нм) и обратно рассеянных электронах. Комплекс оснащен комбинированной системой микроанализа, сочетающей энергодисперсионный и волновой дифракционный спектрометры с возможностью локального рентгеноспектрального микроанализа химических элементов от В до U включительно. Локальность измерения - до 3 - 5 микрон, пороги обнаружения - до 0,01 массовых %.

Образцы, также анализировались на растровом электронном микроскопе *JEOL JSM-6700F* с атомноэмиссионным катодом. В микроскопе используется коническая объективная линза с сильным возбуждением, что позволяет исследовать образцы с разрешением 1,0 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ и 2,2 нм при 1 кВ.

Количественный рентгеновский микроанализ выполнялся на программно-аппаратном комплексе *MLA System* (рисунок 18), состоящем из электронного сканирующего микроскопа (*SEM Quanta 650*), двух энергодисперсионных детекторов *EDAX Silicon Drift Detectors* и интегрированного программного обеспечения *MLA Suite* производства *FEI Company*.

Определение количественных характеристик в выбранной точке происходит за счет регистрации отраженных электронов. С увеличением среднего атомного номера образца растет упругое рассеяние электронов падающего пучка и, соответственно, доля отраженных электронов увеличивается. Отражение электронов от плоской массивной мишени однозначно зависит от атомного номера мишени, то есть изменение коэффициента отражения в зависимости от состава бинарной системы носит линейный характер и, для сильно различающихся по атомному номеру бинарных систем, возможен количественный анализ на основе отраженных электронов.

Технические характеристики микроскопа *SEM Quanta 650* представлены в таблице 15.

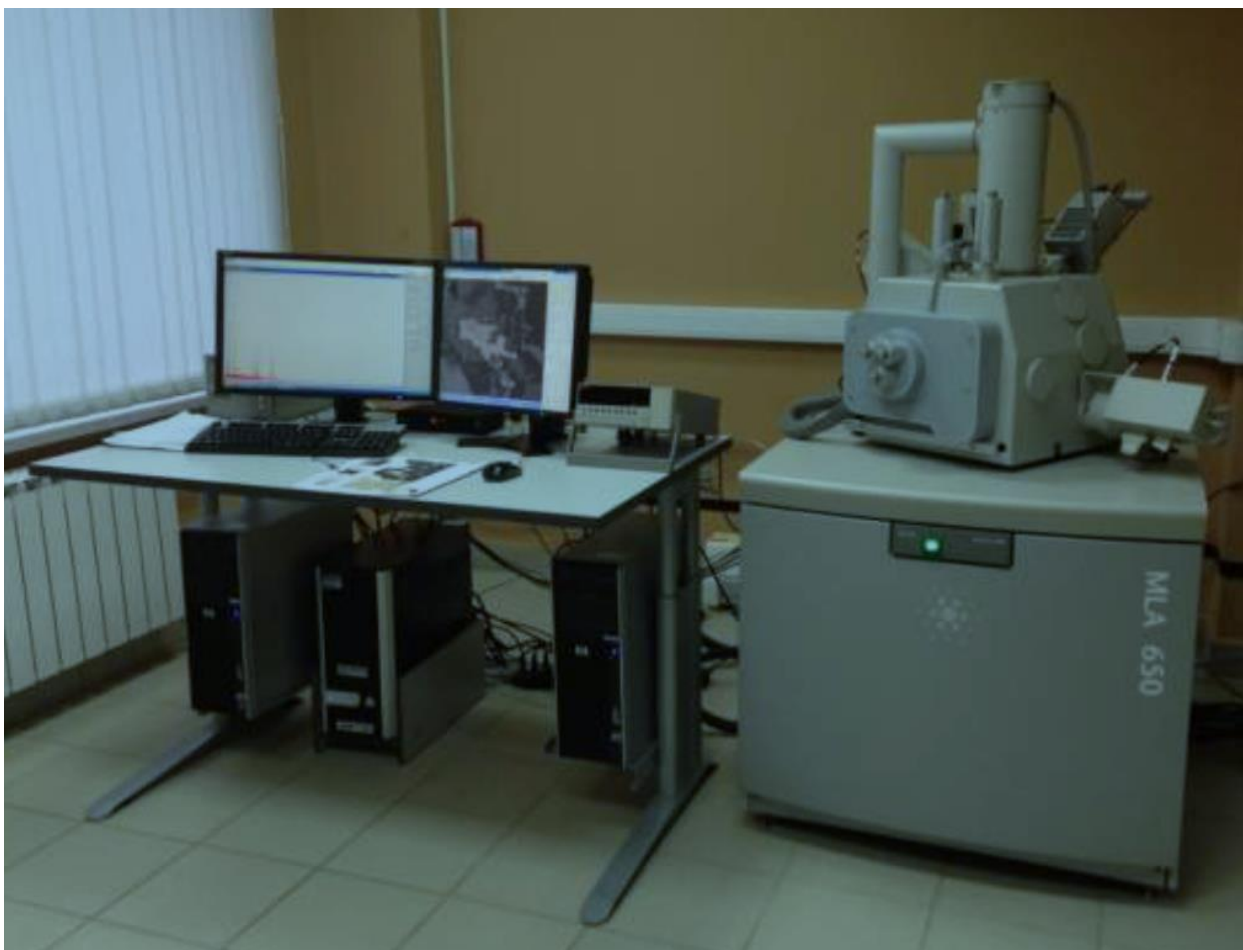


Рисунок 18 – Программно - аппаратный комплекс *MLA System* Центра ресурсосберегающих технологий переработки минерального сырья НИТУ «МИСиС»

Таблица 15 - Технические характеристики микроскопа *SEM Quanta 650*

Характеристика	Значение
Разрешение	
- высокий вакуум	-3,0 нм при 30 кВ (SE) -4,0 нм при 30 кВ (BSE)* -8,0 нм при 3 кВ (SE)
- высокий вакуум в режиме торможения пучка	-7,0 нм при 3 кВ (режим BD* + vCD*)
- низкий вакуум	-3,0 нм при 30 кВ (SE) -4,0 нм при 30 кВ (BSE)* -10,0 нм при 3 кВ (SE)
- режим естественной среды (ESEM*)	-3,0 нм при 30 кВ (SE)
Ускоряющее напряжение	от 200 В до 30 кВ
Ток зонда	До 2 мкА
Перемещения столика по осям X и Y	150 мм
Ширина камеры	379 мм
Количество портов	8

Гранулометрический анализ. Гранулометрический анализ образцов ЭК до и после МА выполнялся на лазерном анализаторе размеров частиц *MicroSizer 201* (Россия). Это

полностью автоматизированный прибор, предназначенный для быстрого и точного измерения распределения частиц по размерам в диапазоне от 0,2 до 600 мкм (модель 201C). Поскольку исследуемые частицы склонны к агломерации и достаточно быстро оседают, для получения достоверных результатов суспензию частиц диспергировали с помощью ультразвукового излучения (60 сек.) и непрерывно прокачивали через кювету. За время эксперимента все частиц исследуемой суспензии многократно проходят через световой пучок, что обеспечивает высокую степень усреднения результатов *MicroSizer 201C*. Точность прибора – 0,01 мкм.

Микронзондовый анализ. Из исходного концентрата были отобраны кристаллы эвдиалита разного размера и формы - окраса от оранжевого до светло розового. 10 различных по размеру и окраске кристаллов подвергли точечному микронзондовому анализу. Данный анализ был проведен на рентгеноспектральном микронзондовом анализаторе *Cameca SX-100* специалистами Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН). Прибор оборудован пятью волновыми спектрометрами и позволяет проводить определение элементов от Be до U с содержанием от 0,01 до 100 мас. %.

ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЕРОЯТНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА СО ЩЕЛОЧЬЮ

В работе [53] показано, что в результате щелочной обработки эвдиалитового концентрата извлечение кремния в раствор не превышает 32 %, и то за счет разложения примесных минералов. При вскрытии эвдиалита щелочью образуются гидролизированные формы циркония, которые гораздо хуже, чем исходный эвдиалит, вскрываются в азотной кислоте (степень извлечения ZrO_2 в раствор снижается до 50 – 70 %). В ходе исследований сплавления эвдиалита с содой при температуре 1200 °С и мольном соотношении $SiO_2:Na_2O$ равным 1:3 извлечение кремния в раствор не превышает 50 %. Даже после предварительной обработки эвдиалита плазмой (по аналогии с цирконовым концентратом) извлечение кремния в раствор не превысило 80 %.

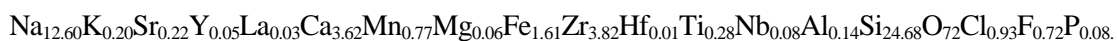
Выяснение причин низкого извлечения кремния в раствор вызывает необходимость комплексного анализа процесса, включающего термодинамические и технологические исследования для оптимизации режимов щелочного разложения эвдиалитового концентрата.

В данной главе проведена термодинамическая оценка вероятности протекания различных реакций при щелочном разложении эвдиалитового концентрата для выработки рекомендаций по оптимизации режимов вскрытия.

Задачи исследования:

1. Выявить термодинамически наиболее вероятные реакции разложения эвдиалита раствором NaOH;
2. Рассчитать теоретическое извлечение кремния в раствор для термодинамически наиболее вероятных реакций;
3. Выработать рекомендации для проведения дальнейших технологических исследований щелочного разложения эвдиалитового концентрата

На основании результатов исследований зерен эвдиалита на рентгеновском электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8900 была определена эмпирическая формула использовавшегося в работе эвдиалита (анализ выполнен в институте геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН):



Расчет термодинамических характеристик ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$, $\Delta S_{f,298}^{\circ}$) для этого соединения выполнен с применением зависимостей (8-9), разработанных для эвдиалита [83]:

$$\Delta H_{f,298(\text{соед})}^{\circ} = \Delta H_{f,298(\text{оксиды})}^{\circ} \cdot 1,046 - 3,117, \text{ кДж/моль}; \quad (8)$$

$$\Delta S_{f,298(\text{соед})}^{\circ} = M \cdot 0,6444 + 32,244, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \quad (9)$$

где $\Delta H_{f,298(\text{оксиды})}^{\circ}$ - стандартная энтальпия образования оксидов, составляющих эвдиалит, кДж/моль [84];

M - молекулярная масса эвдиалита, г.

Значения стандартных энтальпии и энтропии образования, согласно данным уравнений, могут быть определены с точностью $\pm 3,0$ и $\pm 3,5$ %, соответственно [83].

По результатам расчетов $\Delta H_{f,298(\text{эвдиалит})}^{\circ}$ и $\Delta S_{f,298(\text{эвдиалит})}^{\circ}$ составили -35200 кДж/моль и 1830 Дж/(моль К), соответственно.

Предположительно, как и при щелочном разложении циркона [85], в процессе щелочного разложения ЭК концентрированными растворами NaOH, помимо Na_2ZrO_3 возможно образование следующих цирконосиликатов: $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (паракелдышит), $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (NASICON), $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$, $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$ ¹ [86], $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}$ ² [87], $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$ (власовит), $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ (ловозерит). В литературе найдены сведения по некоторым соединениям (см. табл. 16). Для остальных цирконосиликатов, а также сопутствующих минералов, выполнен расчет энтальпии с учетом их кристаллической структуры [88, 89] с применением концепции электроотрицательности [90]:

$$\Delta H^{\circ}((M_1)_{k_1}(M_2)_{k_2} \dots (M_n)_{k_n} A_m) = \underbrace{\sum_{n=1}^n [x_n \cdot \Delta H^{\circ}((M_n)_{y_n} A_{z_n})]}_{\text{Суммарная}} + \underbrace{\sum_{j=1}^{i=n-1} \left[k_i \sum_{j=i+1}^n \Delta(M_i - M_j) \right]}_{\text{Энергия}}, \quad (10)$$

$$\text{где } k_n = x_n \cdot y_n, \quad \sum_{n=1}^n z_n = m$$

i, j - индексы менее и более электроотрицательных (в парах) катионов, связанных в структуре минерала анионными мостиками, соответственно;

$$\Delta(M_i - M_j) = \left(\frac{\Delta \text{ЭО}_k}{0,102} \right)^2 - \text{энергия взаимного влияния катионов, кДж/моль};$$

$\Delta \text{ЭО}_k$ - разность электроотрицательностей катионов [91];

k_i - коэффициент менее электроотрицательного (в паре) катиона.

¹ структура $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$ состоит из ZrO_6 -октаэдров, связанных SiO_4 -тетраэдрами, аналогично структуре NASICON

² структура $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}$ состоит из ZrO_6 -октаэдров, связанных SiO_4 -тетраэдрами

По данным [90] точность расчета энтальпии образования соединений по уравнению (10) составляет $\pm 1\%$.

Так для соединения $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ суммарная энтальпия простых составляющих с применением справочных данных [84] равна:

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{Na}_2\text{O}}^0 + \Delta H_{\text{ZrO}_2}^0 + 2\Delta H_{\text{SiO}_2}^0 = -418 - 1101 + 2 \cdot (-906) = -3331 \text{ кДж/моль}$$

С учетом взаимного влияния катионов в соединении $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, показанного на рисунке 19, энергия взаимного влияния катионов (см. пояснения к уравнению (10)):

$$-\Delta H = 2\left(\frac{0,9 - 1,5}{0,102}\right)^2 + 2\left(\frac{0,9 - 1,9}{0,102}\right)^2 + \left(\frac{1,5 - 1,9}{0,102}\right)^2 = 276 \text{ кДж/моль}.$$

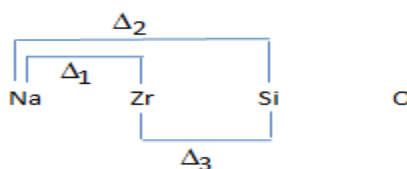


Рисунок 19 - Схема взаимного влияния катионов в соединении $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$

В соединении $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, с учетом кристаллической структуры для атомов Na, Zr, Si, координационные числа равны 8, 6, 4. Электроотрицательность перечисленных атомов по [91] составляет 0,9; 1,5 и 1,9, соответственно.

Следовательно, расчетное значение энтальпии образования рассматриваемого соединения по уравнению (8) составит -3610 кДж/моль.

Энтропии соединений определены аддитивным сложением энтропий оксидов составляющих соединение.

Термодинамические характеристики цирконосиликатов приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Термодинамические характеристики цирконосиликатов

Соединение	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Отклонение от справочных данных, %	ΔS_{298}^0 , Дж/(К·моль)	Отклонение от справочных данных, %	Источник
Эвдиалит	- 35200	—	1 830	—	расчет по [83]
Na_2ZrO_3	-1686 -1590 -1590	— 5,69 5,69	55 152 126	— 176 56	[84] расчет по [83] расчет ΔH_{298}^0 по [90]
$\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$	- 2670 -2540 - 2700	— 4,87 1,12	182 190 166	— 4,40 8,79	[92] расчет по [83] расчет ΔH_{298}^0 по [90]
$\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	- 3606 -3490 - 3610	— 3,22 0,11	248 229 206	— 7,66 16,94	[92] расчет по [83] расчет ΔH_{298}^0 по [90]
$\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	- 6285 - 6020 -6050	— 4,22 3,74	427 550 372	— 28,81 12,88	[92] расчет по [83] расчет ΔH_{298}^0 по [90]
$\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$	-16242 -14800 -15100	— 8,88 7,03	1027 1280 1027	— 24,64 0	[93] расчет по [83] расчет ΔH_{298}^0 по [90]
$\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$	-4870 -5190	—	307 321	—	расчет по [83] расчет ΔH_{298}^0 по [90]
$\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}$	-7912 -8120	—	464 452	—	расчет по [83] расчет ΔH_{298}^0 по [90]
$\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$	-5378 - 5230	—	306 286	—	расчет по [83] расчет ΔH_{298}^0 по [90]
$\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$	-8582 - 9270	—	439 591	—	расчет по [83] расчет ΔH_{298}^0 по [90]

Примечание к табл.16 структуры рассматриваемых соединений [86-89] состоят из ZrO_6 -октаэдров, связанных SiO_4 -тетраэдрами. С учетом координационных чисел (КЧ) электроотрицательности (ЭО) Zr и Si равны 1,5 и 1,9 [91], соответственно. Для катиона Na с КЧ=6-12 ЭО_{Na}=0,9 [91].

Из результатов, приведенных в таблице 16 видно, что значения энтальпий для соединений Na_2ZrO_3 , $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$, рассчитанные по методикам В.К. Каржавина [83] и В.В. Зуева [90], отличаются от справочных данных для

соединения Na_2ZrO_3 не более, чем на 6 %. Однако в остальных случаях метод В.В. Зуева дает меньшую ошибку, поэтому он и был применен в расчетах термодинамической вероятности реакций при отсутствии справочных данных. Отклонение величин энтропии образования соединений, рассчитанных по уравнению (9), в больших случаях превысило 25 % и более, чем метод аддитивного сложения энтропий составляющих оксидов. В связи с этим последний метод определения энтропии и применен далее в расчетах при отсутствии справочных данных.

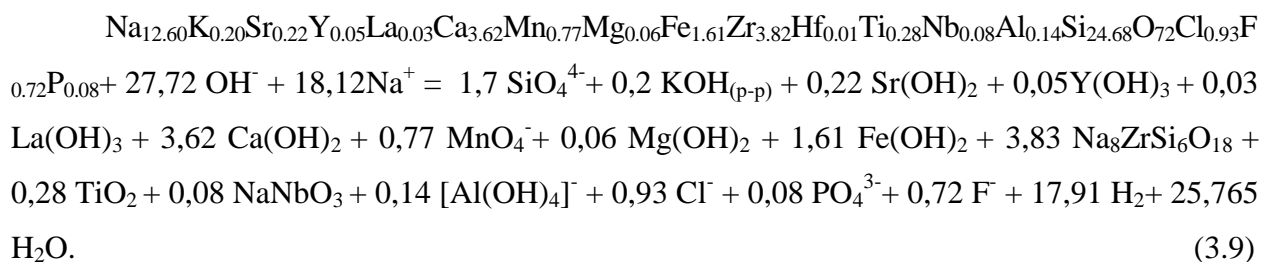
При допущении образования гидроксидов K, Sr, Y, La, Mg, Fe и перечисленных выше соединений циркония составлены реакции разложения эвдиалита раствором щелочи (NaOH). С учетом образования различных соединений кальция и силикатов составленные реакции были распределены по 4 группам: 1) с образованием Na_4SiO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2) Na_4SiO_4 , Ca_2SiO_4 ; 3) Na_2SiO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 4) Na_2SiO_3 , CaSiO_3 . Стехиометрические коэффициенты в этих реакциях, а также зависимости для расчета энергии Гиббса реакций при температурах 298 - 423 К приведены в таблице 17. Результаты расчетов энергии Гиббса реакций при температурах 298 - 423 К представлены на рисунке 20.

Таблица 17 – Результаты оценки термодинамической вероятности реакции разложения эвдиалита раствором NaOH [84, 94]

№ реакции	Эв диа лит	ОН ⁻	SiO ₄ ⁴⁻	SiO ₃ ²⁻	Ca (OH) ₂	Ca SiO ₃	Ca ₂ SiO ₄	Цирконат/ цирконосиликат	ΔG ⁰ _т , кДж/ моль	Расчетное извлечение (%) кремния в раствор из	
										эвдиа лита	концен трата
	Стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов реакций, моль										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Группа 1											
3.1	1	96,66	24,68		3,62			3,83 Na ₂ ZrO ₃	-2100 + 6,57T	100	72,74
3.2	1	81,34	20,85		3,62			3,83 Na ₂ ZrSiO ₅	-2000 + 5,24T	84,48	63,75
3.3	1	66,02	17,02		3,62			3,83 Na ₂ ZrSi ₂ O ₇	-1800 + 4,14T	68,96	54,77
3.4	1	73,68	18,94		3,62			1,915 Na ₄ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂	-1900 + 6,54T	76,72	59,26
3.5	1	39,21	5,53		3,62			1,915 Na ₁₄ Zr ₂ Si ₁₀ O ₃₁	-1200 + 0,90T	22,41	27,81
3.6	1	58,16	13,14		3,62			3,83 Na ₄ ZrSi ₃ O ₁₀	-1500 + 3,14T	53,44	45,78
3.7	1	58,36	15,105		3,62			1,915 Na ₄ Zr ₂ Si ₅ O ₁₆	-1600 + 3,85T	61,20	50,27
3.8	1	35,38	9,36		3,62			3,83 Na ₂ ZrSi ₄ O ₁₁	-270 + 2,37T	37,93	36,80
3.9	1	27,72	1,7		3,62			3,83 Na ₈ ZrSi ₆ O ₁₈	-5700 - 1,46T	6,89	18,83

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Группа 2											
3.10	1	89,42	22,87				1,81	3,83 Na ₂ ZrO ₃	-1900 + 6,14T	92,66	68,47
3.11	1	74,10	19,04				1,81	3,83 Na ₂ ZrSiO ₅	-1800 + 4,67T	77,15	59,51
3.12	1	58,78	15,21				1,81	3,83 Na ₂ ZrSi ₂ O ₇	-1500 + 3,75T	61,63	50,52
3.13	1	66,44	17,13				1,81	1,915 Na ₄ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂	-1700 + 4,13T	69,39	55,01
3.14	1	31,97	3,72				1,81	1,915 Na ₁₄ Zr ₂ Si ₁₀ O ₃₁	-1100 + 0,33T	15,07	23,56
3.15	1	51,12	11,38				1,81	3,83 Na ₄ ZrSi ₃ O ₁₀	-1300 + 2,57T	46,11	41,54
3.16	1	51,12	13,295				1,81	1,915 Na ₄ Zr ₂ Si ₅ O ₁₆	-1400 + 3,25T	53,87	46,03
3.17	1	28,14	7,55				1,81	3,83 Na ₂ ZrSi ₄ O ₁₁	-100 + 1,73T	30,59	32,55
3.18	1	20,92	-		0,22		1,7	3,83 Na ₈ ZrSi ₆ O ₁₈	+59 - 0,74T	0	14,84
Группа 3											
3.19	1	47,30		24,68	3,62			3,83 Na ₂ ZrO ₃	+920 - 3,81T	100	72,74
3.20	1	39,64		20,85	3,62			3,83 Na ₂ ZrSiO ₅	+530 - 3,53T	84,48	63,75
3.21	1	31,98		17,02	3,62			3,83 Na ₂ ZrSi ₂ O ₇	+510 - 2,96T	68,96	54,77
3.22	1	35,80		18,94	3,62			1,915 Na ₄ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂	+410 - 3,26T	76,72	59,26
3.23	1	28,25		5,53	3,62			1,915 Na ₁₄ Zr ₂ Si ₁₀ O ₃₁	-580 - 1,45T	22,41	27,81
3.24	1	31,98		13,14	3,62			3,83 Na ₄ ZrSi ₃ O ₁₀	+140 - 3,26T	53,44	45,78
3.25	1	28,15		15,105	3,62			1,915 Na ₄ Zr ₂ Si ₅ O ₁₆	-270 - 2,52T	61,20	50,27
3.26	1	16,66		9,36	3,62			3,83 Na ₂ ZrSi ₄ O ₁₁	+870 - 1,60T	37,93	36,80
3.27	1	24,32		1,7	3,62			3,83 Na ₈ ZrSi ₆ O ₁₈	-85 - 0,89T	6,89	18,83
Группа 4											
3.28	1	40,06		21,06		3,62		3,83 Na ₂ ZrO ₃	+720 - 3,34T	85,33	64,24
3.29	1	32,40		17,23		3,62		3,83 Na ₂ ZrSiO ₅	+340 - 3,03T	69,81	55,26
3.30	1	24,74		13,40		3,62		3,83 Na ₂ ZrSi ₂ O ₇	+820 - 2,56T	54,30	46,28
3.31	1	28,57		15,32		3,62		1,915 Na ₄ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂	+220 - 2,78T	62,05	50,76
3.32	1	20,91		1,91		3,62		1,915 Na ₁₄ Zr ₂ Si ₁₀ O ₃₁	-750 - 0,94T	7,74	19,32
3.33	1	24,74		9,57		3,62		3,83 Na ₄ ZrSi ₃ O ₁₀	-57 - 1,91T	38,78	37,29
3.34	1	20,91		11,485		3,62		1,915 Na ₄ Zr ₂ Si ₅ O ₁₆	+83 - 2,03T	46,54	41,78
3.35	1	9,42		5,74		3,62		3,83 Na ₂ ZrSi ₄ O ₁₁	+690 - 1,09T	23,26	28,31
3.36	1	20,92		-	1,92	1,70		3,83 Na ₈ ZrSi ₆ O ₁₈	-410 + 0,68T	0	14,84

На основании результатов расчетов (таблица 17) установлено, что наиболее термодинамически вероятной является реакция (3.9) группы 1 с образованием соединений Na₈ZrSi₆O₁₈, Na₄SiO₄ и Ca(OH)₂:



Значения энергии Гиббса (ΔG_T^0) в интервале температур 298-423 К реакции (3.9) составляют –6200...–6300 кДж/моль, соответственно.

В основном реакции 1 и 2 *групп* экзотермические, тогда как реакции *групп* 3 и 4 эндотермические. В связи с этим вероятность первых снижается с повышением температуры, а последних - возрастает.

Следует отметить, что термодинамическая вероятность образования фазы $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$ в основном меньше, чем для соединения Na_2ZrO_3 для всех групп реакций. В отличие от 3 и 4 *групп* реакций для 1 и 2 *групп* реакций наблюдается тенденция - последовательность образования цирконосиликатов с большей термодинамической вероятностью, чем у Na_2ZrO_3 , зависит от мольных отношений (м/о) Si/Zr, Na/Si и Na/Zr, которые меняются 1- 6; 0,5-1,4 и 2-8, соответственно.

В интервале температур 298-423 К для рассматриваемых групп реакций (см. табл.17) выявлены следующие особенности изменения энергии Гиббса и, соответственно, термодинамической вероятности протекания реакций.

1 группа (с образованием Na_4SiO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Наиболее термодинамически вероятная образующаяся фаза $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, характеризуется м/о Si/Zr, Na/Si и Na/Zr равными 6; 1,3 и 8, соответственно, а следующие за ней в ряду фаза $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$, $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ - м/о Si/Zr, Na/Si и Na/Zr: 5-2; 1,4-1 и 7-2, соответственно.

Протекание реакций с образованием фаз $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$ и $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ термодинамически маловероятно. При увеличении температуры наблюдается смещение положения фаз Na_2ZrO_3 , $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ и $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}$ в менее благоприятную область с точки зрения термодинамической вероятности образования.

2 группа (с образованием Na_4SiO_4 и Ca_2SiO_4).

Как и в *1 группе* реакций термодинамическая вероятность образования фазы $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$ меньше, чем у фазы Na_2ZrO_3 , но при температурах до 408 К. Тенденции практически те же, что и в *1 группе*, но самой вероятным по термодинамическим расчетам является образование цирконосиликата $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$ с высокими м/о Si/Zr; Na/Si и Na/Zr: 5; 1,4 и 7, соответственно. Реакция образования фазы $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ возможна только

при совместном образовании продуктов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Ca_2SiO_4 (на 94 % от максимально возможного). Следует отметить, что с увеличением температуры термодинамическая вероятность образования рассматриваемых фаз (кроме $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$) снижается. Тогда как, при $T=423$ К наиболее термодинамически вероятным становится образование цирконосиликата ($\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$) с сочетанием максимальных м/о Si/Zr; Na/Si и Na/Zr равными 6; 1,3 и 8, соответственно.

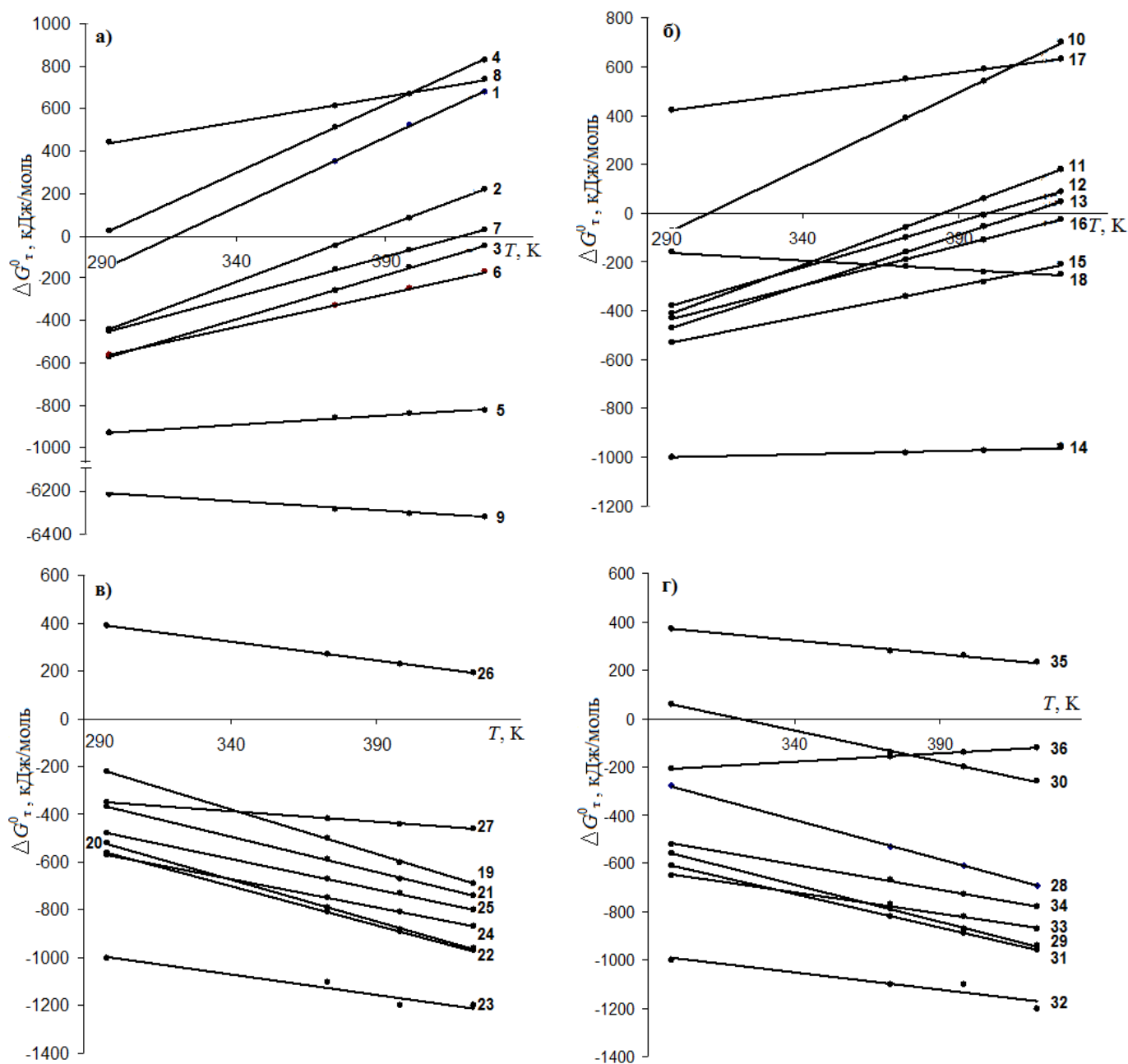


Рисунок 20 - Результаты расчетов энергии Гиббса реакций при температурах 298 - 423 К для групп: а) 1; б) 2; в) 3; г) 4 (нумерация линий соответствует нумерации реакций (3.1-3.36) в таблице 17)

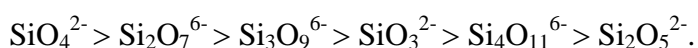
3 группа (с образованием Na_2SiO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Термодинамическая вероятность образования фазы $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$ меньше, чем у Na_2ZrO_3 в рассматриваемом интервале температур [298; 423] К. Наиболее термодинамически вероятно при $T=298$ К образование цирконосиликатов $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$ и $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$, однако с увеличением температуры термодинамическая вероятность фазы $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$ снижается и приближается к $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}$, а более вероятным становится образование $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{12}$, а затем $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$. С увеличением температуры более 344 К термодинамическая вероятность образования фазы $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ снижается и становится менее вероятной, чем образование фазы Na_2ZrO_3 .

4 группа (с образованием Na_2SiO_3 и CaSiO_3).

Во всем рассматриваемом интервале температур самым вероятным является образование цирконосиликата $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$. Как и для 2 группы реакция образования фазы $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ возможна только при совместном образовании продуктов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Ca_2SiO_4 (на 47 % от максимально возможного). С повышением температуры положение $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ смещается в область большей вероятности образования.

С учетом основного правила кислотно-основного взаимодействия (принципа жестких и мягких кислот и оснований): сильная кислота (Na^+) стремится образовать соединение с наиболее сильным основанием. В работе [27] установлен удобный и простой критерий относительного порядка жесткости кремнекислородных анионов оснований - отношение общего заряда к числу атомов кислорода, которое монотонно меняется в ряду от -1 до -2/5 с уменьшением жесткости:

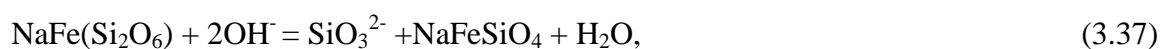


В связи с этим, образование соединения Na_4SiO_4 в процессе щелочного выщелачивания более вероятно, чем Na_2SiO_3 . Следовательно более вероятно протекание реакций 1 и 2 групп. Однако с другой стороны с увеличением температуры процесса выщелачивания термодинамическая вероятность реакций 1 и 2 групп (за исключением реакции (3.9)) снижается, а реакций 3 и 4 групп возрастает (см. рис. 20). В таких случаях для однозначных рекомендаций проведения процесса необходимы предварительные технологические исследования.

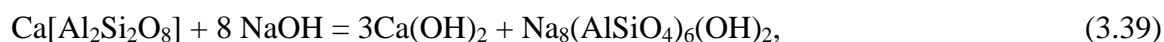
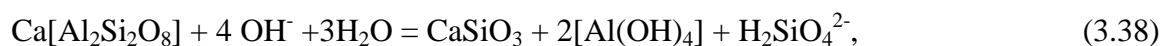
Для реакций (3.1-3.36) проведена оценка извлечения кремния в раствор при разложении фазы эвдиалита раствором NaOH . Результаты расчета приведены в таблице 17. Из расчетов следует, что 100%-ное извлечение кремния в раствор из фазы эвдиалита возможно только при образовании фазы Na_2ZrO_3 , но образование этой фазы

термодинамически маловероятно. Протекание реакций разложения фазы эвдиалита с образованием наиболее вероятных фаз $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$, $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{12}$ по результатам расчета, обеспечит извлечение кремния в раствор на 7,74-22,40; 6,89; 54,30-68,96 и 62,05-76,72 %, соответственно.

В эвдиалитовом концентрате присутствуют и другие кремнийсодержащие фазы (эгирин, анортит, нефелин, альбит), степень разложения которых будет влиять на извлечение кремния в раствор из концентрата. Для оценки извлечения кремния из ЭК при щелочном разложении проведены термодинамические расчеты для реакций взаимодействия минералов пустой породы с NaOH. Так в процессе выщелачивания возможно протекание следующих реакций [95-99]:



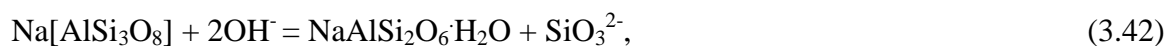
джилленицит



гидросодалит



гидроксиканкрениит



анальцит



В таблице 18 приведены термодинамические характеристики соединений исследуемого концентрата и возможных продуктов их разложения. Для расчета термодинамических характеристик соединений NaFeSiO_4 и $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по приведенным выше методикам использованы их кристаллические структуры [100, 101].

На основании результатов расчетов (таблица 19) извлечение кремния в раствор в процессе выщелачивания из сопутствующих эвдиалиту минералов в ЭК составит 14,84 %. С учетом этого и протекания реакций (3.1-3.36) рассчитано общее (суммарное) извлечение кремния в раствор из эвдиалитового концентрата (таблица 17).

Таблица 18 – Термодинамические характеристики минералов исследуемого концентрата и возможных продуктов их разложения

Соединение	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(К·моль)	Примечание
Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	–4219	202	[102]
Na[AlSiO ₄]	–2095	126	[102]
Na[AlSi ₃ O ₈]	–3917	210	[102]
NaFe(Si ₂ O ₆)	–2577	170	[103]
NaFeSiO ₄	–1680	121	расчет ΔH_{298}^0 по [90]
Na ₈ (AlSiO ₄) ₆ (OH) ₂	–13409	–2451	[104]
Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (OH) ₂ ·2H ₂ O	–15300	903	расчет ΔH_{298}^0 по [90]
NaAlSi ₂ O ₆ ·H ₂ O	–3309,9	271,4	[105]

Результаты термодинамических расчетов взаимодействия фаз ЭК с NaOH приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Результаты термодинамических расчетов взаимодействия фаз ЭК с NaOH

Фаза ЭК	Реакция	ΔG_{298}^0 , кДж/ моль	ΔG_{483}^0 , кДж/ моль	Расчетное извлечение (%) кремния в раствор
NaFe(Si ₂ O ₆) <i>эгирин</i>	(3.37)	53	66	-
Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈] <i>анортит</i>	(3.38)	-168	-205	50
	(3.39)	1000	1400	-
Na[AlSiO ₄] <i>нефелин</i>	(3.40)	-1220	-1230	-
	(3.41)	0	0	50
Na[AlSi ₃ O ₈] <i>альбит</i>	(3.42)	19	22	-
	(3.43)	-1420	-1650	67

Из таблицы 17 видно, что максимальное извлечение кремния в раствор 72,74 % из концентрата возможно только при образовании фазы Na₂ZrO₃. Однако на основании проведенных расчетов установлено, что образование этой фазы термодинамически маловероятно. С учетом протекания наиболее термодинамически вероятных реакций разложения эвдиалита с образованием фаз Na₁₄Zr₂Si₁₀O₃₁, Na₈ZrSi₆O₁₈, Na₄ZrSi₃O₁₀, Na₂ZrSi₂O₇, Na₄ZrSi₃O₁₂ для реакций 1-4 групп различных сочетаний продуктов реакций (Na₂SiO₃, Na₄SiO₄, Ca(OH)₂, CaSiO₃, Ca₂SiO₄) теоретическое извлечение кремния в раствор из концентрата составит 19,32-27,81; 18,83; 37,29-45,78; 46,28-54,77 и 50,76-59,26 %, соответственно.

Ортосиликат натрия (Na₄SiO₄) является щелочным силикатом с наибольшим содержанием щелочного основания (67,4 % Na₂O). Тогда как метасиликат натрия (Na₂SiO₃) содержит 50,8 % Na₂O. С учетом этого расход щелочи для образования Na₄SiO₄ в процессе выщелачивания должен быть выше и соответственно выше Ж:Т. В таблице 20

приведены результаты расчета минимальных соотношений Ж:Т для реакций (3.1-3.36) при следующих условиях: концентрация NaOH - 20 и 40 %; расход щелочи - стехиометрически необходимый (СНК).

Таблица 20 - Результаты расчета минимального соотношения Ж:Т для реакций (3.1-3.36)

Реакция	Ж:Т		Реакция	Ж:Т		Реакция	Ж:Т		Реакция	Ж:Т	
	[NaOH],%			[NaOH],%			[NaOH],%			[NaOH],%	
	20	40		20	40		20	40		20	40
Группа 1			Группа 2			Группа 3			Группа 4		
3.1	5,50	2,35	3.10	5,07	2,17	3.19	2,69	1,15	3.28	2,28	0,97
3.2	4,60	1,97	3.11	4,22	1,80	3.20	2,26	0,96	3.29	1,84	079
3.3	3,76	1,60	3.12	3,34	1,43	3.21	1,82	078	3.30	1,41	0,60
3.4	4,19	1,79	3.13	3,78	1,61	3.22	2,04	0,87	3.31	1,63	0,69
3.5	2,23	0,95	3.14	1,82	0,78	3.23	1,61	0,69	3.32	1,19	0,51
3.6	3,31	1,41	3.15	2,91	1,24	3.24	1,82	0,78	3.33	1,41	0,60
3.7	3,32	1,42	3.16	2,91	1,24	3.25	1,60	0,68	3.34	1,19	0,51
3.8	2,01	0,86	3.17	1,60	0,68	3.26	0,95	0,40	3.35	0,54	0,23
3.9	1,58	0,67	3.18	1,19	0,51	3.27	1,38	0,59	3.36	1,19	0,51

Из таблицы 20 видно, что для протекания реакций с образованием Na_4SiO_4 необходимо обеспечить соотношение Ж:Т не менее 2,35 и 5,50, соответственно, при использовании раствора щелочи 40 и 20 %.

Для проверки результатов термодинамического анализа и теоретических расчетов извлечения кремния в раствор в процессе щелочного разложения эвдиалитового концентрата предполагается провести соответствующие технологические исследования.

Выводы по главе 3

1. На основании выполненных расчетов наиболее термодинамически вероятной является реакция с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_4SiO_4 и $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, для которой значение энергии Гиббса в интервале температур 298-423 К составляет $-6200 \dots -6300$ кДж/моль;

2. Выявлено, что при щелочном разложении эвдиалита с образованием Na_4SiO_4 термодинамическая вероятность образования цирконосиликатов, в основном, повышается с увеличением мольных соотношений Si/Zr, Na/Si и Na/Zr в цирконосиликате. В связи с этим наиболее вероятно образование фаз: $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$, $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$.

3. Установлено, что максимальное извлечение кремния в раствор (72,74 %) из эвдиалитового концентрата возможно только при образовании фазы Na_2ZrO_3 . Однако образование этой фазы термодинамически маловероятно.

4. Термодинамические расчеты и анализ полученных результатов показали бóльшую вероятность протекания процесса щелочного выщелачивания с образование ортосиликата натрия. В связи с этим определены значения Ж:Т в процессе выщелачивания (не менее 2,4 и 5,5 при использовании растворов NaOH с концентрациями 40 и 20 %, соответственно). Теоретически извлечение кремния в раствор из эвдиалитового концентрата составит 23,56-27,81; 14,84-18,83; 41,54-45,78 и 50,52-54,77 %% при образовании наиболее термодинамически вероятных фаз $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$, $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, соответственно.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ КРАТКОВРЕМЕННОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА, СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЕГО СОСТАВЛЯЮЩИХ И ЭНЕРГОСОДЕРЖАНИЕ ФАЗЫ ЭВДИАЛИТА

Эффективность накопления минералами эвдиалитового концентрата энергии в процессе МА зависит от физико-механических свойств минералов (твердости, хрупкости и др.), а также от их энергетических характеристик ($E_{\text{реш}}$, $E_{\text{пов}}$, $E_{\text{ю}}$) (глава 2, таблица 8).

Ранее [70, 106] установлена эффективность кратковременной (не более 5 минут) предварительной МА в «сухом» режиме в планетарной центробежной мельнице марки ЛАИР-0.015 на примере концентратов РМ и РЗМ металлов (лопаритовом, перовскитовом, ильменитовом и др.). Ввиду значительных отличий структуры и физико-механических свойств эвдиалита от лопарита и других упомянутых выше и исследованных ранее минералов необходимо провести исследования по оптимизации режимов МА с точки зрения обеспечения максимальной реакционной способности.

С учетом хрупкости эвдиалита и необходимости увеличения его дефектности, а не измельчения, выбран истирающий режим МА, т.е. степень заполнения барабана мельницы шарами $z=60\%$, соотношение масс шаров и концентрата в барабане мельницы ($M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}$) от 20:1 до 80:1 и ускорение (a) 25 и 35g. Мелющие тела - стальные шары диаметром 5 – 8 мм.

Гранулометрический состав и удельная поверхность ЭК после МА определялась на лазерном анализаторе частиц (*Microsizer 201C*, Россия) с применением ультразвуковой обработки (200 Вт).

Исследования влияния предварительной МА при постоянном коэффициенте заполнения объема барабана ($z=60\%$) и соотношении $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=20:1$ и 80:1 в течение 0,5-2,5 мин приведены на рисунке 21.

Установлено (рисунок 21), что в течение 0,5 мин механообработки в обоих случаях ($M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=20:1$ и 80:1) достигается фракционное равновесие. При $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=20:1$ дальнейшее увеличение продолжительности МА оказывает малое влияние на изменение гранулометрического состава, а доля фракции (-1 мкм) составляет около 9,5 %. Однако при $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1$ после 2 мин МА доля фракции (-1 мкм) резко увеличивается с 8,2 до 100 %, что может быть связано с аморфизацией концентрата.

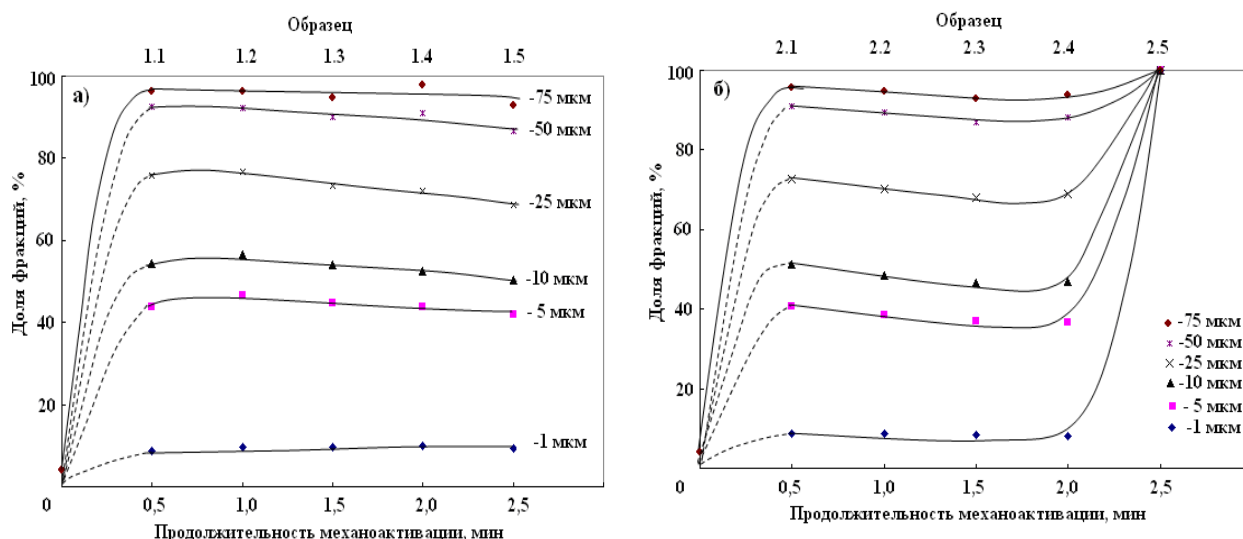


Рисунок 21 – Зависимости изменения содержания мелких фракций эвдиалитового концентрата (менее 1; 5; 10; 25; 50 и 75 мкм) от продолжительности механоактивации в планетарной мельнице и соотношения $M_{ш}:M_{к}$: а) 20:1; б) 80:1

Это подтверждается исследованиями изменения удельной поверхности эвдиалитового концентрата методом БЭТ (рисунок 22) на анализаторе серии *NOVA* фирмы *Quanta chrome Instruments* (США) (кривые 1.1 и 1.2) и лазерном анализаторе частиц *Microsizer 201C* (Россия) (кривые 2.1 и 2.2).

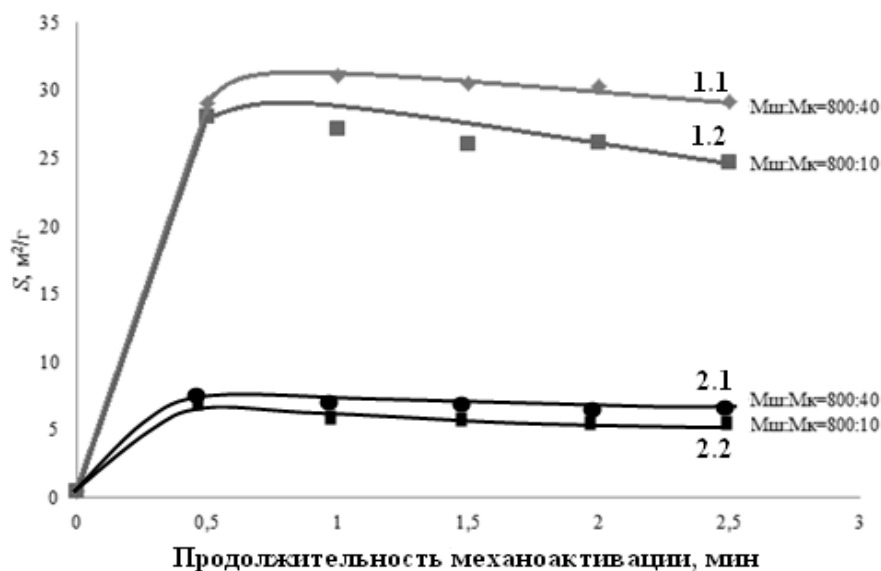


Рисунок 22 – Зависимости изменения удельной поверхности эвдиалитового концентрата от продолжительности МА методом БЭТ (кривые 1.1 и 1.2) и лазерном анализаторе частиц *Microsizer 201C* (кривые 2.1 и 2.2)

Из рисунка 22 видно, что максимальное изменение удельной поверхности материала происходит в первые 0,5 мин МА, а затем зависимости для $M_{ш}:M_{к}=20:1$ и $80:1$ выходят на плато и имеют тенденцию к снижению за счет увеличения доли более крупных частиц. Следует отметить, что удельная поверхность концентрата после МА при $M_{ш}:M_{к}=20:1$ выше, чем при $M_{ш}:M_{к}=80:1$. При увеличении продолжительности проведения «мягкой» МА удельная поверхность материала возрастает с 29,02 до 29,12 м²/г (удельная поверхность определена методом БЭТ), напротив же, при проведении «жесткой» МА удельная поверхность порошка при увеличении продолжительности МА снижается с 27,97 до 24,65 м²/г.

На основании исследований выполнены расчеты поверхностной энергии ЭК по уравнению 11:

$$G_{пов} = E_{пов} \cdot S_{уд} \quad (11)$$

где $E_{пов}$ - удельная поверхностная энергия, кДж/м²;

$S_{уд}$ - удельная поверхность твердой фазы, м²/моль.

Удельная поверхностная энергия фаз ЭК определены по уравнению В.В. Зуева [90]:

$$E_{пов} = 0,0025 \cdot E_{решV} + 0,3, \text{ Дж/м}^2 \quad (12)$$

где $E_{решV}$ - удельная объемная энергия кристаллической решетки минерала, кДж/см³.

Результаты расчета энергетических характеристик фаз ЭК приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Энергетические характеристики фаз ЭК

Фазы	Содержание фаз, масс. %	Энергия кристаллической решетки *		$E_{пов}$, Дж/м ²
		$E_{реш}$, кДж/моль	$E_{решV}$, кДж/см ³	
Эвдиалит	56,5	415072,21	299,4	1,049
Эгирин – $NaFe^{3+}(Si_2O_6)$	14,1	35252,35	534,1	1,635
Анортит - $Ca[Al_2Si_2O_8]$	13,5	45806,63	444,9	1,412
Нефелин - $Na[AlSiO_4]$	11,2	84389,63	1545,0	4,163
Альбит - $Na[AlSi_3O_8]$	4,7	172243,63	1775,0	4,738

*Расчет выполнен по уравнению А.Е. Ферсмана.

Удельная поверхностная энергия ЭК рассчитана с учетом содержания фаз концентрата и составила 1,703 кДж/м². Результаты расчета изменения поверхностной энергии от удельной поверхности ЭК после МА приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Изменение поверхностной энергии от удельной поверхности ЭК после МА

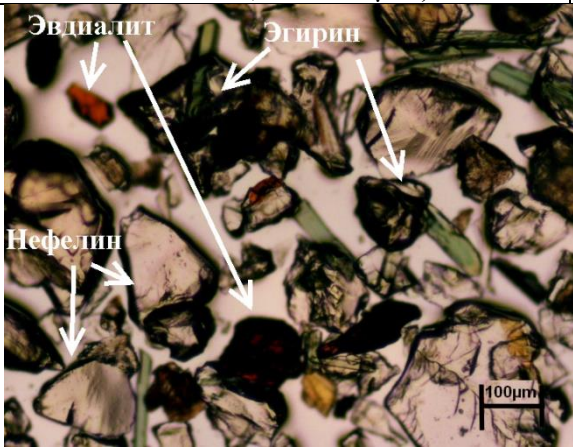
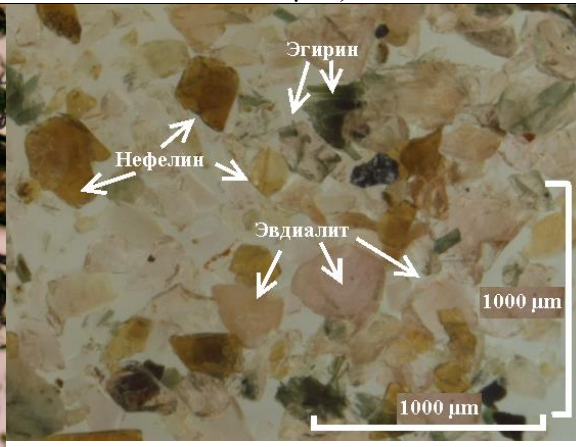
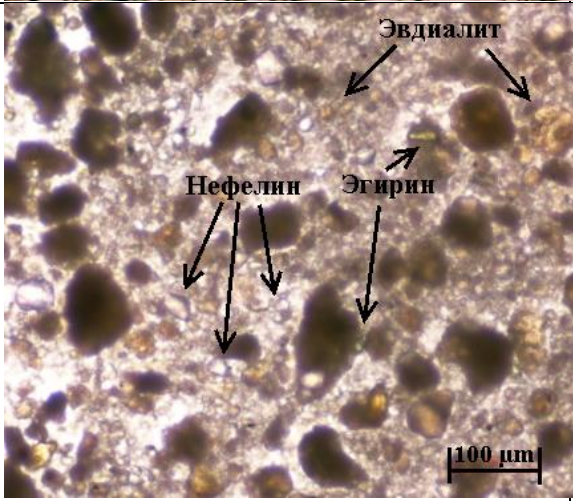
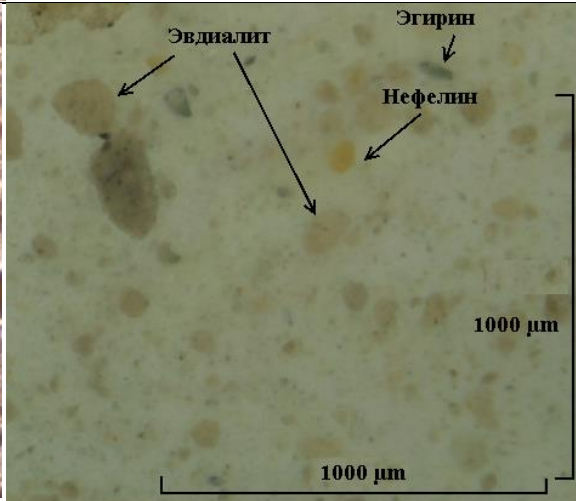
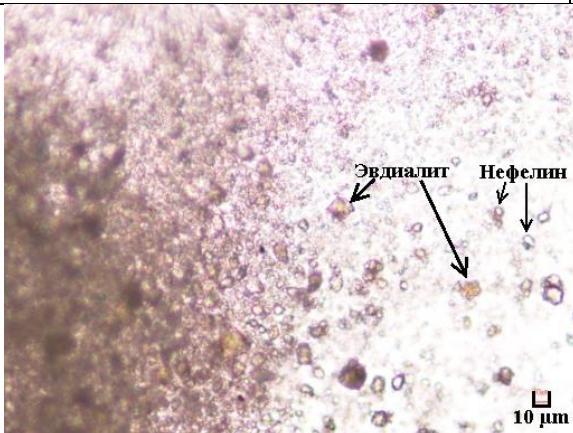
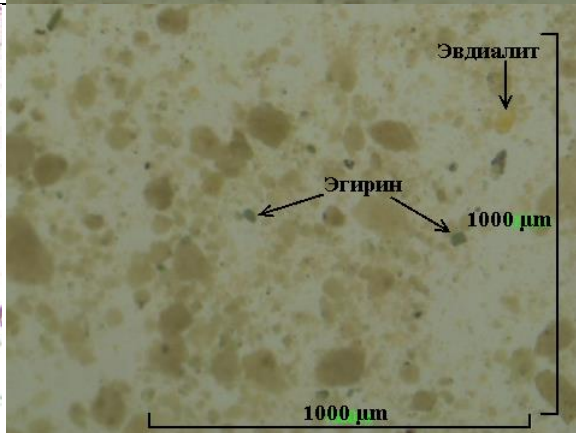
Образец	Режимы МА		Удельная поверхность, м ² /г	Поверхностная энергия ($G_{\text{пов}}$)	Изменение поверхностной энергии ($\Delta G_{\text{пов}}$)
				кДж/моль	
1.0	Исх.		0,503	1,47	-
1.1	М _ш :М _к =20:1	0,5 мин	29,02	85,03	83,56
1.2		1,0 мин	31,09	91,09	89,62
1.3		1,5 мин	30,43	89,16	87,69
1.4		2,0 мин	30,28	88,72	87,25
1.5		2,5 мин	29,12	85,32	83,85
2.1	М _ш :М _к =80:1	0,5 мин	27,97	81,95	80,48
2.2		1,0 мин	27,16	79,58	78,11
2.3		1,5 мин	26,01	76,21	74,7
2.4		2,0 мин	26,06	76,36	74,89
2.5		2,5 мин	24,65	72,23	70,76

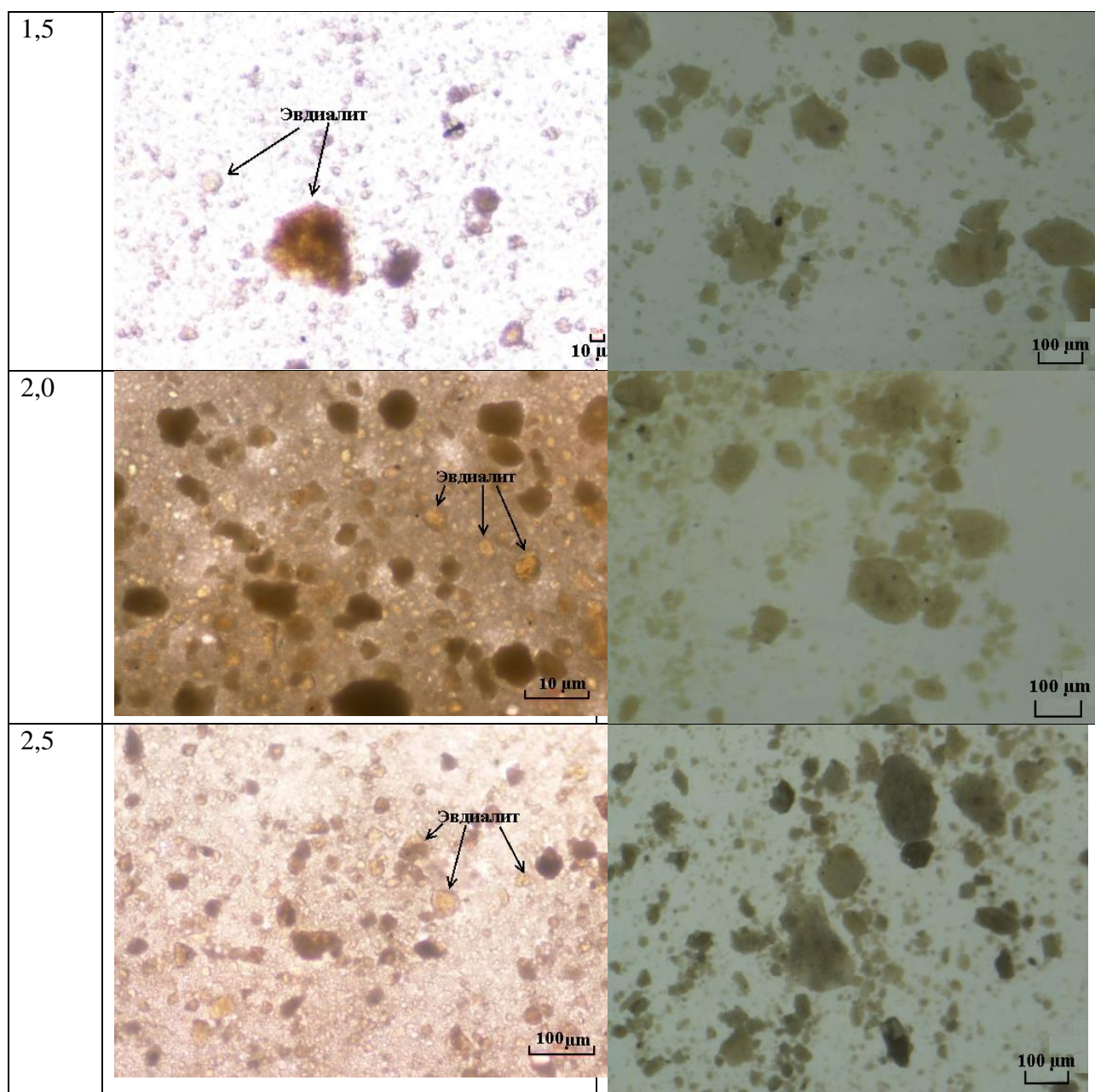
Из таблицы 22 видно, что на начальном этапе МА (0,5 мин) поверхностная энергия для образцов двух серий возрастает более, чем в 55 раз. Для образцов после МА «жестком» режиме (М_ш:М_к=80:1) при увеличении продолжительности МА с 0,5 до 2,5 мин поверхностная энергия уменьшается на ~12 %, тогда как для образца после относительно «мягкой» обработки достигает максимума за 2 мин МА затем начинает снижаться.

Обнаружено (рисунок 22), что удельная поверхность определенная методом БЭТ в ~5-6 раз превышает результат лазерного анализатора, что свидетельствует о том, что при вычислении площади поверхности адсорбента определялся объем газа относительно не мономолекулярного слоя.

Для выяснения изменений в концентрате при механообработке проведен *микроскопический анализ образцов* исходного и активированного (М_ш:М_к=80:1) ЭК на поляризационном микроскопе *Eclipse LV 100 POL* (10 – 100 мкм) и стереомикроскопе *Nikon SMZ-1500* (100 – 1000 мкм). Результаты микроскопического анализа исходного и активированного ЭК при М_ш:М_к 80:1 приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Результаты микроскопического анализа исходного и активированного ЭК при $M_{ш}:M_{к}$ 80:1

τ _{МА} , мин	Поляризационный микроскоп <i>EclipseLV 100POL</i> (10 – 100 μM)	Стереомикроскоп <i>NikonSMZ-1500</i> (100 – 1000 μM)
Исх		
0,5		
1,0		



На снимках отчетливо видны кристаллы фаз ЭК, определенных по данным РФА, что является ко всему косвенным подтверждением завышенности результатов удельной поверхности по методу БЭТ.

Проведены исследования по изменению микроструктуры ЭК после механообработки на эмиссионном растровом электронном микроскопе *JSM-6700F* (фирма «Jeol», Япония) и сканирующем (растровом) электронном микроскопе *JSM-6480 LV* (фирма «Jeol», Япония). Так при исследовании микроструктуры исходного ЭК (рисунок 23) и образцов после МА (рисунки 24-27) выявлено, что активирование эвдиалита приводит к его аморфизации, тогда как фаза эгирина даже после механообработки в «жестких» условиях при $M_{ш}:M_k=80:1$ и продолжительности 2,5 минут сохраняет свою структуру («иглы»). При этом происходит уменьшение размера кристаллов эгирина с \sim

200 мкм по длине до 15 мкм и с ~70 мкм в «диаметре» до 0,5-1 мкм (см. рисунки 24, 25, 27). Это можно объяснить тем, что эвдиалит характеризуется самым низким модулем продольной упругости ($E_{ю} = 134,7$ ГПа, см. табл.8, глава 2) и является хрупким. Эгирин же из сопутствующих минералов концентрата не обладает самым высоким показателем модуля Юнга ($E_{ю} = 240,4$ ГПа, см. табл.8, глава 2), но он единственный из рассматриваемых не является хрупким. Так как аморфная фаза эвдиалита обволакивает игольчатые кристаллы эгирина, то резонно предположить, что при таких последствиях МА фаза эвдиалита наиболее открыта для взаимодействия с реагентом, а аморфизация структуры повысит реакционную способность эвдиалита при разложении щелочью.

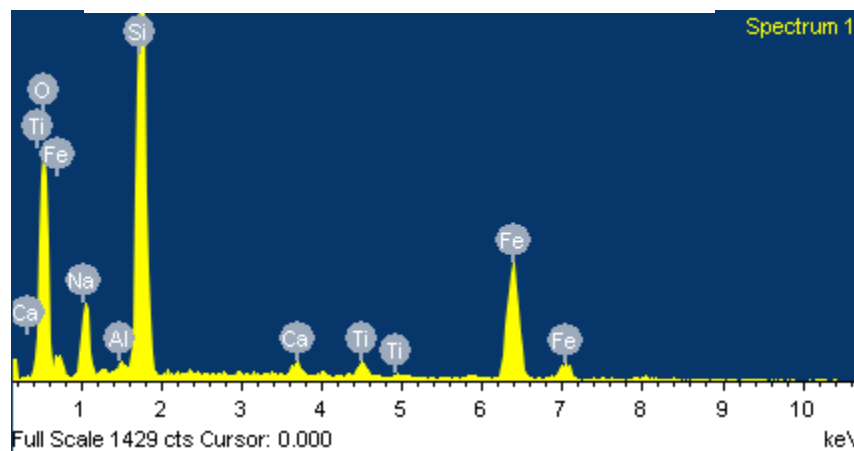
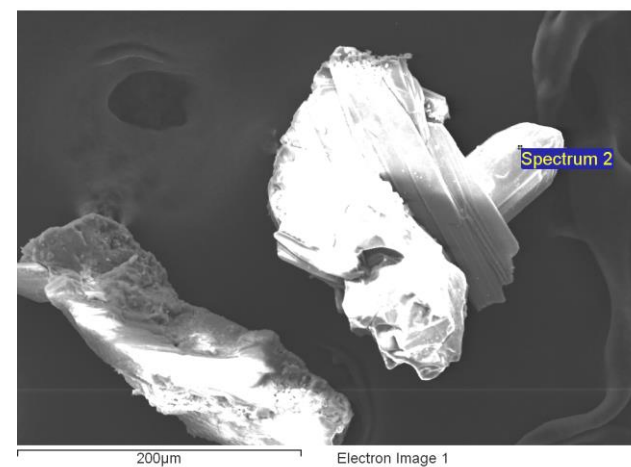
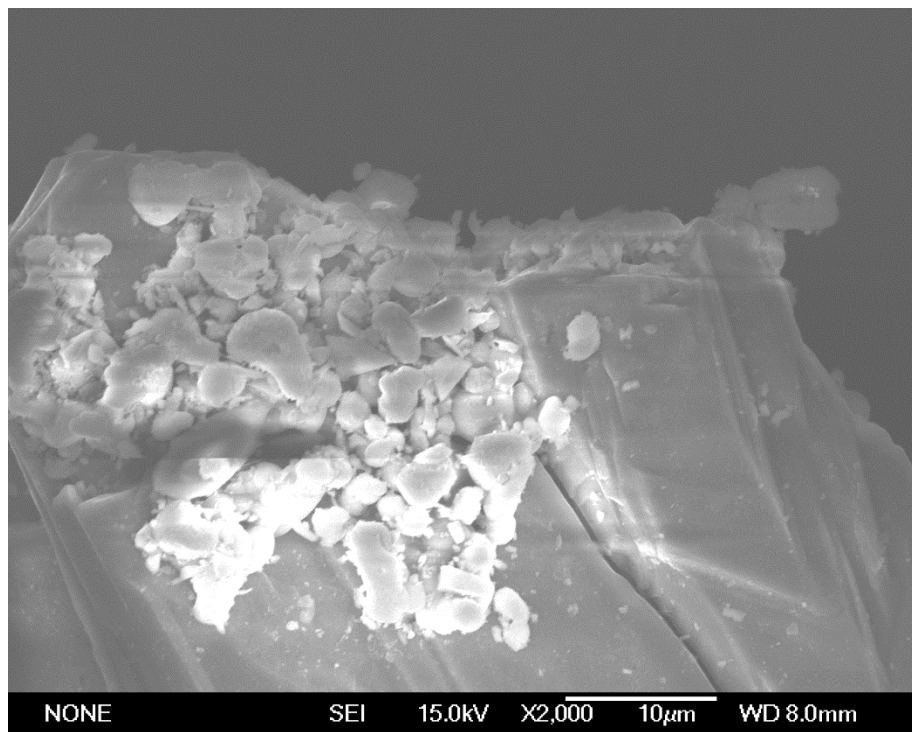
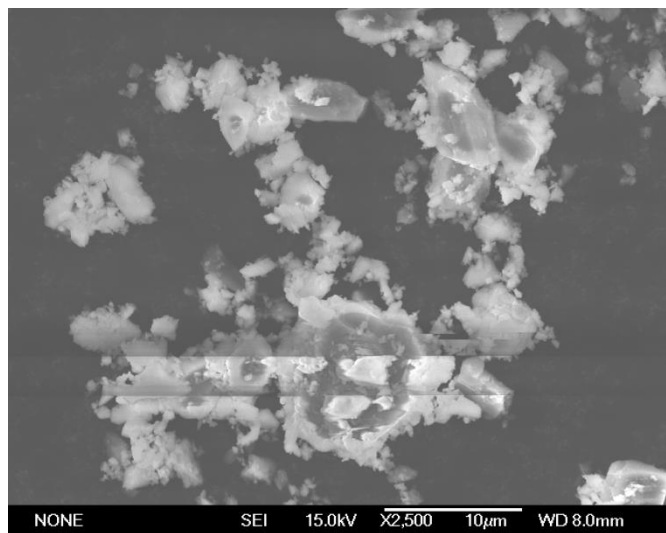
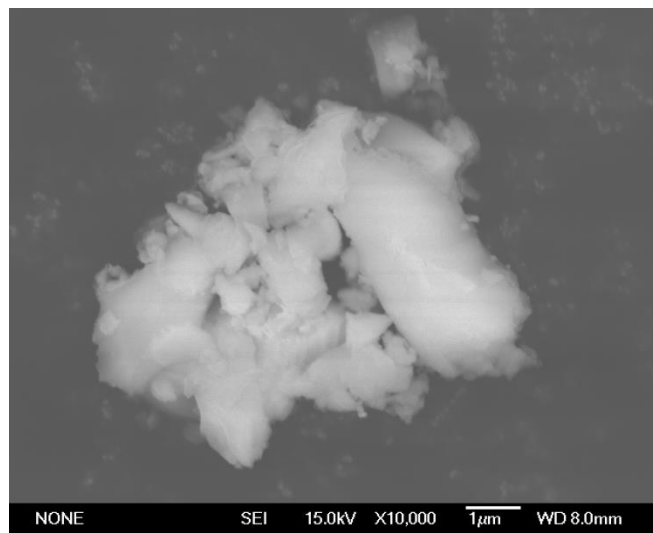


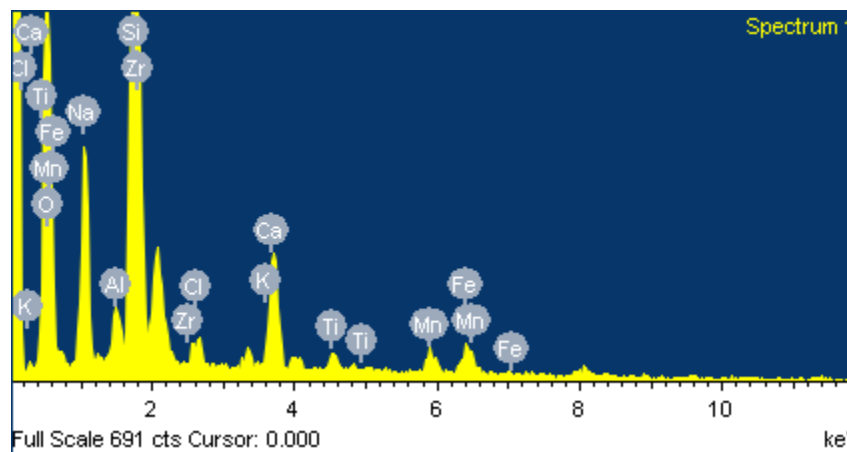
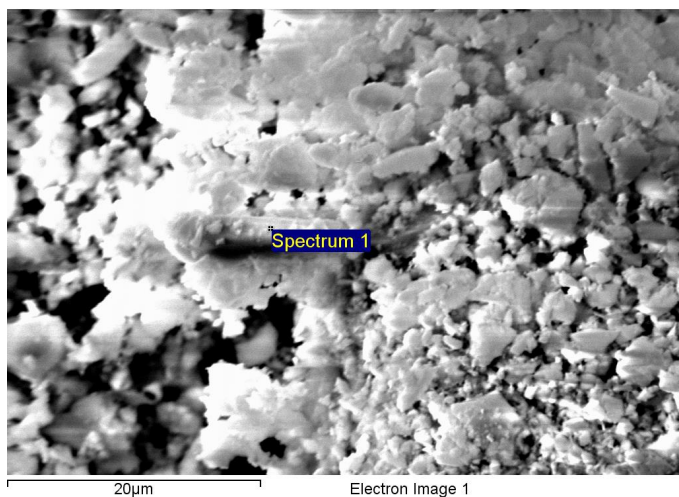
Рисунок 23 - Микроструктура ЭК исходного и результаты микроанализа



(a)

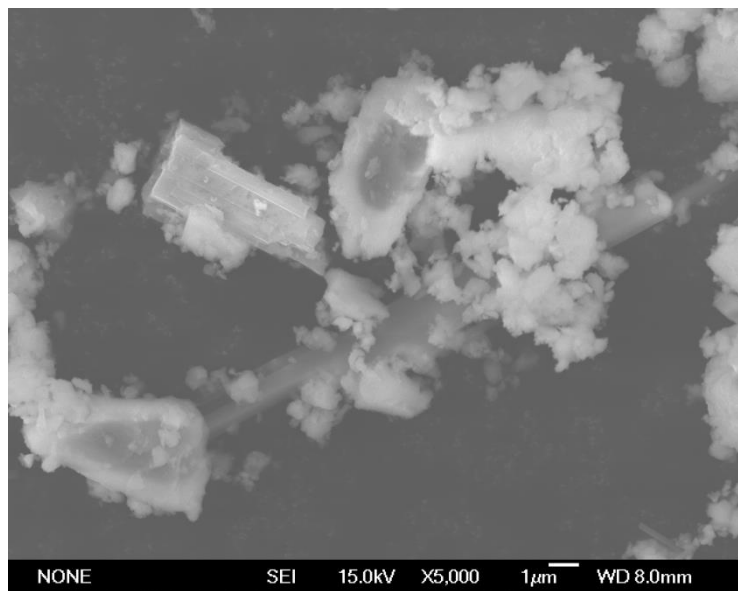


(б)

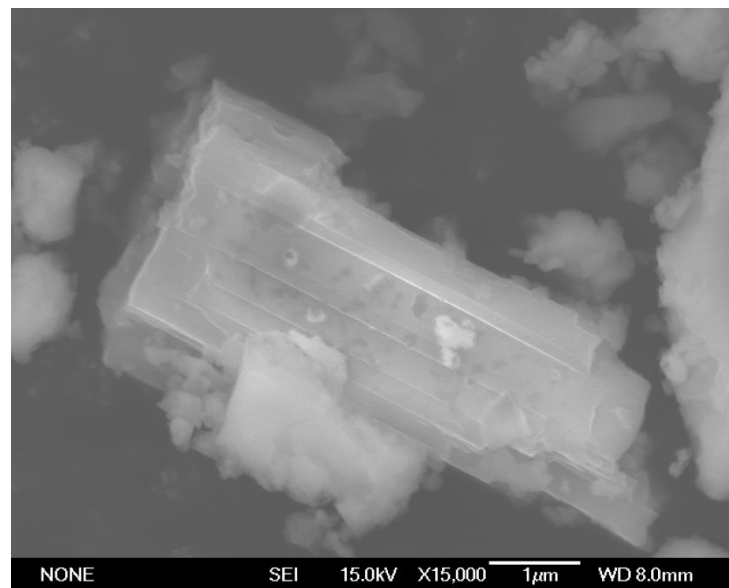


Элемент	O	Na	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zr
%, масс	49.66	9.41	1.26	20.54	0.86	0.54	4.60	0.83	1.86	2.35	8.09

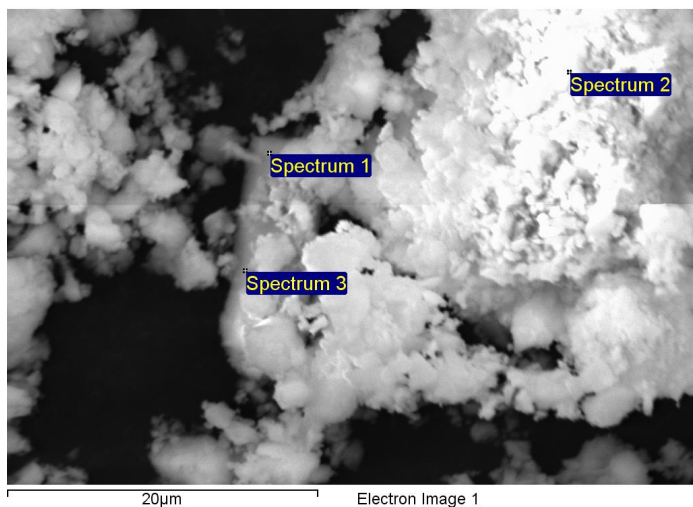
Рисунок 24 - Микроструктура ЭК после МА при 80:4; 0,5 мин (а, б) и результаты микроанализа



(a)

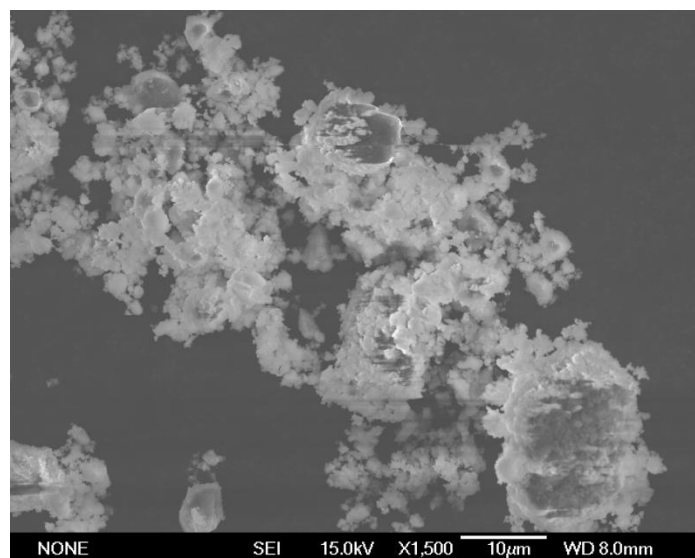


(б)

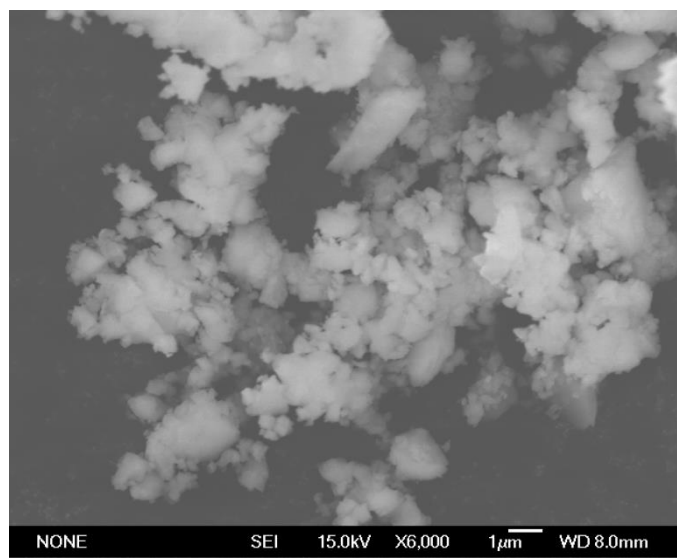


Spectrum	In stats	O	Na	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zr
Spectrum 1	Yes	35.6 7	8.6 3	1.1 6	28.3 2			1.1 3	1.4 6		23.6 2	
Spectrum 2	Yes	49.9 8	9.7 1	1.9 8	22.7 7	0.8 4	0.5 7	3.0 3	0.9 8	1.3 7	1.70 7	7.0 7
Spectrum 3	Yes	42.1 5	8.7 9	2.6 9	28.2 2			1.6 0	1.5 1		15.0 5	

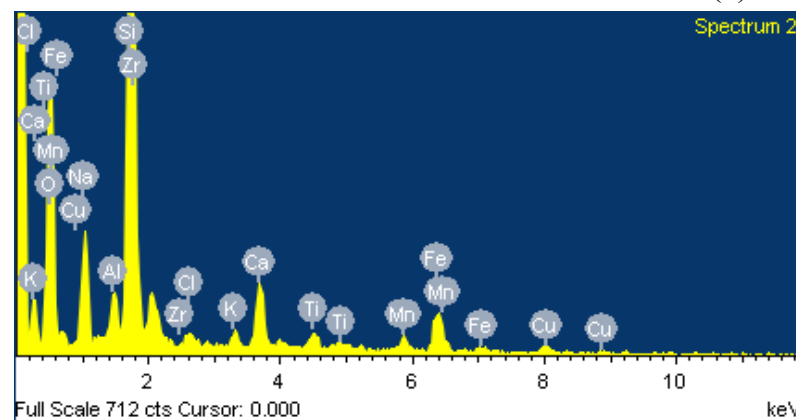
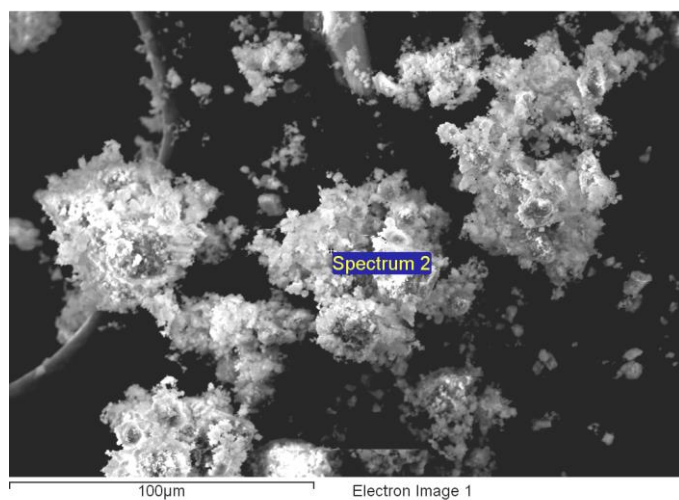
Рисунок 25 - Микроструктура ЭК после МА при 80:1; 0,5 мин (а, б) и результаты микроанализа



(a)

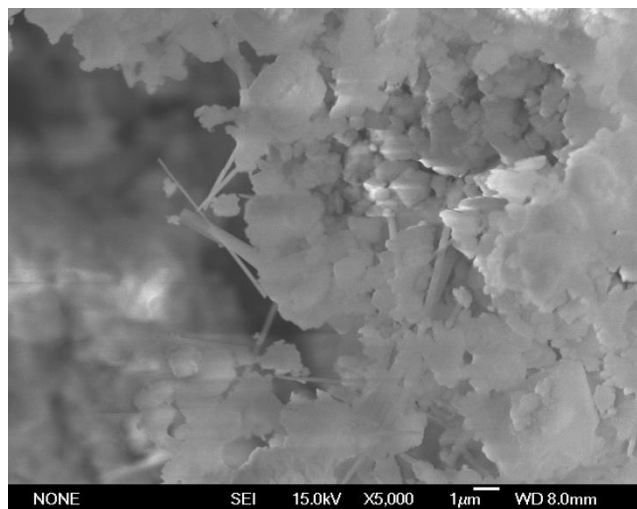


(б)



Элемент	O	Na	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zr
%, масс	43.88	8.90	1.99	22.60	0.71	0.87	4.00	1.31	1.45	6.06	5.87

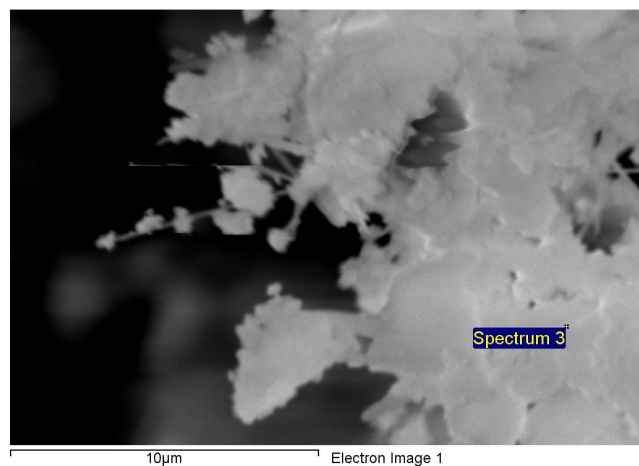
Рисунок 26 - Микроструктура ЭК после МА при 80:4; 2,5 мин (а, б) и результаты микроанализа



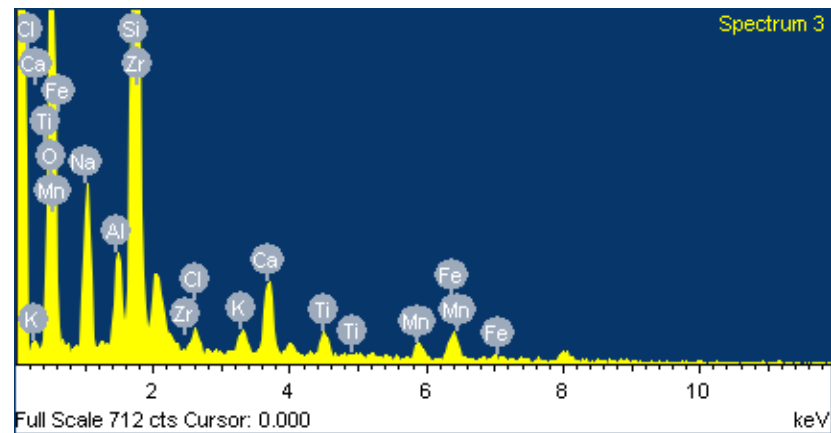
(a)



(б)



(в)



Элемент	O	Na	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zr
%, масс	50.44	8.60	2.75	20.48	0.91	0.87	3.55	1.40	1.56	3.00	6.44

Рисунок 27 - Микроструктура ЭК после МА при 80:1; 2,5 мин (а, б) и результаты микроанализа

Рентгенографическими исследованиями также подтверждается, что при увеличении продолжительности и интенсивности МА наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов и их уширение, что свидетельствует о возрастании степени аморфизации активируемого материала. Однако при этом минерал эгирин сохраняет кристаллическую структуру (рисунок 25 - 27).

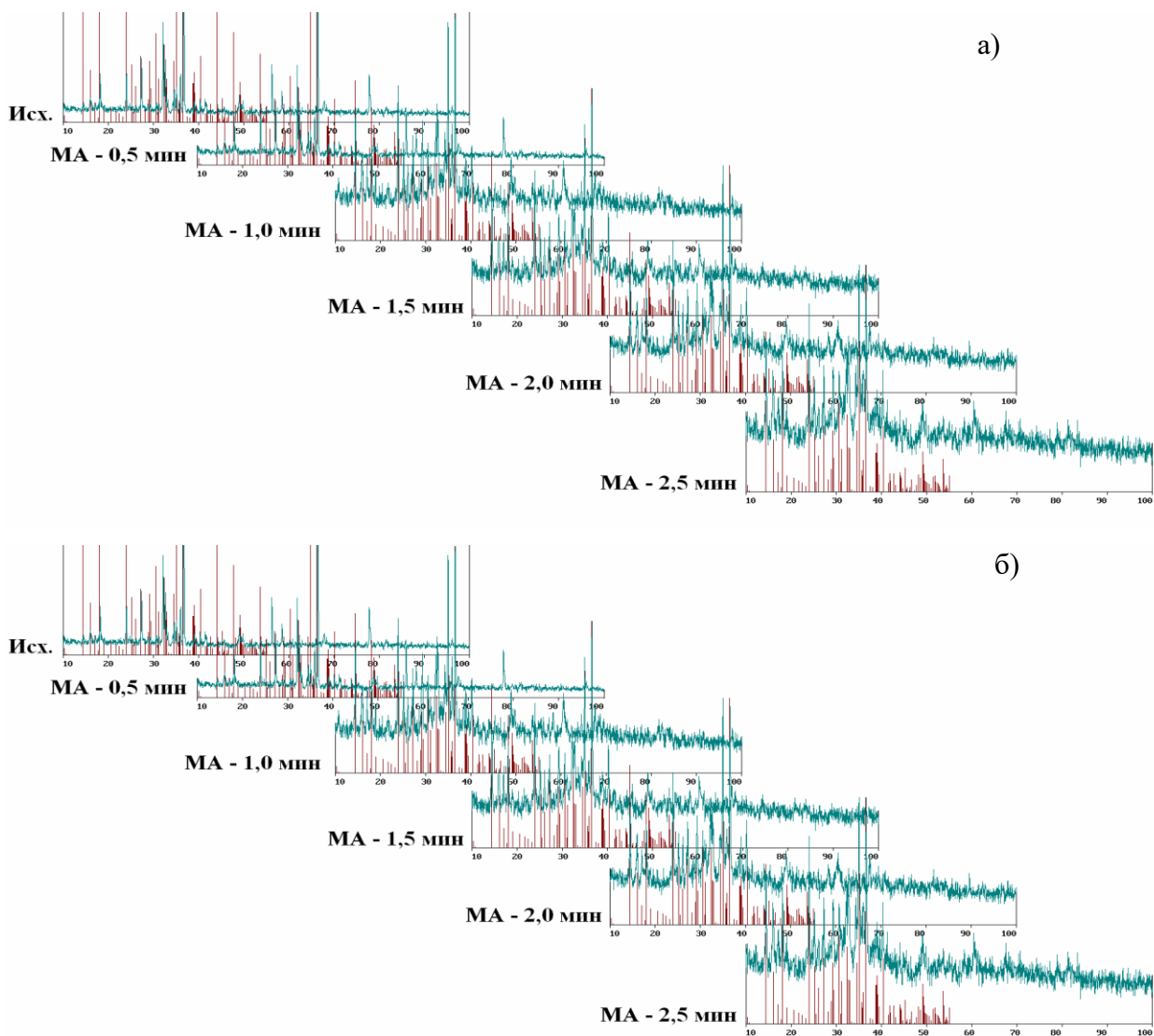


Рисунок 28 – Дифрактограммы исходного и активированного эвдиалитового концентрата после МА при $M_{ш}:M_{к}=20:1$ и $80:1$, $a=25g$ и $\tau_{МА}= 0,5 - 2,5$ мин (показаны линии фазы эвдиалита, нумерации образцов соответствует нумерации в табл.22)

Для оценки изменения энергосодержания и прогнозирования реакционной способности фазы эвдиалита эвдиалитового концентрата проведены рентгеноструктурные исследования и по методике оценки ЭСКР рассчитаны значения различных видов усвоенной эвдиалитом энергии (ΔE_d , ΔE_s , ΔE_e , ΔE_Σ) с применением зависимости (13):

$$\Delta E_{\Sigma} = \underbrace{K E_{\text{реш}}}_{\text{}} + \underbrace{6 E_{\text{пов}} V_{\text{mol}} \left(\frac{1}{D_i} - \frac{1}{D_o} \right)}_{\text{}} + \underbrace{\frac{3}{2} E_{\text{ю}} (\varepsilon_i^2 - \varepsilon_o^2) V_{\text{mol}}}_{\text{}} , \quad (13)$$

где ΔE_{Σ} - количество запасенной при МА энергии, кДж/моль;

ΔE_d – количество энергии затраченное на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, кДж/моль;

ΔE_s – количество энергии запасенное в виде свежесформированной поверхности областей когерентного рассеяния (ОКР), кДж/моль;

ΔE_{ε} – количество энергии запасенное в виде микродеформации, кДж/моль;

K - коэффициент относительного изменения объема элементарной ячейки $K = |(V_i - V_o)/V_o|$

(V_o, V_i) – объемы элементарной ячейки до и после механообработки, соответственно, (Å)³;

$E_{\text{реш}}$ – энергия кристаллической решетки исходного материала, кДж/моль;

$E_{\text{пов}}$ – удельная поверхностная энергия исходного материала, кДж/м²;

D_i и D_o – размеры областей когерентного рассеяния активированного и исходного материала, м;

V_{mol} – мольный объем исходного вещества, м³/моль;

$E_{\text{ю}}$ – модуль Юнга для исходного вещества, ГПа;

$\varepsilon_i, \varepsilon_o$ - среднеквадратичные микродеформации для активированного и исходного материала.

В таблице 24 и на рисунках 29 - 30 приведены результаты рентгеноструктурного анализа образцов исходного, измельченного и после МА эвдиалитового концентрата и результаты расчета количества запасенной при МА энергии ΔE_{Σ} .

Таблица 24 – Режимы МА-обработки и результаты РСА фазы эвдиалита ЭК*

№	Режимы МА-обработки	Период решетки	Размер ОКР	Микродеформация, %	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_ε	ΔE_Σ
		Å						
1	Исходный	a=14,308±0.029 c=30,479±0,061	597,0±55,6	0,02±0.04	-	-	-	-
1 серия								
1	M _ш :M _к =20:1; τa=0,5 мин	a=14,334±0,002 c=30,260±0,005	559,4±29,5	0,05±0,03	5199,45	9,83	0,59	5209,87
2	M _ш :M _к =20:1; τa=1,0 мин	a=14,243±0.002 c=30,283±0,006	477,5±25,0	0,04±0.05	7182,42	36,56	0,34	7219,32
3	M _ш :M _к =20:1; τa=1,5 мин	a=14,222±0.003 c=30,227±0,005	421,0±17,4	0,00±0.08	9290,31	61,11	0,11	9351,53
4	M _ш :M _к =20:1; τa=2,0 мин	a=14,227±0,002 c=30,235±0,006	417,9±21,0	0,28±0,03	8931,19	61,16	21,85	9014,2
5	M _ш :M _к =20:1; τa=2,5 мин	a=14,232±0.002 c=30,226±0,008	400,5±23,1	0,30±0.04	9031,12	71,72	25,10	9127,94
2 серия								
6	M _ш :M _к =80:1; τa=0,5 мин	a=14,195±0.021 c=30,182±0,044	342,8±13,2	0,06±0.03	11263,91	108,39	0,90	11373,2
7	M _ш :M _к =80:1; τa=1,0 мин	a=14,396±0,043 c=30,592±0,093	244,0±13,4	0,23±0,12	5655,38	211,47	14,71	5881,56
8	M _ш :M _к =80:1; τa=1,5 мин	a=14,007±0.087 c=29,762±0,105	144,9±9,3	0,67±0.16	27624,22	456,08	125,64	28205,92
9	M _ш :M _к =80:1; τa=2,0 мин	a=14,240±0.006 c=30,282±0,026	124,7±11,8	0,11±0.10	7294,84	553,64	3,28	7851,76
10	M _ш :M _к =80:1; τa=2,5 мин	a=14,302±0,016 c=30,356±0,074	67,5±7,1	0,59±0,43	3516,26	1146,66	97,41	4760,33

Примечание* - Для таблицы рассчитаны следующие значения: $E_{peш}$ =415072,21 кДж/моль (с учетом уточненной формулы преобладающей фазы эвдиалита); $E_{нов}$ =1,049 Дж/м², $E_{Ю}$ =134,7 ГПа, V_{mol} =1386,47 см³/моль

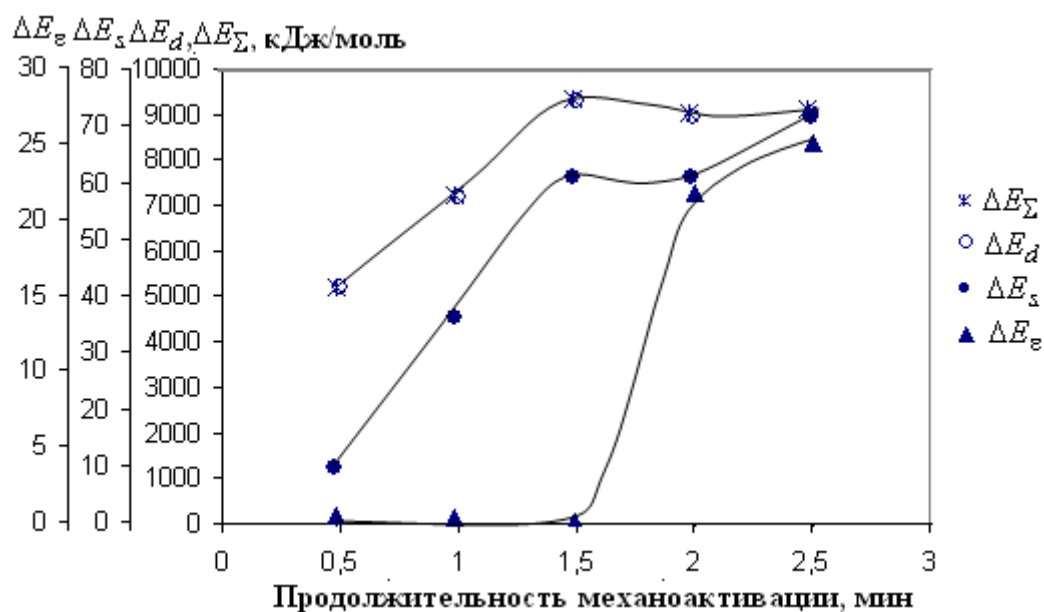


Рисунок 29 - Зависимости изменения количеств энергии, усвоенных фазой эвдиалита эвдиалитового концентрата от продолжительности механоактивации при $M_{ш}:M_{к}=20:1$

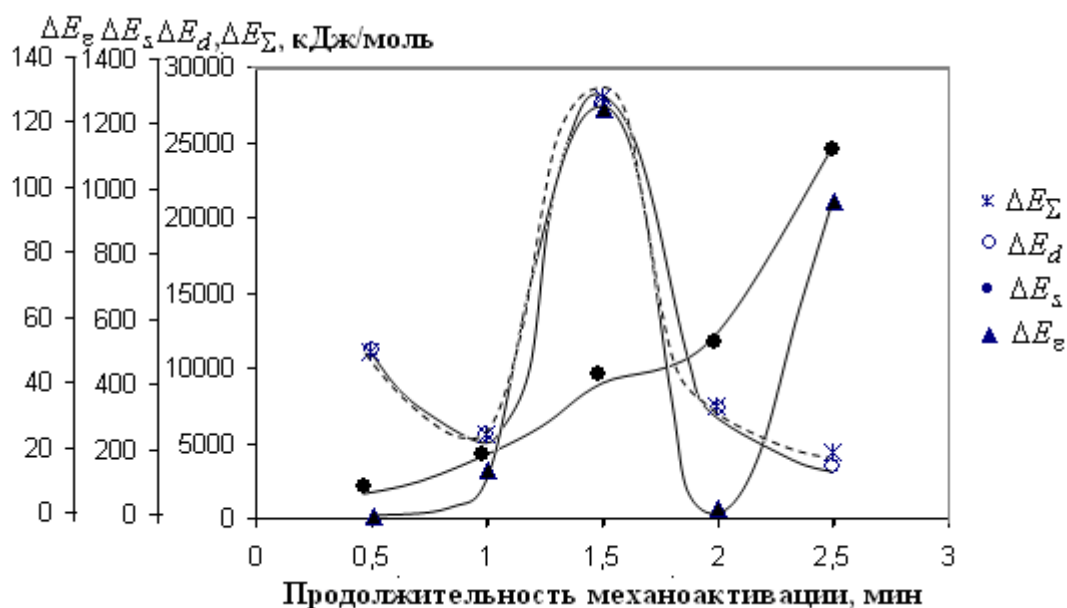


Рисунок 30 - Зависимости изменения количеств энергии, усвоенных фазой эвдиалита эвдиалитового концентрата от продолжительности механоактивации при $M_{ш}:M_{к}=80:1$

Зависимости изменения величины различных видов усвоенной энергии (ΔE_d , ΔE_s , ΔE_ϵ , ΔE_Σ) от продолжительности механообработки в интервале 0,5-2,5 минут представлены на рис. 29 и 30. Для образцов *серии 1* изменение всех видов энергии во времени имеют тенденцию к росту, а для *серии 2* - имеют экстремальный характер. Следует отметить значительный вклад (более 99,8%) изменения энергии ΔE_d в суммарное

изменение энергии (ΔE_{Σ}) во всем временном интервале механообработки для образцов *серии 1* ($M_{ш}:M_{к}=20:1$). Тогда как для образцов *серии 2* ($M_{ш}:M_{к}=80:1$) с увеличением продолжительности МА вклад составляющей ΔE_d в ΔE_{Σ} снижается после достижения максимума (99%) за 0,5 мин механообработки до 74 % за 2,5 мин МА (рисунок 31).

Очевидно, что 1 этап процесса МА связан с образованием новой поверхности (рисунок 30) и существенным изменением ближнего порядка кристаллической решетки минерала, т.е. ΔE_d (для *серии 1* - 5199,45; для *серии 2* - 11263,91 кДж/моль). Далее на втором этапе происходит частичная релаксация внутренних напряжений, что сопровождается частичной трансформацией энергии ΔE_d в энергию свежесформированной поверхности ОКР ΔE_s и энергию микродеформаций ΔE_e . Удельная поверхность материала остается практически стабильной (рисунок 30). На 3 этапе происходит вторичная деформация кристаллической решетки минерала, т.е. рост ΔE_d .

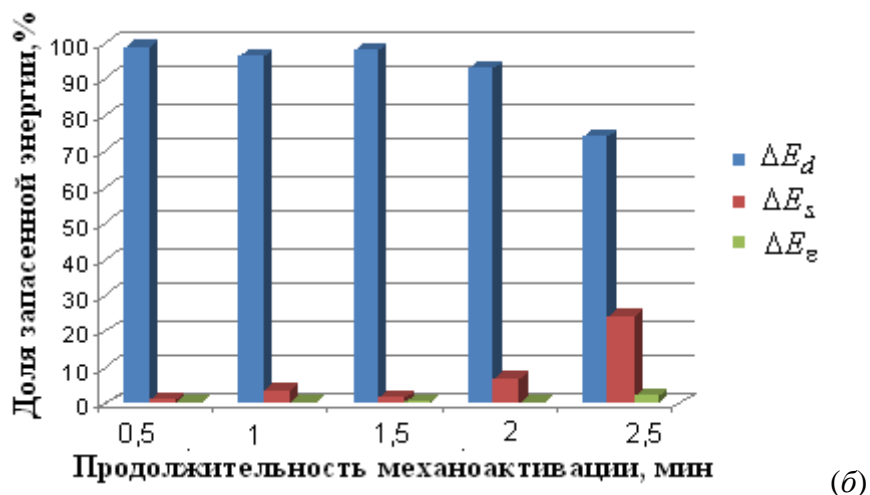
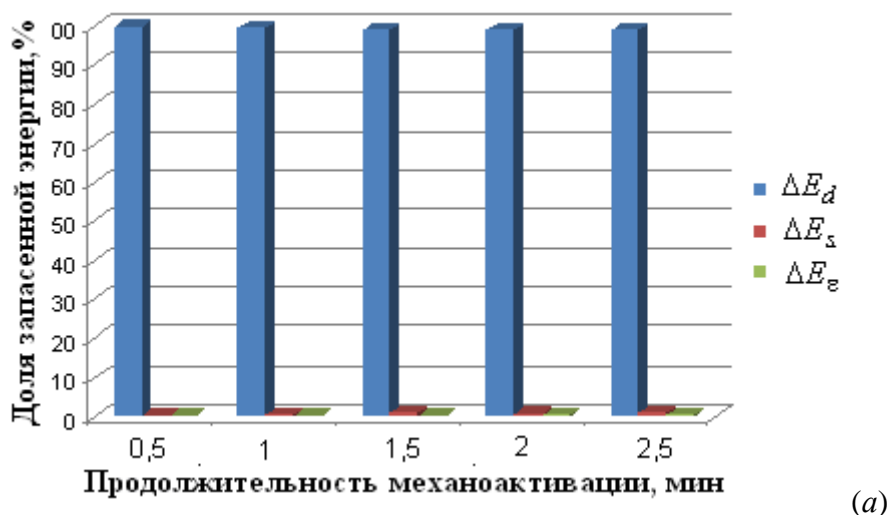


Рисунок 31 – Оценка соотношений энергий ΔE_d , ΔE_s , ΔE_e в ΔE_{Σ} для фазы эвдиалита эвдиалитового концентрата: *а* – *серия 1*; *б* – *серия 2*

В связи с этим исследовано влияние продолжительности и интенсивности МА на этот показатель. Установлено уменьшения вклада энергии ΔE_d в суммарную энергию ΔE_Σ . Если при $M_{ш}:M_{к}=80:1$ за 2,5 мин МА этот показатель снижается до ~74 %, то за 5 мин МА – до 67 %. Увеличение энергонапряженности обработки ($a=35$ g) сопровождается уменьшением вклада ΔE_d в ΔE_Σ до 39-49 % (таблица 25).

Таблица 25 – Режимы МА-обработки и результаты РСА фазы эвдиалита ЭК* после механообработки в течение 3-5 минут

№	Режимы МА-обработки	Период решетки	Размер ОКР	Микродеформация, %	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_e	ΔE_Σ
		Å			кДж/моль			
1	$M_{ш}:M_{к}=80:1$; $\tau a=3,0$ мин; $a=25$ g	$a=14,242\pm0,200$ $c=30,238\pm0,500$	136 ± 20	$0,30\pm 0,08$	8422,80	495,5	25,10	8943,40
2	$M_{ш}:M_{к}=80:1$; $\tau a=5,0$ мин; $a=25$ g	$a=14,474\pm0,200$ $c=30,680\pm0,500$	18 ± 5	$1,32\pm0,50$	10371,73	4701,95	488,01	15561,69
3	$M_{ш}:M_{к}=80:1$; $\tau a=3,0$ мин; $a=35$ g	$a=14,322\pm0,200$ $c=30,476\pm0,500$	123 ± 20	$0,90\pm0,50$	324,19	563,31	226,80	1114,3
4	$M_{ш}:M_{к}=80:1$; $\tau a=4,0$ мин; $a=35$ g	$a=14,418\pm0,200$ $c=30,423\pm0,500$	45 ± 14	$1,70\pm0,50$	1655,08	1793,1	809,50	4257,68
5	$M_{ш}:M_{к}=80:1$; $\tau a=5,0$ мин; $a=35$ g	$a=14,299\pm0,200$ $c=30,622\pm0,500$	26 ± 8	$1,51\pm0,50$	3641,18	3210,2	638,64	7489,98

Из таблицы 25 видно, выбранные режимы МА приводят к значительным структурным изменениям – размеры ОКР достигают значений 18-45 Å. Для таких наноструктурных материалов выполненный расчет по уравнению (12) можно считать приблизительным. Допущение принятое ранее (о возможности применения удельной поверхностной энергии для расчета ΔE_s) в связи с отсутствием базы данных поверхностных свойств наночастиц минералов и на основании теории вторичной структуры кристаллов Ю.И. Веснина, согласно которой существенное изменение свойств начинается при размере кристаллита менее 10^{-5} - 10^{-6} см в данном конкретном случае не работает. Следует отметить, что предлагаемая модель корректна при условии, что изменение поверхностной энергии в результате измельчения частиц концентрата в процессе МА будет существенно меньше изменения энергий (ΔE_d ; ΔE_s ; ΔE_e) в результате объемной деформации активируемого материала.

Проведены исследования по изменению микроструктуры ЭК (таблица 25) после механообработки на эмиссионном растровом электронном микроскопе *JSM-6700F* (фирма «Jeol», Япония) и сканирующем (растровом) электронном микроскопе *JSM-6480LV* (фирма «Jeol», Япония). Так при исследовании микроструктуры образцов после более

продолжительной МА (рисунки 32-34) выявлено, что активирование эвдиалита приводит к его аморфизации, тогда как фаза эгирина даже после механообработки в «жестких» условиях при $M_{ш}:M_k=80:1$, продолжительности 5 минут и ускорении 35 g сохраняет свою «игольчатую» структуру.

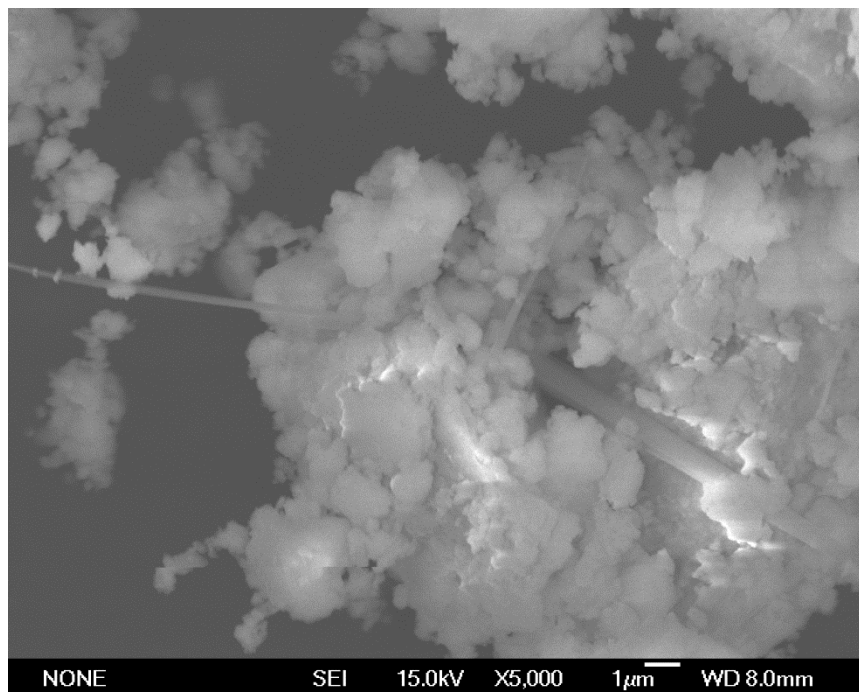


Рисунок 32 - Микроструктура ЭК после МА при 80:1; 5,0; $a=25$ g

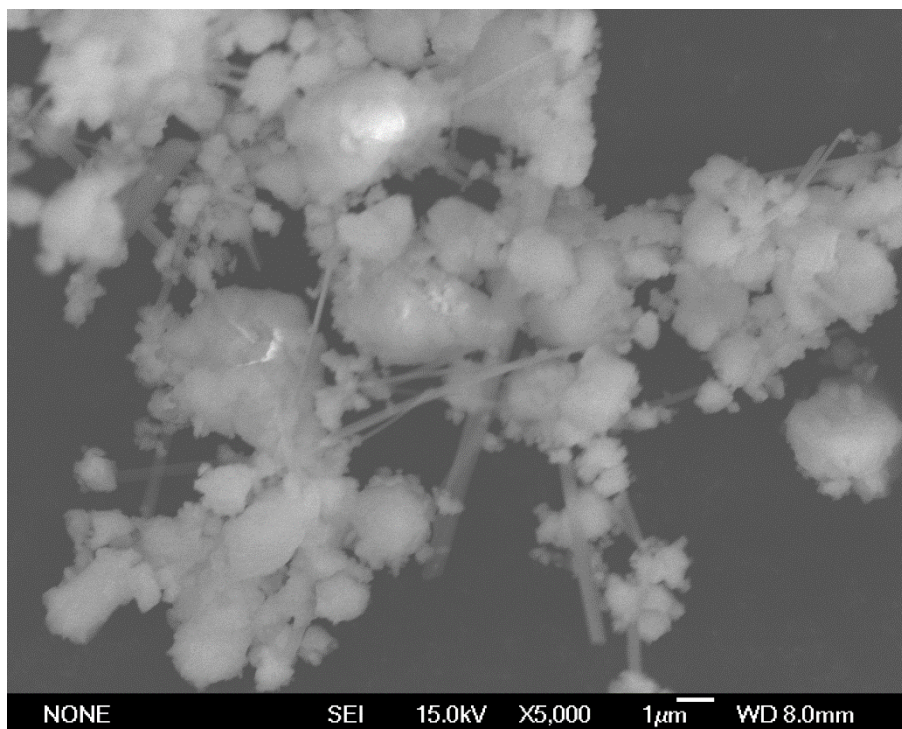


Рисунок 33 - Микроструктура ЭК после МА при 80:1; 4,0; $a=35$ g

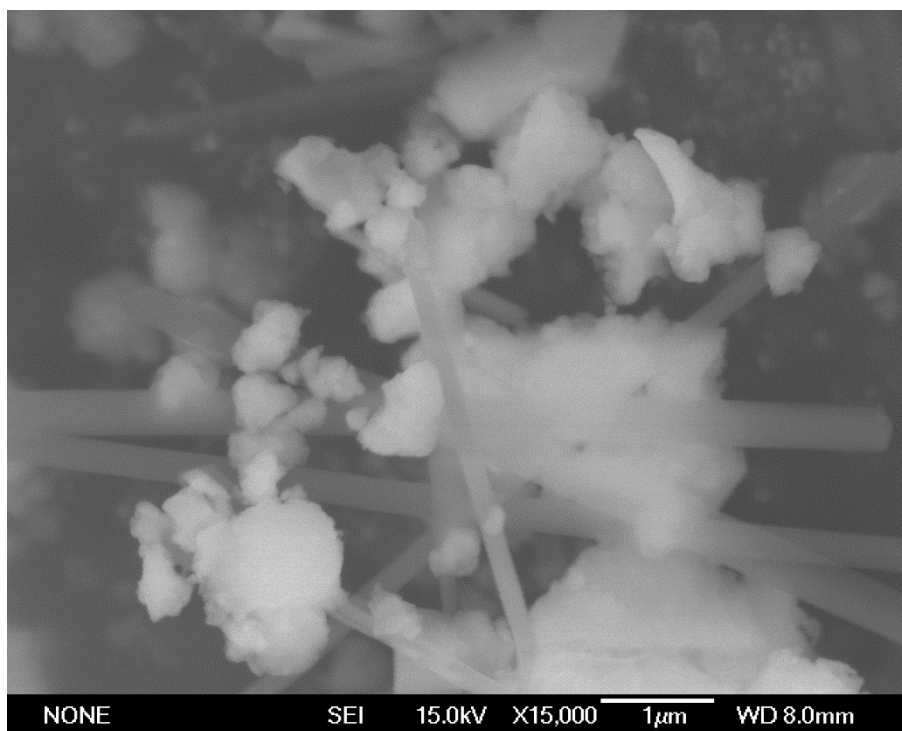


Рисунок 34 - Микроструктура ЭК после МА при 80:1; 5,0; $a=35$ g

Обобщенная зависимость изменения ΔE_{Σ} от ΔE_d для фазы эвдиалита активированного в "сухом" режиме эвдиалитового концентрата для трех серий:

- 1) $M_{ш}:M_{к}=20:1$; $a = 25$ g; $\tau_{МА} = 0,5-2,5$ мин; 2) $M_{ш}:M_{к}=80:1$; $a = 25$ g; $\tau_{МА} = 0,5-3,0$ и $5,0$ мин;
- 3) $M_{ш}:M_{к}=80:1$; $a = 35$ g; $\tau_{МА} = 3,0-5,0$ мин приведена на рисунке 35.

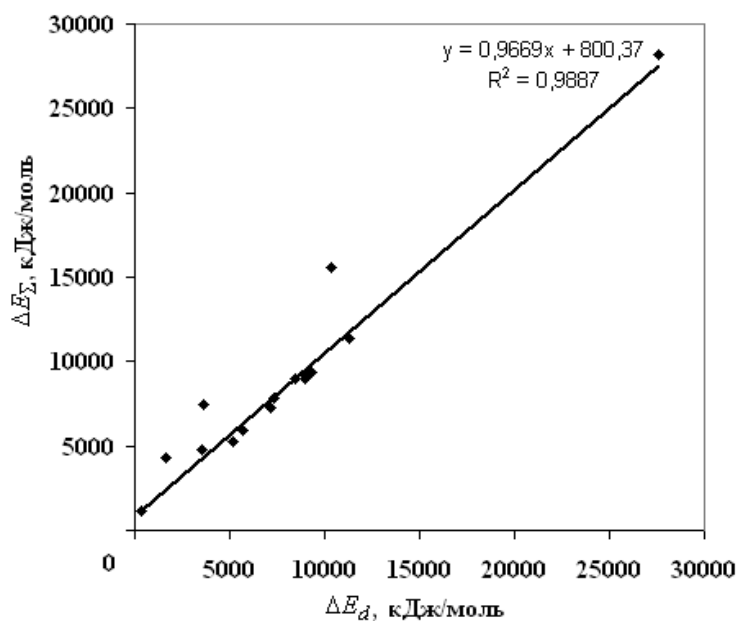


Рисунок 35 – Обобщенная зависимость изменения ΔE_{Σ} от ΔE_d для фазы эвдиалита активированного в "сухом" режиме эвдиалитового концентрата для трех серий механообработки: 1) $M_{ш}:M_{к}=20:1$; $a = 25$ g; $\tau_{МА} = 0,5-2,5$ мин; 2) $M_{ш}:M_{к}=80:1$; $a = 25$ g; $\tau_{МА} = 0,5-3,0$ и $5,0$ мин; 3) $M_{ш}:M_{к}=80:1$; $a = 35$ g; $\tau_{МА} = 3,0-5,0$ мин

Зависимость $\Delta E_{\Sigma} = f(\Delta E_d)$ для эвдиалита:

$$\Delta E_{\Sigma} = 0,9669 \Delta E_d + 800,37. \quad R^2 = 0,9887. \quad (14)$$

где R – коэффициент достоверности аппроксимации.

По аналогии с ранее проведенными исследованиями с концентратами РЗМ и РМ [106] величина свободного члена (C) в уравнении (14) характеризует эффективность фазы эвдиалита накапливать структурные нарушения в виде ОКР и микродеформаций ($\Delta E_s + \Delta E_e$), а следовательно и ее реакционную способность. Таким образом, необходимым критерием эффективности предварительной кратковременной МА эвдиалита является достижение суммы энергий ($\Delta E_s + \Delta E_e$) ≥ 800 кДж/моль эвдиалита. В связи с этим оптимальные режимы $M_{ш}:M_{к}=80:1$, $a=25-35$ г; $\tau_{МА}$ 2,5; 4 и 5 мин МА (по данным таблиц 24 и 25), которые характеризуются вкладом ($\Delta E_s + \Delta E_e$) в ΔE_{Σ} на уровне 26,13-61,13 %.

Выводы по главе 4

1. Установлена значительная аморфизация эвдиалитового концентрата после 2 мин механической обработки в планетарной центробежной мельнице при $M_{ш}:M_{к}=80:1$ и $a=25$ г.

2. Выявлен эффект сохранения морфологической неоднородности концентрата после МА вплоть до состояния близкому к рентгеноаморфному. Так минерал эгирин, входящий в состав концентрата, сохраняет кристаллическую структуру при интенсивных механических нагрузках ($M_{ш}:M_{к}=80:1$, $a=25-35$ г) в течение 5 минут.

3. Предложен критерий оценки эффективности предварительной МА эвдиалитового концентрата для интенсификации его гидрометаллургического вскрытия с применением методики оценки ЭСКР, определяемые величиной суммы энергий, аккумулированных в виде свежееобразованной поверхности ОКР и микродеформаций ($\Delta E_s + \Delta E_e$) ≥ 800 кДж/моль эвдиалита.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ КРЕМНИЯ В РАСТВОР В ПРОЦЕССЕ ЩЕЛОЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

В данной главе приведены результаты исследования влияния параметров МА на извлечение кремния в раствор в процессе щелочного выщелачивания для выработки практических рекомендаций по оптимальным условиям процесса вскрытия.

Задачи исследования:

1. Выявить характер изменений гранулометрического состава, удельной поверхности и морфологии компонентов эвдиалитового концентрата до и после механоактивации.
2. Исследовать влияние режимов предварительной механоактивации на реакционную способность фазы эвдиалита эвдиалитового концентрата.
3. Разработать практические рекомендации по оптимальным условиям щелочного разложения эвдиалитового концентрата.

Выщелачивание эвдиалитового концентрата и его продуктов проводили в стеклянных реакторах из боросиликатного стекла *LENZ*, снабженного внутренним стаканом из фторопласта. Перемешивание вели магнитной мешалкой встроенным терморегулятором. Поддержание заданной температуры осуществляли с помощью термостата фирмы *HUBERCC-K6s* с точностью $\pm 0,02$ °C, температурный режим работы в диапазоне от -25°C до +200°C, теплоноситель – минеральное масло. Выбор режимов щелочного выщелачивания был обусловлен следующим:

- $T:Ж \geq 1:10$ выбрано на основании термодинамических расчетов (см. главу 3), анализа литературных данных и создания благоприятных гидродинамических условий в процессе с учетом повышения вязкости раствора;

- $t = 100-140$ °C обусловлена необходимостью снижения энергоемкости процесса вскрытия и улучшения технологических характеристик (скорость выщелачивания и фильтрации пульпы);

- выбор NaOH в качестве реагента обусловлен необходимостью исключить переход ниобия в раствор за счет образования нерастворимых полиниобатов натрия, $C_{NaOH} = 20-40$ % снизит вероятность образования гидратированных цирконосиликатов и гидратированность жидкого стекла, что будет способствовать улучшения технологических характеристик (скорость выщелачивания и фильтрации пульпы);

- $\tau_{щ/в} = 2-8$ ч определяется производственным циклом.

Исследованиями установлено, что извлечение кремния в раствор в процессе щелочного выщелачивания исходного эвдиалитового концентрата при $T:Ж = 1:10$; $C_{NaOH} = 40 \%$; $t = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{щ/в} = 6 \text{ ч}$ составило всего $\sim 1 \%$. Низкое извлечение кремния в раствор может объясняться кинетическими факторами. В связи с этим применение кратковременной предварительной механоактивации для интенсификации процесса щелочного разложения эвдиалитового концентрата обосновано.

Зависимости влияния режимов предварительной МА ($a = 25\text{g}$) и щелочного выщелачивания ($T:Ж=1:10$; $t=100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{щ/в} = 6 \text{ ч}$) эвдиалитового концентрата на извлечение кремния в раствор приведены на рисунке 36.

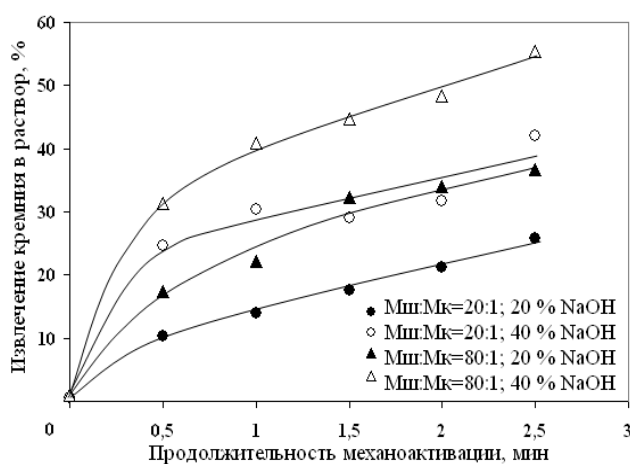


Рисунок 36 – Зависимости влияния режимов предварительной МА ($a = 25\text{g}$) и щелочного выщелачивания ($T:Ж=1:10$; $t=100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{щ/в} = 6 \text{ ч}$) эвдиалитового концентрата на извлечение кремния в раствор

Установлено, что для основной части образцов извлечение кремния в раствор находится в интервале 30-44 %, что согласуется с результатами опубликованных ранее работ. Однако после 2,5 минут МА при $M_{ш}:M_{к}=80:1$ при температуре $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ за 6 часов достигнуто максимальное извлечение кремния в раствор 55,32 %. Следует отметить, что именно этот из рассматриваемых характеризуется $(\Delta E_s + \Delta E_e)=1244 \text{ кДж/моль}$ (см. табл.27) и удовлетворяет критерию эффективности кратковременной предварительной МА. Полученные результаты согласуются с результатами термодинамических исследований (см. главу 3).

С применением методики планирования эксперимента - полного факторного эксперимента, получены регрессионные уравнения, позволяющие прогнозировать извлечение кремния (η_{Si}) и циркония (η_{Zr}) в раствор в процессе щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата при $T:Ж=1:10$; $t=100 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{щ/в} = 6 \text{ ч}$ и построены поверхности изменения извлечения кремния и циркония в раствор (см. рис.37, 38):

$$\eta_{Si} = -7,9251 + 0,0912 \cdot X_1 + 0,6512 \cdot X_2 + 4,0619 \cdot X_3 + 0,0457 \cdot X_1 X_3 + 0,1061 \cdot X_2 X_3, \quad (15)$$

$$\eta_{Zr} = -22,0667 + 0,7538 \cdot X_1 + 0,9174 \cdot X_2 + 24,6350 \cdot X_3 - 0,5615 \cdot X_1 X_3 - 0,0120 \cdot X_1 X_2 + 0,0080 \cdot X_2 X_3 - 0,4013 \cdot X_2 X_3 \quad (16)$$

где X_1 – соотношение масс шаров и концентрата в барабане мельницы ($M_{ш}:M_k = 20:1-80:1$);

X_2 – концентрация NaOH ($C_{NaOH} = 20-40 \%$);

X_3 – продолжительность механоактивации ($\tau_{МА} = 0,5-2,5$ мин).

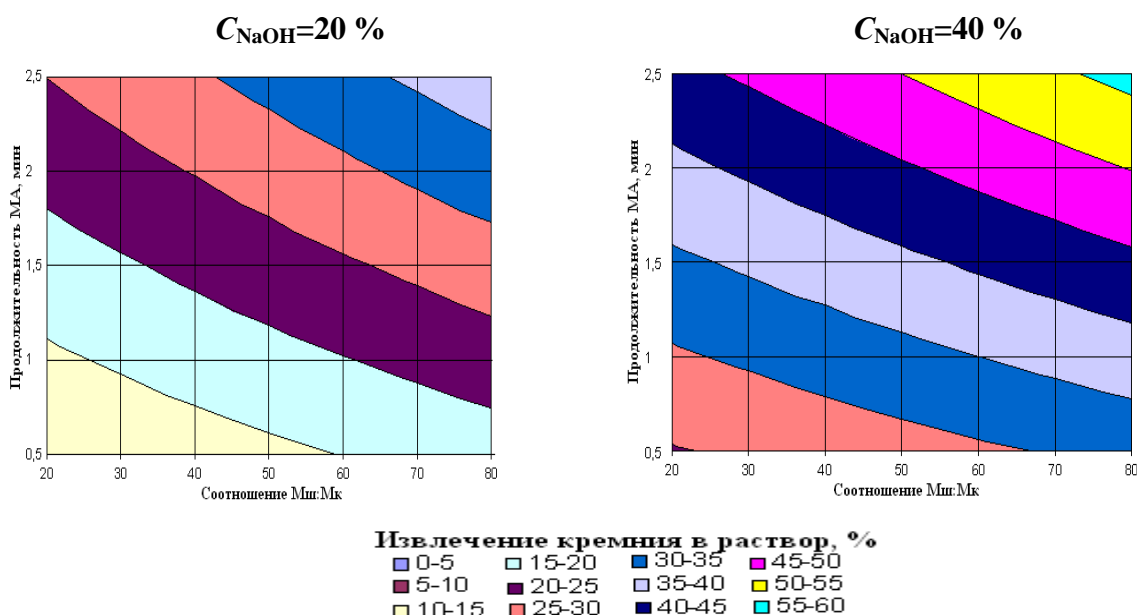


Рисунок 37 – Влияние режимов МА и щелочного выщелачивания ($C_{NaOH} = 20-40 \%$; $T:Ж=1:10$; $t=100 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\tau_{ш/в}=6$ ч) на извлечение кремния из эвдиалитового концентрата в раствор

Установлено, что как на извлечение кремния, так и циркония наибольшее влияние оказывает продолжительность механоактивации (наиболее значим в уравнениях (14, 15) коэффициент $b_3=4,0619$ и $24,6350$, соответственно). При этом с повышением продолжительности МА с 0,5 до 2,5 мин и концентрации реагента 40 % NaOH извлечение кремния в раствор имеет тенденцию к росту с 31,53 % до максимального в рассматриваемой области значения - 55,32 % (см. рис. 36, 37). Извлечение же циркония при этом снижается с 34,21 % после 0,5 мин МА до 9,49 % (поверхности отклика имеют экстремальный характер, см. рис. 38), что может быть обусловлено протеканием вторичных реакций, например:

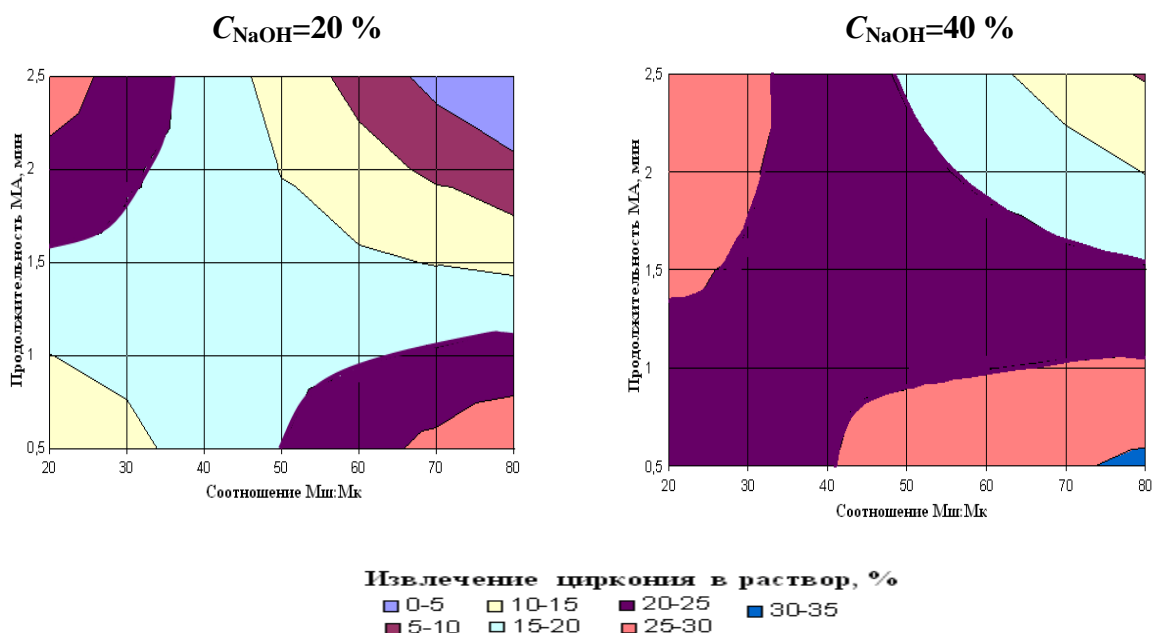
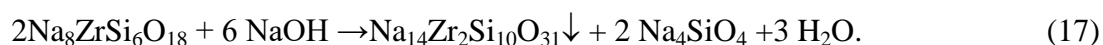


Рисунок 38 – Влияние режимов МА и щелочного выщелачивания ($C_{\text{NaOH}} = 20-40\%$; Т:Ж=1:10; $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{\text{Ц/В}}=6\text{ ч}$) на извлечение циркония из эвдиалитового концентрата в раствор

Таким образом, при режимах МА: $\text{M}_{\text{ш}}:\text{M}_{\text{к}}=80:1$; $z=60\%$; $a=25\text{ г}$; $\tau_{\text{МА}}=2,5\text{ мин}$ и режимах щелочного выщелачивания $C_{\text{NaOH}} = 40\%$; Т:Ж=1:10; $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{\text{Ц/В}}=6\text{ ч}$ достигается наибольшая селективность извлечения кремния в раствор. Однако проведенные исследования по щелочному выщелачиванию выявили низкую скорость фильтрации пульпы ($\sim 0,07\text{ л}/(\text{м}^2\text{ мин})$) для всех образцов, что может быть связано с гидратацией продуктов щелочного выщелачивания. Исследование структуры осадка показали отсутствие кристаллической фазы в продуктах выщелачивания (рисунок 39).

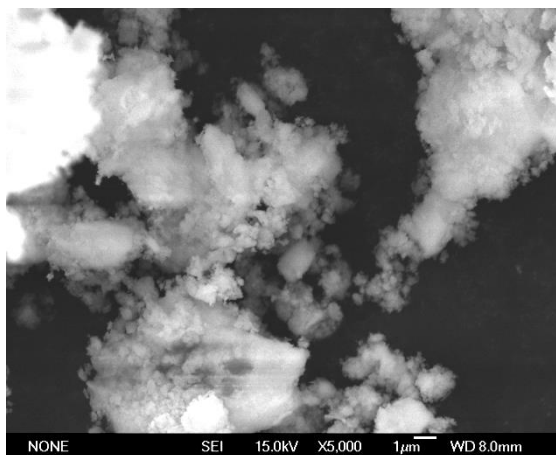


Рисунок 39 – Микрофотография эвдиалитового концентрата после МА при $\text{M}_{\text{ш}}:\text{M}_{\text{к}}=80:1$, $a=25\text{ г}$ в течение $\tau_{\text{МА}}=2,5\text{ мин}$ и выщелачивания ($C_{\text{NaOH}} = 40\%$; Т:Ж=1:10; $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{\text{Ц/В}}=6\text{ ч}$), увеличение 5000х

Для определения возможности повышения извлечения кремния в раствор было проведено двухстадийное щелочное выщелачивание ЭК, режимы активирования которого соответствовали $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1$; $z=60\%$; $a=25\text{ g}$; $\tau_{\text{МА}}=2,5\text{ мин}$, а режимы выщелачивания на каждой стадии были следующими: $T:Ж = 1:23$; $[\text{NaOH}] = 40\%$; $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{\text{В}} = 8\text{ ч}$. На основании химического анализа осадков выщелачивания извлечение кремния в раствор составило $57,28\%$, что превысило расчетное значение (см. главу 3). Предположительно, это связано с протеканием вторичных реакций.

Осадок выщелачивания были подвергнут электронно-зондовому анализу на электронном микроскопе *MLA System Quanta 650*. Результаты исследования осадка двухстадийного щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата после МА ($M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1$; $\tau_{\text{а}}=2,5\text{ мин}$) приведены в таблице 26 и на рисунке 40.

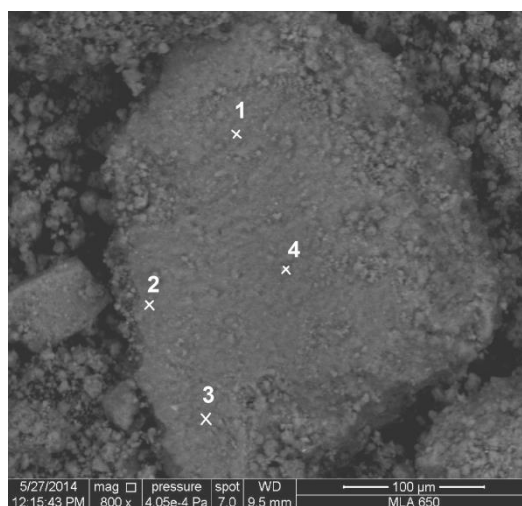


Рисунок 40 – Микрофотография осадка двухстадийного щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата после МА ($M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1$; $\tau_{\text{а}}=2,5\text{ мин}$) при увеличении 800х

Из таблицы 26 видно, что в фазовый состав осадка после выщелачивания в пределах одной частицы переменный. С учетом образования цирконосиликатов, описанных выше, составы в точках 1-4 с наибольшей вероятностью отвечают фазам $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$, соответственно. Это подтверждает результаты термодинамических исследований о наибольшей вероятности образования фаз $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$. Однако при их совместном присутствии извлечение кремния в раствор должно быть существенно ниже $54,77\%$, т.е. извлечения при образовании только фазы $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (см. табл. 17, глава 3). Следует отметить, что не смотря на длительную химическую обработку в осадке присутствуют фазы близкие по

составу к исходному эвдиалиту, но при этом значительно повысилась скорость фильтрации пульпы, что является важным с точки зрения технологии.

Таблица 26 - Результаты анализа осадка двухстадийного щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата после МА ($M_{ш}:M_{к}=80:1$; $\tau_a=2,5$ мин)

Точка	Элемент	Wt %	Mol %	Соединение по данным анализа	Цирконосиликат
1	Na ₂ O	21,48	24,90	Na _{5,55} Al _{0,19} Ca _{1,32} Ce _{0,11} Mn _{0,19} Fe _{0,14} Ti _{0,48} ZrSi _{4,83} O _{18,50} Cl _{0,08}	Na ₈ ZrSi ₆ O ₁₈
	Al ₂ O ₃	1,19	0,84		
	SiO ₂	36,19	43,28		
	ZrO ₂	15,36	8,96		
	Cl ₂ O	0,41	0,34		
	CaO	9,23	11,83		
	TiO ₂	4,81	4,33		
	Ce ₂ O ₃	2,27	0,50		
	MnO	1,69	1,71		
	Fe ₂ O ₃	7,37	3,32		
2	Na ₂ O	8,59	11,28	Na _{1,04} Al _{0,07} Ca _{0,52} Ce _{0,05} Mn _{0,10} Fe _{0,45} Ti _{0,24} ZrSi _{1,97} O _{8,42}	Na ₂ ZrSi ₂ O ₇
	Al ₂ O ₃	0,97	0,77		
	SiO ₂	31,38	42,51		
	ZrO ₂	32,66	21,58		
	CaO	7,70	11,18		
	TiO ₂	5,11	5,21		
	Ce ₂ O ₃	2,24	0,56		
	MnO	1,79	2,05		
	Fe ₂ O ₃	9,56	4,87		
3	Na ₂ O	17,51	20,37	Na _{4,43} Al _{0,14} Ca _{1,39} Ce _{0,10} Mn _{0,27} Fe _{0,81} Ti _{0,52} ZrSi _{4,98} O _{18,41}	Na ₈ ZrSi ₆ O ₁₈
	Al ₂ O ₃	0,92	0,65		
	SiO ₂	38,08	45,71		
	ZrO ₂	15,68	9,18		
	Cl ₂ O	0,00	0,00		
	CaO	9,89	12,72		
	TiO ₂	5,25	4,74		
	Ce ₂ O ₃	2,01	0,44		
	MnO	2,44	2,48		
	Fe ₂ O ₃	8,21	3,71		
4	Na ₂ O	33,15	37,55	Na _{7,41} Al _{0,16} Ca _{0,93} Ce _{0,05} Mn _{0,10} Fe _{0,34} Ti _{0,26} ZrSi _{3,6} O _{15,28} Cl _{0,04}	Na ₁₄ Zr ₂ Si ₁₀ O ₃₁
	Al ₂ O ₃	1,14	0,78		
	SiO ₂	31,14	36,38		
	ZrO ₂	17,75	10,11		
	Cl ₂ O	0,27	0,22		
	CaO	7,50	9,39		
	TiO ₂	2,98	2,62		
	Ce ₂ O ₃	1,15	0,25		
	MnO	0,98	0,97		
	Fe ₂ O ₃	3,94	1,73		

В связи с вышеизложенным целесообразно исследовать влияние продолжительности и интенсивности МА на селективность извлечения кремния в раствор при повышенных температурах (более 100 °С) и технологические показатели процесса щелочного выщелачивания. Установлено влияние интенсивности МА на селективность извлечения кремния в раствор при температурах более 100 °С (таблица 27).

Таблица 27 – Влияние режимов МА и выщелачивания ЭК на извлечение кремния в раствор

Образец	Режимы механоактивации			Режимы выщелачивания				Скорость фильтрации пульпы, л/(м ² ·мин)	Извлечение кремния в раствор, %	$\Delta E_s + \Delta E_e$, кДж/моль эвдиалита
	$M_{ш}:M_k$	$\tau_{МА}$, мин	a , г	Т:Ж	t , °С	C_{NaOH} , %	$\tau_{щ/в}$, ч			
1		-	-	1:10	100	40	6	4,24	1,00	-
2	80:4	0,5	25	1:10	100	20	6	2,65	10,40	10,42
3	80:4	0,5	25	1:10	100	40	6	1,77	24,63	10,42
4	80:4	2,5	25	1:10	100	40	6	0,07	41,96	96,82
5	80:1	0,5	25	1:15	130	40	6	0,10	53,27	109,29
6	80:1	0,5	25	1:10	120	40	8	4,24	40,33	109,29
7	80:1	1,0	25	1:10	100	40	6	0,07	41,73	226,18
8	80:1	1,5	25	1:10	100	40	6	0,07	44,72	581,72
9	80:1	2,0	25	1:10	100	40	6	0,07	48,38	556,92
10	80:1	2,5	25	1:10	100	40	6	0,07	56,16	1244,07
11	80:1	2,5	25	1:10	120	40	8	0,71	66,77	1244,07
12	80:1	3,0	25	1:10	120	40	8	4,24	48,91	521,51
13	80:1	5,0	25	1:10	120	40	2	0,14	67,66	5189,96
14	80:1	5,0	25	1:10	120	20	6	0,10	47,43	5189,96
15	80:1	5,0	25	1:10	120	40	6	0,14	62,41	5189,96
16	80:1	5,0	25	1:10	120	40	8	4,24	70,22	5189,96
17	80:1	3,0	35	1:12	120	40	6	0,07	59,59	790,51
18	80:1	4,0	35	1:12	120	40	6	0,07	63,23	2602,60
19	80:1	5,0	35	1:13	120	40	6	0,14	65,73	3848,84
20	80:1	5,0	35	1:10	120	40	8	4,24	68,01	3848,84

Проведены исследования фазового состава осадков выщелачивания для образцов 6, 11, 14, 13, 15, 16. Результаты исследований приведены в Приложении А. Ввиду значительной рентгеноаморфности осадков точно идентифицировать состав не удалось. Наиболее вероятно присутствие в осадках выщелачивания нижеперечисленных фаз $Ca_6Fe_{2,5}H_4Na_{16}O_{66}Si_{26}Zr_3$, $NaFe(Si_2O_6)$, $CaSi_2Al_2O_8$, $NaAlSiO_4$, $NaAlSi_3O_8$, Na_2ZrSiO_5 , $Na_4Zr_2Si_3O_{12}$, $Na_2ZrSi_2O_7$, $Na_2ZrSi_4O_{11}$.

Осадки выщелачивания образцов 6, 11, 13, 16 (таблица 27) были подвергнуты электронно-зондовому анализу на электронном микроскопе *MLA System Quanta 650*. Результаты исследования приведены в Приложении В на рисунках В.1-В4 и в таблице В.1.

Из таблицы В.1 (Приложение В) видно, что для образца 6 идентифицируются фазы неразложившихся эвдиалита, эгирина, альбита, а также промежуточного

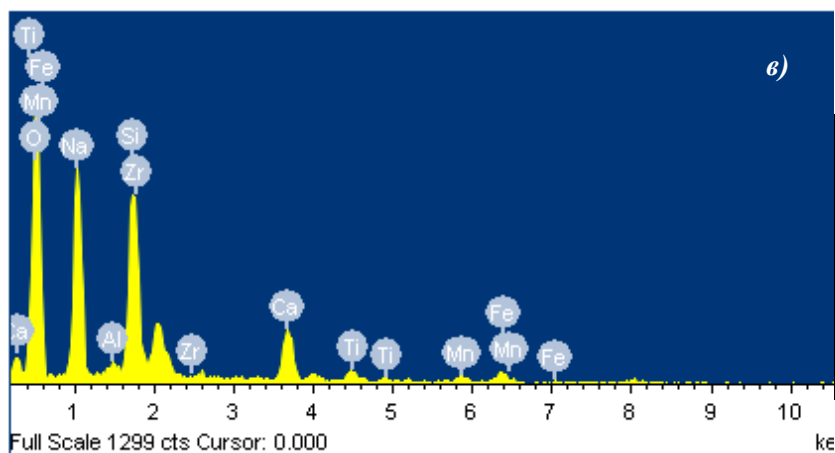
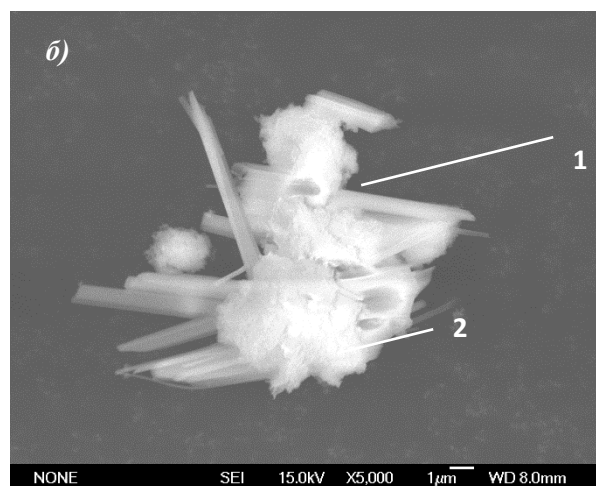
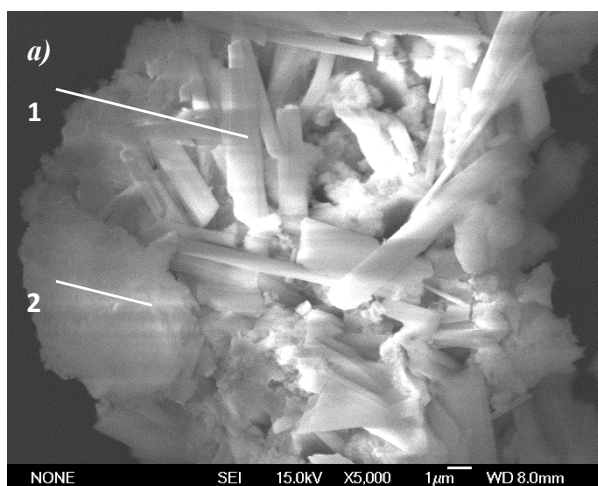
цирконосиликата, который по своему составу не отвечает вышеприведенным цирконосиликатам (см. главу 3).

Для *образца 11* обнаружены фазы $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ и $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ подтверждающие термодинамические исследования, однако экспериментально определенное значение извлечения кремния в раствор на уровне 66,77 % превышает расчетное (54,77 %), что может быть связано с растворимостью самого цирконосиликата, о чем и свидетельствует переход циркония в раствор на 17,7 % (см. рис.42, ниже).

Для *образца 13* обнаружены фазы эвдиалита, шпинели, титаносиликата и не смотря на непродолжительное выщелачивание в течение 2 часов извлечение кремния в раствор составило 67,66 %, а циркония 19,56 % (см. рис.42, ниже).

Дальнейшее увеличение продолжительности выщелачивания до 8 часов (*образец 16*) привело к увеличению извлечения кремния на ~1 % (до 70,22 %, что более чем на 15 % превышает теоретически рассчитанное в главе 3), а циркония на 17,16 %. При этом фазовый состав осадка выщелачивания отличается от предыдущих образцов и представлен в основном титаносиликатами и промежуточными цирконосиликатами, состав которых отличается от приведенных в главе 3. Однако скорость фильтрации достигла максимального значения и составила $4,24 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$, что на два порядка выше, чем для образцов после 2-6 часов выщелачивания при температурах 100-120 °С менее ($0,07 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$).

При условиях первичной обработки щелочью $C_{\text{NaOH}}=40 \text{ \% NaOH}$, Т:Ж не более 1:10, продолжительности обработки не менее 8 часов и повышении температуры до 120 °С обеспечивает увеличение скорости фильтрации пульпы с 0,07-0,14 до 0,7-4,5 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$, то есть на 1-2 порядка, что связано с изменением структуры осадков (см. рисунок 41).



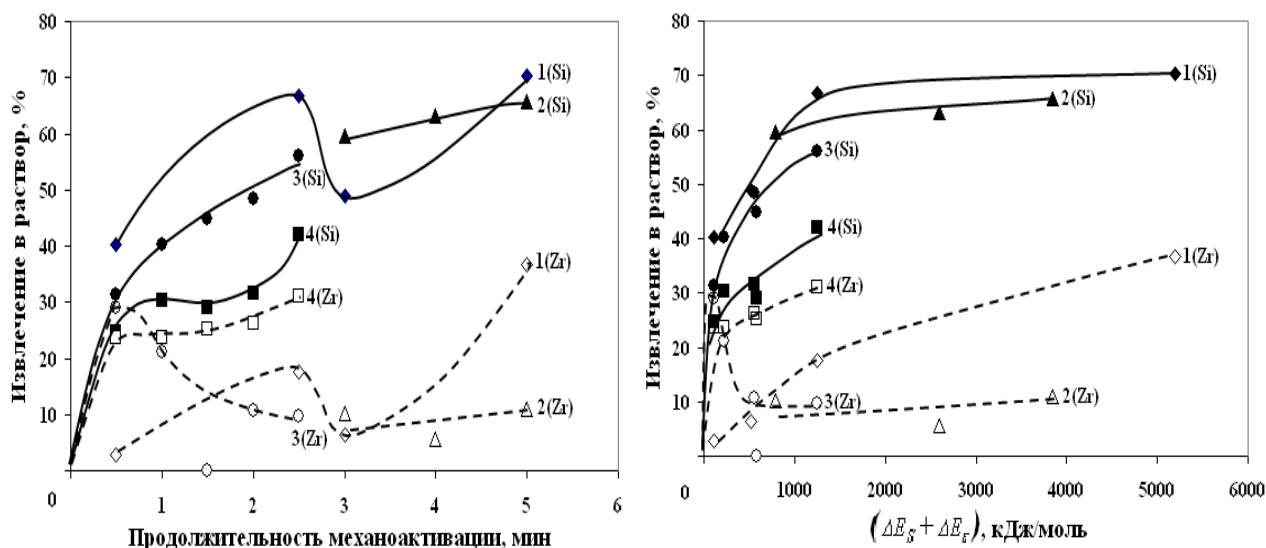
Элемент	% масс.
O	54.55
Na	18.98
Al	0.71
Si	10.97
Ca	4.11
Ti	1.11
Mn	1.07
Fe	1.60
Zr	6.91

1 – эгирин; 2 – продукты выщелачивания (состав, см. рис. 41в)

Рисунок 41 – Микрофотографии эвдиалитового концентрата после МА при $M_{ш}:M_{к}=80:1$, $a=25g$ в течение $\tau_{МА}=2,5$ мин (а) и $M_{ш}:M_{к}=80:1$, $a=35g$ в течение $\tau_{МА}=5,0$ мин и выщелачивания ($C_{NaOH}=40\%$; $T:Ж=1:10$; $t=120\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{щ/в}=8$ ч), увеличение 5000х

На основании вышеизложенного следует, что механизм образования цирконосиликатов в процессе щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата требует более детального исследования.

В работе определены зависимости извлечения кремния и циркония в раствор щелочного выщелачивания от продолжительности механоактивации (a) и количества запасенной энергии ($\Delta E_s + \Delta E_e$) (рисунке 42.)



Условия обработки: 1 – $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1$, $a=25\text{g}$; $C_{\text{NaOH}}=40\%$; $T:Ж=1:10$; $t=120^\circ\text{C}$; $\tau_{\text{щ/в}}=8\text{ ч}$

2 – $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1$, $a=35\text{g}$; $C_{\text{NaOH}}=40\%$; $T:Ж=1:12$; $t=120^\circ\text{C}$; $\tau_{\text{щ/в}}=6\text{ ч}$

3 – $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1$, $a=25\text{g}$; $C_{\text{NaOH}}=40\%$; $T:Ж=1:10$; $t=100^\circ\text{C}$; $\tau_{\text{щ/в}}=6\text{ ч}$

4 – $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=20:1$, $a=25\text{g}$; $C_{\text{NaOH}}=40\%$; $T:Ж=1:10$; $t=100^\circ\text{C}$; $\tau_{\text{щ/в}}=6\text{ ч}$

Рисунок 42 – Зависимости извлечения кремния и циркония в раствор щелочного выщелачивания от продолжительности механоактивации (a) и количества запасенной энергии ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) (δ)

Установлена бóльшая корреляция показателей извлечения с суммой энергией структурных изменений в фазе эвдиалита ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$). При оптимальных режимах выщелачивания максимальное извлечение кремния (более 60 %) в раствор достигается при $(\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon) > 800\text{ кДж/моль}$ (кривые 1 и 2), что согласуется с выдвинутыми выше предположениями о максимальной реакционной способности образцов с таким энергосодержанием (см. главу 4).

Выведены зависимости степени выщелачивания кремния от режимов щелочного выщелачивания и энергии структурных изменений после МА для эвдиалитового концентрата (18-23):

- $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1$, $a=25\text{g}$; $C_{\text{NaOH}}=40\%$; $T:Ж=1:10$; $t=100^\circ\text{C}$; $\tau_{\text{щ/в}}=6\text{ ч}$

$$\ln(1 - \alpha_{\text{SiO}_2}) = - \frac{0,00012 \cdot (Ж:Т) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot \tau_{\text{в}} \cdot a}{RT} \exp \left[4,1 (\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon)^{0,05} \right] \quad (18)$$

- $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1$, $a=25\text{g}$; $C_{\text{NaOH}}=20\%$; $T:Ж=1:10$; $t=100^\circ\text{C}$; $\tau_{\text{щ/в}}=6\text{ ч}$

$$\ln(1 - \alpha_{SiO_2}) = -\frac{0,00013 \cdot (ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau_B \cdot a}{RT} \exp\left[4,1(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,05}\right] \quad (19)$$

- $M_{ш}:M_{к}=20:1$, $a=25$ г; $C_{NaOH} = 40$ %; $T:Ж=1:10$; $t=100$ °C; $\tau_{ш/В}=6$ ч

$$\ln(1 - \alpha_{SiO_2}) = -\frac{0,00014 \cdot (ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau_B \cdot a}{RT} \exp\left[4,1(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,05}\right] \quad (20)$$

- $M_{ш}:M_{к}=20:1$, $a=25$ г; $C_{NaOH} = 20$ %; $T:Ж=1:10$; $t=100$ °C; $\tau_{ш/В}=6$ ч

$$\ln(1 - \alpha_{SiO_2}) = -\frac{0,00008 \cdot (ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau_B \cdot a}{RT} \exp\left[4,1(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,05}\right] \quad (21)$$

- $M_{ш}:M_{к}=80:1$, $a=25$ г; $C_{NaOH} = 40$ %; $T:Ж=1:10$; $t=120$ °C; $\tau_{ш/В}=8$ ч

$$\ln(1 - \alpha_{SiO_2}) = -\frac{0,00011 \cdot (ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau_B \cdot a}{RT} \exp\left[4,1(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,05}\right] \quad (22)$$

- $M_{ш}:M_{к}=80:1$, $a=35$ г; $C_{NaOH} = 40$ %; $T:Ж=1:12$; $t=120$ °C; $\tau_{ш/В}=8$ ч

$$\ln(1 - \alpha_{SiO_2}) = -\frac{0,00011 \cdot (ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau_B \cdot a}{RT} \exp\left[4,1(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,05}\right] \quad (23)$$

Общая зависимость реакционной способности фазы эвдиалита эвдиалитового концентрата при щелочном низкотемпературном выщелачивании от энергии структурных изменений при различных режимах имеет вид:

$$\ln(1 - \alpha_{SiO_2}) = -\frac{k \cdot (ж:т) \cdot C_{NaOH} \cdot \tau_B \cdot a}{RT} \exp\left[4,1(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)^{0,05}\right] \quad (24)$$

где k – коэффициент ($6 \cdot 10^{-5}$ - $12 \cdot 10^{-5}$).

Результаты щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата приведены в таблице 28.

Из таблицы 28 видно, что по вариантам 1 и 2, т.е. после МА в течение 5 мин и $\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon = 3850$ кДж/моль, обеспечивается бóльшая селективность разделения компонентов ЭК на стадии щелочного выщелачивания. Содержание кремния в осадках выщелачивания составляет 6-9 % из-за присутствия в нем эгирина и образовавшихся цирконосиликатов натрия (рисунок 41б). В связи с этим для перевода Zr, PЗМ, Nb, Ti необходимо кислотная обработка осадка щелочного выщелачивания.

Таблица 28 – Результаты технологических исследований щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата

№	Режимы МА	Режимы щелочного выщелачивания	Продукт	Содержание элементов, %					
				Mn	Nb	Si	Ti	Zr	PЗМ ₂ O ₃
1	М _ш :М _к =80:1; τ _{МА} =5 мин а =35 g ΔE _S +ΔE _ε =3850 кДж/моль	C _{NaOH} =40 %; Т:Ж=1:10; t=140 °С; τ _{щ/в} =8 часов;	Осадок щелочного выщелачивания	1,03	0,80	8,34	1,57	6,46	1,74
			Извлечение в раствор выщелачивания, %						
				25,74	2,67	64,08	3,89	4,15	–
2	М _ш :М _к = 80:1; τ _{МА} =5 мин а =35 g ΔE _S +ΔE _ε =3850 кДж/моль	C _{NaOH} =40 %; Т:Ж=1:10; t=120 °С; τ _{щ/в} =8 часов	Осадок щелочного выщелачивания	0,62	0,30	6,50	1,30	5,47	1,24
			Извлечение в раствор выщелачивания, %						
				40,02	–	62,43	–	–	–
3	М _ш :М _к =80:1; τ _{МА} =3,0 мин а =25 g ΔE _S +ΔE _ε =520 кДж/моль	C _{NaOH} =40 %; Т:Ж=1:10; t=120 °С; τ _{щ/в} =8 часов	Осадок щелочного выщелачивания	0,64	0,31	8,91	0,97	4,85	0,83
			Извлечение в раствор выщелачивания, %						
				42,80	–	48,91	9,56	6,46	35,97
4	М _ш :М _к =80:1; τ _{МА} =2,5 мин а =25 g ΔE _S +ΔE _ε =1250 кДж/моль	C _{NaOH} =40 %; Т:Ж=1:10; t=120 °С; τ _{щ/в} =8 часов	Осадок щелочного выщелачивания	1,05	0,41	9,29	1,59	7,34	1,62
			Извлечение в раствор выщелачивания, %						
				44,10	18,84	68,01	11,69	15,68	25,45

Выводы по главе 5

1. На основании математического планирования эксперимента построены поверхности изменения реакционной способности компонентов эвдиалитового концентрата (Si, Zr) от режимов МА и концентрации реагента в процессе щелочного выщелачивания при t=100 °С и продолжительности 6 часов. Определены режимы МА в выбранном интервале варьирования факторов, обеспечивающих наибольшее извлечение кремния в раствор.

2. Установлено превышение извлечения кремния в раствор щелочного выщелачивания по сравнению с теоретически рассчитанным более, чем на 15 %, что обусловлено частичной растворимостью образующихся в процессе цирконосиликатов.

3. В процессе исследований щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата подтверждено образование наиболее термодинамически вероятных фаз Na₁₄Zr₂Si₁₀O₃₁, Na₈ZrSi₆O₁₈, Na₄ZrSi₃O₁₀, Na₂ZrSi₂O₇, но после интенсификации щелочного разложения эвдиалита предварительной механообработкой концентрата в жестких условиях М_ш:М_к =80:1 и продолжительности более 2,5 мин. Однако в процессе щелочного выщелачивания частичный переход самого цирконосиликата в раствор выщелачивания.

4. Установлена корреляция режимов МА со структурными изменениями в фазе эвдиалита на основании результатов рентгеноструктурного анализа образцов ЭЖ после МА.

5. Экспериментально подтверждена целесообразность применения установленного в данной работе критерия оценки эффективности предварительной МА эвдиалитового концентрата для интенсификации его гидрометаллургического вскрытия с применением методики оценки ЭСКР, определяемые величиной суммы энергий, аккумулированных в виде свежееобразованной поверхности ОКР и микродеформаций $(\Delta E_s + \Delta E_e) \geq 800$ кДж/моль эвдиалита

6. Исследованы фазовые составы осадков щелочного выщелачивания выявлено значительное (на два порядка) увеличение скорости фильтрации пульпы щелочного выщелачивания механически активированного эвдиалитового концентрата после увеличения продолжительности процесса до 8 часов, что может быть связано с перекристаллизацией вышеупомянутых фаз цирконосиликатов.

7. На основании проведенных исследований рекомендованы следующие режимы МА и последующего выщелачивания:

- $M_{ш}:M_{к}=80:1$; продолжительность 2,5-5 мин; $a=25-35$ g;

- $T:Ж=1:10$; $t=120-140$ °С; продолжительность не менее 8 часов.

ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОСАДКОВ ЩЕЛОЧНОГО ВСКРЫТИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

На основании результатов исследований по щелочному выщелачиванию эвдиалитового концентрата (глава 5) установлена возможность его кондиционирования по кремнию, т.е его удаление на более 60 %. Однако содержание кремния в осадке выщелачивания в зависимости от режимов щелочного выщелачивания может составлять 6-12 %, что обусловлено присутствием в их составе эгирина и образовавшихся цирконосиликатов. В связи с этим для перевода Zr, РЗМ, Nb, Ti необходима кислотная обработка осадка щелочного выщелачивания.

Ввиду того, что РЗМ извлекаются из азотнокислых растворов стандартными приемами жидкостной экстракции в работе проведены предварительные исследования по азотнокислотной обработке осадков щелочного выщелачивания, результаты которых показаны в таблице 29.

Установлены (таблица 29, образец 1), высокие показатели извлечения некоторых ценных компонентов эвдиалитового концентрата из осадков его щелочного вскрытия растворами азотной кислоты с концентрацией 30 %. Однако в процессе кислотного выщелачивания происходит выделение нитрозных газов. С целью снижения вероятности их образования снижена температура процесса кислотного выщелачивания с 99 до 90 °С и продолжительность с 6 до 3 часов (таблица 29, образец 2). Количество отходящих газов уменьшилось, но снизилось и извлечение некоторых ценных компонентов: Zr на 13 %; Се на 6 %; Nd на 22 %; Dy на 30 %. С учетом этого и на основании ранее проведенных исследований [53, 56, 107-110] перспективно применение для кислотного выщелачивания осадков щелочного вскрытия эвдиалитового концентрата соляной кислоты ($t=90$ °С), что обусловлено:

- меньшей растворимостью кремния по сравнению с растворами азотной кислоты;
- сокращением материальных потоков в 1,3 – 1,4 раза по сравнению с серноокислотным и 1,7 – 1,8 раза по сравнению с азотнокислотным выщелачиванием;
- более легкой регенерацией кислоты;
- исключением выделения нитрозных газов.

В работах В.Н. Лебедева, В.А Маслوبةва, В.И. Захарова [56] наилучший результат по извлечению циркония (~95 %) достигнут при расходе кислоты 800 % от стехиометрического, что соответствует Ж:Т не менее 6. В связи с необходимостью

подавления гидролиза соединений ниобия и циркония выбрана $C_{HCl}=30-36\%$. Дальнейшее извлечение РЗМ из таких растворов представляет собой трудную задачу. Этими же исследователями изучена жидкостная экстракция РЗМ при введении нитрат-иона в хлоридный раствор и установлена перспективность такого технологического решения.

Таблица 29 – Результаты предварительных исследований азотнокислотной обработки осадков щелочного вскрытия эвдиалитового концентрата

№	Режимы МА	Режимы выщелачивания	Исходное/продукт	Содержание элементов, %						
				Si	ZrO ₂	Ce	Y	Nd	Dy	Gd
1	М _ш :М _к =80:1; τ _{МА} =5 мин а=35 g ΔE _S +ΔE _ε =3850 кДж/моль	1. <i>Щелочное</i> Т:Ж=1:10; C _{NaOH} =40%; t=120 °C; τ _{щ/в} =6 часов	Осадок щелочного выщелачивания	12,3	11,0	0,86	0,57	0,48	0,12	0,099
		2. <i>Кислотное</i> Т:Ж=1:30; C _{HNO3} =30 % t=99 °C; τ _{к/в} =6 часов	Извлечение в раствор кислотного выщелачивания, %							
		Раствор кислотного выщелачивания,	--	93,65	88,70	98,86	94,23	99,10	98,18	
2	М _ш :М _к =80:1; τ _{МА} =5 мин а=35 g ΔE _S +ΔE _ε =3850 кДж/моль	1. <i>Щелочное</i> Т:Ж=1:10; C _{NaOH} =40%; t=130 °C; τ _{щ/в} =6 часов	Осадок щелочного выщелачивания	11,49	9,46	0,72	0,35	0,33	0,08	0,079
		2. <i>Кислотное</i> Т:Ж=1:30; C _{HNO3} =30 % t=90 °C; τ _{к/в} =3 часа	Извлечение в раствор кислотного выщелачивания, %							
		Раствор кислотного выщелачивания,	0,68	80,38	81,42	99,02	76,69	66,04	94,37	

С учетом предварительной обработки эвдиалита (МА+щелочное выщелачивание) в данной работе продолжительность кислотного выщелачивания сокращено с 6 ч до τ_{к/в}=0,5-1 ч.

Результаты исследований солянокислотной обработки осадков щелочного вскрытия эвдиалитового концентрата приведены в таблице 30.

Установлено, что кислотное выщелачивание осадков щелочного вскрытия (таблица 30) при t=90 °C; Т:Ж=1:10; C_{HCl}=36 % и τ_{к/в}= 0,5 ч обеспечивает извлечение в раствор, в %: 92 РЗМ; 95 Zr.

Эти технологические режимы и были применены для разрабатываемого комбинированного (щелочно-кислотного) способа переработки эвдиалитового концентрата

Таблица 30 – Результаты предварительных исследований солянокислотной обработки осадков щелочного вскрытия эвдиалитового концентрата

№	Режимы МА	Режимы выщелачивания	Исходное/продукт	Содержание элементов, %		
				Si	Zr	PЗМ ₂ O ₃
1	М _ш :М _к =80:1; τ _{МА} =5 мин а=35 g ΔE _S +ΔE _ε =3850 кДж/моль	1. <i>Щелочное</i> Т:Ж=1:10; C _{NaOH} =40 %; t=120 °C; τ _{Щ/В} =8 часов	Осадок щелочного выщелачивания	6,50	5,47	1,24
		2. <i>Кислотное</i> Т:Ж=1:10; C _{HCl} =36 % t=90 °C; τ _{К/В} =0,5 часа	Извлечение в раствор кислотного выщелачивания, %			
		Раствор кислотного выщелачивания,	8,92	95,16	92,42	

Выводы по главе 6

Обоснована и экспериментально подтверждена эффективность применения солянокислотного выщелачивания осадков щелочного вскрытия механически активированного эвдиалитового концентрата при t=90 °C; Т:Ж=1:10; C_{HCl}=36 % и τ_{к/в}=0,5-1 ч.

ГЛАВА 7 УКРУПНЕННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЩЕЛОЧНО-КИСЛОТНОГО СПОСОБА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

В данной главе приведены результаты укрупненных лабораторных испытаний щелочно-кислотного способа комплексной переработки эвдиалитового концентрата, включающего следующие стадии:

1. Предварительная кратковременная механоактивация эвдиалитового концентрата для повышения реакционной способности эвдиалитового концентрата при $M_{ш}:M_{к}=80:1$; $a=25-35$ г; $\tau_{МА}=2,5 - 5$ мин. Необходимый критерий эффективности кратковременной предварительной МА эвдиалита является достижение суммы энергий ($\Delta E_s + \Delta E_e$) ≥ 800 кДж/моль эвдиалита.

2. Щелочное выщелачивание механически активированного эвдиалитового концентрата для селективного извлечения кремния в раствор и концентрирование Zr, PЗМ, Nb, Ti в осадке выщелачивания при $C_{NaOH}=40$ %; T:Ж=1:10; $t \geq$ не менее 120 °C; $\tau_{щ/в}$ не менее 8 часов.

3. Кислотное выщелачивание осадка щелочного разложения для перевода в раствор Zr, PЗМ, Nb, Ti с целью их дальнейшего разделения при $C_{HCl}=36$ %; T:Ж=1:10; $t=90$ °C; $\tau_{к/в}=0,5-1$ ч.

Результаты технологических исследований по предлагаемому комбинированному способу переработки эвдиалитового концентрата (рисунок 43) приведены в таблице 31.

Установлено (таблица 31), что на стадии щелочного выщелачивания в раствор извлекается кремний на 64 %, а PЗМ, Ti, Nb, Zr преимущественно остаются в осадке щелочного выщелачивания, а при кислотном выщелачивании этого осадка в раствор извлекаются PЗМ, Ti, Zr на 94 %, а Nb – на 55-60 %, что может быть связано с протеканием процесса гидролиза.

Предлагаемый способ комбинированного (щелочно-кислотного) выщелачивания механически активированного эвдиалитового концентрата (6,72 % Zr; 1,63 % TREO; 1,60 % Ti; 0,38 % Nb; 1,35 % Mn; 22,60 % Si) прошел укрупненные лабораторные испытания на ОАО «СМЗ», которые подтвердили, что рассчитанные по методике значения изменения энергосодержания кристаллической решетки эвдиалита в виде суммарной энергии изменения поверхности областей когерентного рассеяния и микродеформаций равной 3850 кДж/моль обеспечивают извлечение кремния в щелочной раствор на уровне - не менее 62 % и получение легкофильтруемых пульп. Выход осадка 130,6 %. Содержание компонентов в осадке выщелачивания, в % масс.: 5,47 Zr; 1,94

TREO; 1,30 Ti; 0,30 Nb; 0,62 Mn; 6,50 Si. Извлечение в щелочной раствор: Zr, TREO, Ti, Nb не наблюдается; 40,02 % Mn; 62,43 % Si.



Рисунок 43 - Принципиальная схема комбинированного щелочно-кислотного способа комплексной переработки эвдиалитового концентрата

Последующее солянокислотное выщелачивание осадка щелочного вскрытия характеризуется извлечением в раствор 95,16 % Zr; 92,42 % TREO; 93,74 % Ti; 63,62 % Nb; 98,40 % Mn; 8,92 % Si. Выход осадка 18,5 %. Содержание компонентов в осадке выщелачивания, в % масс.: 1,43 Zr; 0,98 TREO; 0,44 Ti; 0,59 Nb; н/о Mn; 32,0 Si.

Суммарное извлечение рассматриваемых компонентов в растворы составило, в % масс.: 95,16 Zr; 92,42 TREO; 93,74 Ti; 63,62 Nb; 99,22 Mn; 65,78 Si.

Таблица 31 - Результаты технологических исследований по предлагаемой комбинированной (щелочно-кислотной) схеме переработки эвдиалитового концентрата

№	Режимы МА	Режимы выщелачивания	Исходное/продукт	Выход твёрдого продукт а, %	Содержание элементов, %					
					Mn	Nb	Si	Ti	Zr	P3M ₂ O ₃
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1;$ $\tau_{\text{МА}}=5$ мин $a=35$ g $\Delta E_{\text{с}}+\Delta E_{\text{ε}}=3850$ кДж/моль	1. <i>Щелочное</i> Т:Ж=1:10; $C_{\text{NaOH}}=40\%$; $t=140$ °C; $\tau_{\text{Щ/В}}=8$ часов;	Эвдиалитовый концентрат после МА		1,35	0,38	22,60	1,59	6,56	1,63
			Осадок ЩВ	97,3	1,03	0,80	8,34	1,57	6,46	1,74
			Извлечение в раствор, %							
			Раствор ЩВ		25,74	2,67	64,08	3,89	4,15	–
		2. <i>Кислотное</i> Т:Ж=1:10; $C_{\text{HCl}}=36\%$; $t=90$ °C; $\tau_{\text{К/В}}=1$ час	Осадок КВ	22,7	н/о	0,66	32,20	0,34	1,49	0,43
			Извлечение в раствор, %							
			Раствор КВ		100	60,63	12,49	95,09	94,77	94,10
			Суммарное извлечение в растворы, %							
					99,99	61,68	64,83	95,28	94,99	94,40

Продолжение табл.31

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	$M_{ш}:M_{к}=80:1$; $\tau_{МА}=2,5$ мин $a=25$ g $\Delta E_S + \Delta E_{\varepsilon} = 1250$ кДж/моль	1. <i>Щелочное</i> Т:Ж=1:10; $C_{NaOH}=40\%$; $t=120$ °C; $\tau_{ЩВ}=8$ часов	Эвдиалитовый концентрат после МА		1,45	0,39	22,60	1,39	6,72	1,68
			Осадок ЦВ	77,2	1,05	0,41	9,29	1,59	7,34	1,62
			Извлечение в раствор, %							
			Раствор ЦВ		44,10	18,84	68,01	11,69	15,68	25,45
		2. <i>Кислотное</i> Т:Ж=1:10; $C_{HCl}=30\%$; $t=90$ °C; $\tau_{КВ}=0,5$ часа	Осадок КВ	32,4	0,05	0,71	9,54	0,33	2,35	0,67
			Извлечение в раствор, %							
			Раствор КВ		98,46	43,89	66,73	93,28	89,63	86,55
			Суммарное извлечение в растворы, %							
					99,14	54,46	89,36	94,06	91,26	89,97
3	$M_{ш}:M_{к}=80:1$; $\tau_{МА}=3,0$ мин $a=25$ g $\Delta E_S + \Delta E_{\varepsilon} = 520$ Дж/моль	1. <i>Щелочное</i> Т:Ж=1:10; $C_{NaOH}=40\%$; $t=120$ °C; $\tau_{ЩВ}=8$ часов	Эвдиалитовый концентрат после МА		1,45	0,39	22,60	1,39	6,72	1,68
			Осадок ЦВ	129,6	0,64	0,31	8,91	0,97	4,85	0,83
			Извлечение в раствор, %							
			Раствор ЦВ		42,80	–	48,91	9,56	6,46	35,97
		2. <i>Кислотное</i> Т:Ж=1:10; $C_{HCl}=36\%$; $t=90$ °C; $\tau_{КВ}=1$ час	Осадок КВ	36,3	0,09	0,20	23,52	0,62	0,69	0,51
			Извлечение в раствор, %							
			Раствор КВ		94,90	76,58	4,18	76,80	94,84	77,70
			Суммарное извлечение в растворы, %							
					97,08	76,58	51,05	79,01	95,17	85,72

Предлагаемые режимы переработки механически активированного эвдиалитового концентрата:

- щелочное разложение ($T:Ж=1:10$; $[NaOH]=40\%$; $\tau_{щв}=8$ ч; $t=120\text{ }^{\circ}C$);
- фильтрация пульпы выщелачивания, промывку осадка на фильтре;
- солянокислотное выщелачивание осадка после щелочной обработки ($T:Ж=1:10$; $[HCl]=36\%$; $\tau_{кв}=0,5$ ч; $t=90\text{ }^{\circ}C$);
- сушка осадков.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о принципиальной возможности переработки комбинированным (щелочно-кислотным) выщелачиванием механически активированных эвдиалитовых концентратов.

Акт укрупненных лабораторных испытаний приведен в приложении С.

Полученные результаты превышают показатели способа автоклавно-щелочной обработки эвдиалита, прошедшего предварительную обработку плазмой (по аналогии с цирконом) с последующим азотнокислотным разложением осадка выщелачивания, по извлечению циркония в раствор на 20-40 % (Лебедев В.Н., Маслобоев В.Н.). По указанному способу извлечение циркония в раствор не превысило 50-70 %. Тогда как извлечение ниобия по предлагаемому и рассматриваемому способам сопоставимы (~60 %).

Извлечение циркония в раствор по предлагаемой схеме превысило на 20-70 % извлечение циркония в раствор по новому двухстадийному варианту кислотного вскрытия эвдиалитового концентрата с подавлением образования геля кремневой кислоты [107]. Извлечение же РЗМ из ЭК сопоставимо с вариантом [108], который предусматривает получение концентратов РЗМ и РМ по кислотной технологии.

Раствор щелочного выщелачивания может быть подвергнут дальнейшей переработке с целью регенерации щелочи известным способом [111]. Доизвлечение марганца из растворов регенерации требует дополнительных исследований.

Эффективность переработки осадков кислотного выщелачивания (эгиринового концентрата) – предмет самостоятельного исследования, тогда как эгириновый концентрат получаемый из эвдиалитовых руд является перспективным сырьем для получения атмосфернотойких минеральных пигментных наполнителей.

Выводы по главе 7

1. Укрупненные лабораторные испытания подтвердили результаты, приведенные в главах 3-6 данной работы и эффективность комбинированного способа комплексной переработки эвдиалитового концентрата.

2. Предложена принципиальная схема комбинированного щелочно-кислотного способа комплексной переработки эвдиалитового концентрата, обеспечивающий на стадии щелочной обработки селективное извлечение кремния в раствор не менее 60 % и получение осадка – концентрата Zr, РЗМ, Nb, Ti, а при последующем его кислотном выщелачивании перевод их в раствор на 95; 94; 60 и 95 %%, соответственно.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основании термодинамического анализа вероятности щелочного разложения фаз эвдиалитового концентрата – эвдиалита с образованием Na_2ZrO_3 и различных цирконосиликатов ($\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$, $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$) и сопутствующих минералов (альбита, анортита, нефелина, эгирина) в интервале температур 298-423 К. Установлено влияние мольных соотношений Si/Zr, Na/Si и Na/Zr в цирконосиликатах на термодинамическую вероятность их образования. Выполнена оценка извлечения кремния в раствор в процессе щелочного разложения эвдиалитового концентрата. Установлено, что максимальное извлечение кремния в раствор (72,74 %) из эвдиалитового концентрата возможно только при образовании фазы Na_2ZrO_3 . Однако образование этой фазы термодинамически маловероятно. Теоретически извлечение кремния в раствор из эвдиалитового концентрата составит 23,56-27,81; 14,84-18,83; 41,54-45,78 и 50,52-54,77 %% при образовании наиболее термодинамически вероятных фаз $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$, $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, соответственно.

2. Технологическими исследованиями подтверждено образование фаз цирконосиликатов ($\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$, $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$) спрогнозированных в результате термодинамического анализа взаимодействий в системе эвдиалитовый концентрат-раствор NaOH в процессе щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата после кратковременной предварительной механоактивации. Выявлено превышение экспериментального извлечения кремния в щелочной раствор по сравнению с расчетным более, чем на 10 %, что обусловлено частичной растворимостью цирконосиликатов.

3. Проведена количественная оценка влияния удельной поверхности механически активированного эвдиалитового концентрата и поверхности ОКР эвдиалита на его реакционную способность. Сравнительная оценка показала неприменимость удельной поверхности материала в качестве критерия его реакционной способности.

4. Установлен критерий оценки эффективности предварительной МА эвдиалитового концентрата для интенсификации его гидрометаллургического вскрытия с применением методики оценки ЭСКР, определяемые величиной суммы энергий, аккумулированных в виде свежееобразованной поверхности ОКР и микродеформаций $(\Delta E_s + \Delta E_e) \geq 800$ кДж/моль эвдиалита

5. Определены оптимальные условия щелочного выщелачивания механически активированного эвдиалитового концентрата: $t=120-140$ °С; Т:Ж=1:10; $C_{\text{NaOH}}=40$ %;

$\tau \geq 8$ часов, обеспечивающие высокие технологические показатели (извлечение кремния в раствор более 60 %, высокую скорость фильтрации) и выведены зависимости извлечения кремния в щелочной раствор от энергии структурных изменений в эвдиалите.

6. Разработан эффективный способ щелочно-кислотного комплексного выщелачивания эвдиалитового концентрата, включающий

- кратковременную предварительную механоактивацию эвдиалитового концентрата до обеспечения энергосодержания согласно методики оценки ЭСКР ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$) ≥ 800 кДж/моль эвдиалита;

- щелочное выщелачивание при атмосферном давлении $t=120-140$ °С; Т:Ж=1:10; $C_{NaOH}=40$ %; $\tau \geq 8$ часов;

- солянокислотное выщелачивание при атмосферном давлении $t=90$ °С; Т:Ж =1:10; $C_{HCl}=36$ %; $\tau=0,5-1$ час.

Его использование, по сравнению с разработанным ранее способом автоклавно-щелочной обработки эвдиалита, позволяет увеличить извлечение циркония на 20-40 % при этом извлечение РЗМ в раствор составит не менее 90 %.

Список использованных источников

1. Косынкин В.Д., Глебов В.А. Возрождение российского производства Редкоземельных металлов – важнейшая задача Отечественной экономики. Пленарный доклад на III международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 2010 г.
2. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Буров И.В., Маркова И.А., Наумкин О.П. Сплавы редкоземельных металлов. М.: издательство академии наук СССР, 1962, 270 с.
3. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987, 232 с.
4. Рябчиков И.Д., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966, 380 с.
5. Филянд М.А., Семенова Е.И. Свойства редких элементов (справочник). М.: Металлургия, 1964, 913 с.
6. Mei yuan Wang, Xia Zhang, Zhendong Hao, Xinguang Ren, Yonguang Luo, Xiaojun Wang, Jiahua Zhang. Enhanced phosphorescence in N contained $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ for X-ray and cathode ray tubes // Optical Materials. 2010. V. 32. I. 9. P. 1042-1045.
7. Информационно - аналитический портал: <http://www.gazprom-neft.ru/press-center/sibneft-online/archive/2016-april/1113024/>
8. Петрянов-Соколов И.В. Популярная библиотека химических элементов / И.В. Петрянов-Соколов. – Москва: Наука, 1983. – С. 113-114.
9. Jacques Lucas, Pierre Lucas, Thierry Le Mercier, Alain Rollat, William Davenport. Chapter 12 – Polishing with Rare Earth Oxides mainly cerium oxide CeO_2 // Rare Earth (science, technology, production and use). 2015. P.191-212.
10. Серова В.Н. Оптические свойства полиметилметакрилата, модифицированного нитратом празеодима / В.Н. Серова, Р.А. Идрисов // Вестник казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – №. 15 – С. 24-29.
11. 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.
12. Цегельник Э. Элемент с неба. Церий / Э. Цегельник. // Атомная стратегия. – 2006. – Т. 21. – №. 3. – С. 19-21.
13. 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.

14. Hoard R.W. FIELD ENHANCEMENT OF A 12.5-T MAGNET USING HOLMIUM POLES/ R. W. Hoard, S. C. Mance, R. L. Leber et al // IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS – 1985. – vol.2.- №2. – p.448–450.

15. Деревянко В. В. Особенности температурной зависимости электро-сопротивления редкоземельного металла тулия при низких температурах / В. В. Деревянко, В. А. Финкель // Вопросы атомной науки и техники – 2009 - №6 – С. 53-54.

16. Черемисина О.В. Опытнo-промышленная установка для извлечения соединений редкоземельных металлов из производственных растворов./ О.В. Черемисина // Цветные металлы – 2009 - № 12 - С. 45-52.

17. Отчет исследовательской группы ООО «ИНФОМАЙН». Обзор рынка редкоземельных магнитов в России, май 2015 год.

18. Shengxue Yu, Ling Chen. Preparation technology and performances of Zn-Cr coating on sintered NdFeB permanent magnet // J.of Rare Earths. 2006. V.24. I.2. P.223-226.

19. Karen Smith Stegen Heavy rare-earths, permanent magnets, and renewable energies: an imminent crisis // Energy Policy. 2015. V.79. P.1-8.

20. Веселова Э.Ш., Самсонов Н.Ю. Российская РЗМ-индустрия: ренессанс или воссоздание с нуля? // Эко. -2014. -№2

21. Информационно - аналитический портал:
https://liter.kz/mobile/ru/articles/show/16115-proekt_po_proizvodstvu_rzm_quot_buksuet_quot_v_stepnogorske

22. Информационно - аналитический портал:
<http://www.urm.ru/ru/75-journal74-article633>

23. Информационно - аналитический портал:
<http://www.theaureport.com/pub/na/15427>

24. Информационно - аналитический портал:
<http://www.metaltorg.ru/analytics/publication/?id=3657>

25. Информационный сайт компании *Rare Element Resources Ltd*:
<http://www.rareelementresources.com/i/pdf/RareEarths-CastorHedrickIMAR7.pdf>

26. Информационно-аналитический электронный ресурс *Industrial Minerals*:
<http://www.indmin.com/>

27. Тарханов А.В., Курков А.В., Ильин А.К. Перспективы освоения комплексных редкометалльно-редкоземельных эвдиалитовых руд Ловозерского месторождения. Горный журнал. 2012. №4.

28. Информационно-аналитический электронный ресурс «Металлы Евразии»
<http://www.eurasmnet.ru/online/2008/2/>

29. Черный С.А. Сравнительная оценка редкоземельных металлов. Экономика и управление.-2013.-№3.-с.37-41.
30. Быховский Л.З., Котельников Е.И., Лихникевич Е.Г. и др. Задачи дальнейшего изучения Томторского рудного поля с целью повышения его инвестиционной привлекательности // Разведка и охрана недр.1993. №3с.7-11.
31. Указ Президента РФ от 7 июля 2011 г. N 899 "Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации".
32. Номура С.Ф., Атенсио Д., Чуканов Н.В. и др. // Зап. рос.минерал. о-ва. 2010. т. 139. №4.
33. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012.
34. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К. и др. // Зап. Рос. Минерал.о-ва. 2008. т.137. №2.
35. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // Зап. Рос. Минерал.о-ва. 2011. т.140. №3.
36. Аксенов С.М., Расцветаева Р.К. // Кристаллография. 2013. т.58. №5.
37. Schilling J., Wu F.-Y., Mc Cammon C. Et al. // Mineral. Mag. 2011.V.75, №1.
38. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. // Докл. РАН. 2010. Т.432, №5.
39. Расцветаева Р.К. // Кристаллография. 2007. т.52. №1.
40. Обращение с минеральным сырьем и материалами с повышенным содержанием природных радионуклидов: Санитарные правила СП 2.6.1.798-99. – М.: Минздрав России, 2000.
41. Тищенко В.Е., Сидоркина А.П. Получение ZrO_2 из хибинских эвдиалитов. – ЖПХ, 1935, т.8, вып.7, с.1117-1124.
42. Мотов Д.Л., Лештаева Т.Г. Изучение процесса сернокислотного разложения эвдиалитового концентрата. – В кн.: Химическая технология редкометального сырья. Л., Наука, 1966, с.5-16.
43. Яшникова О.М., Коленкова М.А., Сажина В.А. и др. Исследования по извлечению циркония, ниобия и РЗМ из эвдиалитового концентрата. – Изв. Вузов, цветная металлургия, 1982, №1, с. 118-120.
44. Челищев Н.Ф., Мотов Д.Л., Бучко С.Т. Кинетика взаимодействия эвдиалита с разбавленной серной кислотой. – ЖПХ, 1982, №8, с. 1840-1842.
45. Мотов Д.Л., Лештаева Т.Г. Получение двуокиси циркония из эвдиалитового концентрата. – В кн.: Химическая технология редкометального сырья. Л., Наука, 1966, с.16-26.

46. Мотов Д.Л., Лештаева Т.Г. Об улучшении фильтруемости гидроокиси циркония. – В кн.: Химическая технология редкометалльного сырья. Л., Наука, 1966, с.26-28.
47. А.с.145892 (СССР). Способ получения двуокиси циркония из эвдиалитового концентрата. Мотов Д.Л., Горощенко Я.Г., Фомин Ю.А. – Оpub. в Б.И., 1965, №5.
48. Мотов Д.Л., Лештаева Т.Г. // Химическая технология редкометалльного сырья. М.; Л.: Наука, 1966, с.5-16.
49. Лебедев В.Н. Сернокислотная технология эвдиалитового концентрата // Журнал прикладной химии. 2003. Т.76. Вып.10 с.1601-1605
50. Мотов Д. Л. Физико-химические основы и сернокислотная гидрометаллургия выделения соединений элементов подгруппы титана из титано-редкометалльного сырья: диссертация д.т.н.: 05.16.02. – Апатиты, 2000. – 474 с.
51. Лебедев В.Н., Щур Т.Е., Майоров Д.В., Попова Л.А., Серкова Л.П. Особенности кислотного разложения эвдиалита и некоторых редкометалльных концентратов Кольского полуострова // Журнал прикладной химии. 2003. Т.76. Вып. 8 с.1233-1237.
52. Chizhevskaya S. V. Non-traditional methods of treating high-silicon ores containing rare elements / S. V. Chizhevskaya, A. M. Chekmarev [и др.] // Proc. Hydrometallurgy '94 (11-15 July 1994), Cambridge, England. - 1994. - С. 219-228.
53. Чижевская С.В., Поветкина М.В., Чекмарев А.М., Аввакумов Е.Г. Влияние механической активации на процесс разложения цирконосиликатов минеральными кислотами // Химия в интересах устойчивого развития. 1998. Т.6 С.199-205.
54. 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.
55. Захаров В.И., Воскобойников Н.Б., Скиба Г.С. и др. Разработка солянокислотной технологии комплексной переработки эвдиалита. Записки Горного института. Т.165.2005. с.83-85.
56. Лебедев В.Н., Маслобоев В.А., Захаров В.И. Выделение редкоземельных элементов в кислотных технологиях эвдиалитового концентрата. Цветные металлы, 2012, №3, с. 80-83.
57. Безымянова Ю.А. Скиба Г.С. Растворимость оксихлоридов циркония и гафния в растворах соляной кислоты // Известия Калининградского государственного технического университета, 2010, №17, с.65-68.
58. Кононов М.Е., Кулаков А.Н., Пахомовский Я.А., Маслобоев В.А. А.с. № 1333670 (СССР) Способ получения плавящихся огнеупоров, 1987, 6 с.

59. Морозов А.П., Самарова Г.С., Школьников Г.И. Эффективность использования циркониевой продукции. Обзор. М., Изд. ЦНИИцветмет экономики и информации, 1980, вып.7, 28с.
60. Gomes, W.P. Factors influencing the reactivity of solids /W.P. Gomes, W. Dekeyser //Treatis Solid State Chem. Vol. 4.-N.-Y. - London, 1976. - P.61-113.
61. Болдырев, В.В. Управление химическими реакциями в твердой фазе /В.В. Болдырев //Сорос, образоват. журн. - 1996. - № 5. - С. 49-55.
62. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев //Успехи химии. - 2006. - Т. 75, № 3. - С. 203-216.
63. Сергеев Г.Б. Размерные эффекты в нанохимии //Росс.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2002. - Т. 46. - № 5. - С. 22-29.
64. Микубаева Е.В., Коботаева Н.С., Скороходова Т.С. и др. Исследование реакционной способности нанопорошков меди в тестовых реакциях микрокалориметрическим методом //Изв. Томск, политехнич. ун-та. - 2008. - Т. 312. - № 3. - С. 67-71.
65. Косенко Н. Ф. Механохимическое регулирование реакционной способности оксидов и кислородсодержащих солей: диссертация доктора технических наук: 02.00.04 / ГОУВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет". - Иваново, 2012. - 388 с.
66. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ / В.В. Болдырев – Новосибирск: Наука, 1983.
67. Богатырева Е.В. Развитие теории и практики эффективного применения механоактивации в технологии гидрометаллургического вскрытия кислородсодержащего редкометалльного сырья // Специальность 05.16.02 – «металлургия черных, цветных и редких металлов», диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, Москва, 2015.
68. Ермилов А.Г. Предварительная механоактивация: моногр. / А.Г. Ермилов, Е.В. Богатырева. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2012.-135 с.
69. Ермилов А.Г. Методика оценки реакционной способности отдельных компонентов предварительно активированных материалов (шихт, концентратов руд) / А.Г. Ермилов, Е.В. Богатырева // Ноу-хау зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности ГОУ ВПО МИСиС №122-012-2005 от 23 декабря 2005 года.
70. Богатырева Е.В. Прогнозирование эффективности предварительной механоактивации лопаритового концентрата с применением рентгеноструктурного

анализа / Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов, О.В. Хохлова // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2013. - № 4. - С. 166-172.

71. Ферсман А.Е. Избранные труды. Т.4 / А.Е. Ферсман – М.: Изд-во АН СССР, 1958, 588 с.

72. Аксенов С.М., Расцветаева Р.К., Митчелл Р., Чакрабартти А. Кристаллическая структура высокомарганцевой разновидности эвдиалита из Сайшена-Хилл, Индия, и упорядочение марганца в минералах группы эвдиалита//Кристаллография, 2014, том 59, №2, с. 190-198.

73. Программа *Crystal Impact Diamond*: <http://www.crystalimpact.com/>

74. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.

75. Межгосударственный стандарт ГОСТ 6709-72 «Вода дистиллированная. Технические условия» (29 июня 1972 г. №1334).

76. ГОСТ 4214. Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа. – М.: СТИ, 2008.

77. ГОСТ 25702.0-83 – ГОСТ 25702.18-83. Концентраты редкометаллические. Методы анализа. – М.: ГОСТ ССР, 1994.

78. ГОСТ 29251. Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования. – М.: СТИ, 2008.

79. ГОСТ 29227. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования. – М.: СТИ, 2008.

80. ГОСТ 1770. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия. – М.: СТИ, 2006.

81. ГОСТ 9147. Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия. – М.: СТИ, 2011.

82. ГОСТ 19908. Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия. – М.: СТИ, 2011.

83. Каржавин В.К. Термодинамические величины химических элементов и соединений. Примеры их практического применения. – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2011. – 160 с.

84. Лидин Р.А. Константы неорганических веществ: Справочник / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко – Москва: Дрофа, 2008. – 551 с.

85. Нехамкин Л.Г. Металлургия циркония и гафния. – М.: Metallurgia, 1979. – 208с.

86. Alpen U., Bell M.F., Höfer H.H. [Ionic conductivity in Na₄ZrSi₃O₁₀](#) // Solid State Ionics. 1982. Vol. 7. № 4. P. 345-348.
87. Илюшин Г.Д. Phase Relation in the Na₂CO₃ - ZrO₂ - H₂O System at 0.1 and 0.05 GPa and 450 °C // Inorganic Materials. 2002. Vol. 38. № 12. P. 1249-1257.
88. Илюшин Г.Д. Гидротермальная кристаллизация Na₂ZrSi₄O₁₁, Na₂ZrSi₂O₇, Na₄Zr₂Si₃O₁₂ в системе Na₂CO₃ - ZrO₂ - SiO₂ - H₂O при 500 °C и 0,1 ГПа // Неорганические материалы. 2004. Vol. 40. № 8. С. 986-992.
89. Золотарёв А.А. Кристаллохимия минералов групп ловозерита и лабунцовита // Автореф. канд. дисс. – С.-Пб.: 2007. – 20 с.
90. Зуев В.В. Зависимость энтальпии образования из окислов сложных кристаллов // Геохимия. 1986. №8. С.1160-1169.
91. Минералогический справочник технолога-обогапителя / Б.Ф. Куликов, В.В. Зуев, И.А. Вайншенкер, Г.А. Митенков. – Л.:Недра, 1985. – 264 с.
92. CHEMICAL THERMODYNAMICS OF ZIRCONIUM/ Paul L. BROWN, Enzo CURTI, Bernd GRAMBOW With the collaboration of: Christian EKBERG - URL: [http:// oecd-neo.org/dbtdb/pubs/vol8-zirconium.pdf](http://oecd-neo.org/dbtdb/pubs/vol8-zirconium.pdf) (Дата обращения 11.04.2017 г.)
93. Термодинамические свойства Na₁₄Zr₂Si₁₀O₃₁ - URL: <http://xumuk.ru/tdsv/24261.html> (Дата обращения 11.04.2017 г.).
94. Glasser L., Donald Brooke Jenkins H. Predictive thermodynamics for ionic solids and liquids // [Phys. Chem. Chem. Phys.](#) 2016. Vol. 18. P. 21226-21240.
95. Кафтаева М.В., Рахимбаев И.Ш., Шарапов О.Н. Термодинамический расчет сравнительной гидратационной активности силикатных компонентов газобетонов автоклавного твердения // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 1.; URL: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=11593> (дата обращения: 14.02.2017).
96. Huijgen, W.J.J., Comans R.N.J. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation/Energy research Centre of the Netherlands. ECN-C-05-22.Literature Review Update 2003-2004.
97. Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А. Минералы - индикаторы состава флюида (экспериментальное исследование) // Флюидный режим эндогенных процессов континентальной литосферы: Материалы всероссийского совещания (6–9 октября 2015 г.). – Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2015. – 205 с.
98. Byrappa K., Masahiro Yoshimura Handbook of Hydrothermal Technology // 2nd edition. – Elsevier, 2013. – 796 p.
99. Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Ахмеджанова Г.М., Ковальский

А.М. Устойчивость уссингита в гидротермальных условиях. Щелочной магматизм Земли и его рудоносность. Международное (стран СНГ) совещание. Донецк 2007. 10-16 сентября 2007г. Расширенные материалы докладов. Киев. 2007. с. 122-125.

100. YeZ., ZhaoX., LiS.D., WuS.Q., WuP., NguyenM.C., GuoJ.H., MiJ.X., GongZ.L., ZhuZ.Z., YangY., WangC.Z., HoK. M. Robust diamond-like Fe-Si net work in the zero-strain $\text{Na}_x\text{FeSiO}_4$ Cathode – URL: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1512/1512.03368.pdf> (Дата обращения 11.04.2017)

101. Gatta G. Diego, Iotti G. P. Cancrinite-group minerals: Crystal-chemical description and properties under non-ambient conditions—// American Mineralogist. 2016. Vol. 101. P. 253–265

102. Булах А.Г., Булах Г.К. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов – Л.: Недра, 1978. - 167 с.

103. Baza dannyh «HSC Chemistry 5.1» (Database «HSC Chemistry 5.1»). AnttiRoine – Pori (Finland): Outokumpu Research Oy, Information Service, 2002 (jelektronnyj resurs)

104. Valero A., Vieillard P. Method 10 used for the estimation of the Gibbs free energy and Enthalpy of chemical substances - URL: <http://exergoecology.com/excalc/Meth/Method10.pdf> (Дата обращения 11.04.2017)

105. Jagannadha Rao, M. Naturally Engineered Analcime for Water Treatment Process and its Calorimetric Properties / M. Jagannadha Rao, B. Gopal Krishna // International Journal of Science and Research. National Conference on Knowledge, Innovation in Technology and Engineering (NCKITE), Kruti Institute of Technology & Engineering (KITE), Raipur, Chhattisgarh, India, 10-11 April 2015.– P. 161-166.

106. Богатырева Е.В. Эффективность применения механоактивации. - М.:Изд. Дом МИСиС, 2017.- 334 с.

107. 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 // Minerals Engineering. 108 (2017). P. 115–122.

108. Yiqian Ma, Srecko Stopic, Bernd Friedrich Leaching of Eudialyte concentrate and REE precipitation – URL: http://metallurgie.rwth-aachen.de/new/images/pages/publikationen/leaching_of_eu_id_6052.pdf (Дата обращения 08.02.2018)

109. Литвинова Т. Е. Получение соединений индивидуальных РЗМ и попутной продукции при переработке низкокачественного редкометального сырья/ дис. д.т.н., ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург, 2014 г.

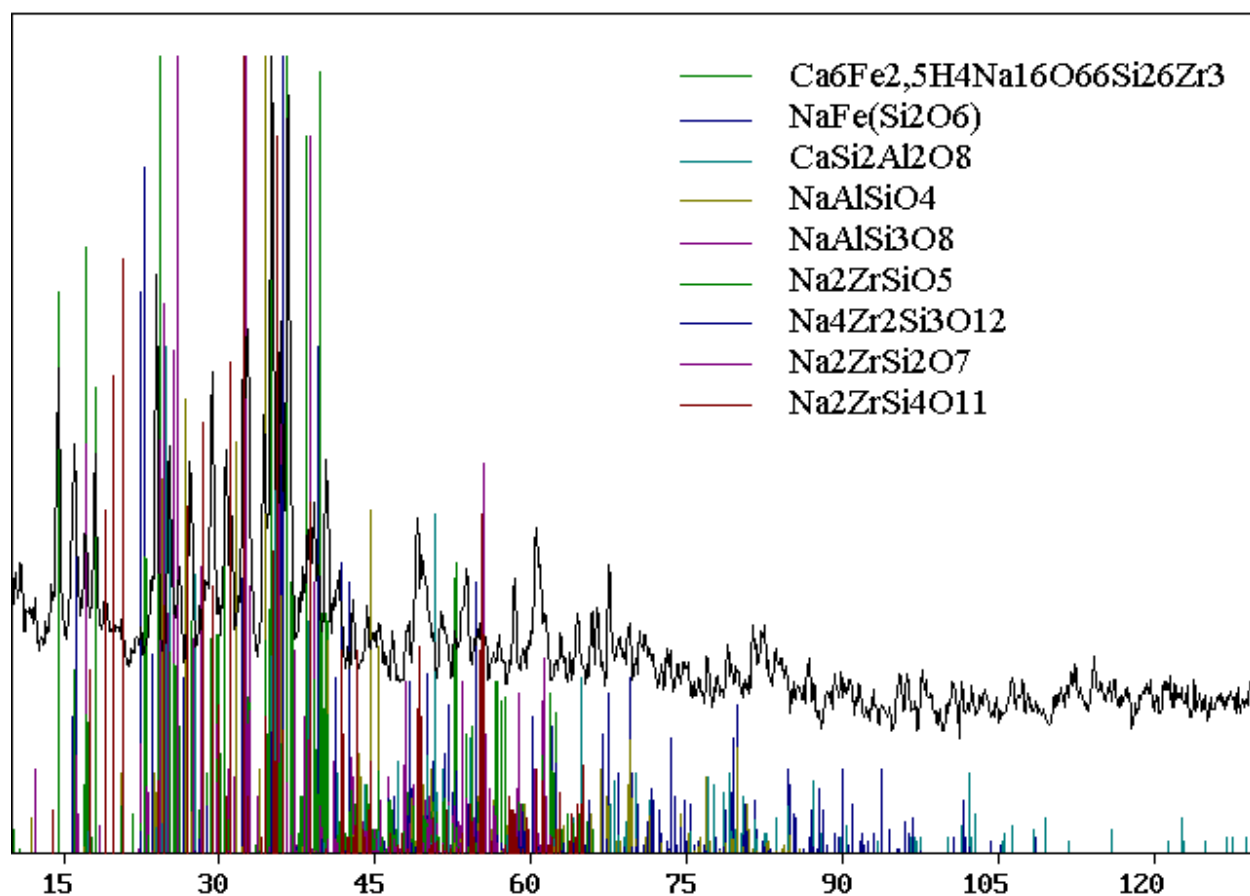
110. Красиков С.А., Матвеев В.А., Майоров Д.В., Жилина Е.М., Агафонов С.Н. Перспективность сочетания гидро- и пирохимических методов при переработке эвдиалитовых концентратов /<https://vivliophica.com/articles/metallurgy/327681>

111. Невшупа О.И., Бобков Д.В., Качанов В.А., Данилов Ю.Б., Богучарова С.Е., Загорулько Н.Е., Гвоздикова Е.К., Козин В.Ю. Регенерация отработанных растворов каустика в производстве циркония // [Вісник НТУ «ХПІ». 2010. № 14](#). С.142-152.

Результаты рентгенофазового анализа осадков щелочного выщелачивания

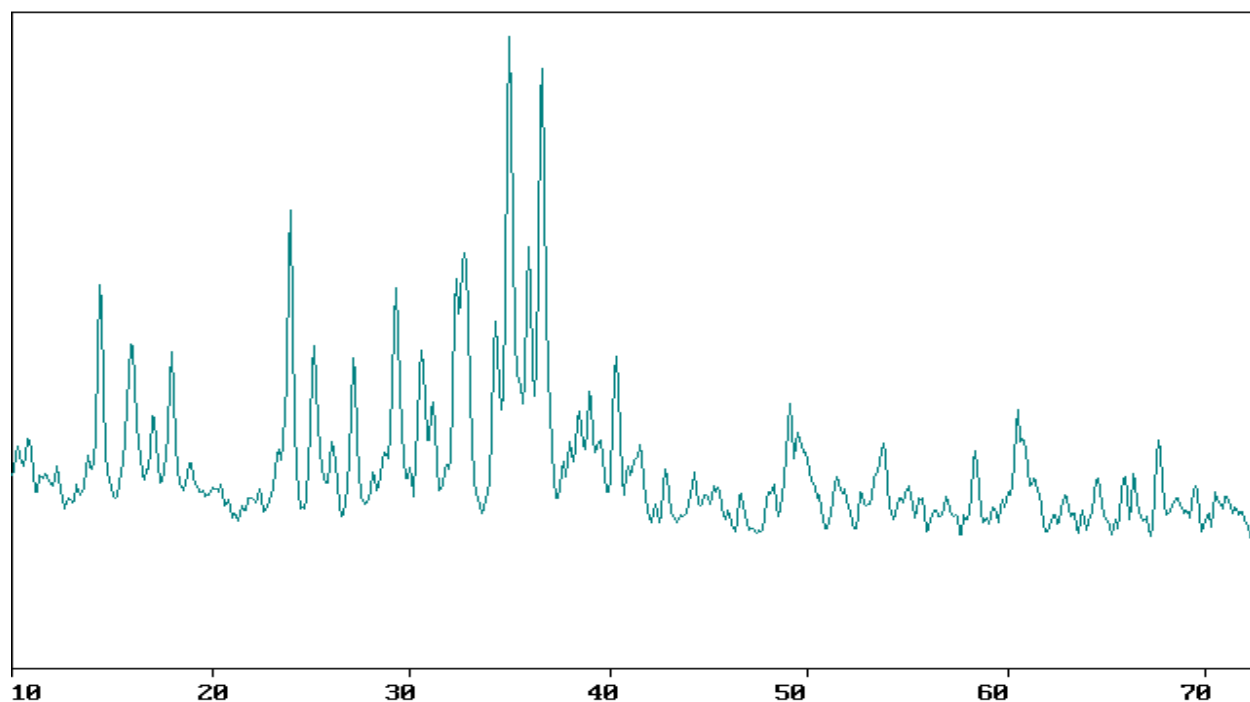
Образец 6 (таблица 27)

Основные фазы:

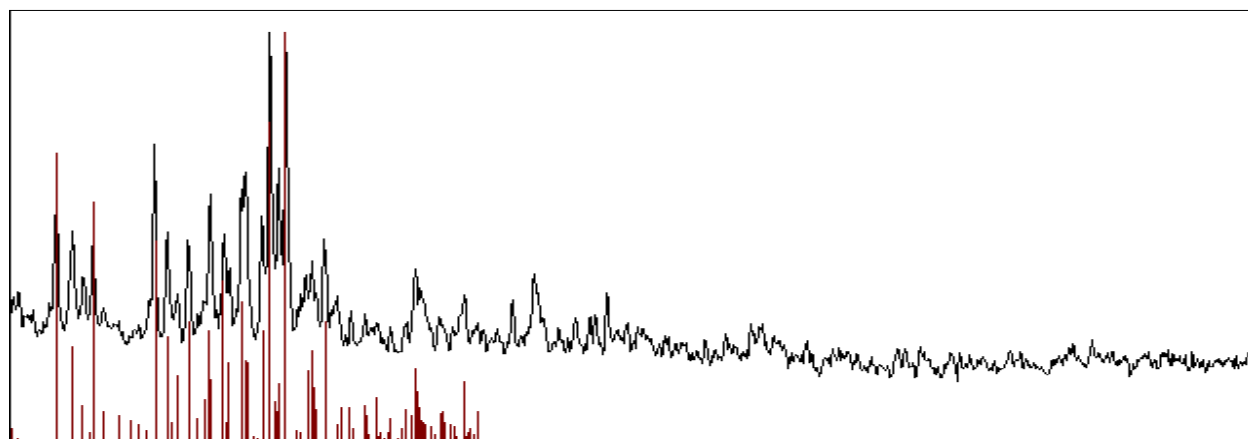


MEX1.TXT

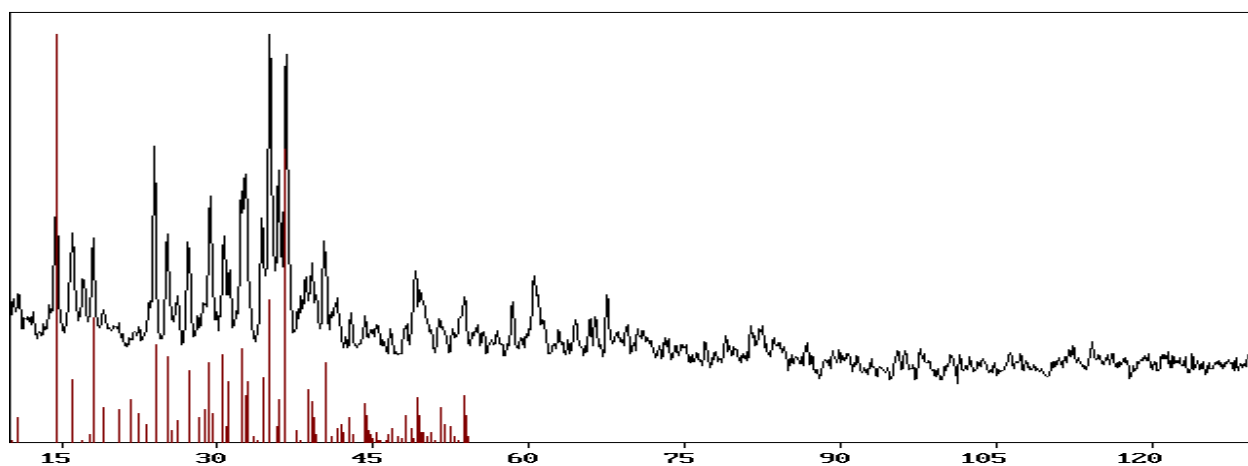
01.01.2003



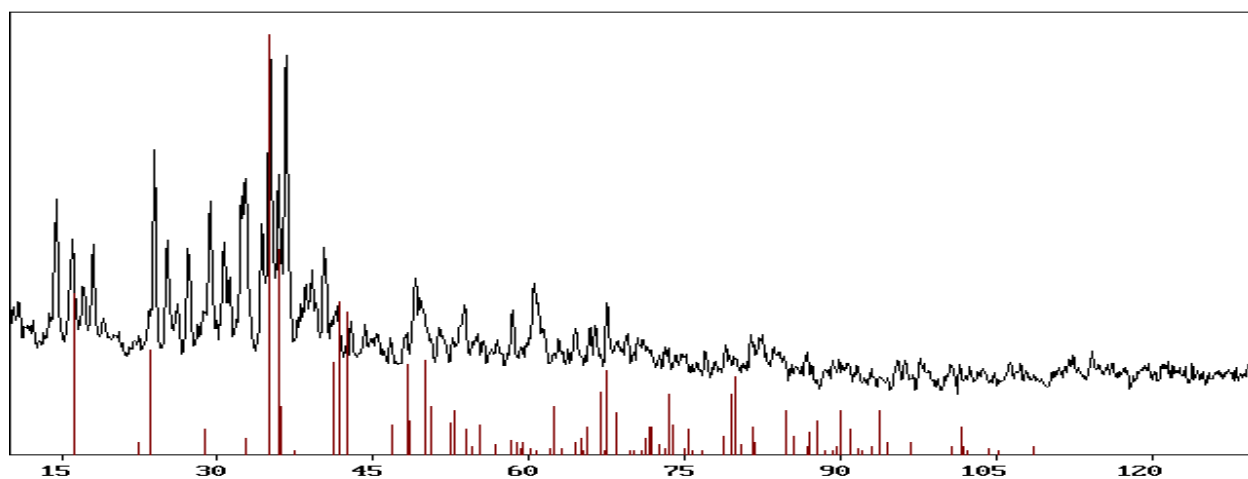
Фазы 51192 Ca6 Fe2.5 H4 Na16 O66 Si26 Zr3 hR123.5 (%JCPDS 85-1305 Ph. 0



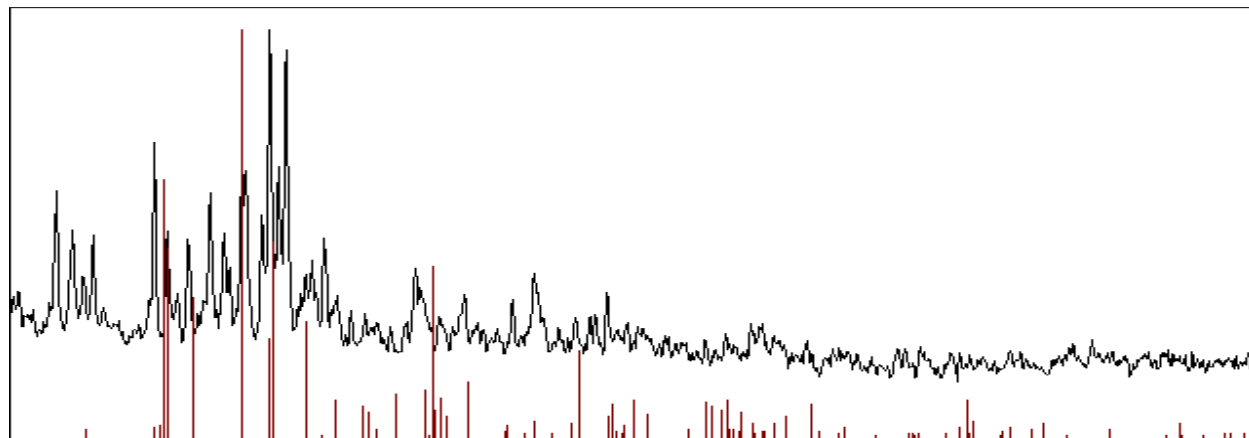
Фазы 79392 H6 Na12 Ca6 Fe3 Zr3 Si24 O72 Cl2 hR128 (%) JCPDS 74-2005 Ph. 0



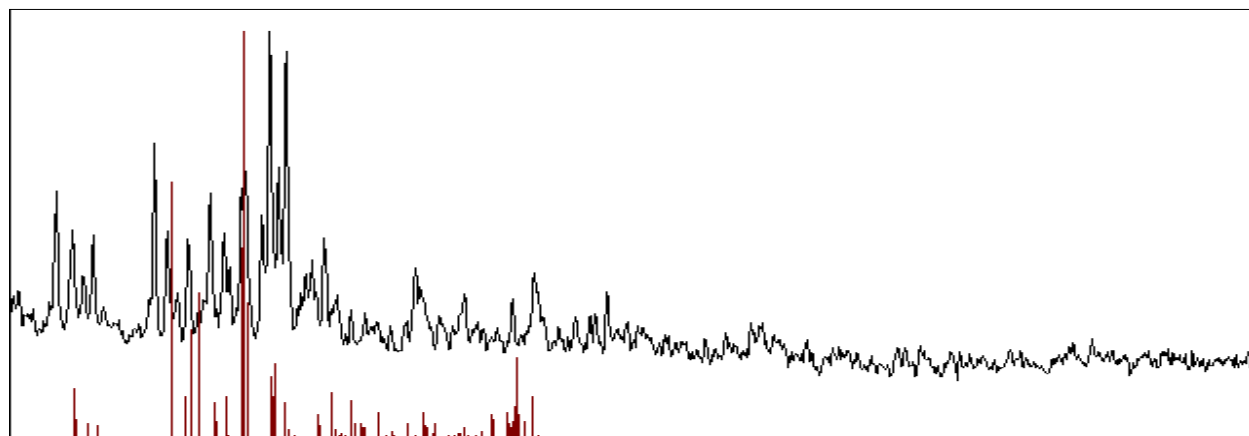
Фазы 25658 Na Fe Si2 O6 (acmite) MHK0 (%) mC40/7 Ph. 0



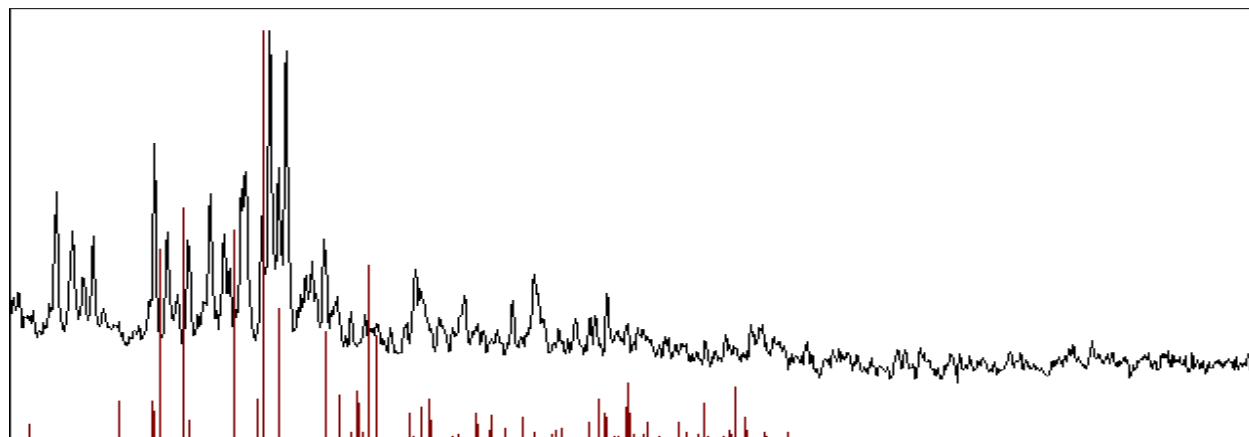
Фаза 29357 Ca Si2 Al2 O8 (anorthite) мнка (%) mP28/31 Ph. 0



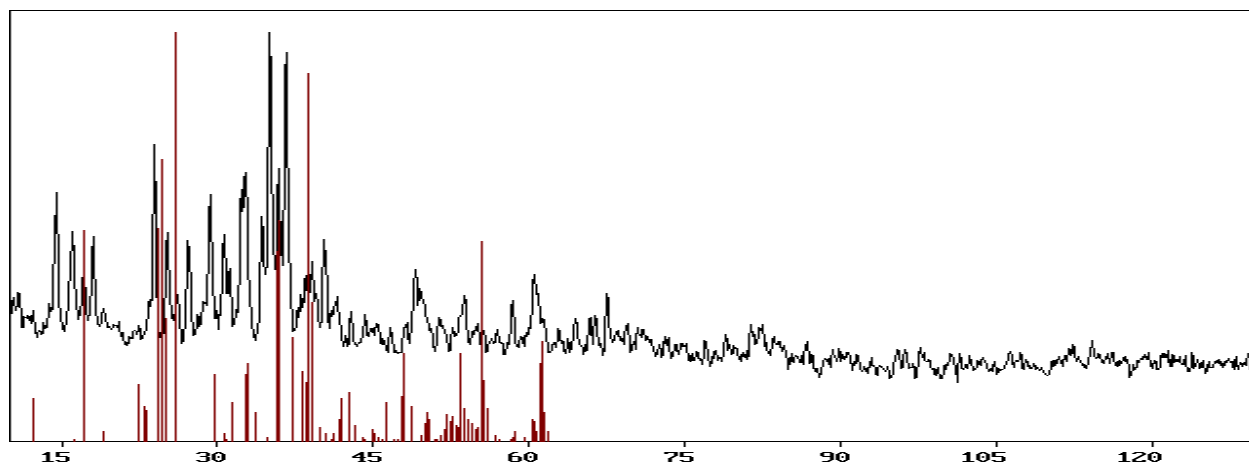
Фаза 39697 Na (Al Si3 O8) aP26 (%) JCPDS 89-6424 Ph. 0



Фаза 42036 (Na,K) Al Si O4 - nepheline hP56 (%) JCPDS 89-8763 Ph. 0

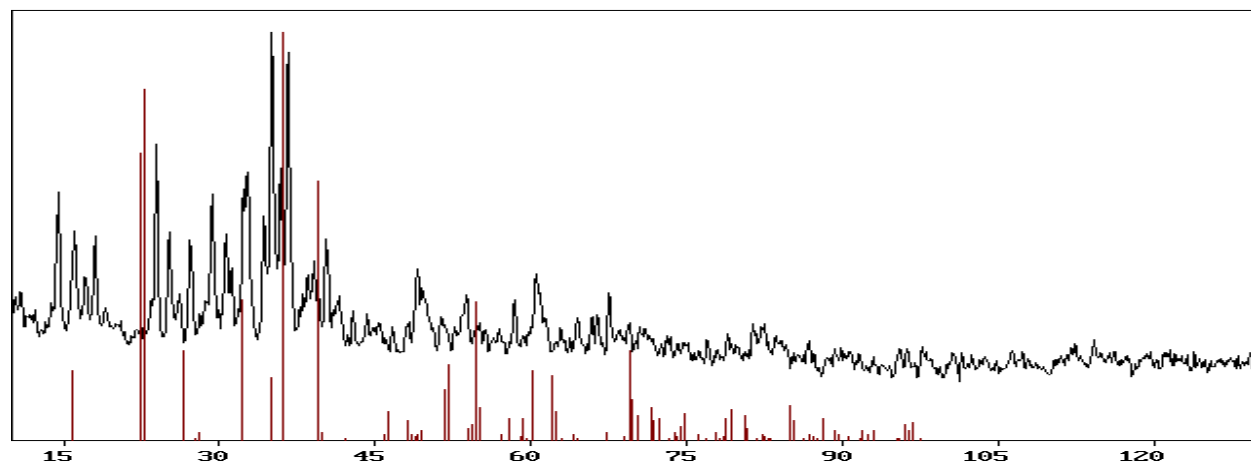
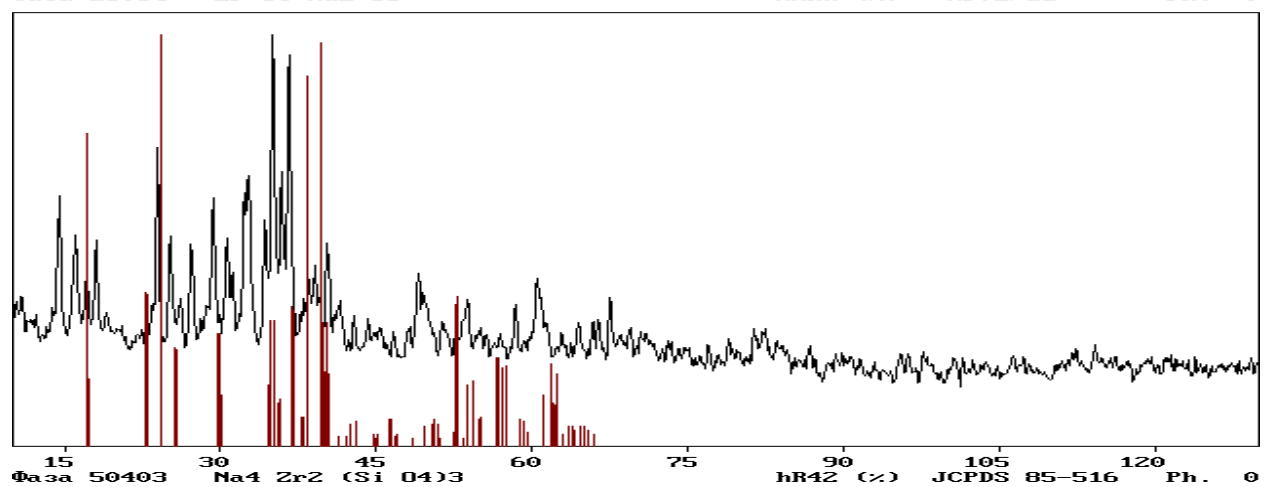
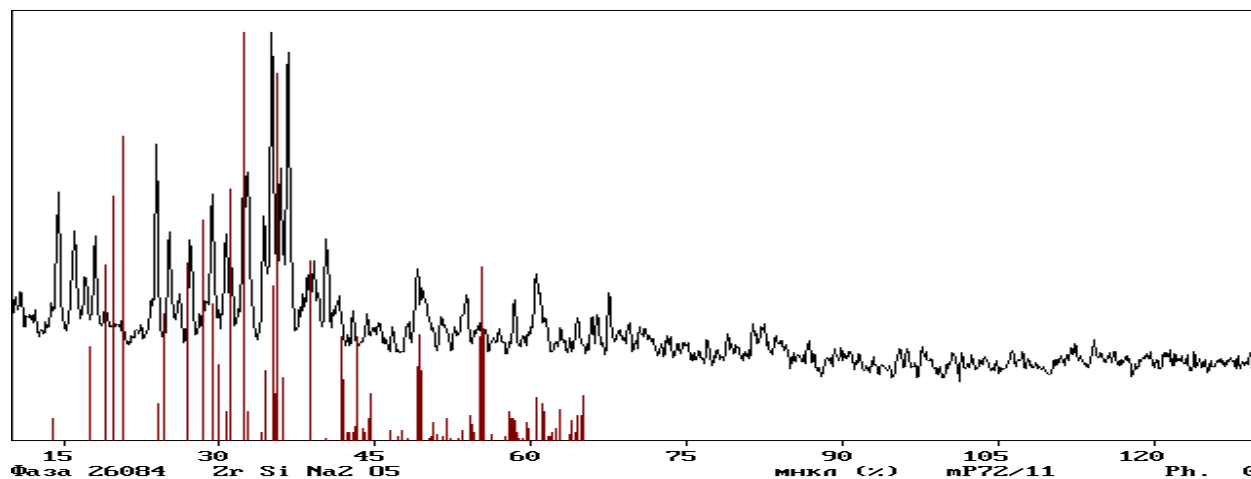


Фаза 82196 Na2 Zr Si2 O7 aP24 (%) JCPDS 73-2309 Ph. 0

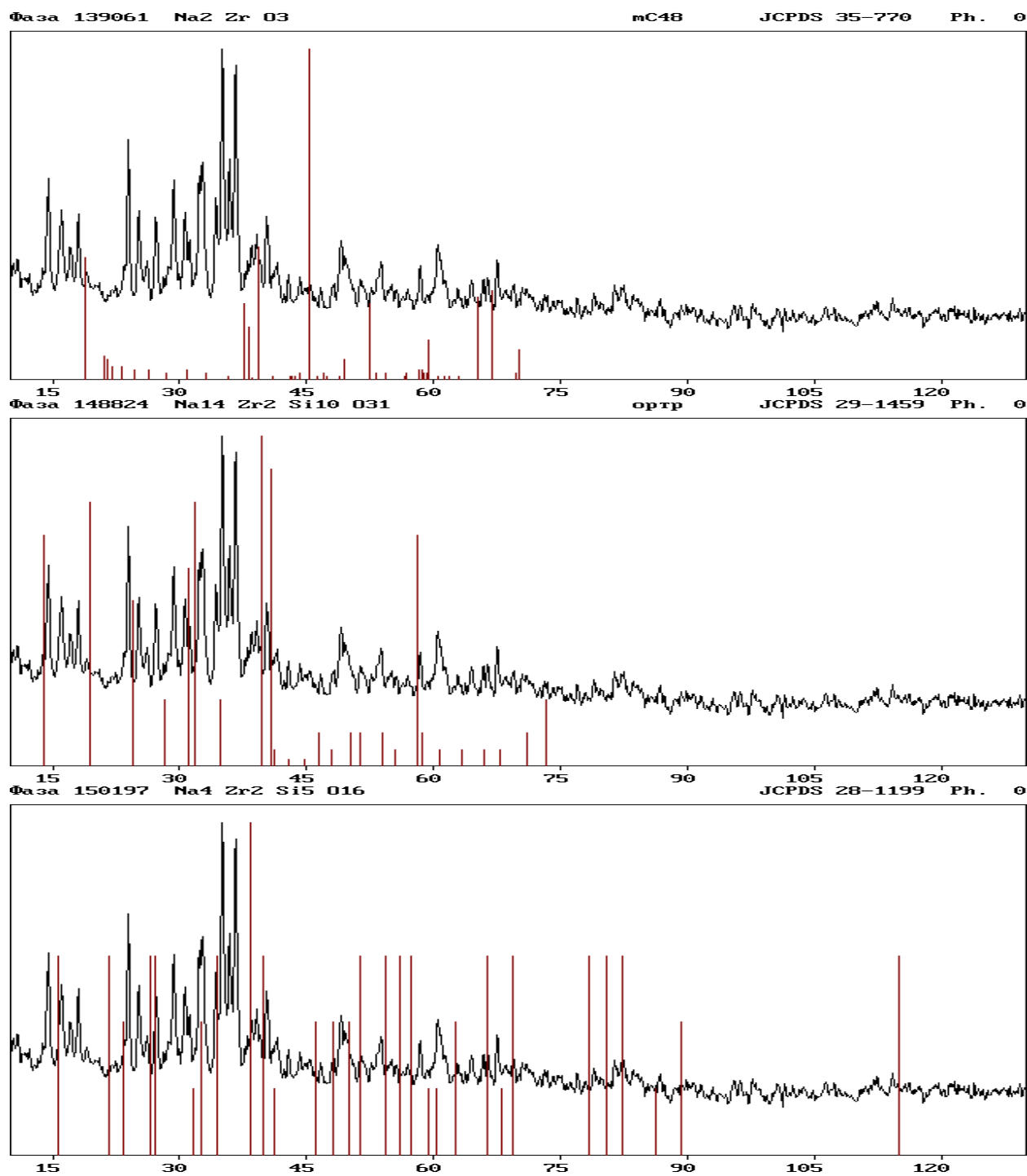


Фаза 83839 Na2 Zr Si4 O11

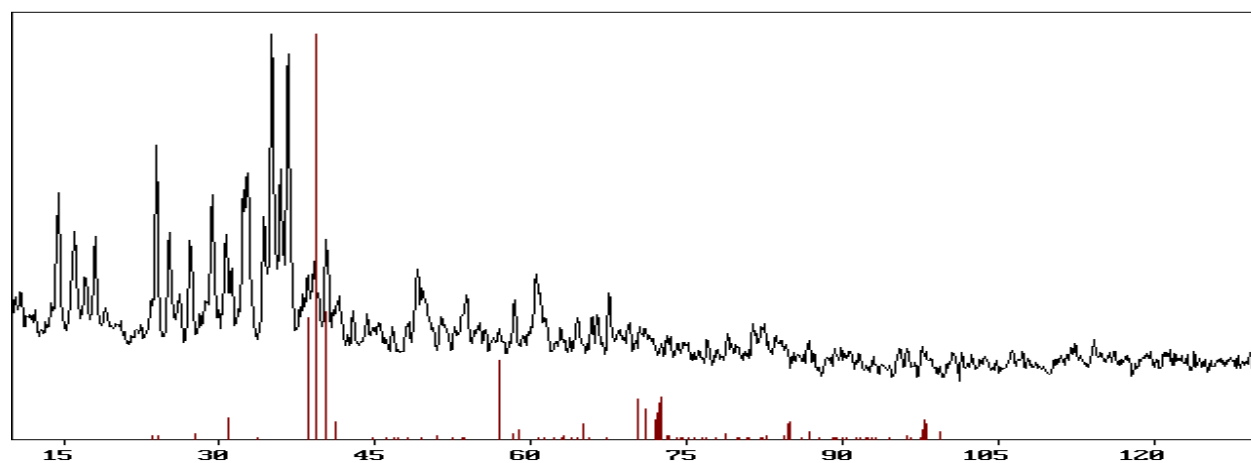
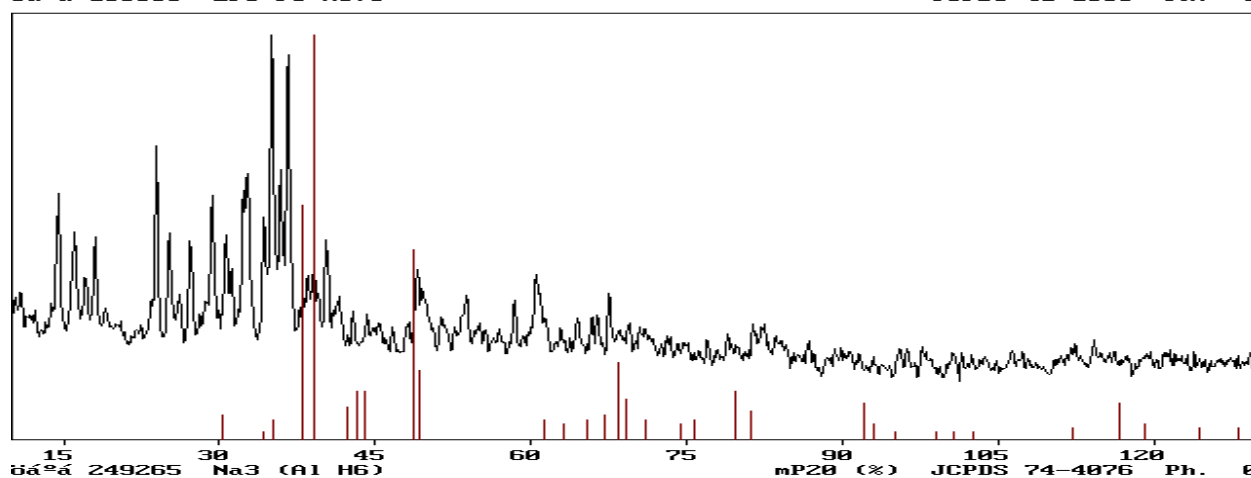
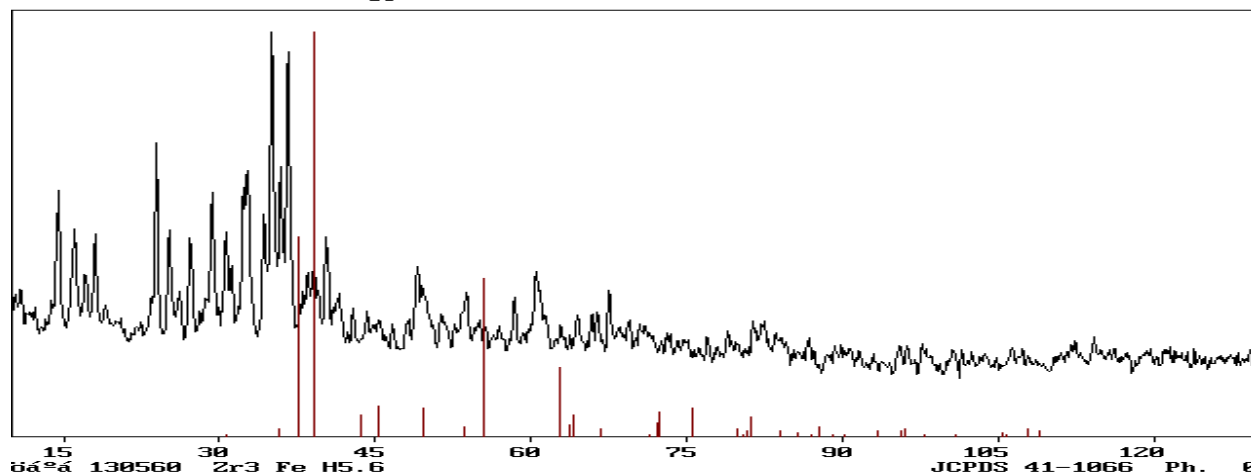
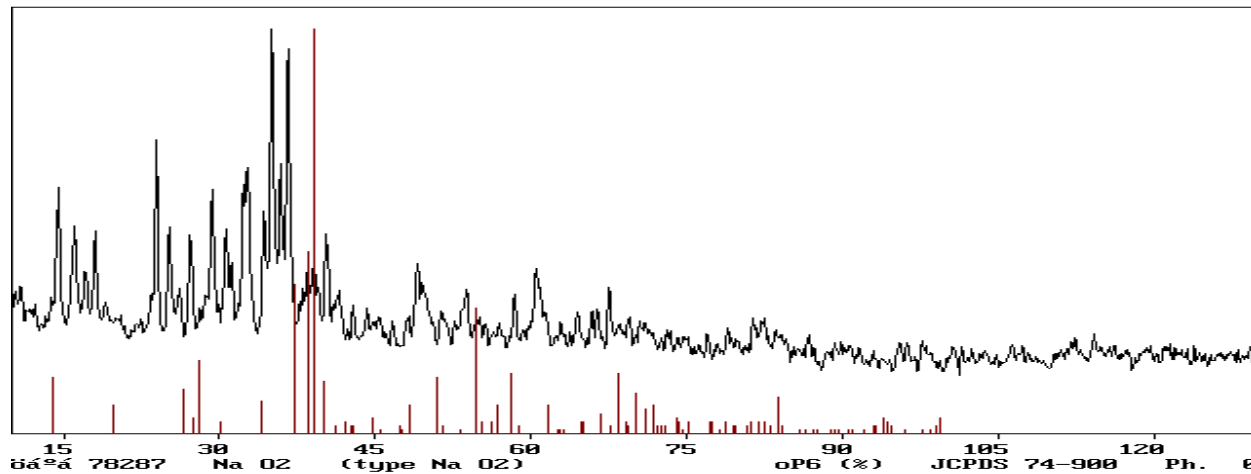
mC72 (%) JCPDS 72-1452 Ph. 0



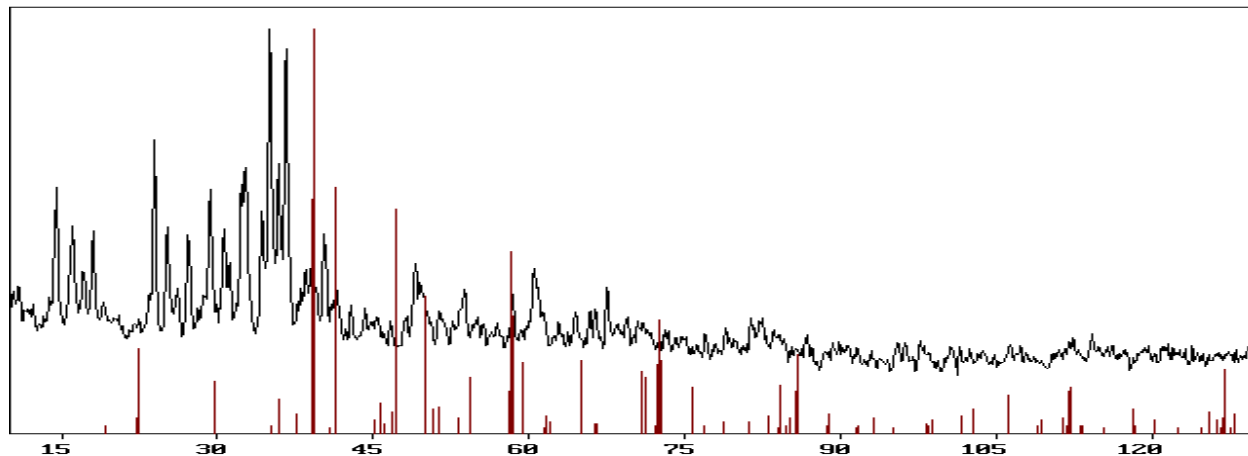
Дополнительные/ возможные фазы:



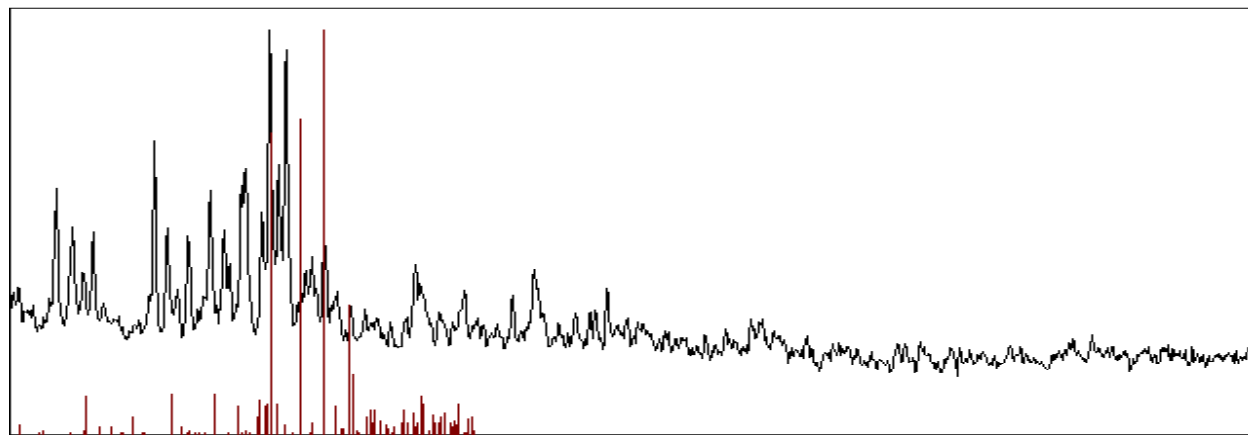
2θ 121838 Ca2 Fe2 O5 - srebrodolskite oP36 JCPDS 47-1744 Ph. 0



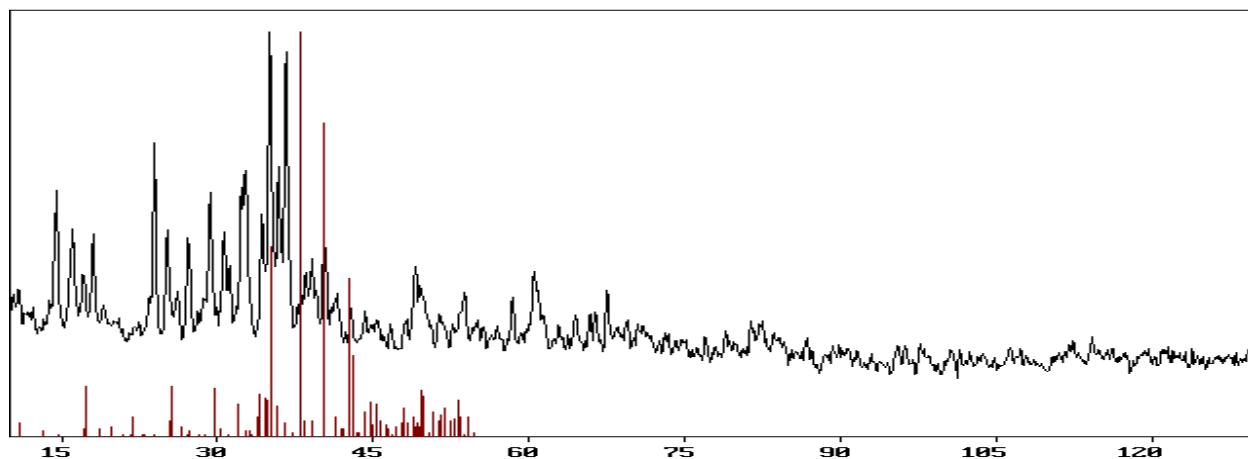
66° 7442 Fe2 Ca 04 «αΓα (%) oP28/6 Ph. 0

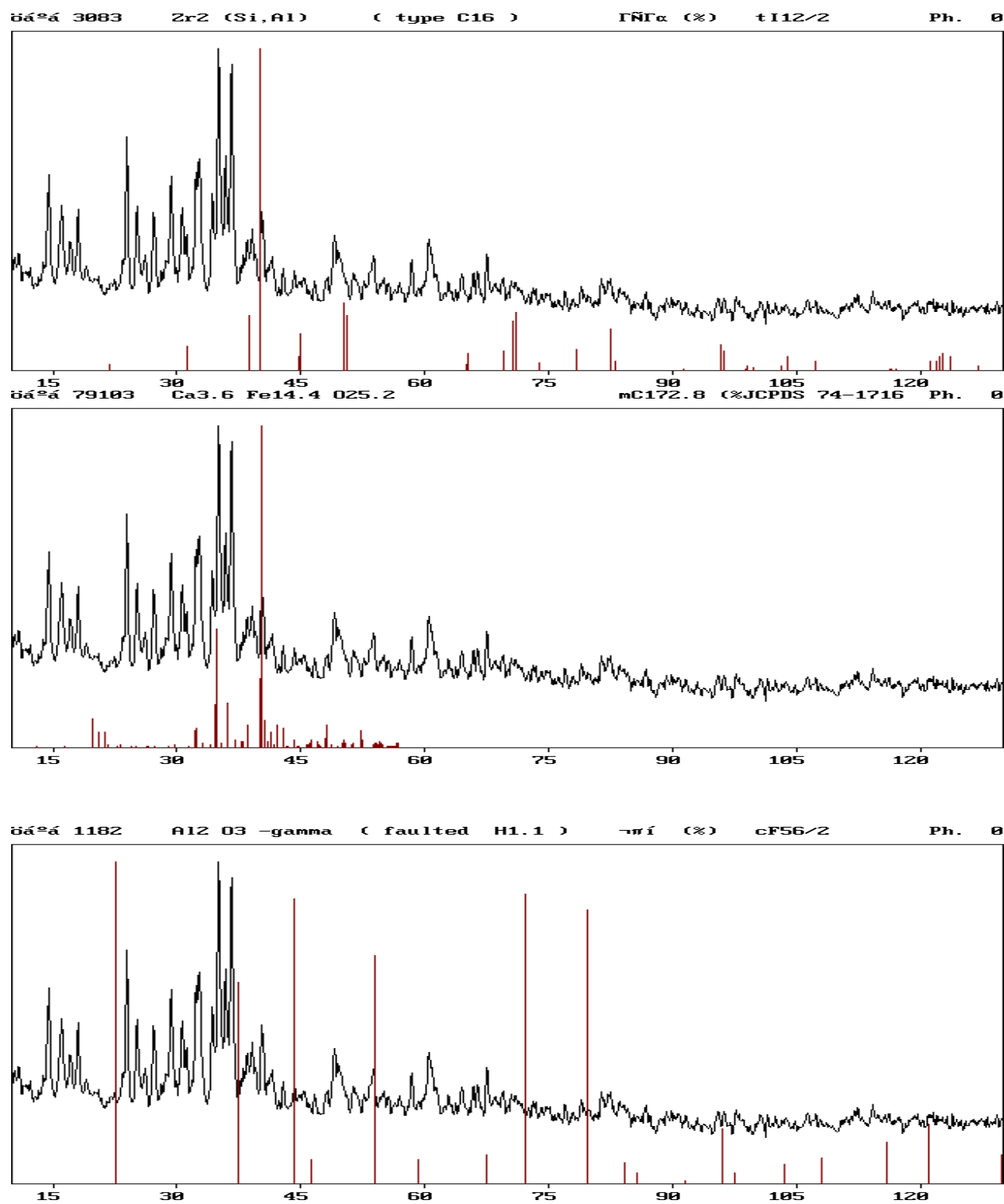


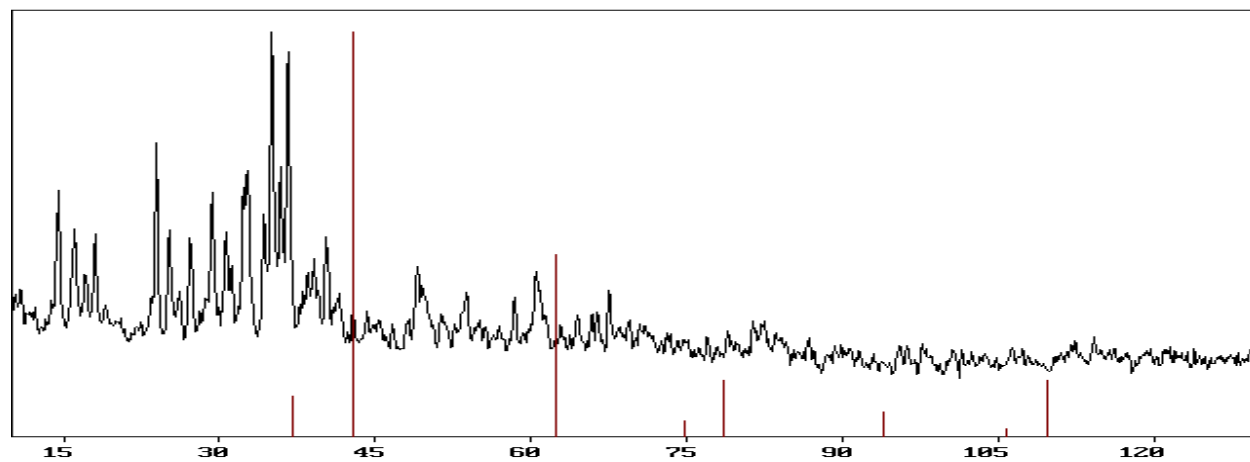
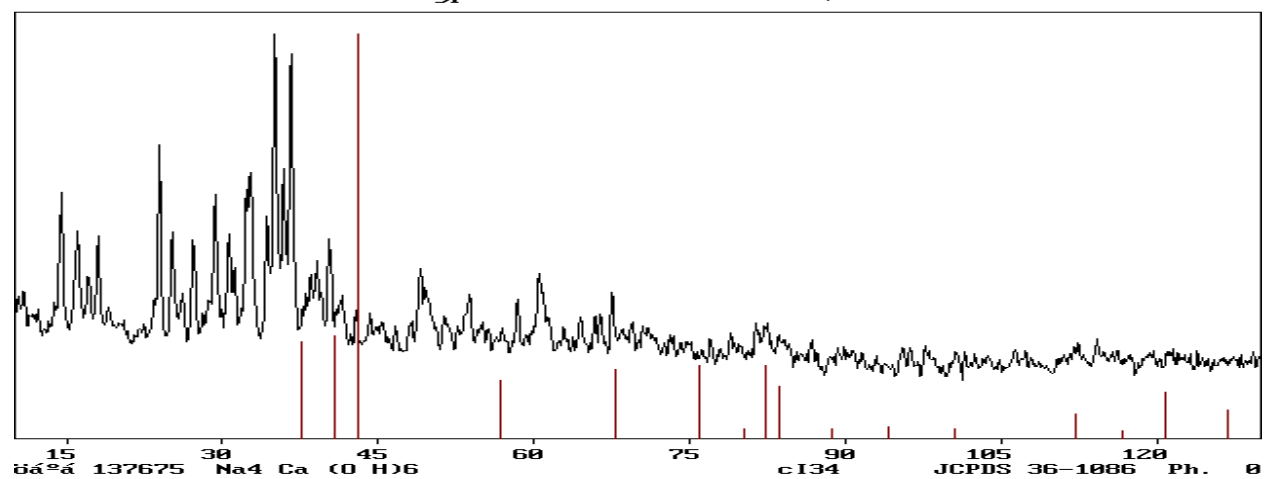
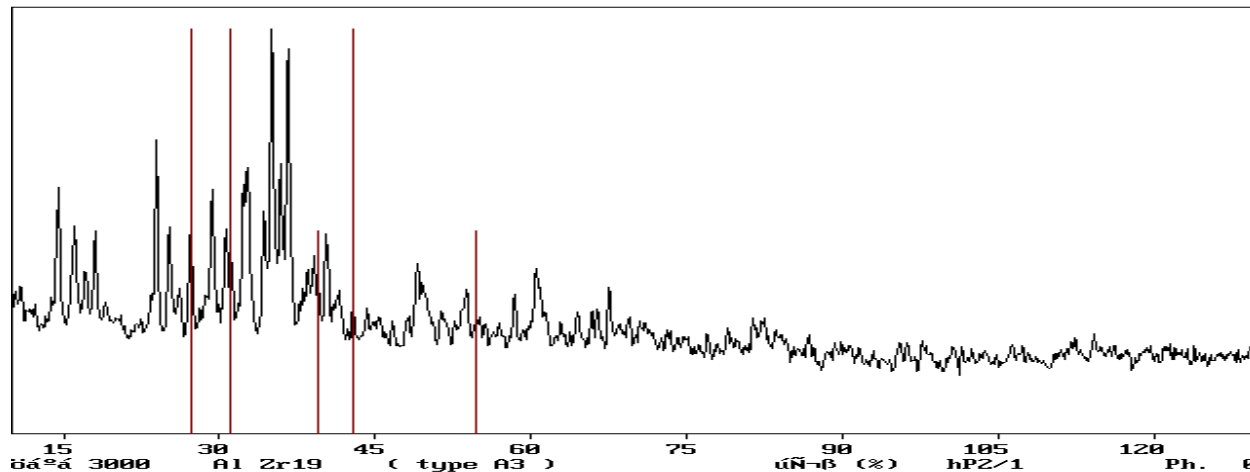
66° 38629 Al11.91 Ca19 Fe1.09 H8.09 078 Si18 tP272.1 (%JCPDS 89-5356 Ph. 0



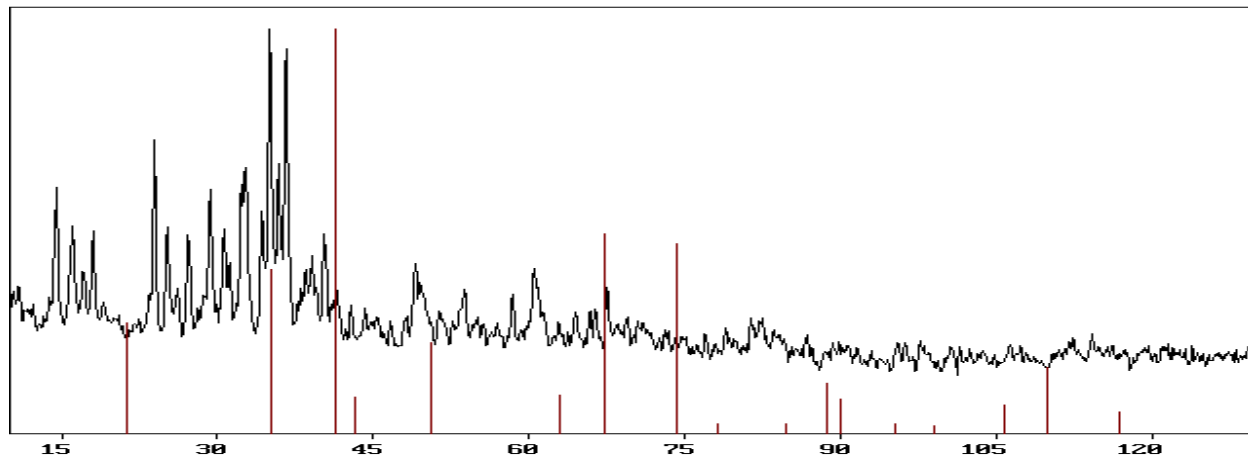
66° 38631 Al11.56 Ca19 Fe1.44 H8.44 078 Si18 tP272.8 (%JCPDS 89-5358 Ph. 0



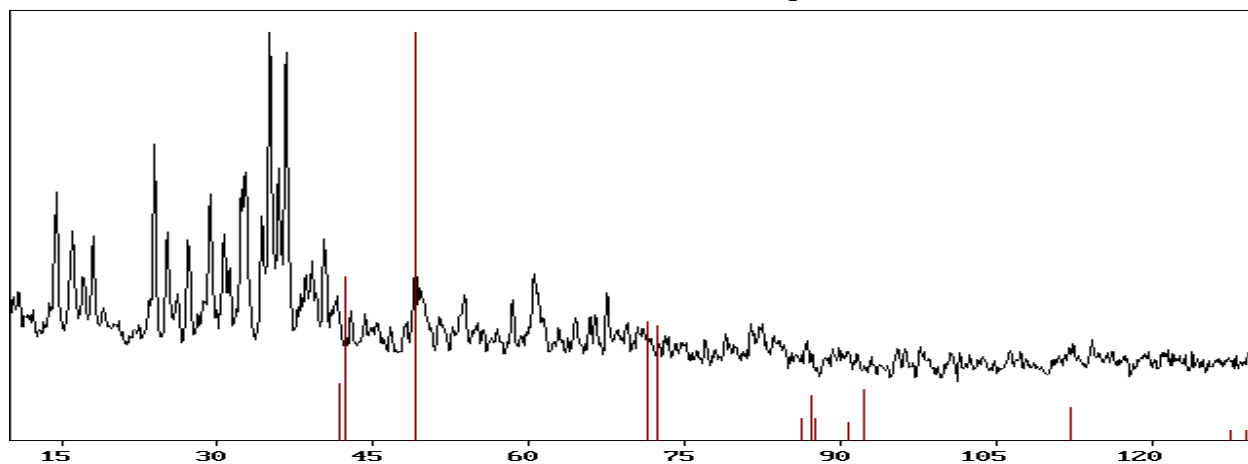




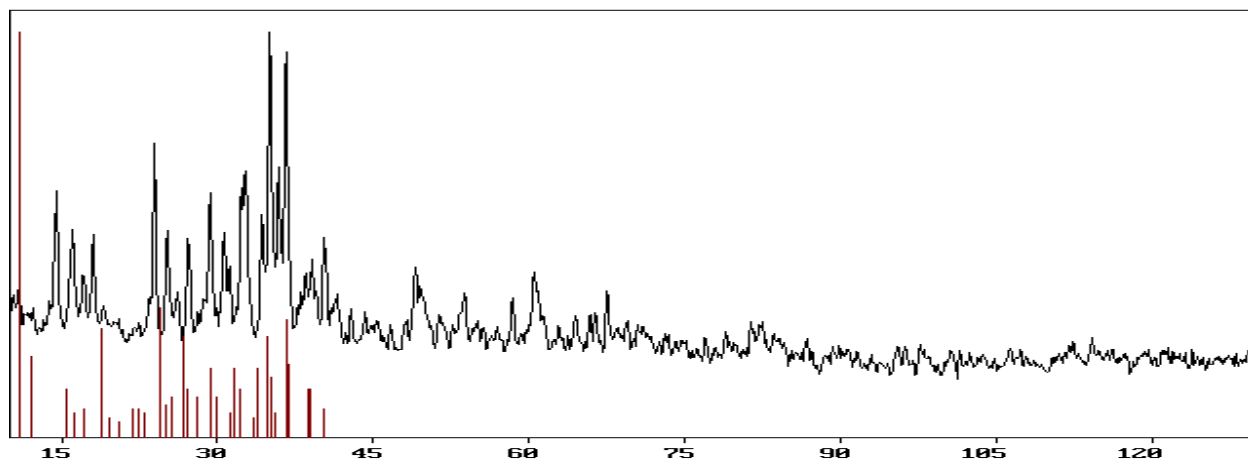
Һааа 1180 Fe3 O4 (H1.1, magnetite, T<1273 K) -пí (%) cF56/2 Ph. 0



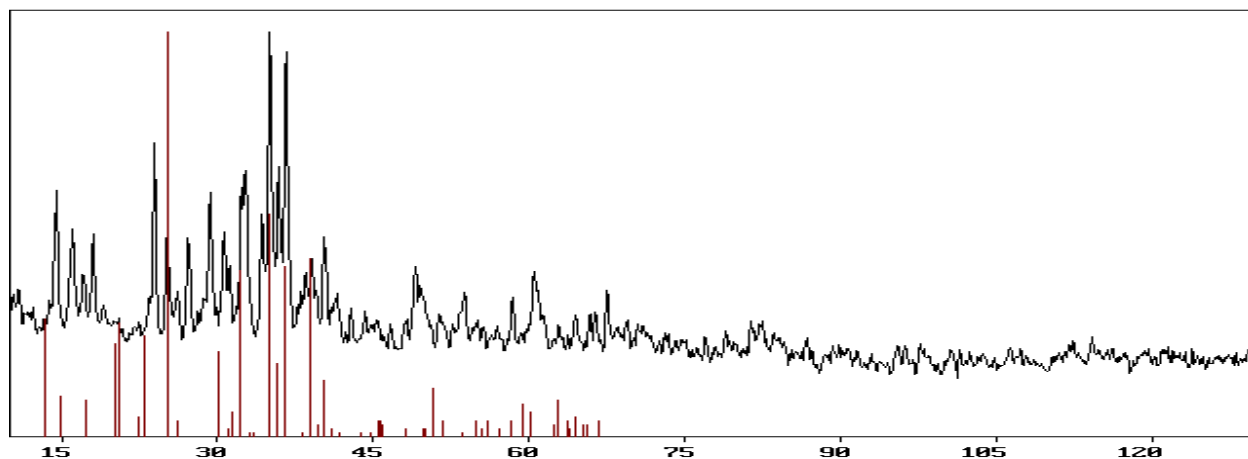
Фаза 29810 Fe O (at 12 K) тpиr (%) hR16/12 Ph. 0



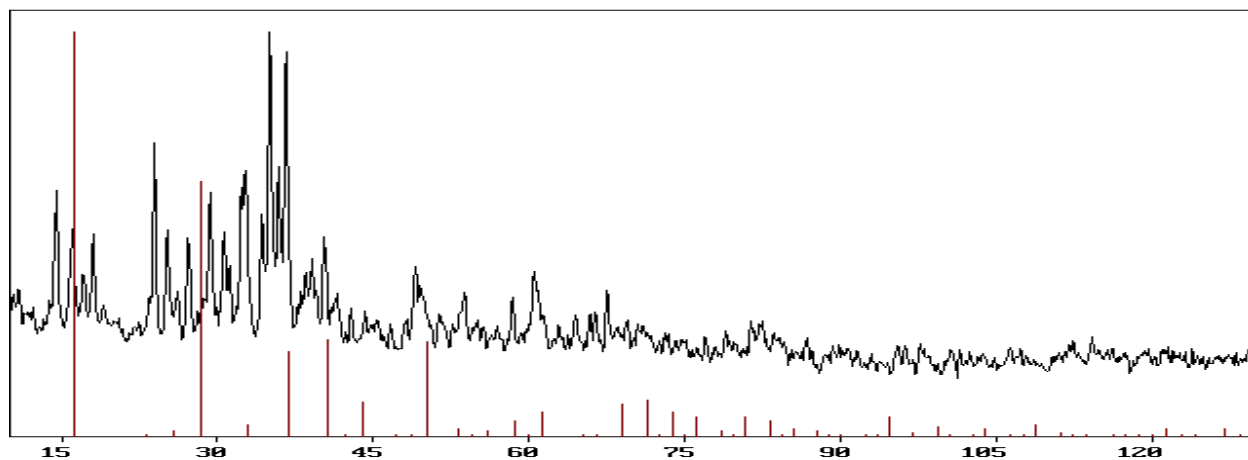
Һааа 127071 Na2 O*Al2 O3*2.71 Si O2*4.39 H2 O -пí JCPDS 43-577 Ph. 0



факт 134429 Na2 Al2 Si4 O12 * 6 H2 O hP152 JCPDS 38-435 Ph. 0

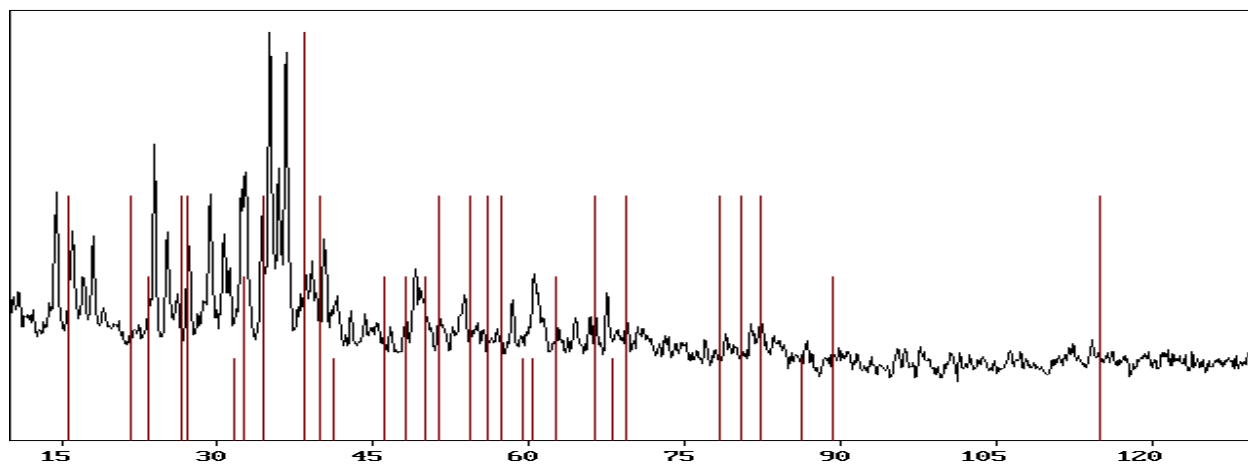


факт 220124 Na8 (Al6 Si6 O24) cP44 (%) JCPDS 71-5356 Ph. 0



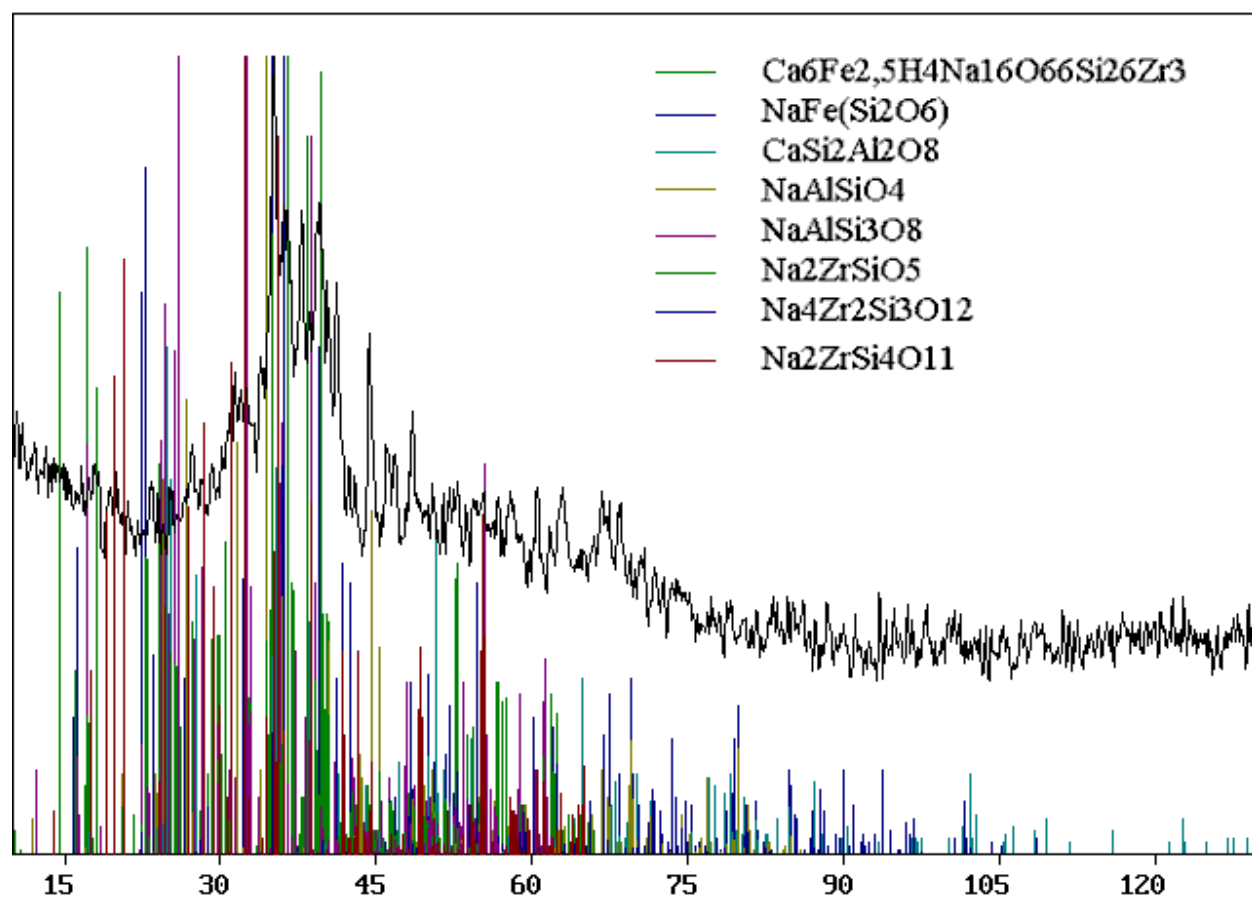
Фазы Na₈ZrSi₆O₁₈ – нет в базе данных.

Фаза 150197 Na4 Zr2 Si5 O16 JCPDS 28-1199 Ph. 0



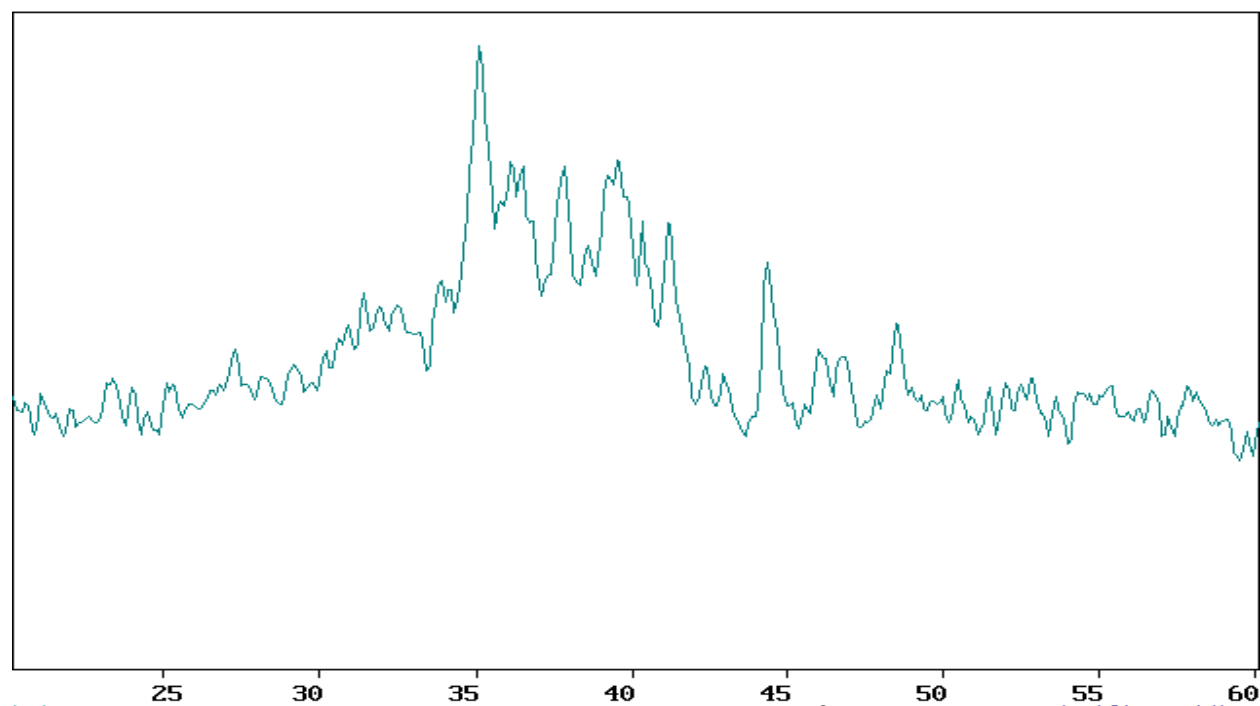
Образец 11 (таблица 27)

Основные фазы:

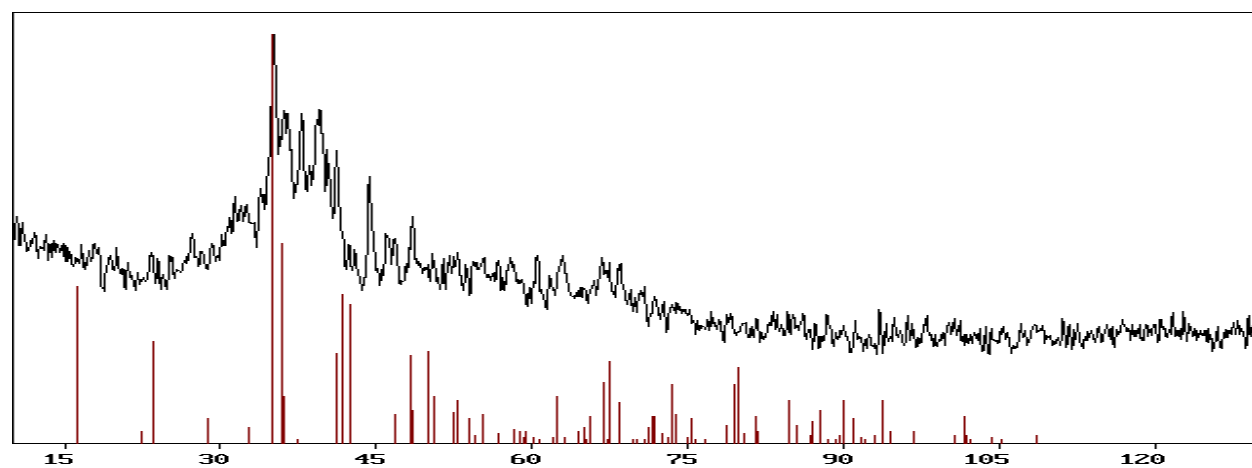
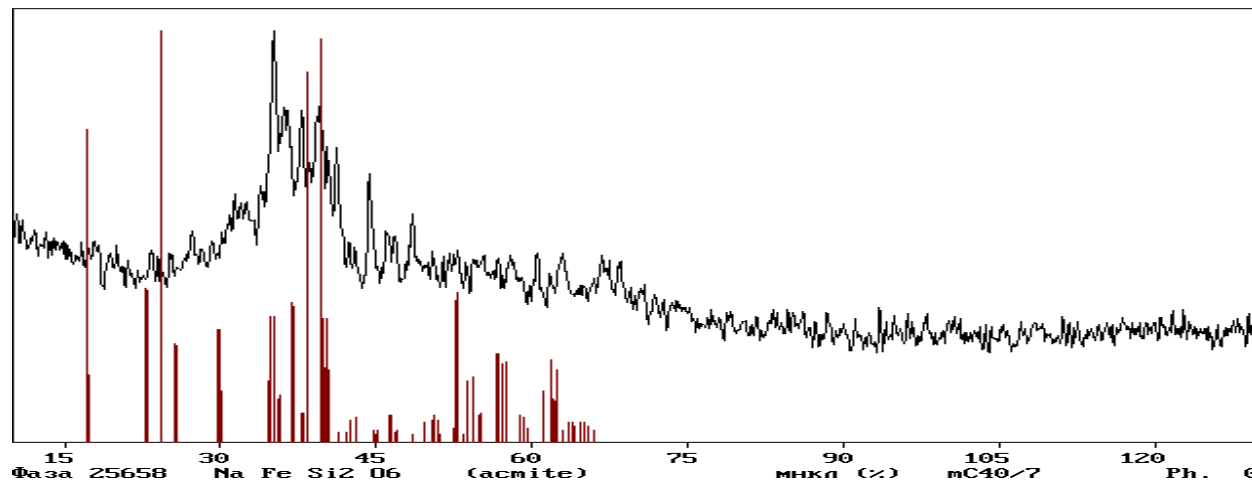
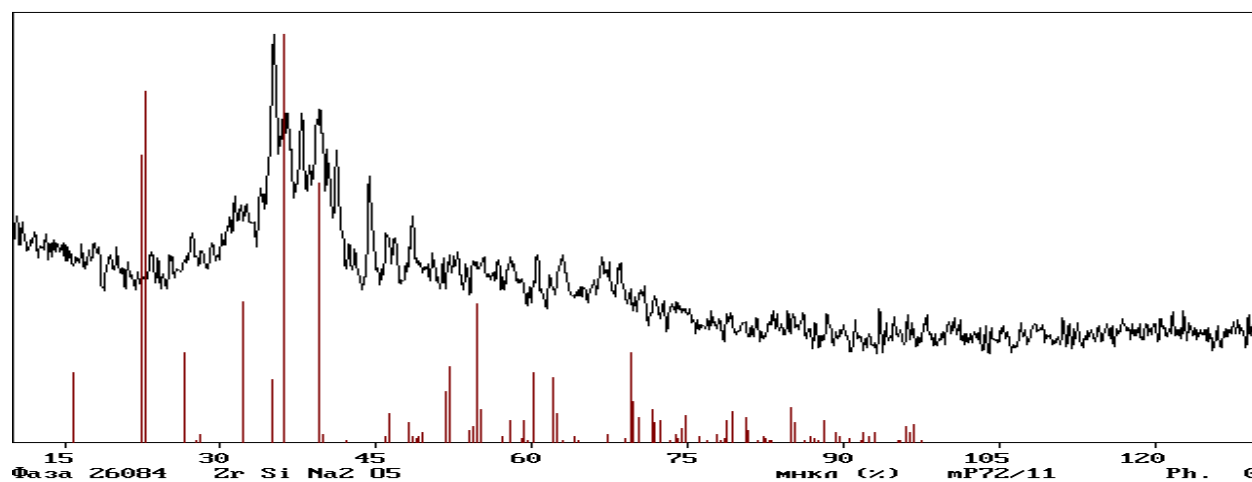
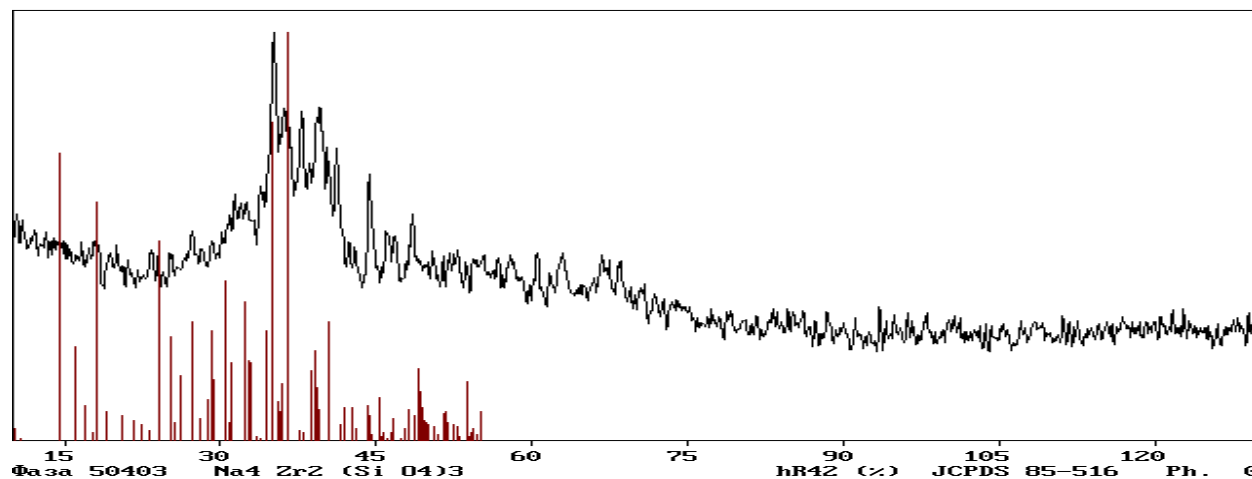


MEX2.TXT

01.01.2003

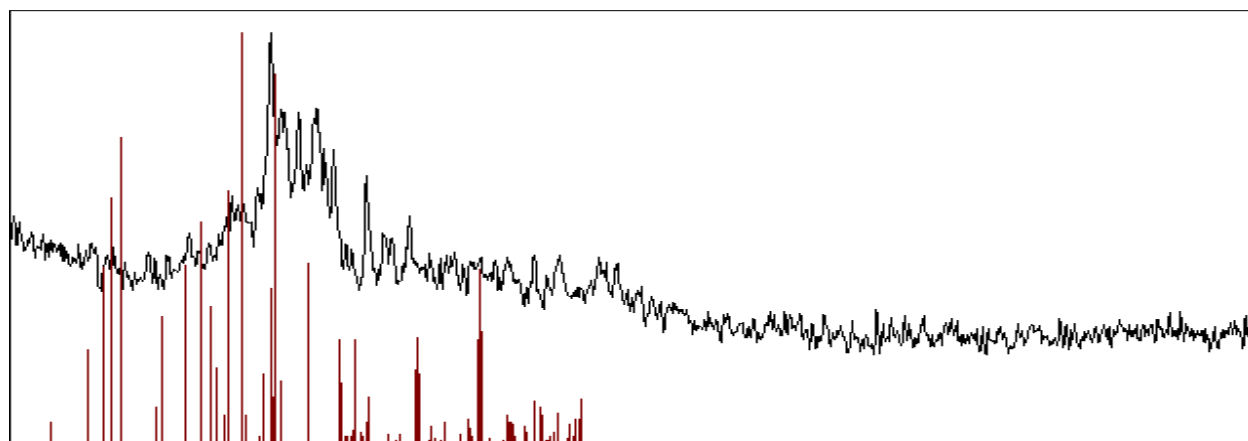


Фаза 51192 Ca6 Fe2.5 H4 Na16 O66 Si26 Zr3 hR123.5 (JCPDS 85-1305 Ph. 0



Фаза 83839 Na2 Zr Si4 O11

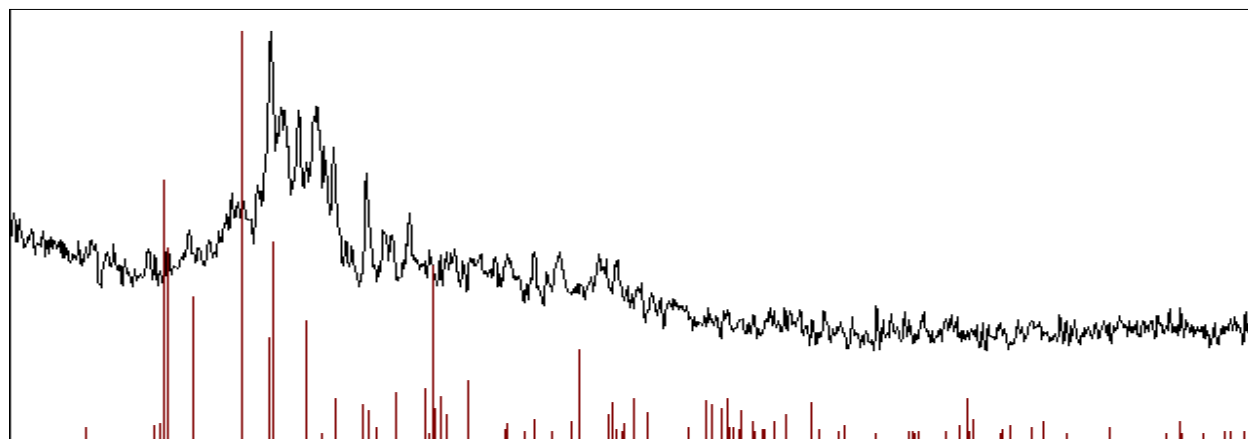
mC72 (%) JCPDS 72-1452 Ph. 8



Фаза 29357 Ca Si2 Al2 O8

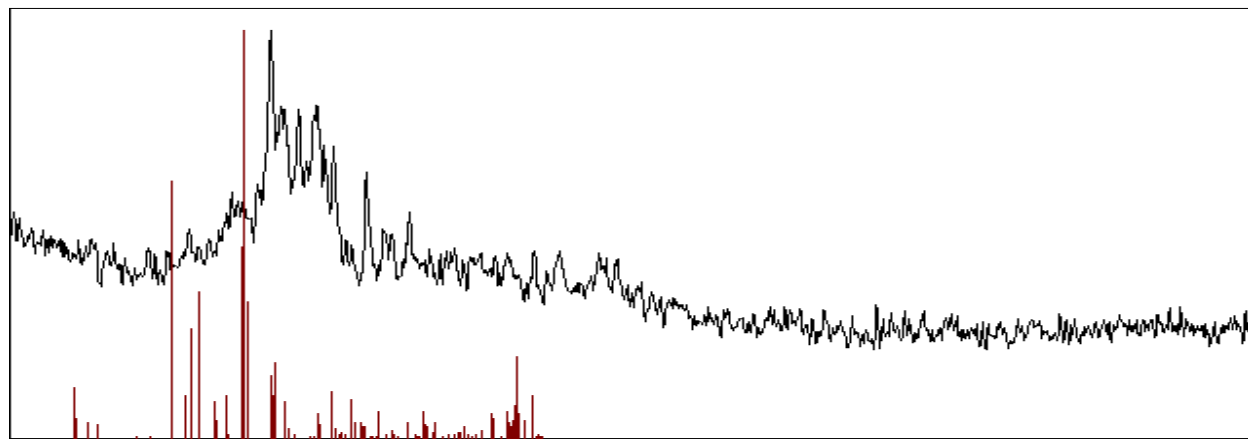
(anorthite)

мнкп (%) JCPDS 72-1452 Ph. 8



Фаза 39697 Na (Al Si3 O8)

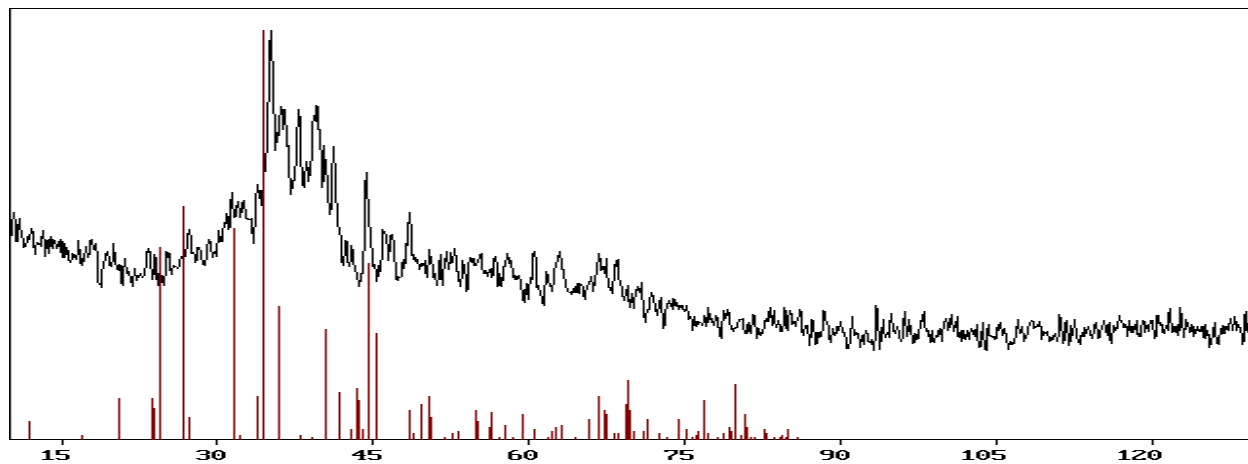
аР26 (%) JCPDS 89-6424 Ph. 8



Фаза 42036 (Na,K) Al Si O4

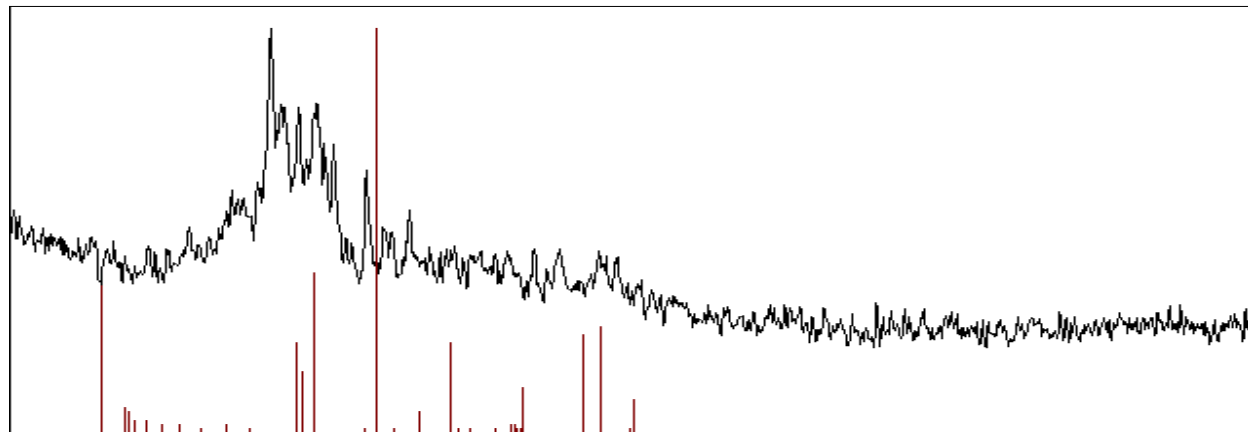
- nepheline

hP56 (%) JCPDS 89-8763 Ph. 8

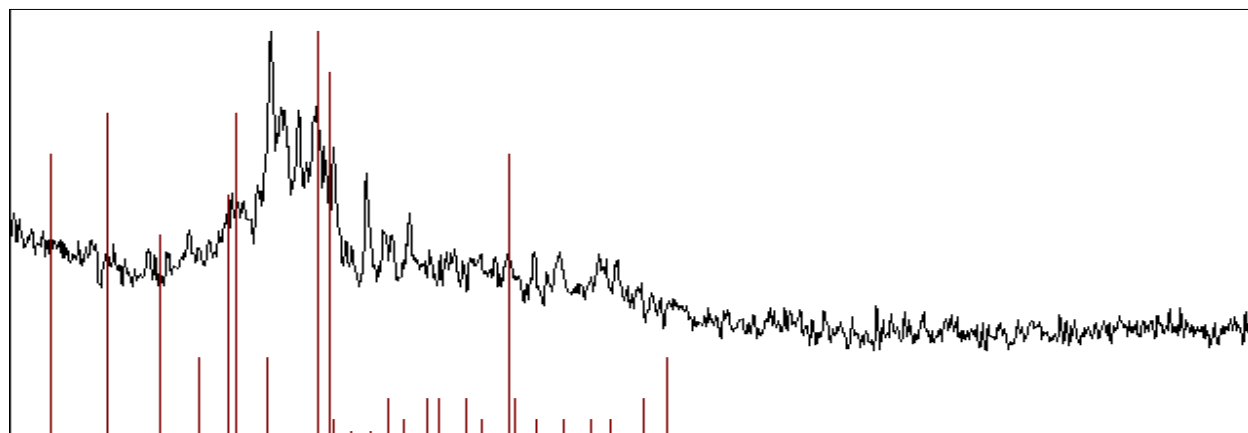


Дополнительные/ возможные фазы:

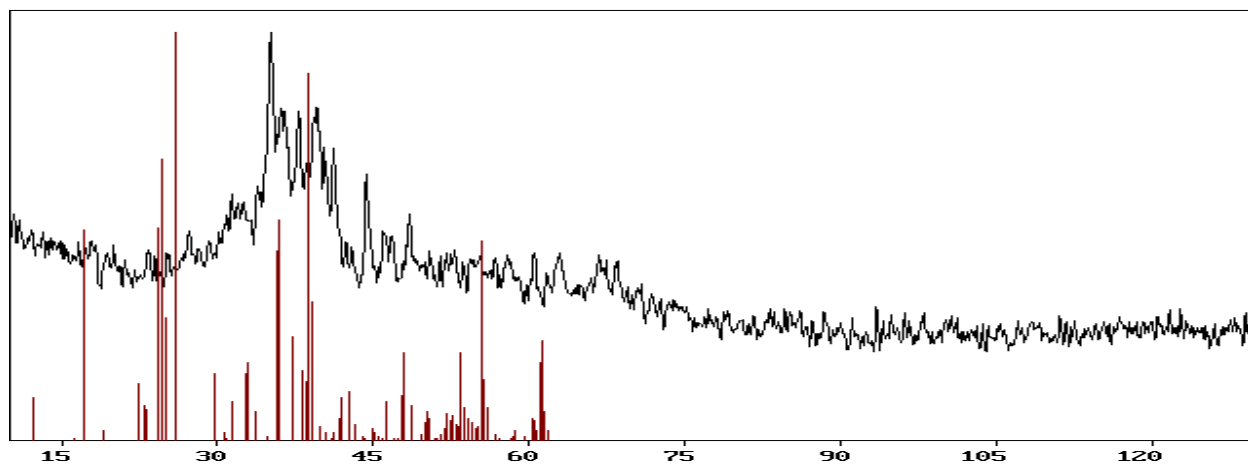
Фаза 139061 Na₂ Zr O₃ nC48 JCPDS 35-770 Ph. 9



Фаза 148824 Na₁₄ Zr₂ Si₁₀ O₃₁ опр JCPDS 29-1459 Ph. 9

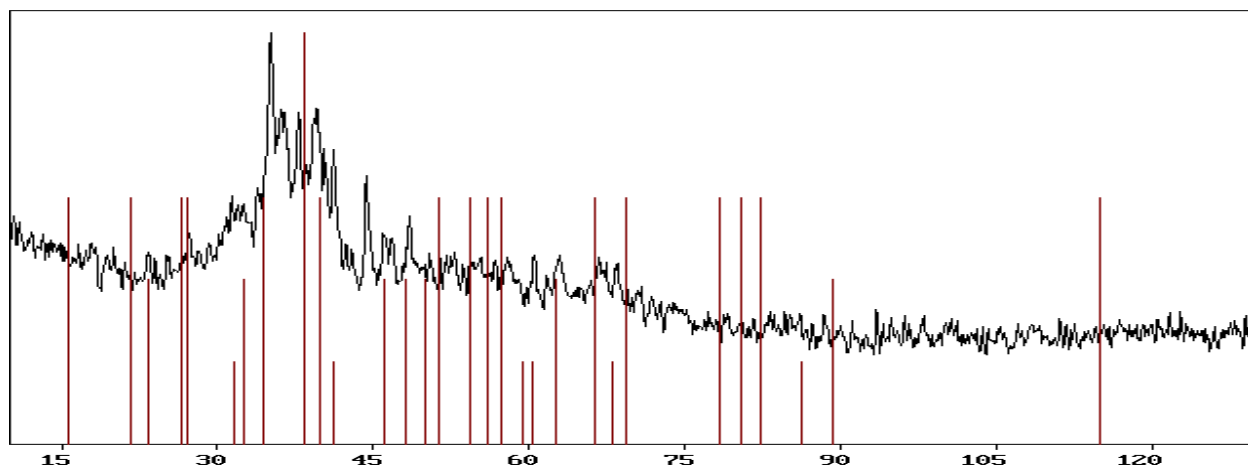


Фаза 82196 Na₂ Zr Si₂ O₇ aP24 (%) JCPDS 73-2309 Ph. 7



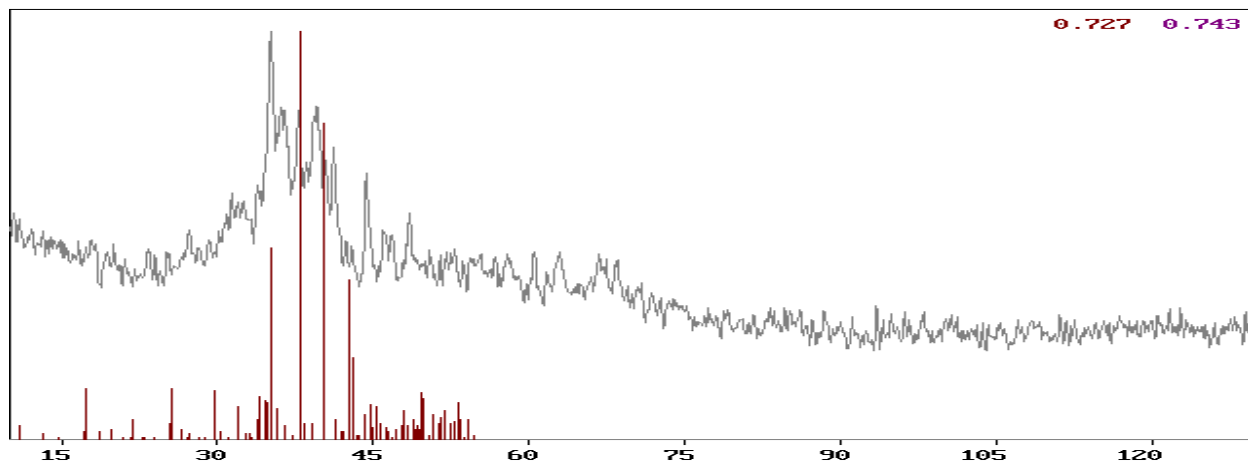
Фаза 150197 Na4 Zr2 Si5 O16

JCPDS 28-1199 Ph. 0



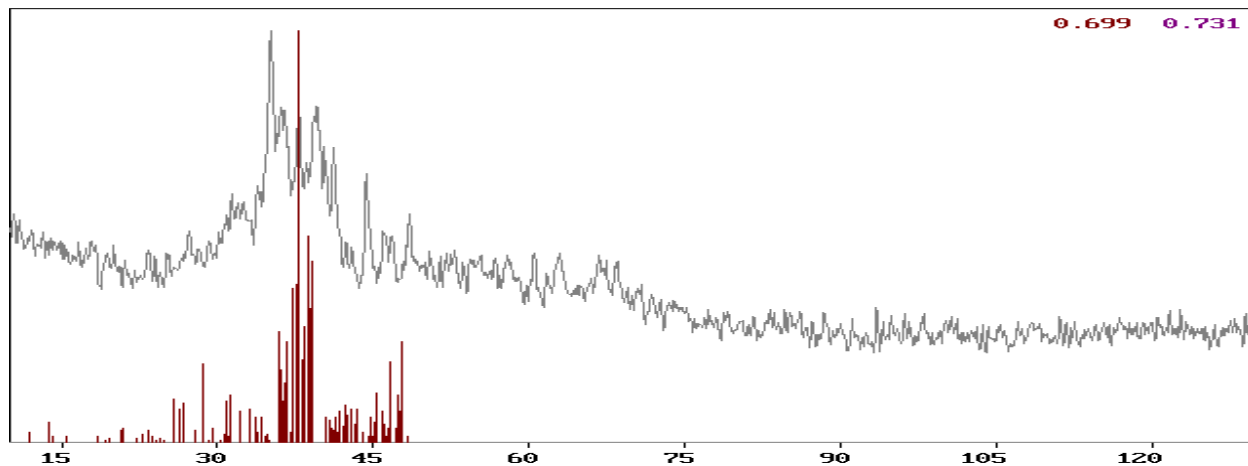
Фаза 38631 Al11.56 Ca19 Fe1.44 H8.44 O78 Si18 tP272.8 (%JCPDS 89-5358 Ph. 0

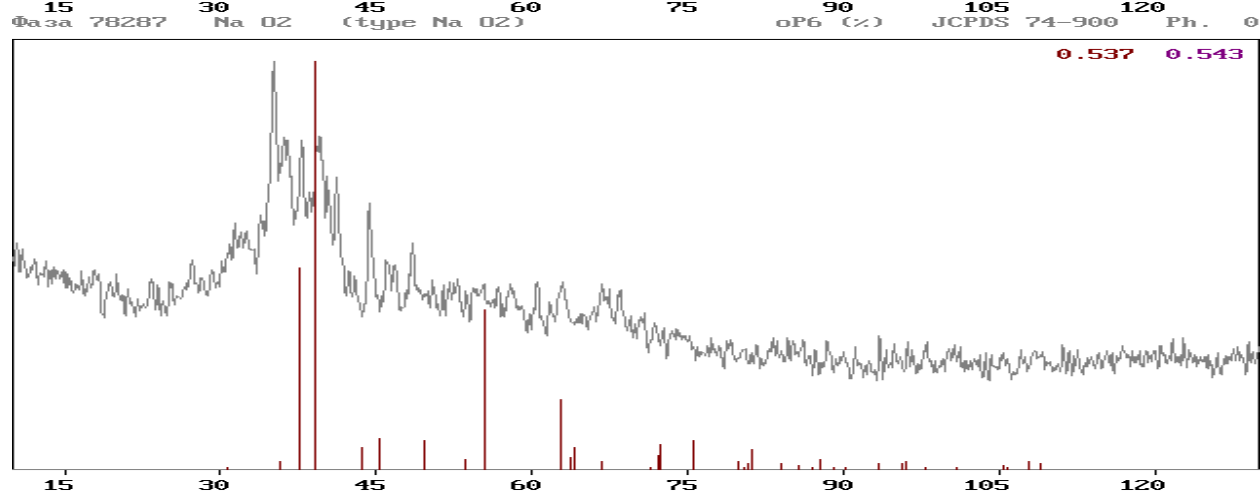
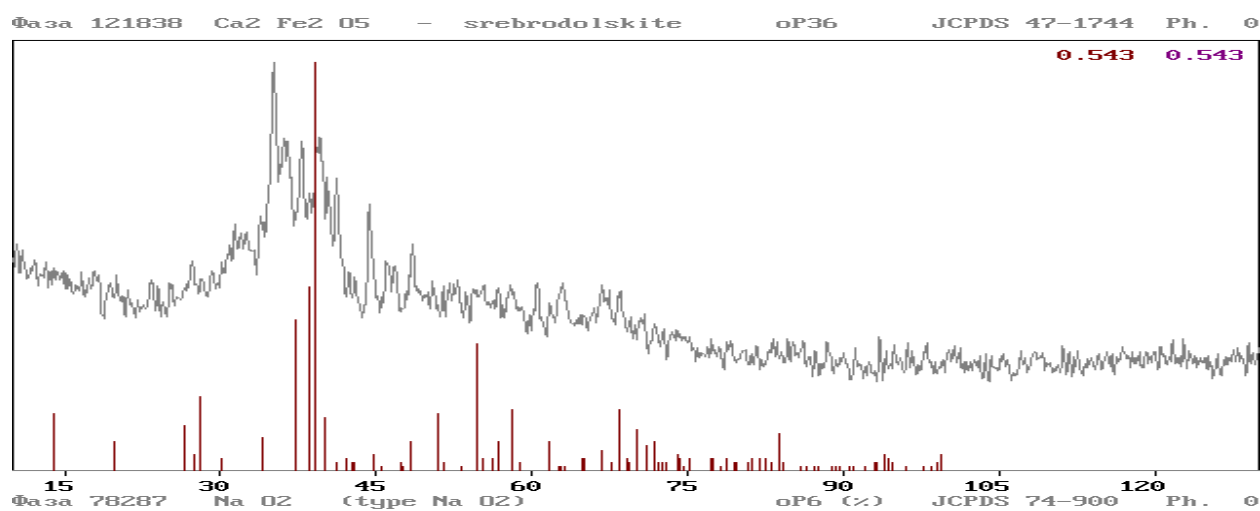
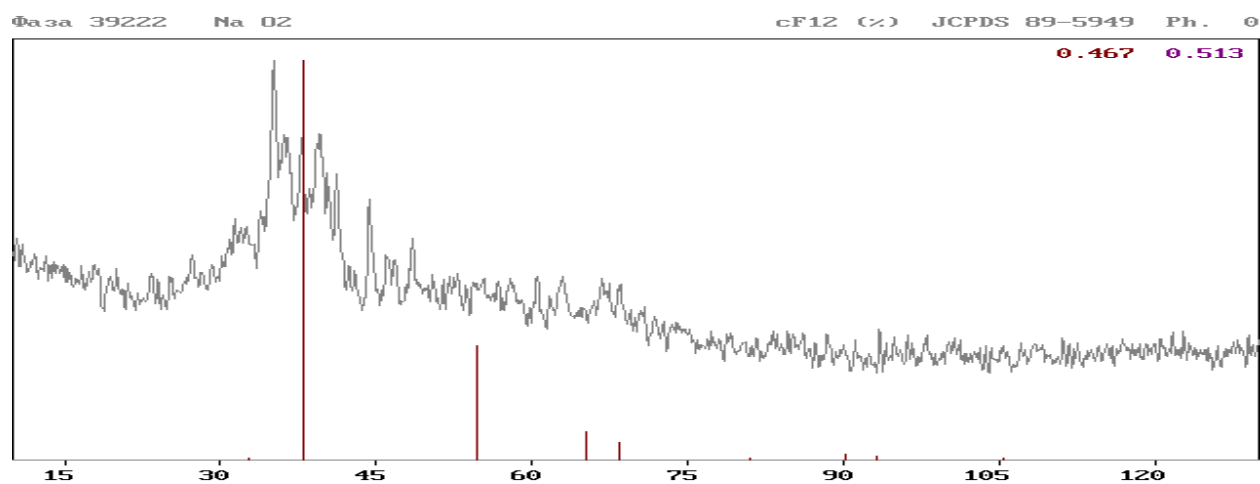
0.727 0.743



Фаза 63683 Na2 Ca6 (Si2 O7) (Si O4)2 mP108 (%) JCPDS 80-1296 Ph. 0

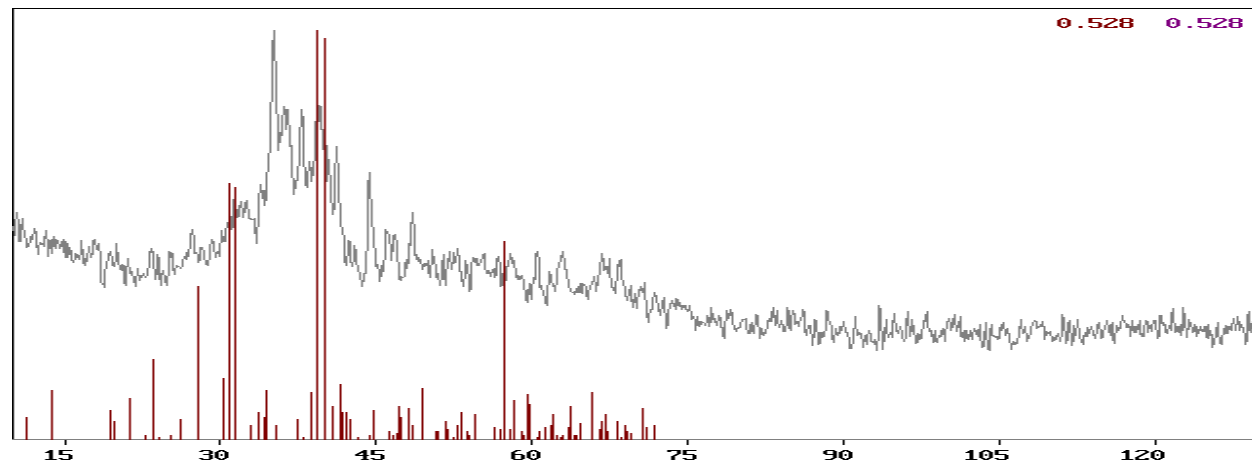
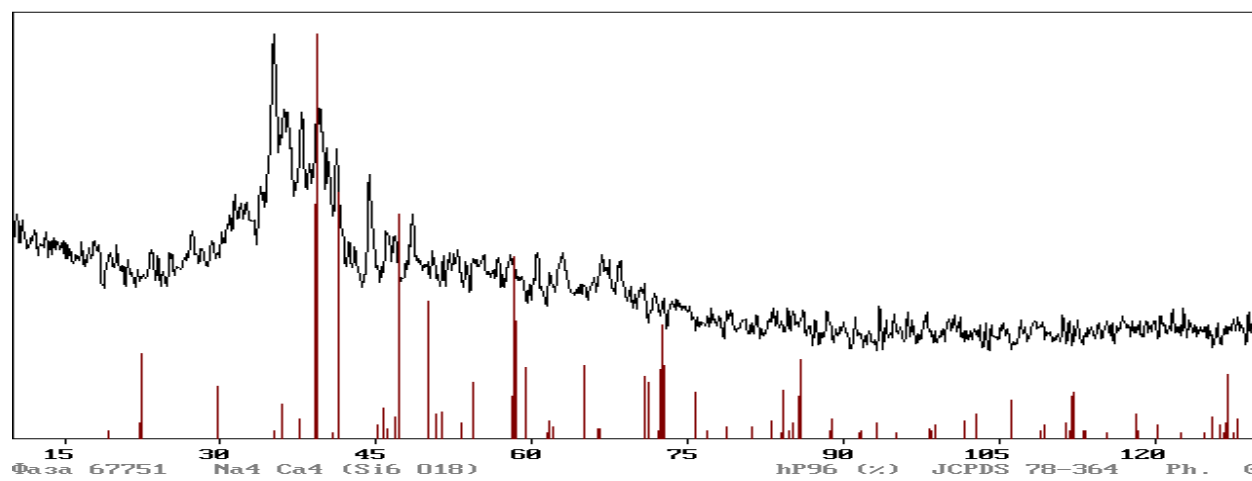
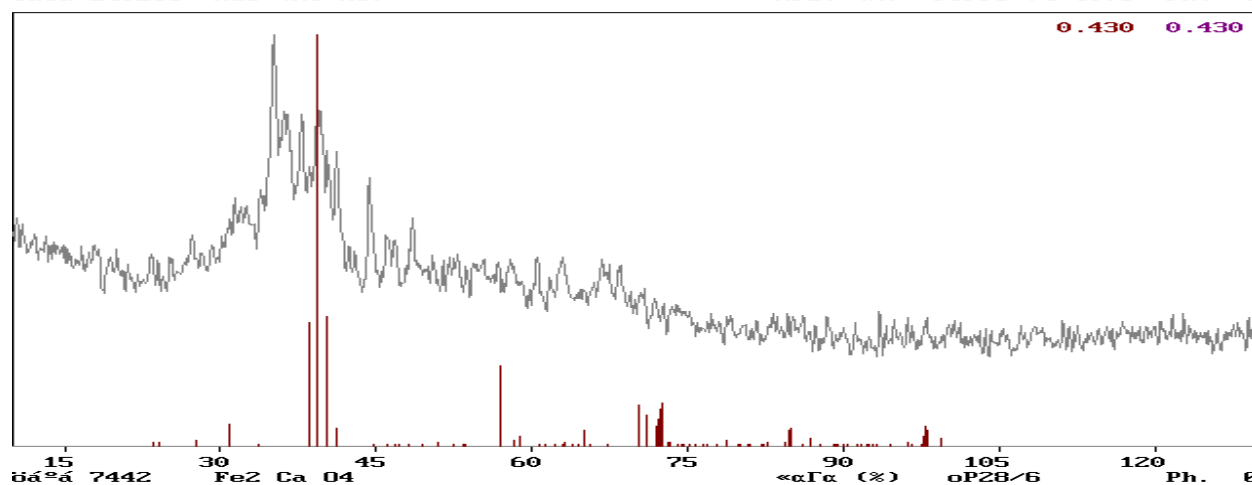
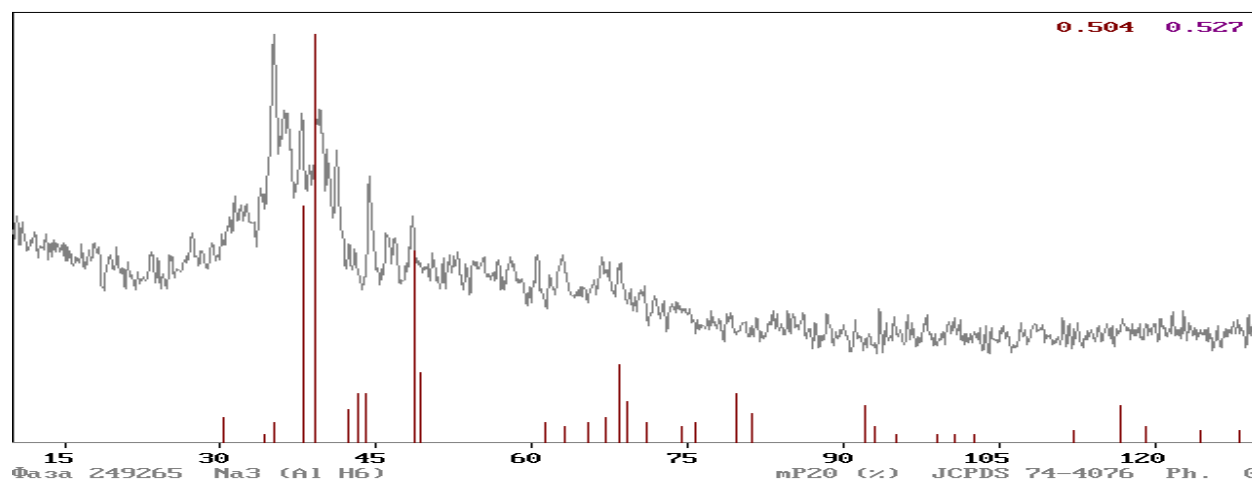
0.699 0.731



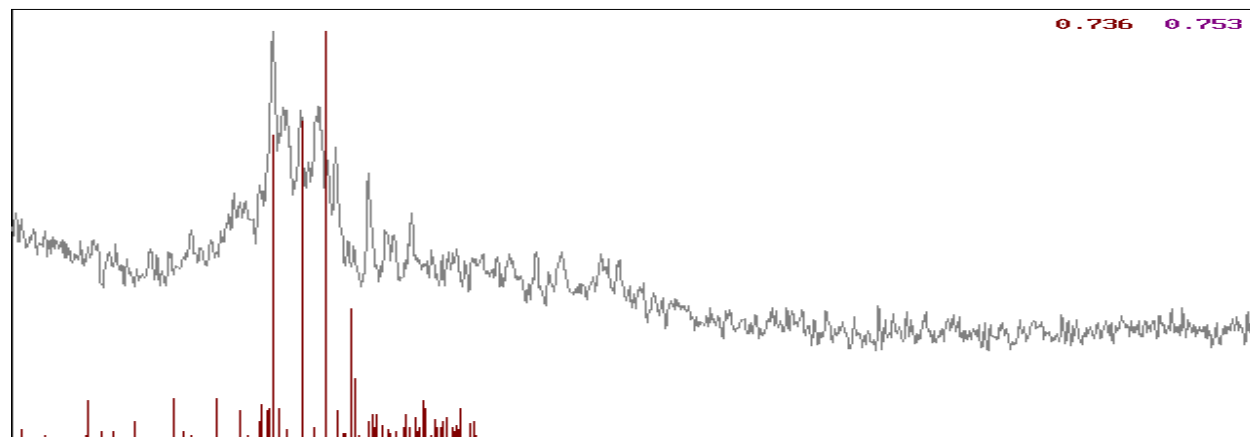


Phase 130560 Zr3 Fe H5.6

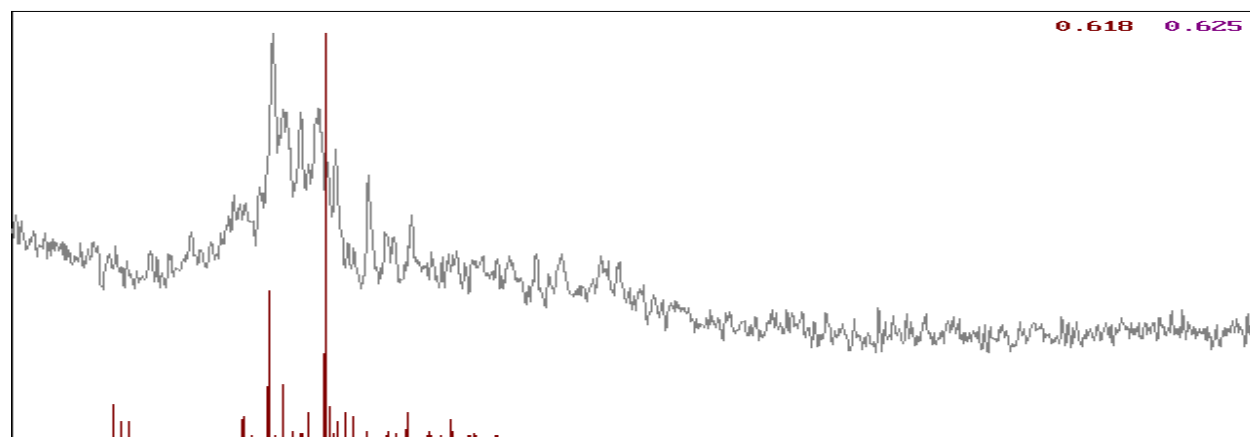
JCPDS 41-1066 Ph. 0



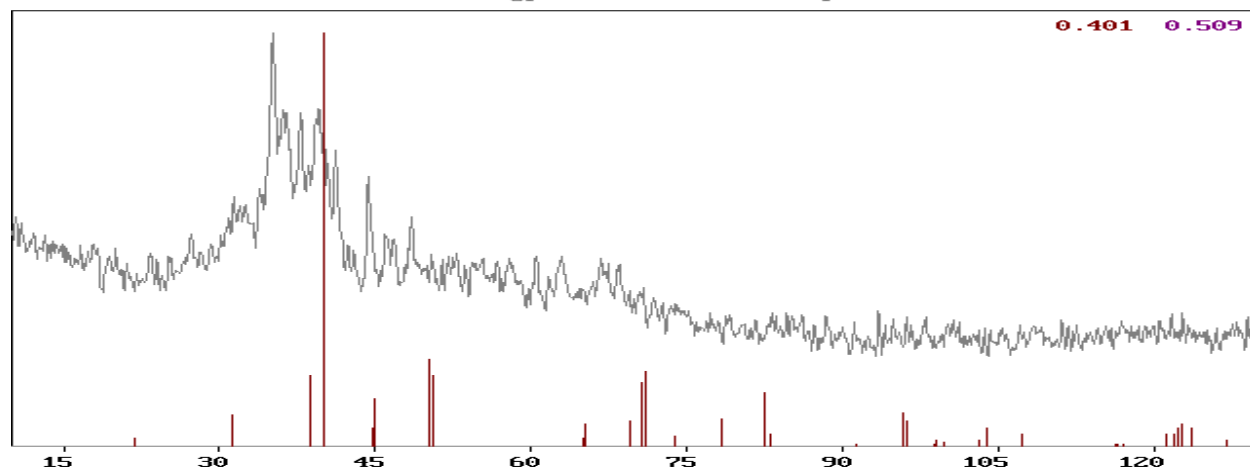
Phase 38629 Al11.91 Ca19 Fe1.09 H8.09 O78 Si18 tP272.1 (%JCPDS 89-5356 Ph. 0

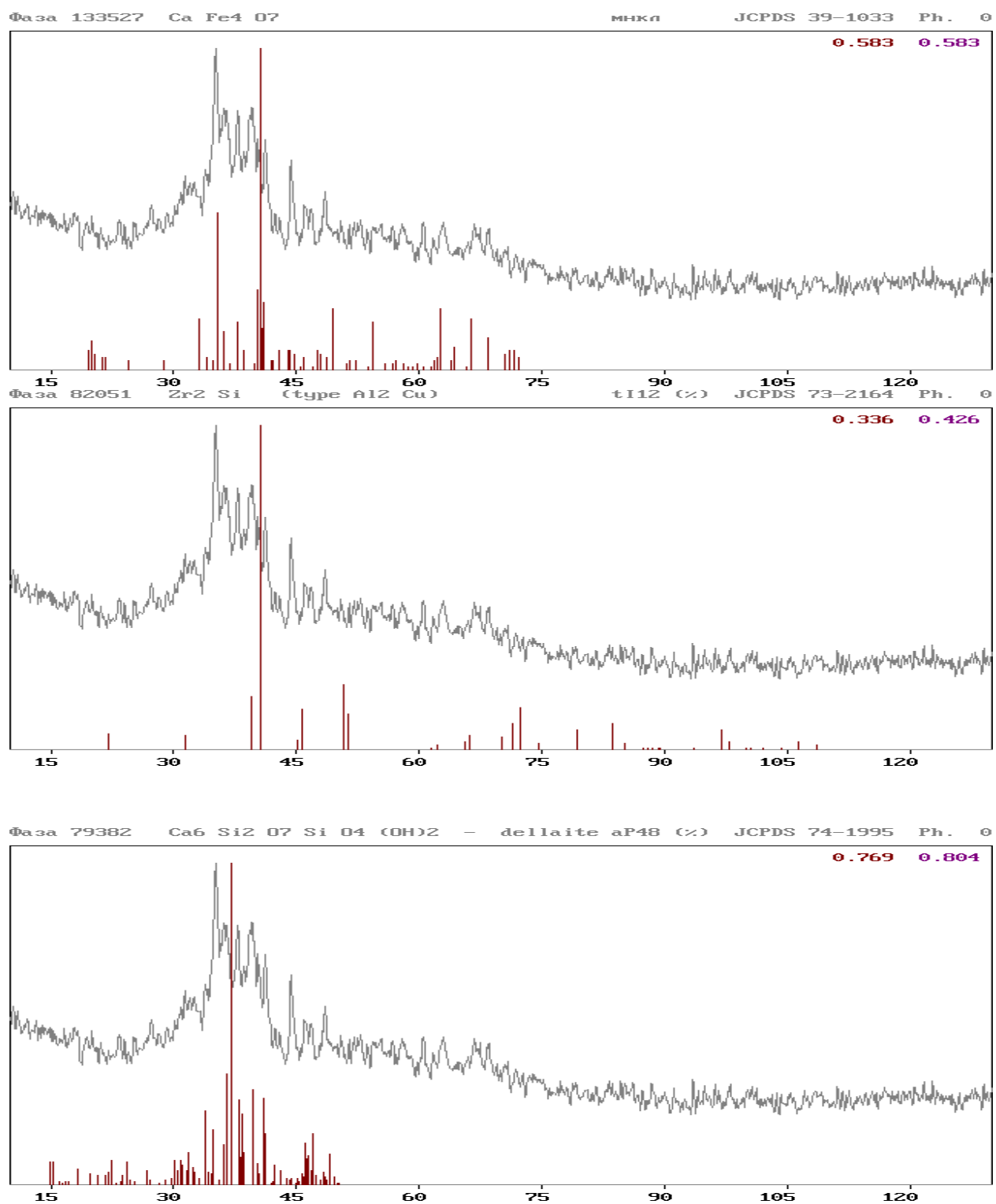


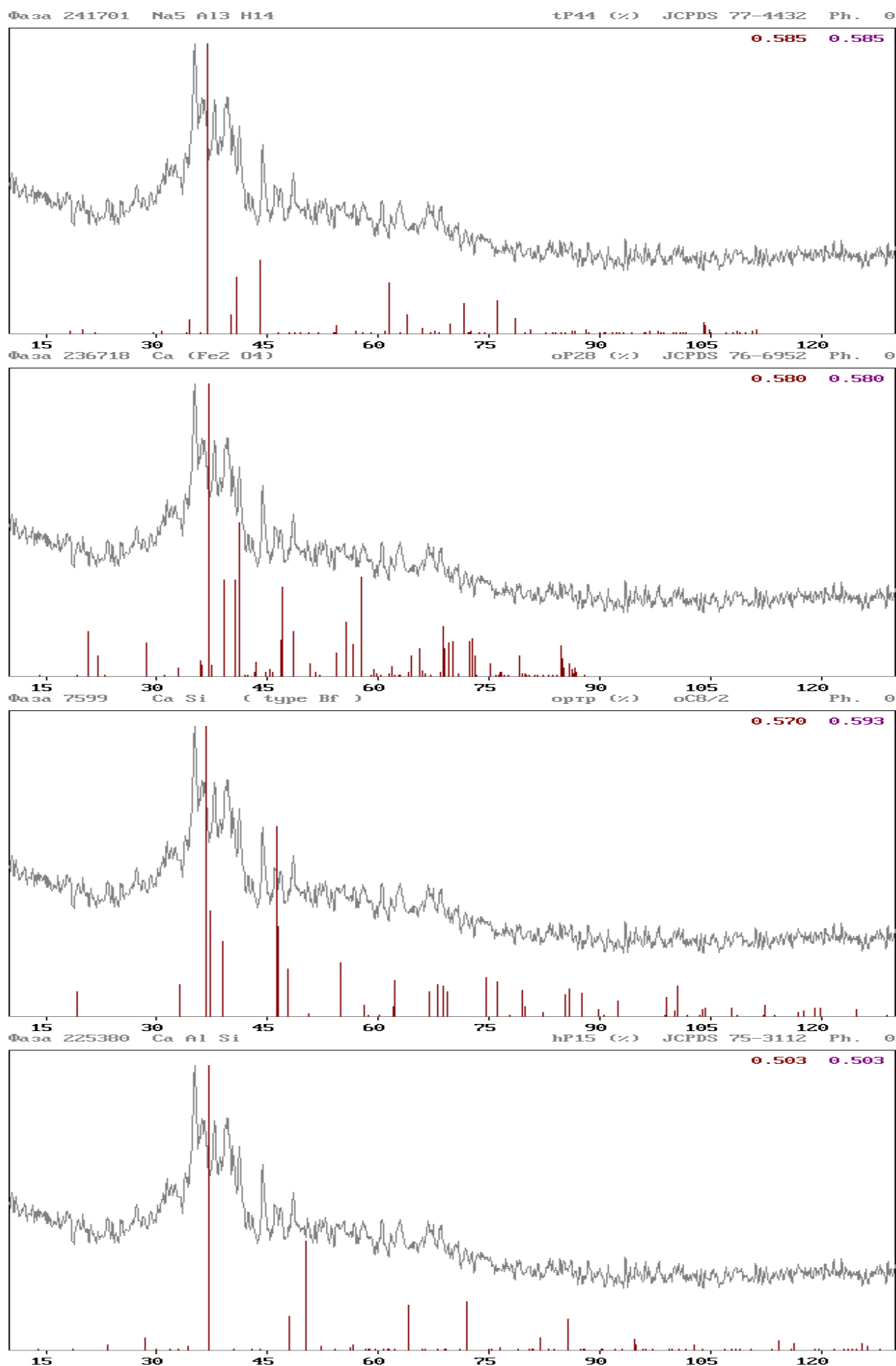
Phase 79103 Ca3.6 Fe14.4 O25.2 mC172.8 (%JCPDS 74-1716 Ph. 0



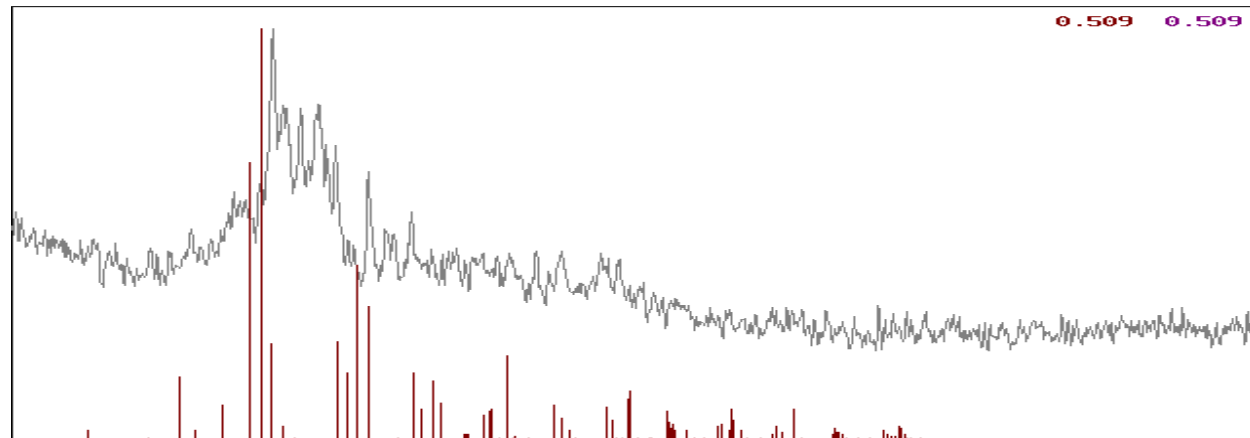
Phase 3083 Zr2 (Si,Al) (type C16) refp (%) t112/2 Ph. 0



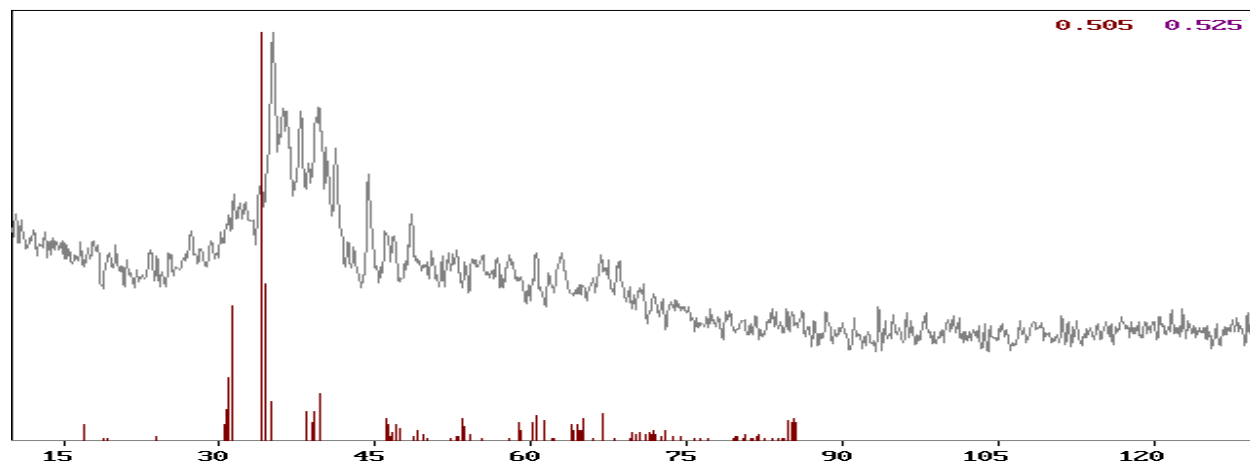




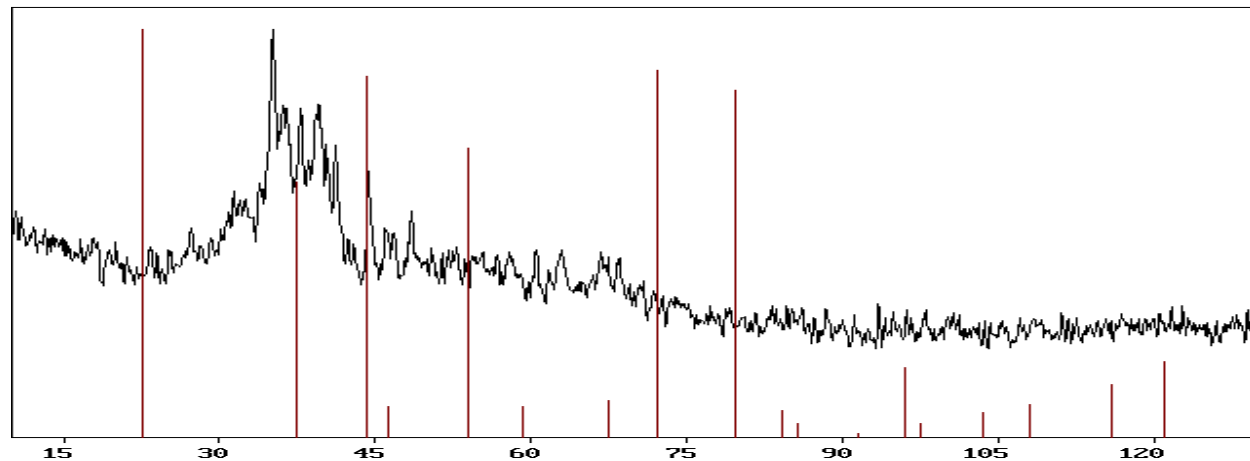
Φa3a 230690 Ca Al H5 oP28 (%) JCPDS 75-8434 Ph. 0



Φa3a 226672 Si O2 mC48 (%) JCPDS 75-4408 Ph. 0

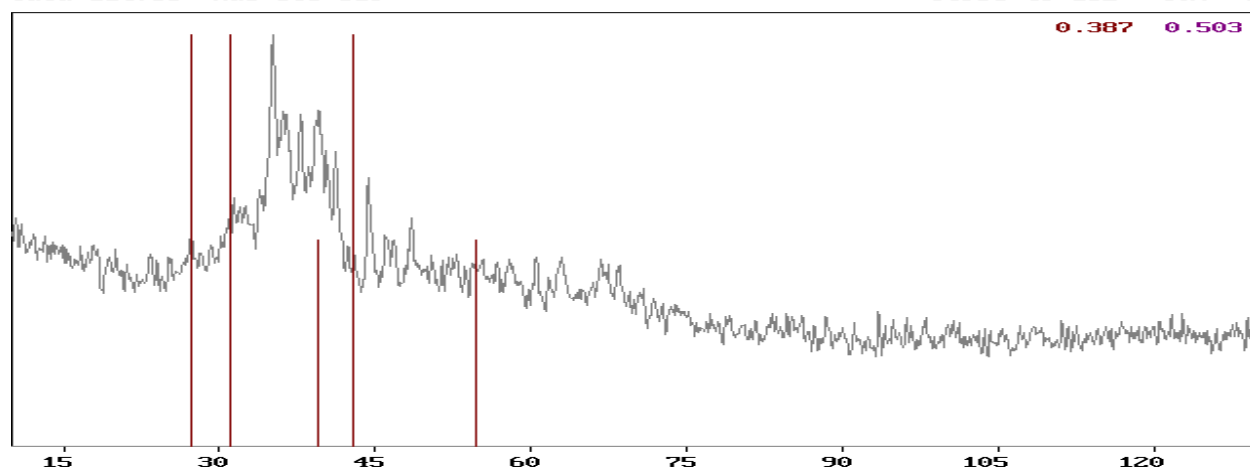


Φa3a 1182 Al2 O3 -gamma (faulted H1.1) xy6 (%) cF56/2 Ph. 0



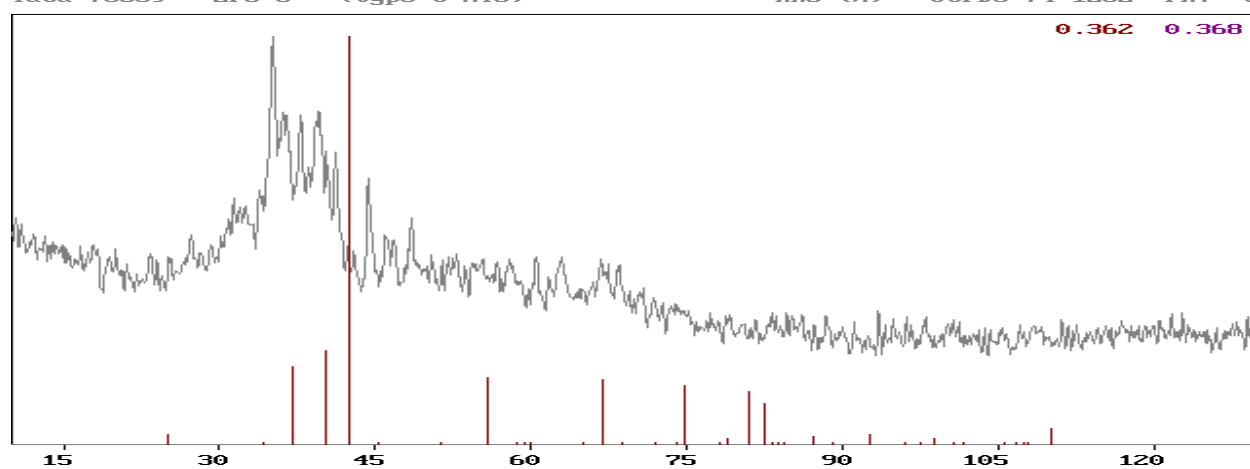
Фаза 114756 Na6 Si8 O19

JCPDS 49-162 Ph. 0



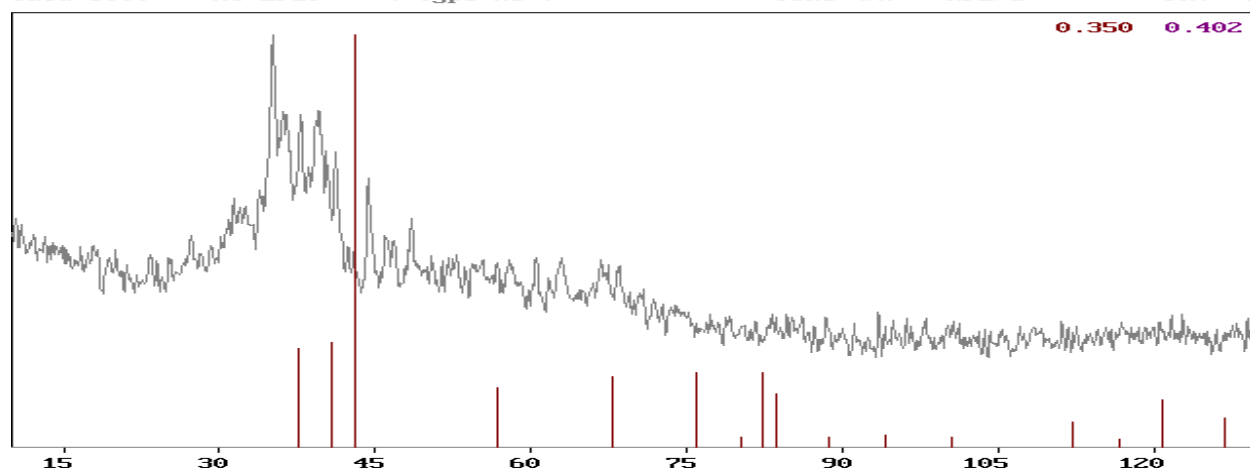
Фаза 78669 Zr3 O (type C Ni3)

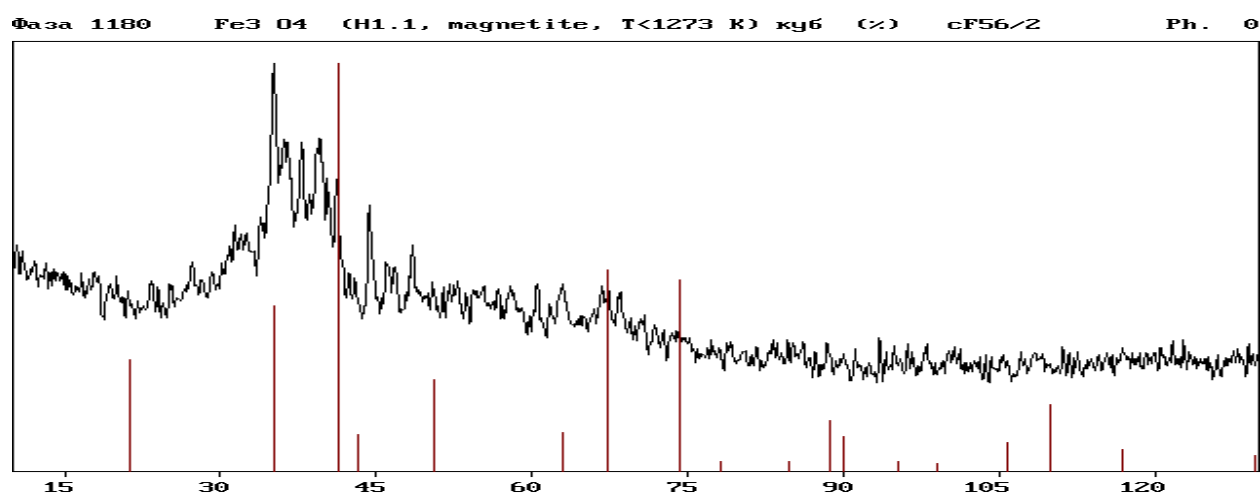
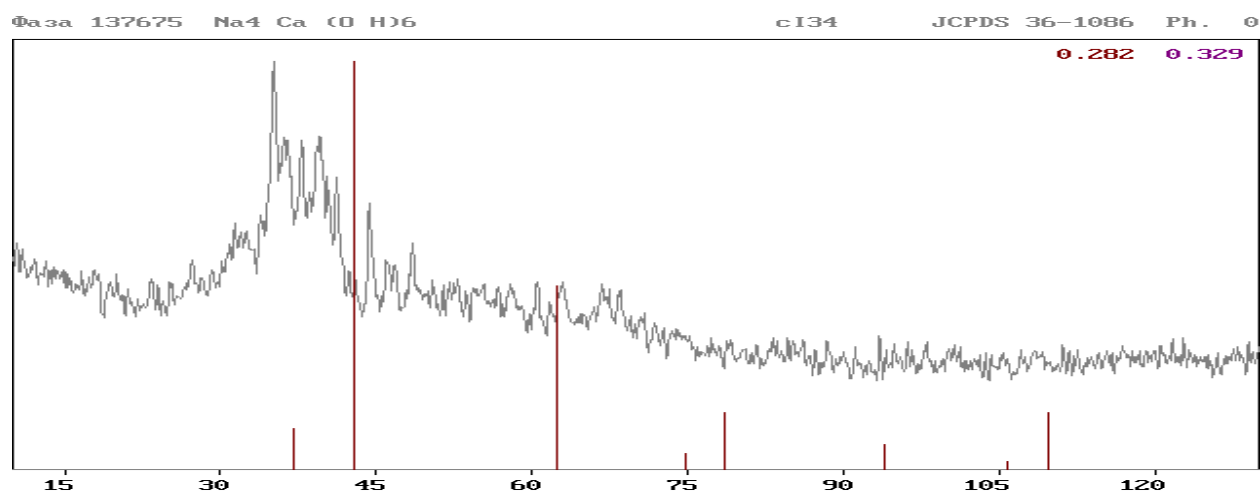
hR8 (%) JCPDS 74-1282 Ph. 0



Фаза 3000 Al Zr19 (type A3)

рек (%) hP2/1 Ph. 0

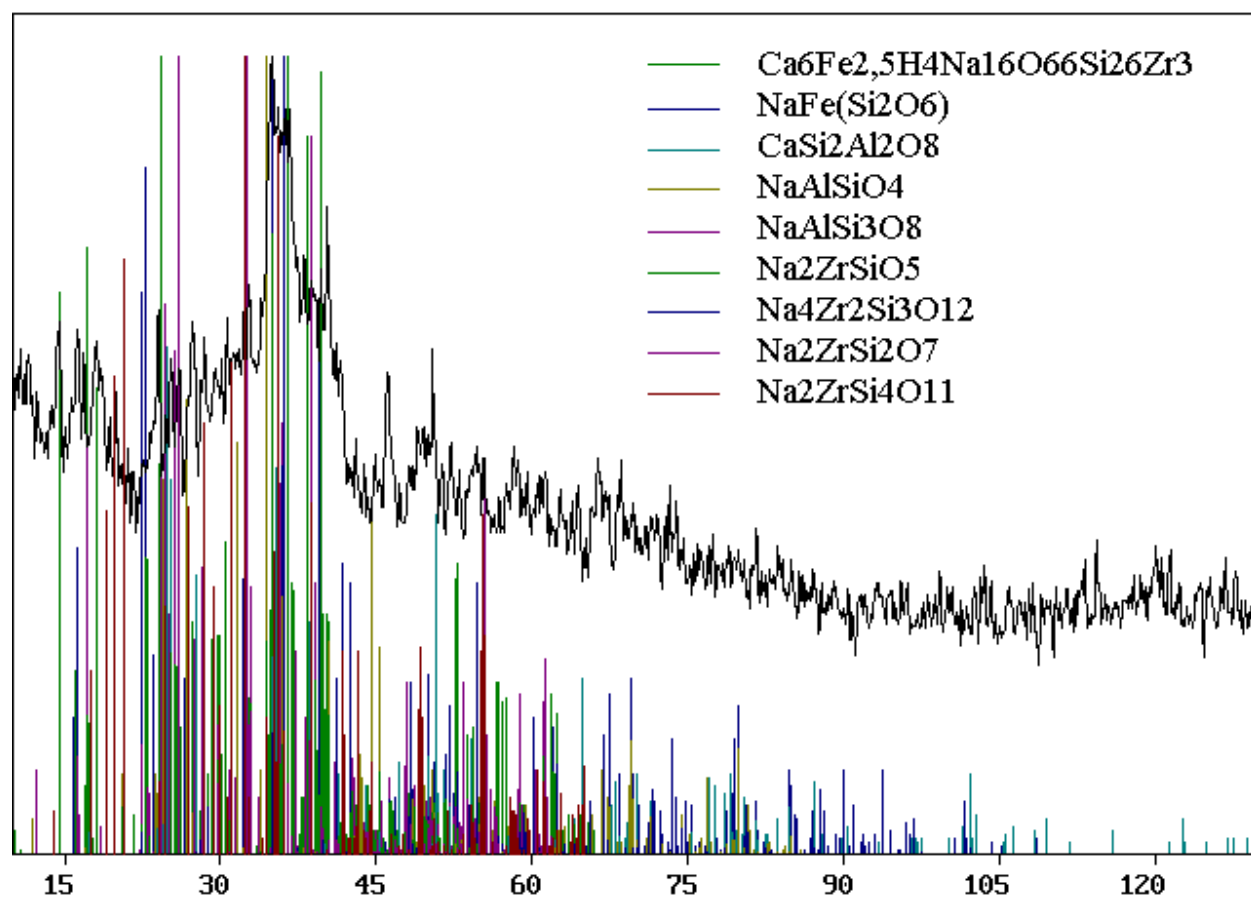




Фазы Na₈ZrSi₆O₁₈ – нет в базе данных.

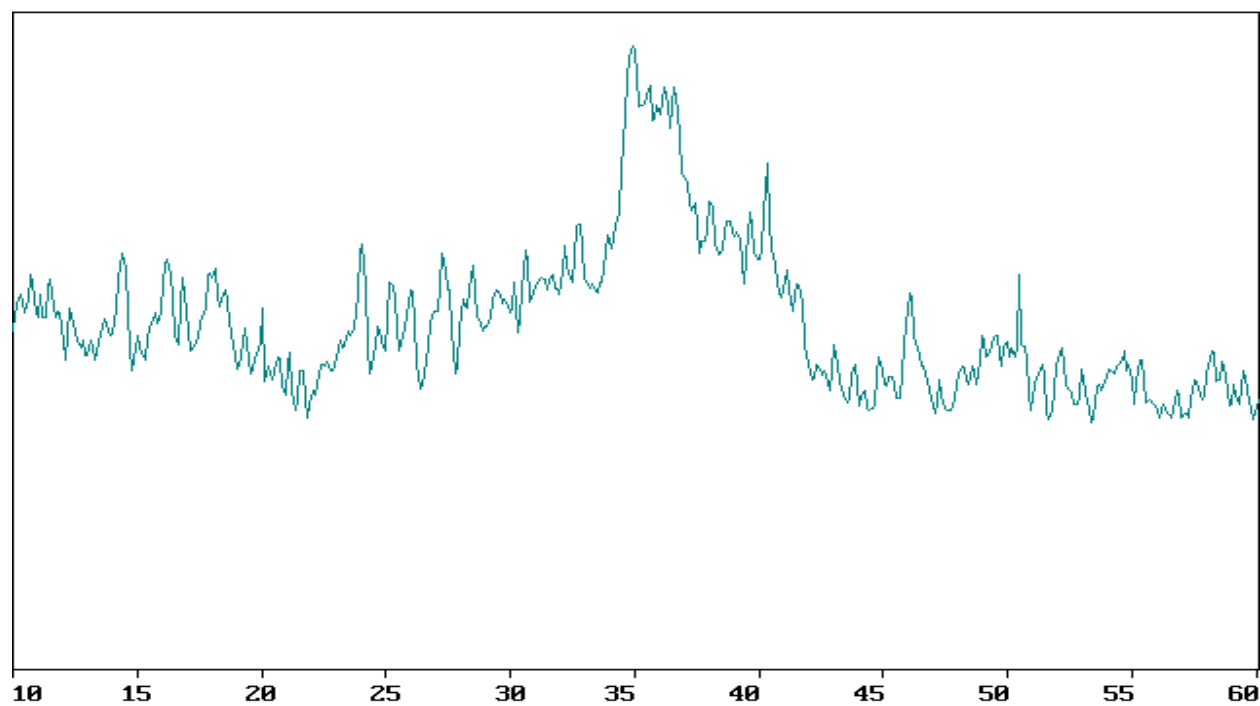
Образец 14 (таблица 27)

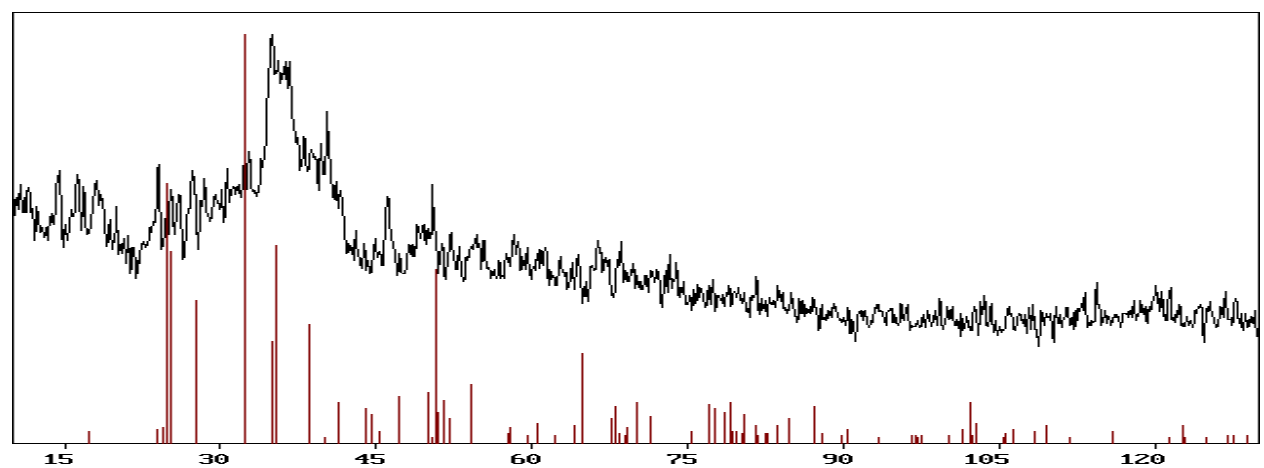
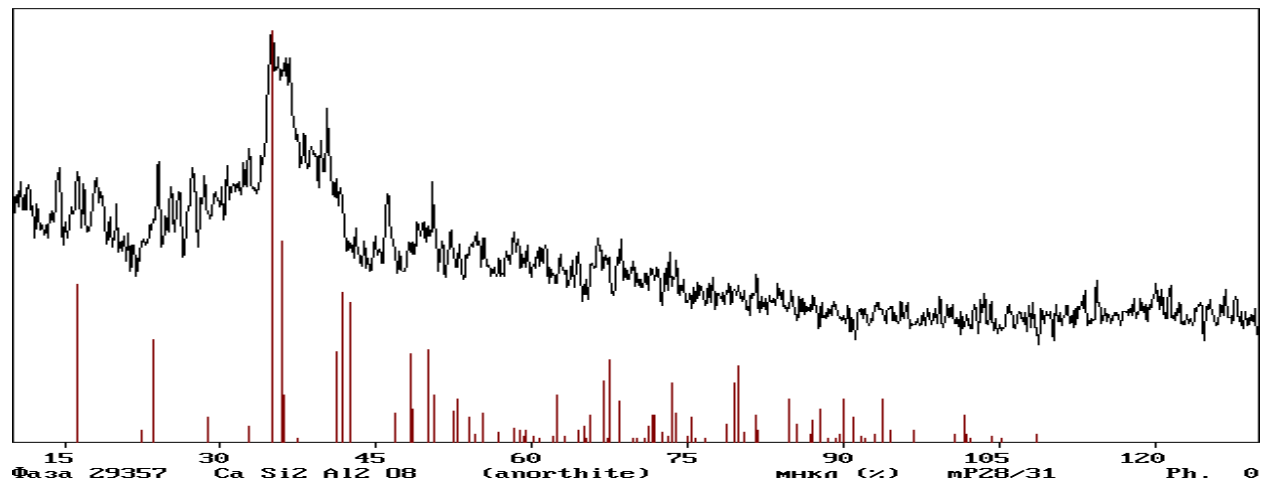
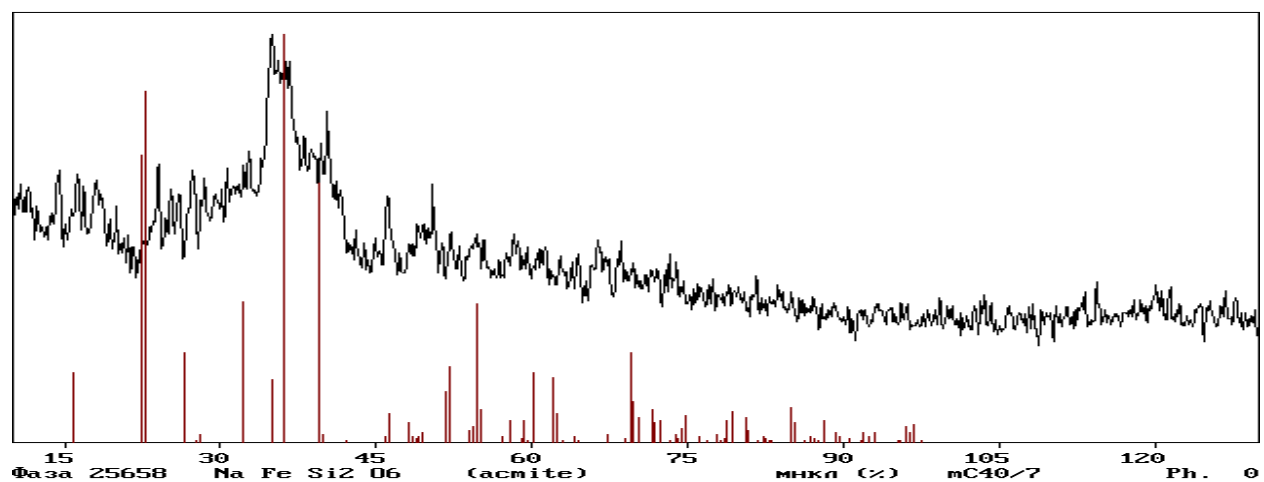
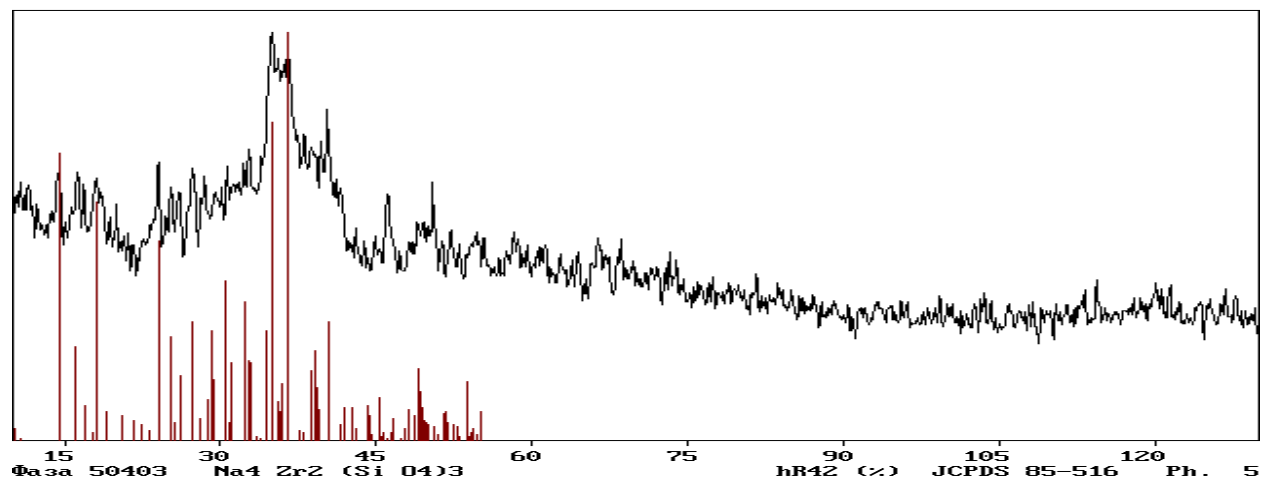
Основные фазы:



МЕХЗ.ТХТ

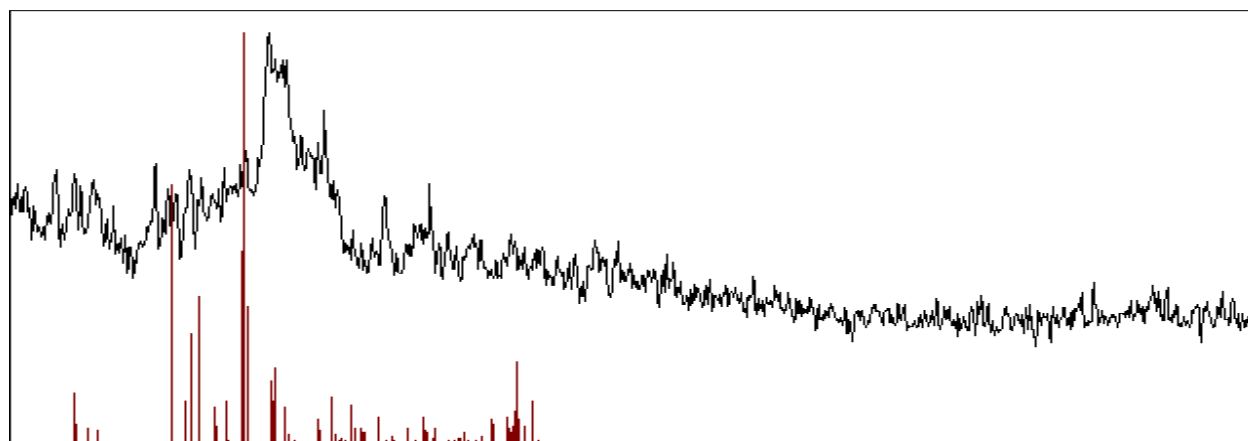
01.01.2003





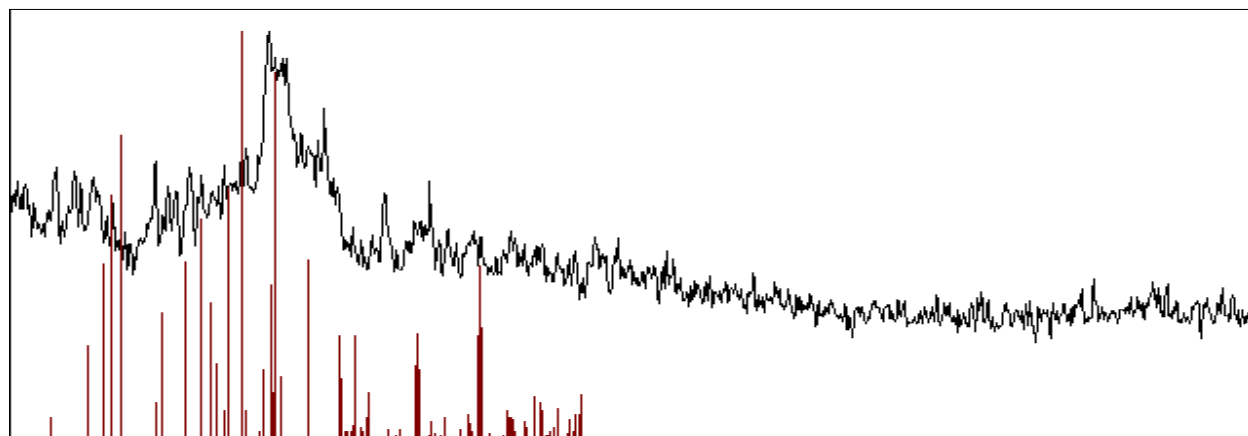
Фаза 39697 Na (Al Si3 O8)

aP26 (%) JCPDS 89-6424 Ph. 3



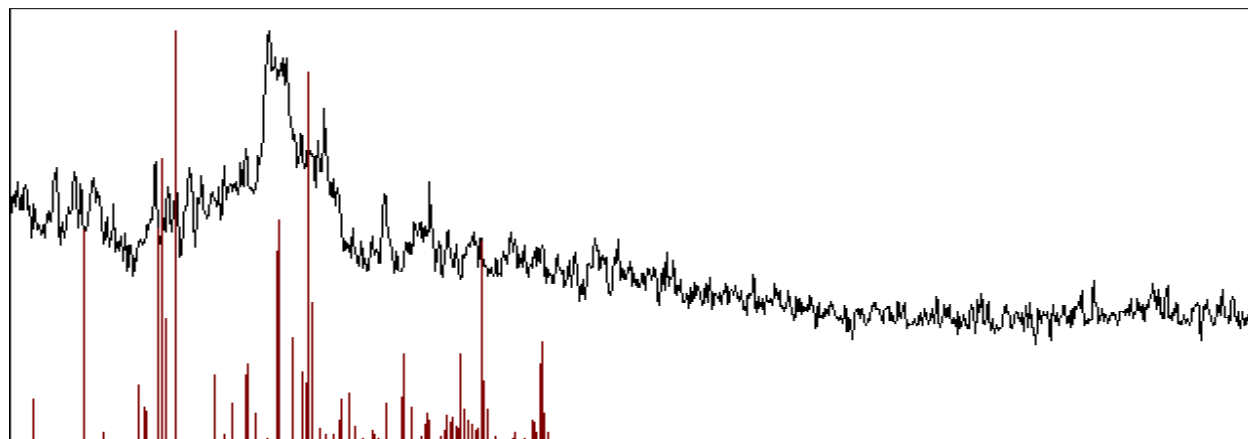
Фаза 83839 Na2 Zr Si4 O11

mC72 (%) JCPDS 72-1452 Ph. 8



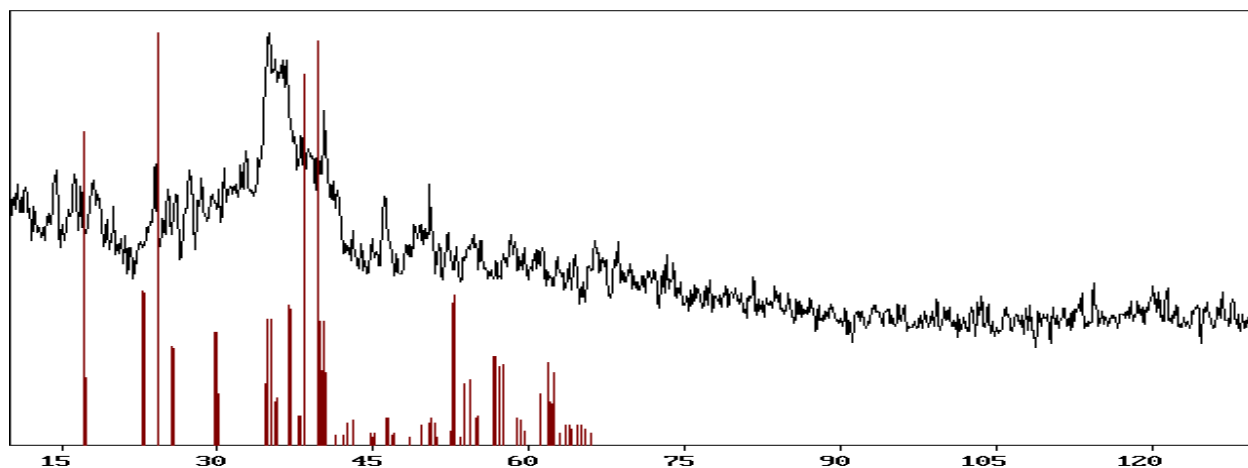
Фаза 82196 Na2 Zr Si2 O7

aP24 (%) JCPDS 73-2309 Ph. 7

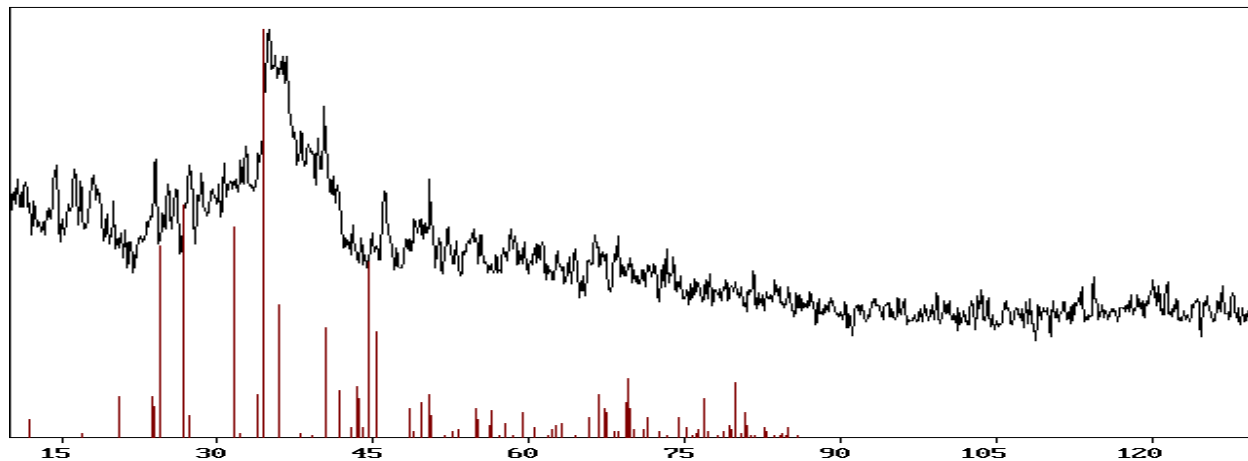


Фаза 26084 Zr Si Na2 O5

мнкл (%) mP72/11 Ph. 9

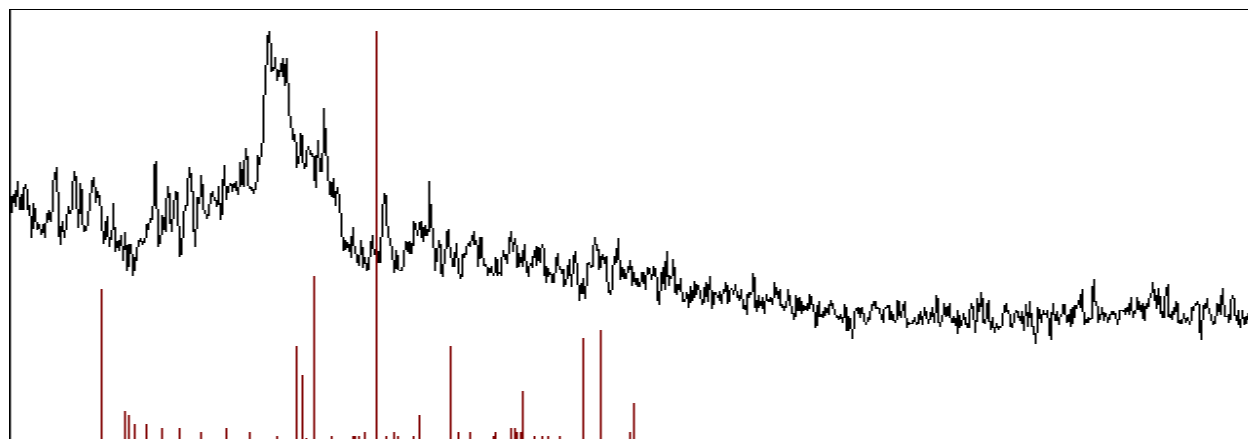


Фаза 42036 (Na,K) Al Si O4 - nepheline hP56 (%) JCPDS 89-8763 Ph. 4

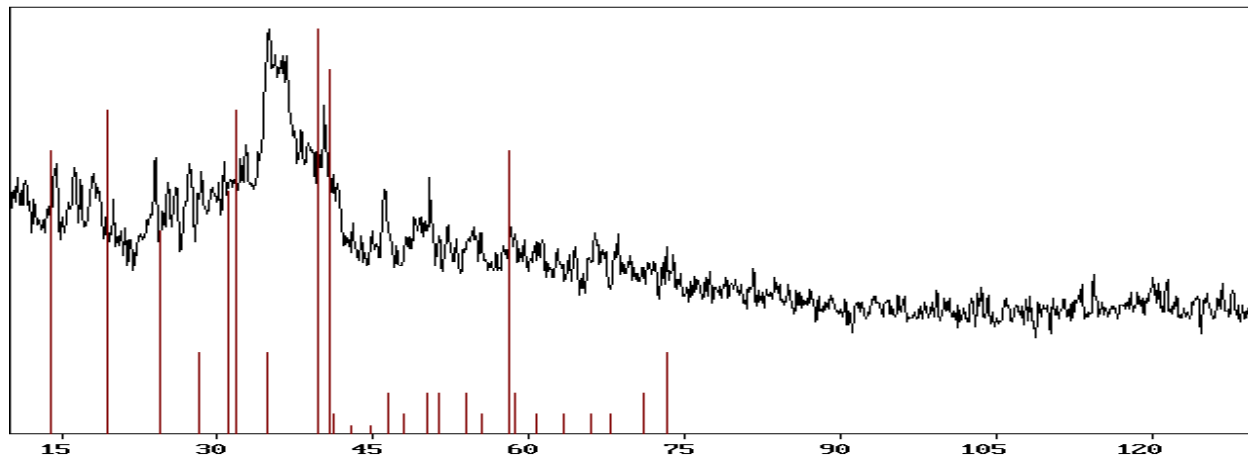


Дополнительные/ возможные фазы:

Фаза 139061 Na₂ZrO₃ mC48 JCPDS 35-770 Ph. 9

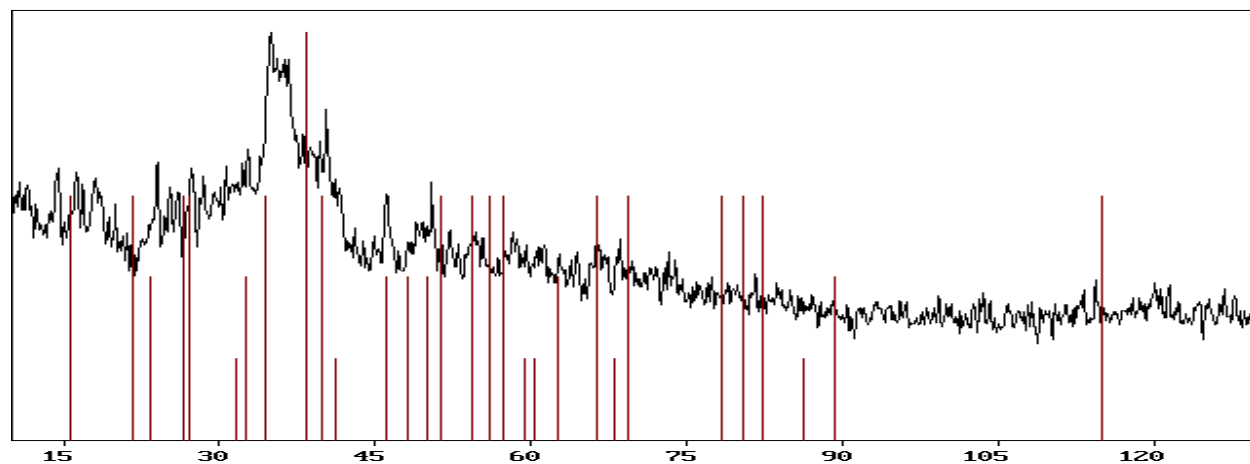


Фаза 148824 Na₁₄Zr₂Si₁₀O₃₁ ортр JCPDS 29-1459 Ph. 9



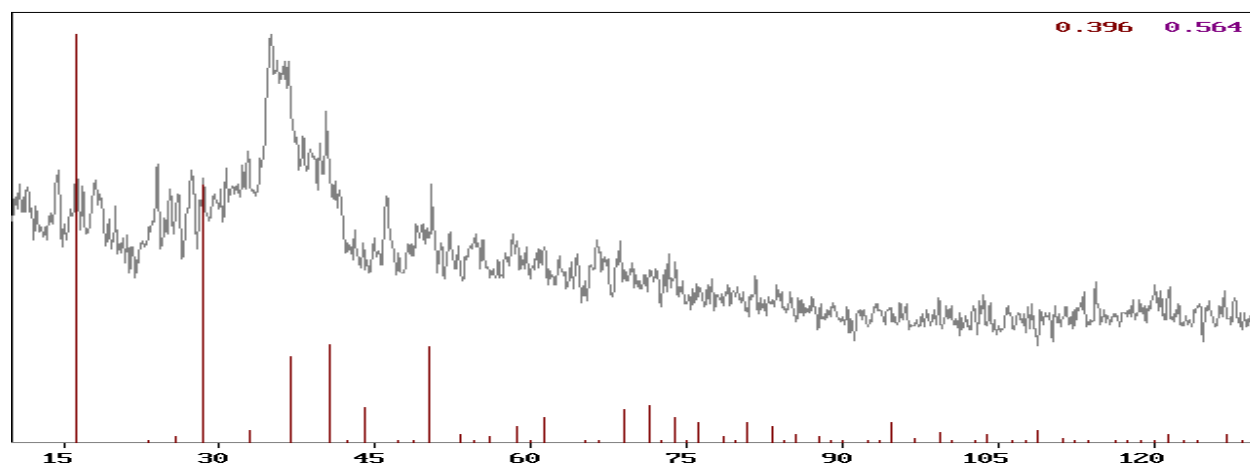
Фаза 150197 Na4 Zr2 Si5 O16

JCPDS 28-1199 Ph. 9



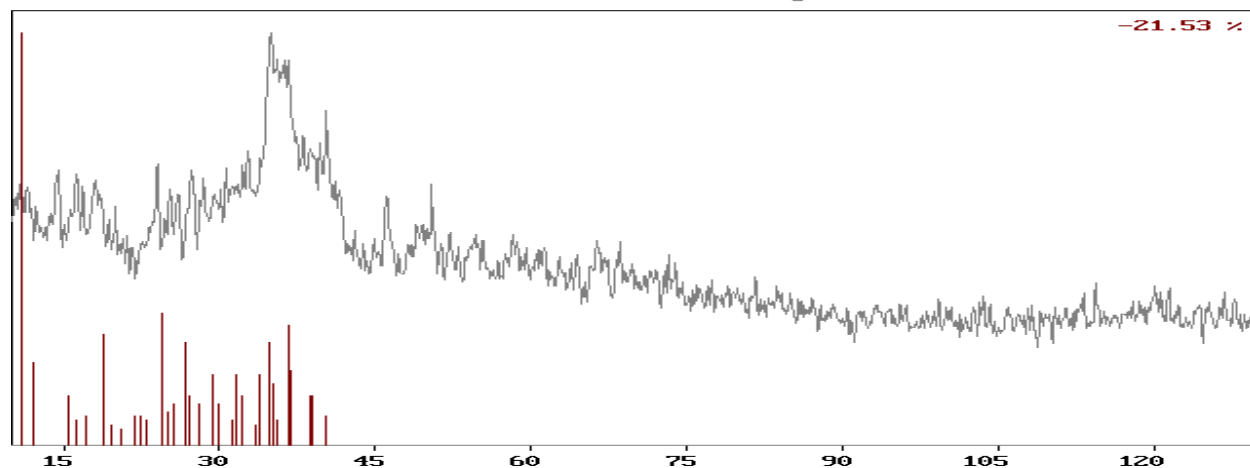
Фаза 220124 Na8 (Al6 Si6 O24)

cP44 (%) JCPDS 71-5356 Ph. 0

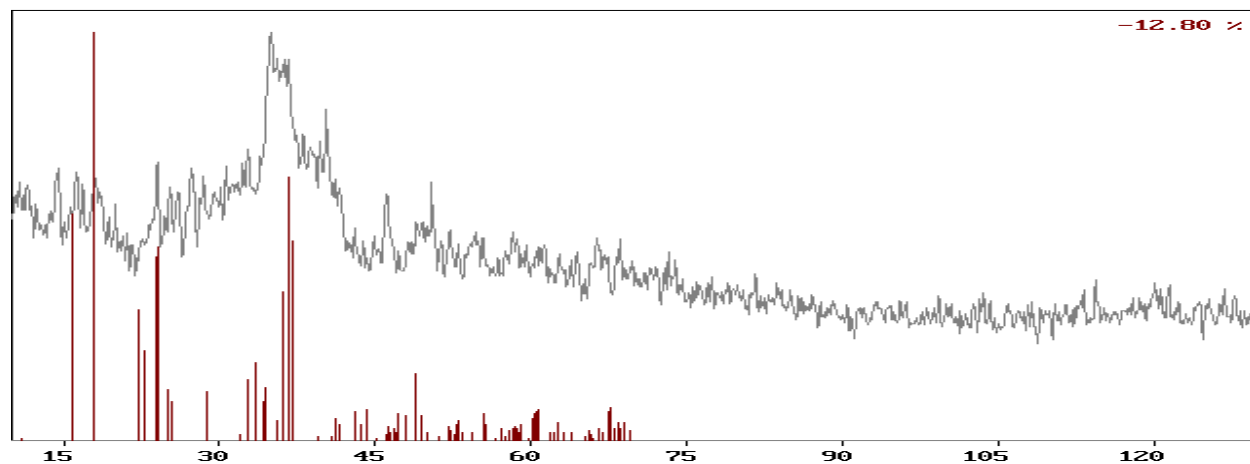


Фаза 127071 Na2 O*Al2 O3*2.71 Si O2*4.39 H2 O кыб

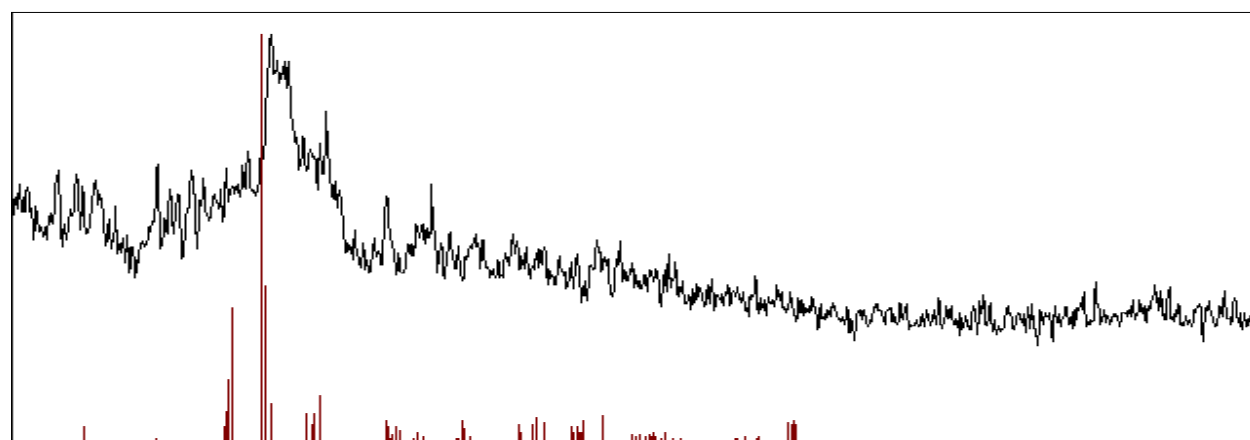
JCPDS 43-577 Ph. 5



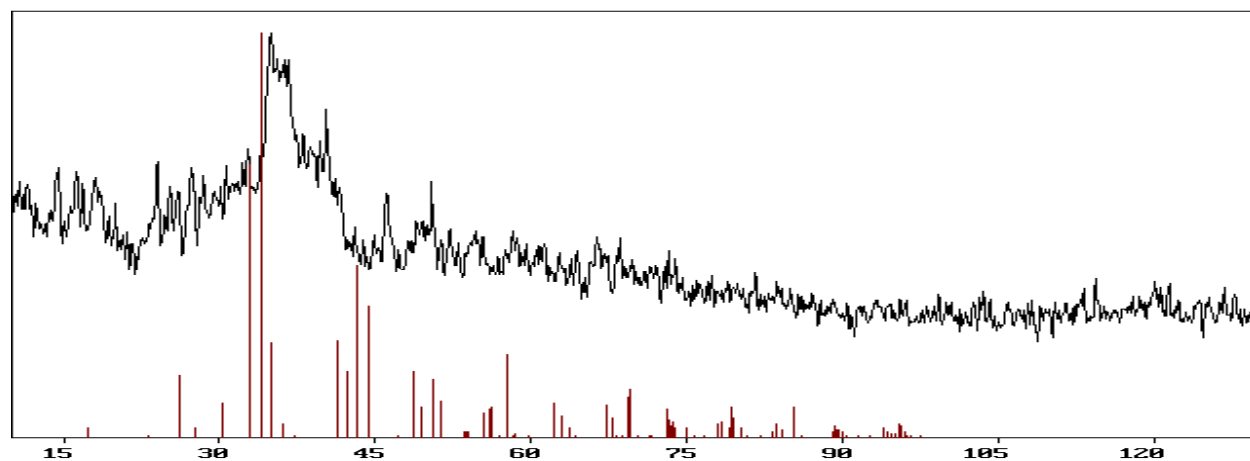
Phase 248354 Ca (Al2 Si3 O10) (H2 O)3- scolecite mC100 (%) JCPDS 74-3165 Ph. 5

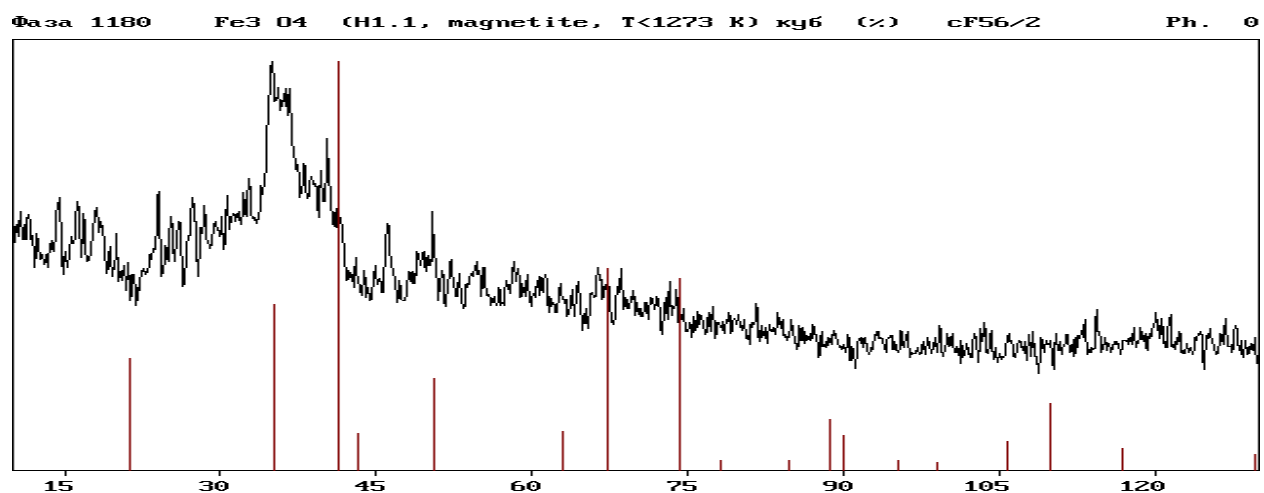
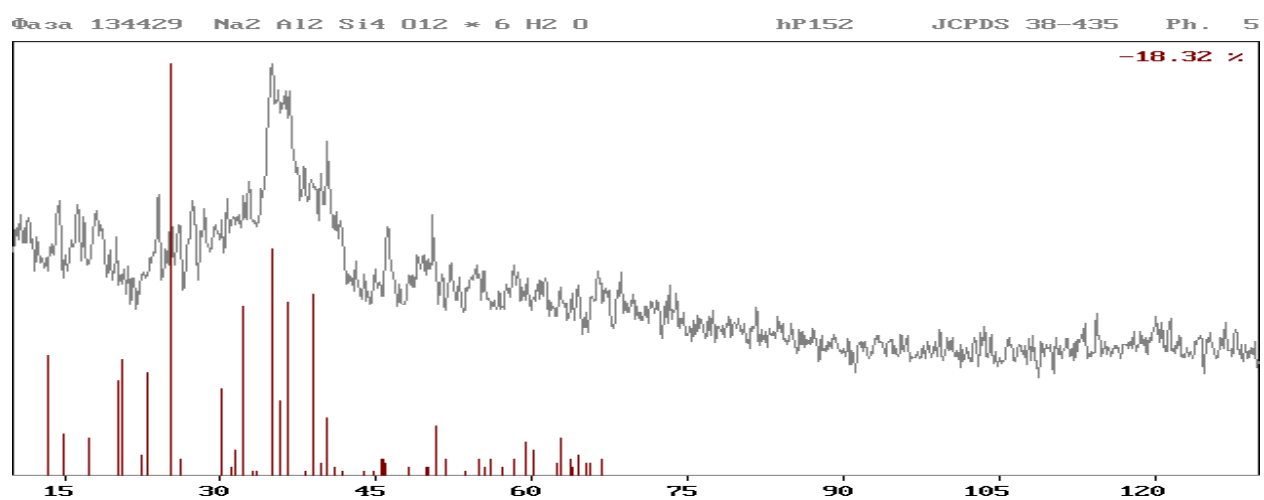
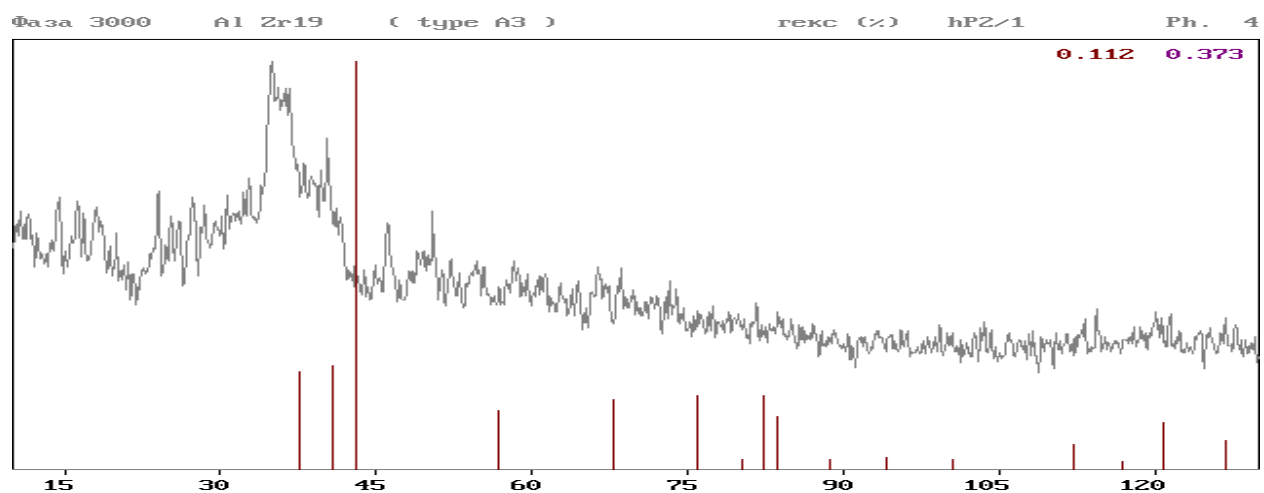


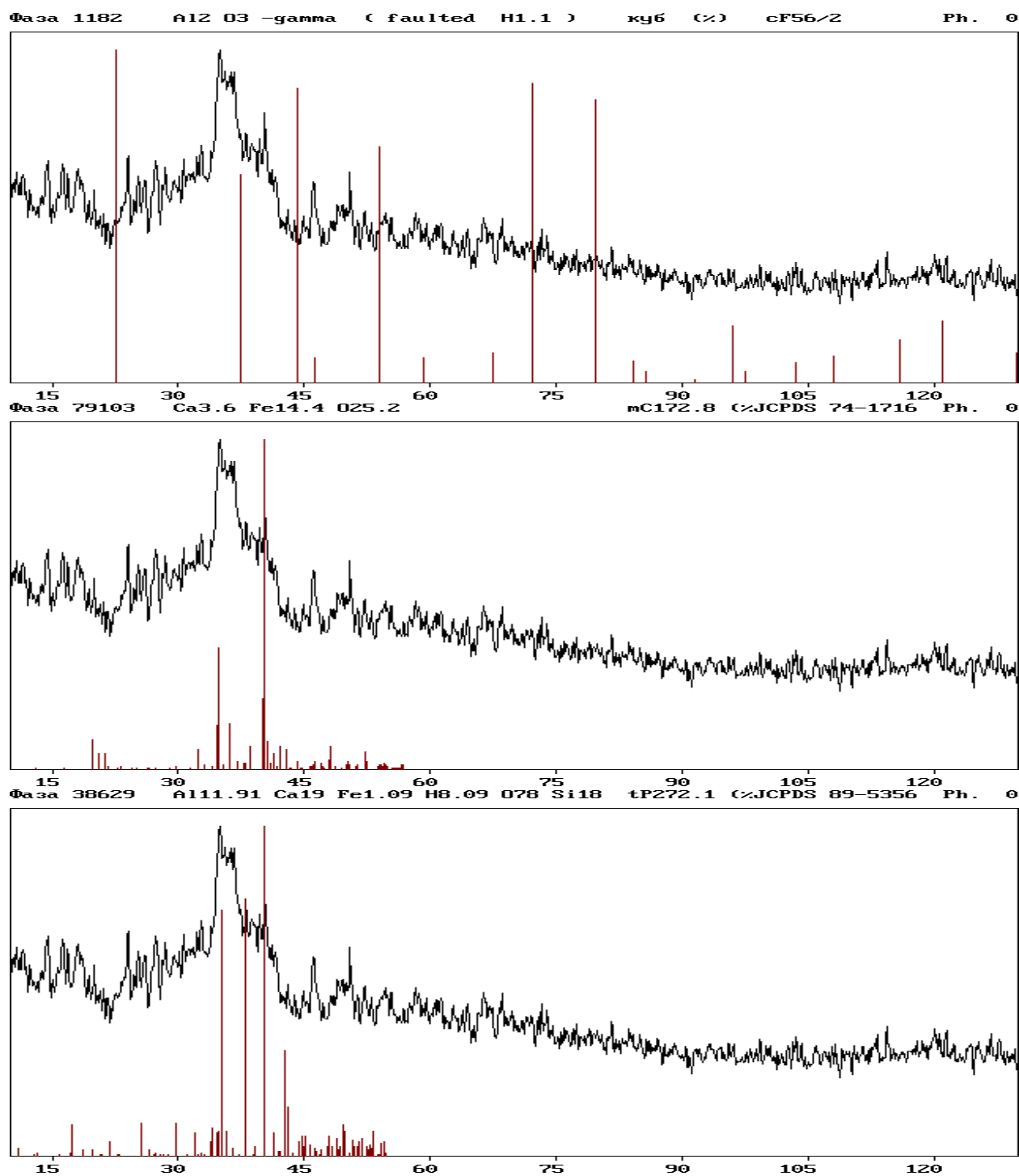
Phase 226672 Si O2 mC48 (%) JCPDS 75-4408 Ph. 0



Phase 230690 Ca Al H5 mP28 (%) JCPDS 75-8434 Ph. 0



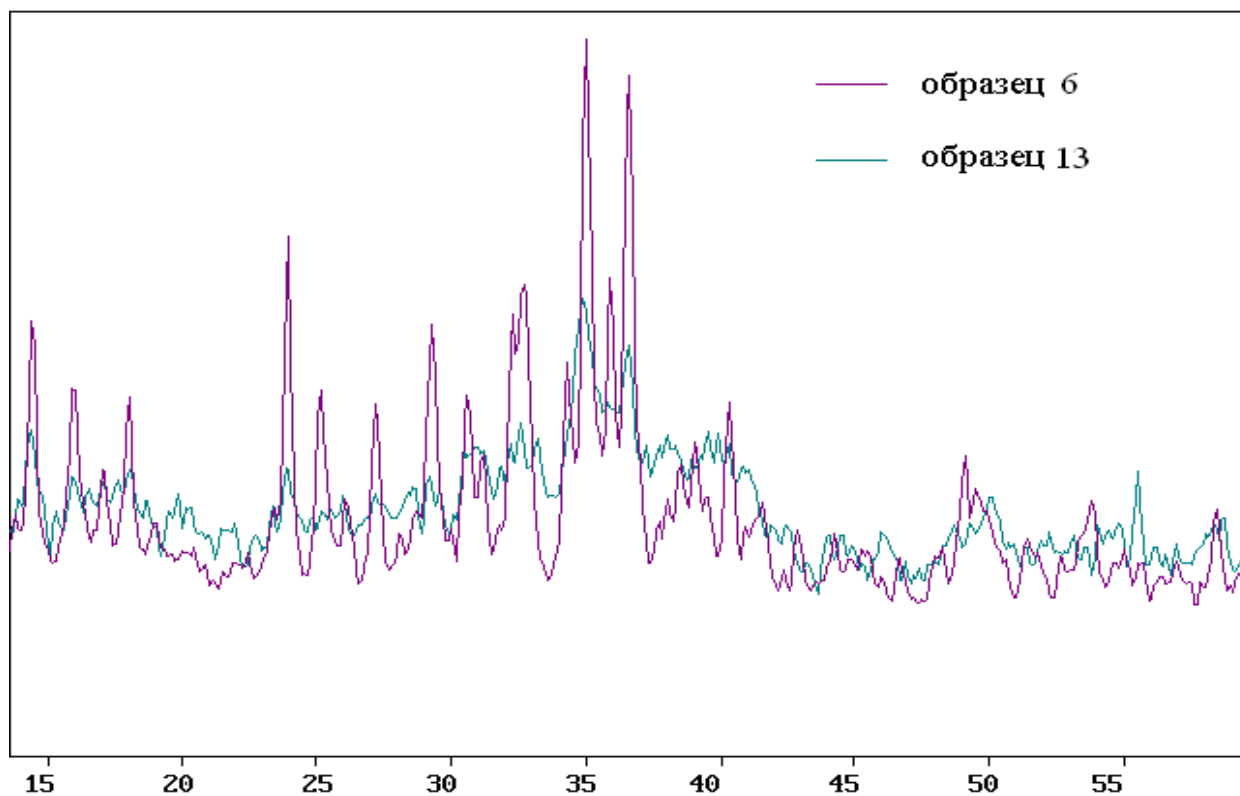




Фазы Na₈ZrSi₆O₁₈ – нет в базе данных.

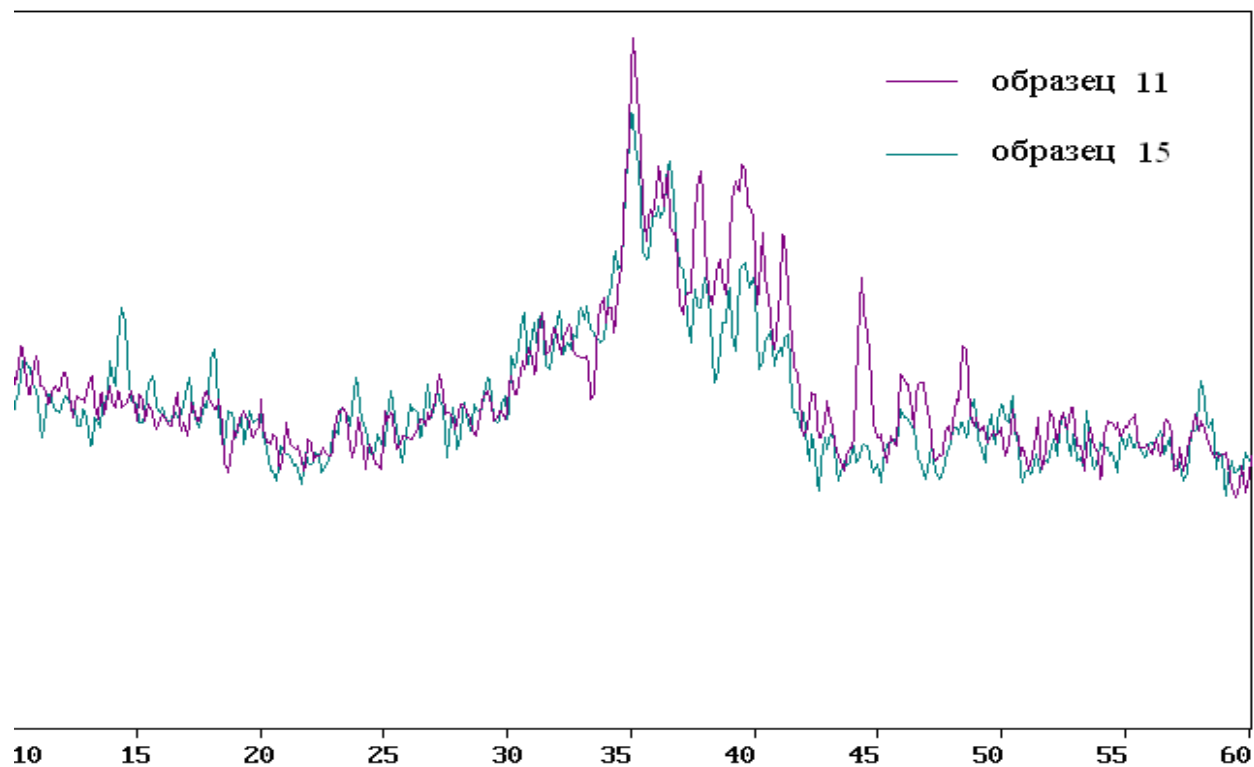
Образец 13 (таблица 27)

Фазовый состав образца 13 соответствует составу образца 6 (таблица 27).



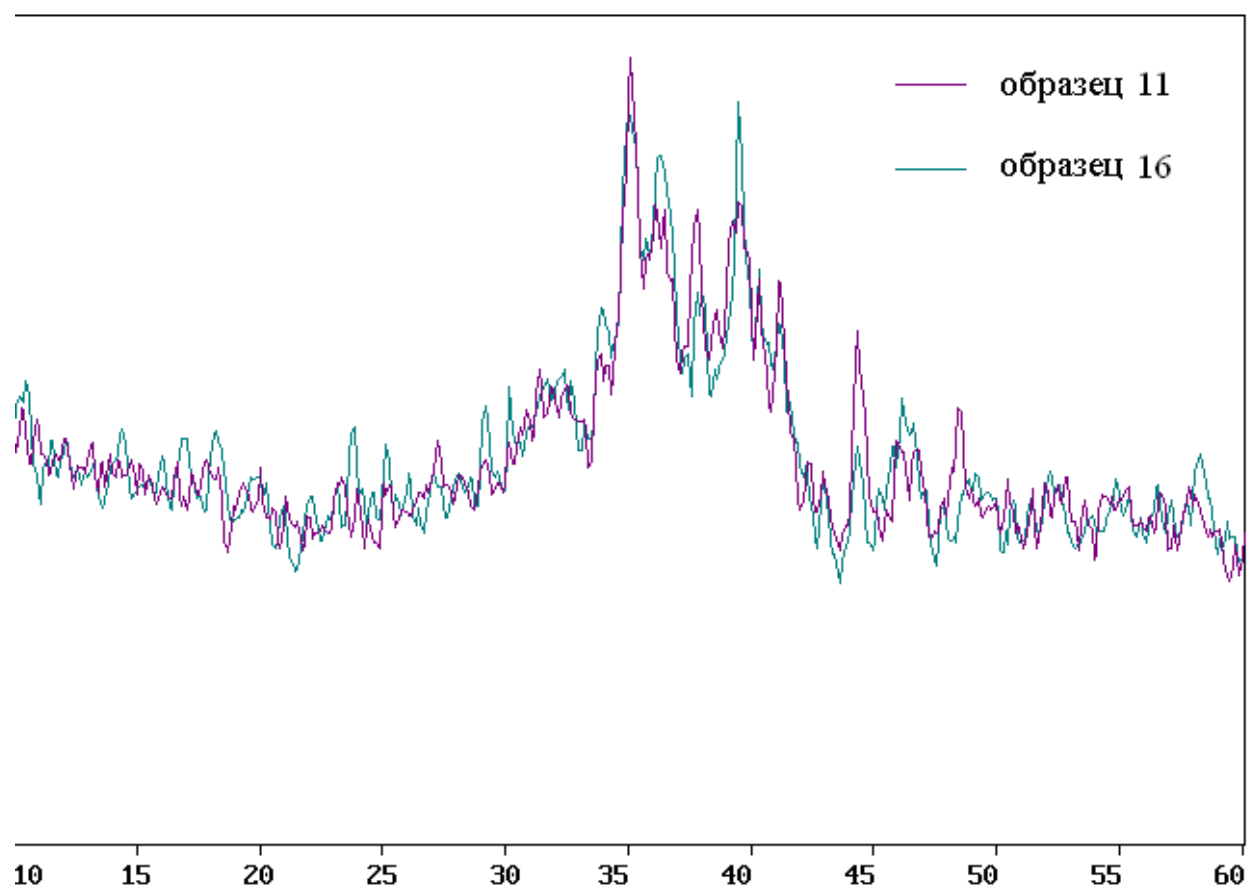
Образец 15 (таблица 27)

Фазовый состав образца 15 соответствует составу образца 11 (таблица 27).



Образец 16 (таблица 27)

Фазовый состав образца соответствует составу образца 11 (таблица 27).



Результаты исследований фазового состава осадков щелочного выщелачивания
эвдиалитового концентрата (MLA System)

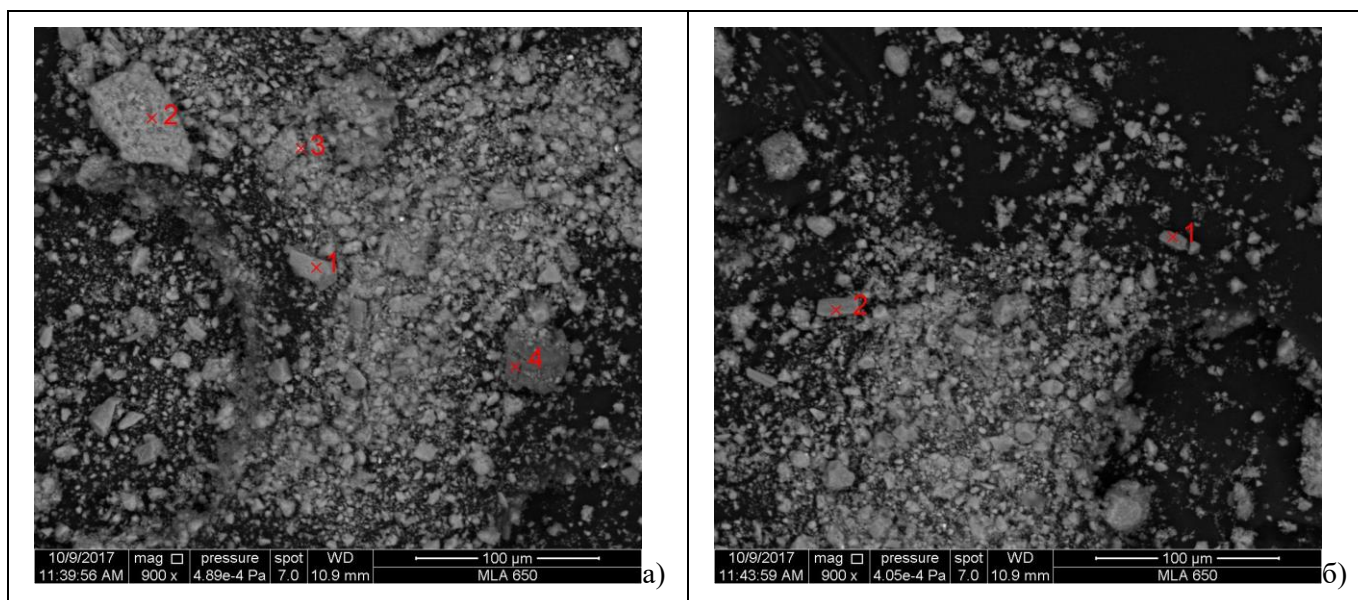


Рисунок В.1 – Снимок осадка щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата - *образец 6*
(таблица 27, раздел 5)

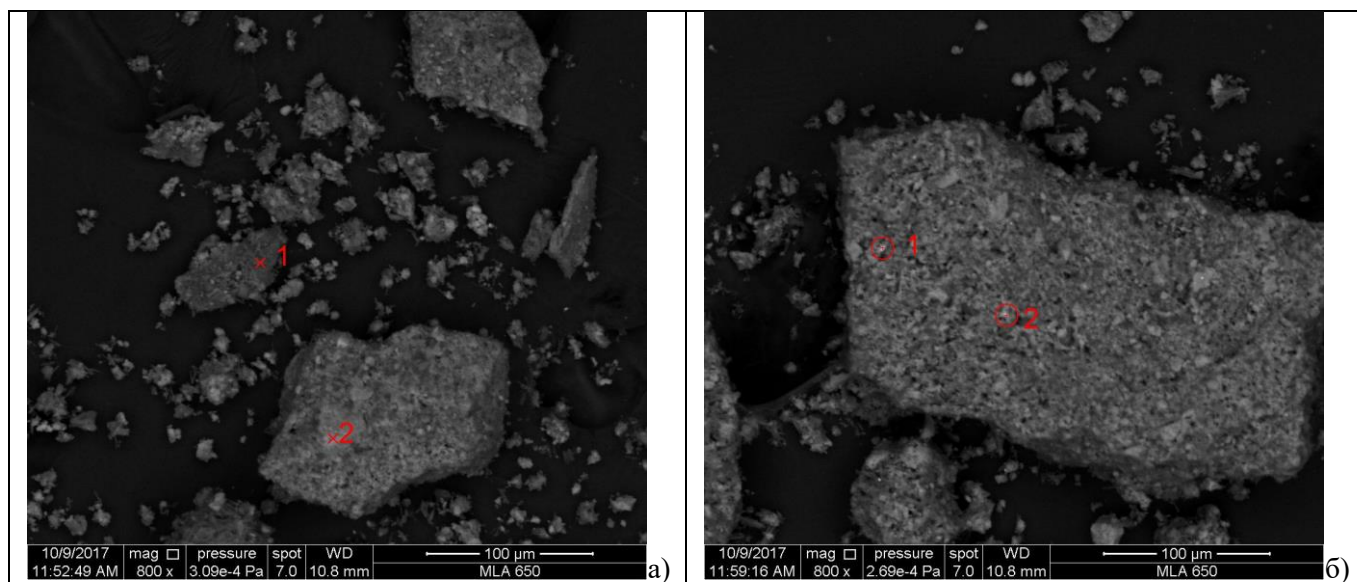


Рисунок В.2 – Снимок осадка щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата - *образец 11*
(таблица 27, раздел 5)

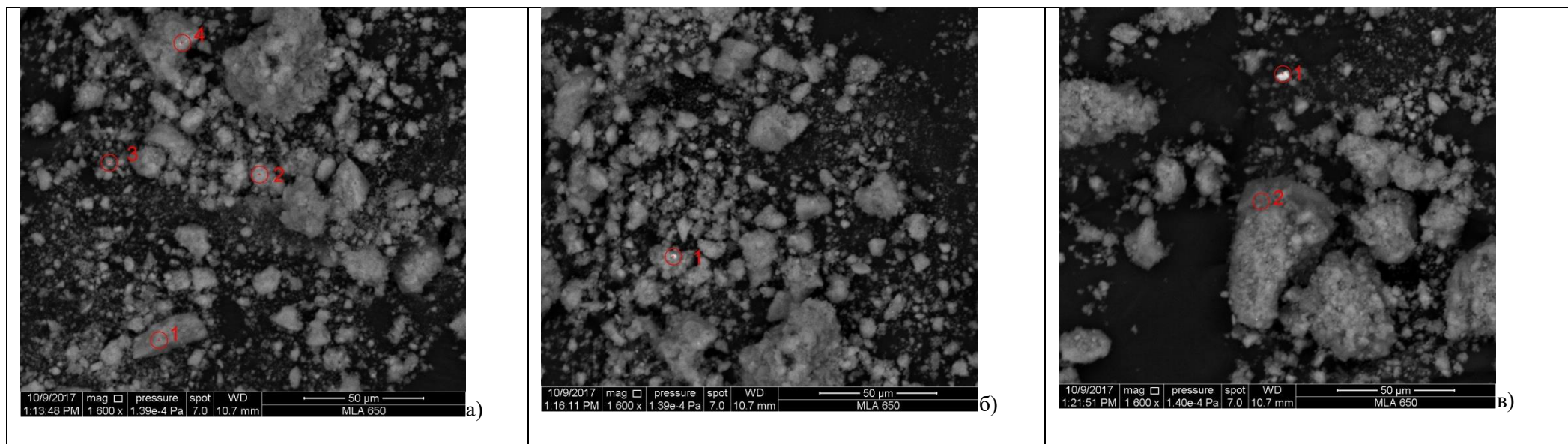


Рисунок В.3 – Снимок осадка щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата - *образец 13* (таблица 27, раздел 5)

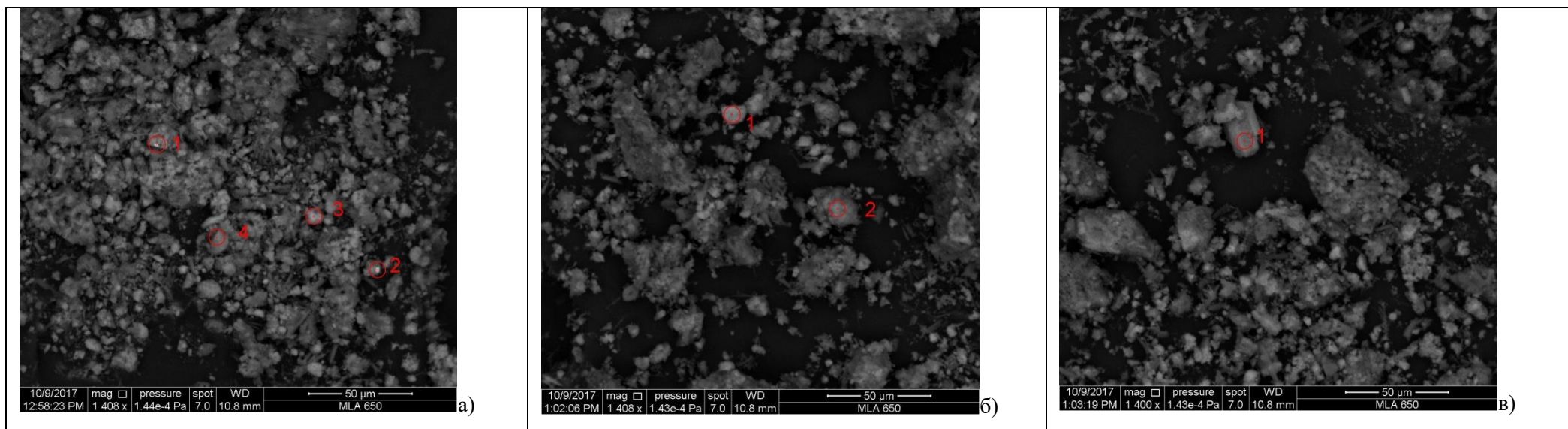


Рисунок В.4 – Снимок осадка щелочного выщелачивания эвдиалитового концентрата - *образец 16* (таблица 27, раздел 5)

Таблица В.1 - Результаты анализа осадков выщелачивания эвдиалитового концентрата (образцы 6, 11, 13, 16, таблица 27, раздел 5)

Рисунок	Образец	Точка	Элемент	Wt %	Mol %	Соединение по данным анализа	Соединение
В.1 а)	6	1	Na ₂ O	15.78	17.21	Na _{5,06} K _{0,07} Ca _{1,07} Sr _{0,05} Al _{0,05} Ce _{0,04} Mn _{0,30} Fe _{0,42} Ti _{0,09} ZrSi _{9,55} O _{26,05} Cl _{0,30}	<i>промежуточный цирконосиликат</i>
			Al ₂ O ₃	0.26	0.17		
			SiO ₂	54.68	61.51		
			ZrO ₂	12.39	6.80		
			Cl ₂ O	1.32	1.03		
			K ₂ O	0.32	0.23		
			CaO	6.04	7.28		
			TiO ₂	0.68	0.58		
			Ce ₂ O ₃	0.70	0.14		
			MnO	2.16	2.06		
			Fe ₂ O ₃	3.41	1.44		
В.1 а)	6	2	SrO	1.89	1.23	Na _{3,79} K _{0,19} Ca _{0,82} Sr _{0,26} Al _{0,12} Ce _{0,05} Mn _{0,16} Fe _{0,40} Ti _{0,40} ZrSi _{6,19} O _{19,31} Cl _{0,17}	эвдиалит
			Na ₂ O	14.99	17.06		
			Al ₂ O ₃	0.76	0.52		
			SiO ₂	47.37	55.63		
			ZrO ₂	15.69	8.99		
			Cl ₂ O	0.93	0.75		
			K ₂ O	0.26	0.19		
			CaO	5.87	7.39		
			TiO ₂	3.74	3.31		
			Ce ₂ O ₃	1.02	0.22		
			MnO	1.47	1.46		
В.1 а)	6	3	Fe ₂ O ₃	4.08	1.80	Na _{2,51} K _{0,09} Ca _{1,71} Sr _{0,06} Al _{0,14} Ce _{0,12} Mn _{0,72} Fe _{0,94} Ti _{0,75} ZrSi _{8,21} O _{25,75} Cl _{0,23}	<i>промежуточный цирконосиликат</i>
			SrO	3.42	2.33		
			Na ₂ O	7.13	8.31		
			Al ₂ O ₃	0.65	0.46		
			SiO ₂	44.62	53.68		
			ZrO ₂	11.14	6.53		
			Cl ₂ O	0.92	0.77		
			K ₂ O	0.38	0.29		
			CaO	8.68	11.18		
			TiO ₂	5.43	4.92		
			Ce ₂ O ₃	1.74	0.38		

			MnO	4.60	4.68		
			Fe ₂ O ₃	6.80	3.08		
			SrO	6.98	4.87		
B.1 a)	6	4	Na ₂ O	10.84	11.47	Na Al _{1,10} Si _{3,31} O _{8,79}	Na AlSi ₃ O ₈ (альбит)
			Al ₂ O ₃	19.69	12.67		
			SiO ₂	69.47	75.86		
B.1 б)	6	1	Na ₂ O	11.98	13.82	Na _{0,90} Ca _{0,11} Mg _{0,11} Al _{0,08} Mn _{0,02} Fe _{0,67} Ti _{0,10} Zr _{0,02} Si _{2,07} O _{6,19}	NaFeSi ₂ O ₆ (эгирин)
			Al ₂ O ₃	1.71	1.20		
			SiO ₂	53.28	63.39		
			ZrO ₂	1.16	0.68		
			MgO	1.87	3.32		
			CaO	2.50	3.19		
			TiO ₂	3.48	3.12		
			MnO	0.54	0.54		
B.1 в)	6	2	Fe ₂ O ₃	22.93	10.26	Na _{2,85} Ca _{0,07} Mg _{0,08} Al _{0,07} Mn _{0,02} Fe _{0,67} Ti _{0,07} Zr _{0,02} Si ₂ O _{5,92}	NaFeSi ₂ O ₆ (эгирин)
			Na ₂ O	11.98	13.93		
			Al ₂ O ₃	1.75	1.24		
			SiO ₂	54.11	64.95		
			ZrO ₂	1.13	0.66		
			MgO	1.41	2.52		
			CaO	1.91	2.45		
			TiO ₂	2.71	2.44		
B.2 а)	11	1	MnO	0.53	0.54	—	NaOH
			Fe ₂ O ₃	24.04	10.86		
			Na ₂ O	93.91	93.66		
B.2 а)	11	2	SiO ₂	5.04	5.18	Na _{5,17} Ca _{0,99} Sr _{0,34} Al _{0,32} Ce _{0,10} Mn _{0,06} Fe _{0,75} Ti _{0,44} ZrSi _{5,12} O _{18,87} Cl _{0,03}	Na ₈ ZrSi ₆ O ₁₈
			CaO	1.05	1.16		
			Na ₂ O	19.68	23.25		
			Al ₂ O ₃	2.00	1.44		
			SiO ₂	37.73	46.00		
			ZrO ₂	15.10	8.98		
			Cl ₂ O	0.11	0.09		
			CaO	6.80	8.88		
			TiO ₂	4.31	3.96		
			Ce ₂ O ₃	2.07	0.46		
			MnO	0.48	0.49		

			Fe ₂ O ₃	7.39	3.39		
			SrO	4.33	3.06		
B.2 б)	11	1	Na ₂ O	17.49	22.35	Na _{1,78} Ca _{0,18} Al _{0,10} Ce _{0,02} Mn _{0,03} Fe _{0,11} Ti _{0,08} ZrSi _{1,69} O _{6,97}	Na ₂ ZrSi ₂ O ₇
			Al ₂ O ₃	1.63	1.27		
			SiO ₂	32.14	42.37		
			ZrO ₂	39.07	25.12		
			CaO	3.21	4.53		
			TiO ₂	1.94	1.92		
			Ce ₂ O ₃	1.05	0.25		
			MnO	0.73	0.82		
			Fe ₂ O ₃	2.76	1.37		
B.2 б)	11	2	Na ₂ O	14.47	18.82	Na _{1,40} Ca _{0,16} Al _{0,17} Ce _{0,02} Mn _{0,03} Fe _{0,09} Ti _{0,07} ZrSi _{1,61} O _{6,67}	Na ₂ ZrSi ₂ O ₇
			Al ₂ O ₃	2.85	2.25		
			SiO ₂	32.35	43.42		
			ZrO ₂	41.15	26.93		
			CaO	2.98	4.29		
			TiO ₂	1.90	1.91		
			Ce ₂ O ₃	1.16	0.28		
			MnO	0.80	0.91		
			Fe ₂ O ₃	2.35	1.19		
B.3 а)	13	1	Na ₂ O	17.34	19.77	Na _{4,31} Mg _{0,03} Ca _{1,40} Sr _{0,34} Al _{0,19} Ce _{0,05} Mn _{0,14} Fe _{0,41} Ti _{0,30} ZrSi _{5,19} O _{18,05} Cl _{0,09}	Na ₈ ZrSi ₆ O ₁₈
			Al ₂ O ₃	1.24	0.86		
			SiO ₂	40.37	47.49		
			ZrO ₂	15.95	9.15		
			Cl ₂ O	0.48	0.39		
			MgO	0.15	0.27		
			CaO	10.20	12.86		
			TiO ₂	3.06	2.71		
			Ce ₂ O ₃	1.15	0.25		
			MnO	1.27	1.27		
			Fe ₂ O ₃	4.25	1.88		
			SrO	4.55	3.10		
B.3 а)	13	2	Na ₂ O	18.49	20.66	Na _{5,22} Mg _{0,07} Ca _{1,31} Al _{0,19} Ce _{0,05} Mn _{0,14} Fe _{0,48} Ti _{0,30} ZrSi _{6,54} O _{20,95} Cl _{0,12}	эвдиалит
			Al ₂ O ₃	1.08	0.73		
			SiO ₂	44.86	51.71		

			ZrO ₂	14.06	7.90		
			Cl ₂ O	0.58	0.46		
			MgO	0.31	0.54		
			CaO	8.41	10.39		
			TiO ₂	2.77	2.40		
			Ce ₂ O ₃	0.91	0.19		
			MnO	1.13	1.10		
			Fe ₂ O ₃	4.36	1.89		
B.3 а)	13	3	Na ₂ O	11.06	13.43	Na _{4,04} Mg _{0,07} Ca _{3,57} Sr _{1,01} Al _{0,47} Ce _{0,19} Mn _{0,47} Fe _{1,5} Ti _{0,89} ZrSi _{4,92} O _{23,98} Cl _{0,11}	эвдиалит
			Al ₂ O ₃	1.95	1.44		
			SiO ₂	26.04	32.62		
			ZrO ₂	10.86	6.64		
			Cl ₂ O	0.41	0.36		
			MgO	0.23	0.42		
			CaO	17.67	23.72		
			TiO ₂	6.28	5.92		
			Ce ₂ O ₃	2.72	0.62		
			MnO	2.93	3.10		
			Fe ₂ O ₃	10.60	5.00		
			SrO	9.26	6.73		
B.3 а)	13	4	Na ₂ O	14.23	16.25	Na _{3,40} Mg _{0,04} Ca _{1,36} Sr _{0,31} Al _{0,17} Ce _{0,06} Mn _{0,14} Fe _{0,35} Ti _{0,31} ZrSi _{5,26} O _{17,68} Cl _{0,10}	эвдиалит
			Al ₂ O ₃	1.15	0.80		
			SiO ₂	42.61	50.20		
			ZrO ₂	16.62	9.55		
			Cl ₂ O	0.61	0.49		
			MgO	0.21	0.36		
			CaO	10.31	13.01		
			TiO ₂	3.37	2.98		
			Ce ₂ O ₃	1.30	0.28		
			MnO	1.37	1.37		
			Fe ₂ O ₃	3.82	1.69		
			SrO	4.40	3.01		
B.3 б)	13	1	Na ₂ O	17.19	22.52	Na _{7,53} Ca _{1,84} Sr _{0,51} Al _{0,33} La _{0,27} Ce _{0,06} Nd _{0,15} Mn _{0,12} Fe _{0,41} Nb _{0,45} Ti _{2,85} ZrSi _{5,51} O _{28,72} Cl _{0,05}	титаносиликат
			Al ₂ O ₃	1.24	0.99		
			SiO ₂	24.35	32.90		

			ZrO ₂	9.07	5.98		
			Cl ₂ O	0.16	0.15		
			Nb ₂ O ₅	4.40	1.34		
			CaO	7.58	10.98		
			TiO ₂	16.82	17.10		
			La ₂ O ₃	3.18	0.79		
			Ce ₂ O ₃	7.15	1.77		
			Nd ₂ O ₃	1.86	0.45		
			MnO	0.64	0.73		
			Fe ₂ O ₃	2.43	1.24		
			SrO	3.92	3.07		
Б.3 в)	13	1	Na ₂ O	8.83	14.78	Na _{0,67} Ca _{0,15} Sr _{0,16} Al _{0,08} La _{0,10} Ce _{0,20} Nd _{0,05} Sm _{0,01} Gd _{0,01} Fe _{0,03} Nb _{0,16} Th _{0,01} TiZr _{0,05} Si _{0,27} O _{4,38}	минерал группы шпинели Me ₂ TiO ₄
			Al ₂ O ₃	1.63	1.66		
			SiO ₂	6.74	11.63		
			ZrO ₂	2.48	2.08		
			Nb ₂ O ₅	9.06	3.54		
			CaO	3.51	6.49		
			TiO ₂	33.93	44.04		
			La ₂ O ₃	7.01	2.23		
			Ce ₂ O ₃	13.84	4.37		
			Nd ₂ O ₃	3.27	1.01		
			Sm ₂ O ₃	0.46	0.14		
			Gd ₂ O ₃	0.48	0.14		
			ThO ₂	0.82	0.32		
			Fe ₂ O ₃	1.02	0.66		
			SrO	6.92	6.93		
Б.3 в)	13	2	Na ₂ O	20.07	23.33	Na _{4,97} K _{0,03} Ca _{1,11} Sr _{0,24} Al _{0,24} La _{0,03} Ce _{0,05} Nd _{0,03} Mn _{0,11} Fe _{0,36} Nb _{0,08} Ti _{0,29} ZrSi _{5,00} O _{17,81} Cl _{0,05}	Na ₈ ZrSi ₆ O ₁₈
			Al ₂ O ₃	1.58	1.12		
			SiO ₂	39.11	46.89		
			ZrO ₂	16.04	9.38		
			Nb ₂ O ₅	1.43	0.39		
			Cl ₂ O	0.27	0.22		
			K ₂ O	0.17	0.13		
			CaO	8.10	10.40		
			TiO ₂	3.04	2.74		

			La ₂ O ₃	0.63	0.14		
			Ce ₂ O ₃	1.04	0.23		
			Nd ₂ O ₃	0.60	0.13		
			MnO	1.00	1.02		
			Fe ₂ O ₃	3.72	1.68		
			SrO	3.17	2.21		
B.4 a)	16	1	Na ₂ O	26.76	29.26	Na _{0,75} K _{0,06} Mg _{0,03} Ca _{2,81} Sr _{0,19} Al _{0,50} Ce _{0,05} Mn _{0,22} Fe _{0,53} Ti _{0,27} ZrSi _{8,00} O _{32,00} Cl _{0,13}	промежуточный цирконосиликат
			K ₂ O	0.24	0.17		
			Al ₂ O ₃	2.27	1.51		
			SiO ₂	42.84	48.32		
			ZrO ₂	10.89	5.99		
			Cl ₂ O	0.50	0.39		
			MgO	0.12	0.21		
			CaO	6.96	8.41		
			TiO ₂	1.88	1.59		
			Ce ₂ O ₃	0.72	0.15		
			MnO	1.36	1.30		
			Fe ₂ O ₃	3.76	1.59		
			SrO	1.71	1.12		
B.4 a)	16	2	Na ₂ O	29.55	39.18	Na _{3,51} K _{0,01} Mg _{0,01} Ca _{0,32} Sr _{0,09} Al _{0,13} La _{0,10} Ce _{0,23} Nd _{0,05} Mn _{0,02} Fe _{0,06} Nb _{0,10} TiZr _{0,11} Si _{0,84} O _{7,33}	титаносиликат
			K ₂ O	0.10	0.08		
			Al ₂ O ₃	1.73	1.39		
			SiO ₂	13.64	18.66		
			ZrO ₂	3.69	2.46		
			Nb ₂ O ₅	3.45	1.07		
			Cl ₂ O	0.05	0.04		
			MgO	0.12	0.24		
			CaO	4.89	7.17		
			TiO ₂	21.72	22.34		
			La ₂ O ₃	4.40	1.11		
			Ce ₂ O ₃	10.28	2.57		
			Nd ₂ O ₃	2.20	0.54		
			MnO	0.47	0.54		
			Fe ₂ O ₃	1.28	0.66		

			SrO	2.43	1.93		
B.4 a)	16	3	Na ₂ O	34.22	44.67	Na _{45,61} K _{0,23} Mg _{0,16} Ca _{2,41} Sr _{2,01} Al _{1,53} La _{0,99} Ce _{1,69} Nd _{0,51} Mn _{0,37} Fe _{0,67} Nb _{2,06} Ti _{8,47} ZrSi _{10,01} O _{76,04}	титаносиликат
			K ₂ O	0.26	0.22		
			Al ₂ O ₃	1.89	1.50		
			SiO ₂	14.53	19.57		
			ZrO ₂	2.97	1.95		
			Nb ₂ O ₅	6.62	2.01		
			MgO	0.15	0.30		
			CaO	3.27	4.72		
			TiO ₂	16.40	16.61		
			La ₂ O ₃	3.92	0.97		
			Ce ₂ O ₃	6.71	1.65		
			Nd ₂ O ₃	2.08	0.50		
			MnO	0.63	0.72		
			Fe ₂ O ₃	1.29	0.65		
B.4 a)	16	4	SrO	5.05	3.94	Na _{18,18} K _{0,08} Mg _{0,06} Ca _{1,39} Sr _{0,33} Al _{0,64} Mn _{0,25} Fe _{0,56} La _{0,05} Ce _{0,09} Nd _{0,04} Ti _{0,35} ZrSi _{8,87} O _{32,75} Cl _{0,17}	Na ₁₄ Zr ₂ Si ₁₀ O ₃₁
			Na ₂ O	37,64	41,07		
			MgO	0,15	0,25		
			Al ₂ O ₃	2,19	1,45		
			SiO ₂	35,53	39,99		
			ZrO ₂	8,22	4,51		
			Cl ₂ O	0,50	0,39		
			K ₂ O	0,26	0,19		
			CaO	5,19	6,26		
			TiO ₂	1,85	1,56		
			La ₂ O ₃	0,58	0,12		
			Ce ₂ O ₃	0,98	0,20		
			Nd ₂ O ₃	0,42	0,08		
			MnO	1,20	1,15		
			Fe ₂ O ₃	2,97	1,26		
B.4 б)	16	1	SrO	2,32	1,51	Na _{8,95} K _{0,08} Ca _{3,86} Sr _{0,90} Al _{0,64} Ce _{0,29} Mn _{0,71} Fe _{1,73} La _{0,16} Ce _{0,29} Nd _{0,12} Ti _{0,98} ZrSi _{7,55} O _{33,57} Cl _{0,07}	Na ₁₄ Zr ₂ Si ₁₀ O ₃₁
			Na ₂ O	17,67	21,23		
			MgO	0.00	0.00		
			Al ₂ O ₃	2,09	1,53		
			SiO ₂	28,87	35,79		
			ZrO ₂	7,84	4,74		

			Cl ₂ O	0,38	0,32		
			K ₂ O	0,46	0,36		
			CaO	13,76	18,28		
			TiO ₂	4,97	4,63		
			La ₂ O ₃	1,65	0,38		
			Ce ₂ O ₃	3,02	0,68		
			Nd ₂ O ₃	1,31	0,29		
			MnO	3,22	3,38		
			Fe ₂ O ₃	8,81	4,11		
			SrO	5,96	4,28		
B.4 б)	16	2	Na ₂ O	30,53	33,63	Na _{13,38} K _{0,08} Mg _{0,08} Ca _{1,46} Sr _{0,24} Al _{0,96} Mn _{0,18} Fe _{0,59} La _{0,04} Ce _{0,11} Nd _{0,02} Ti _{0,35} ZrSi _{8,95} O _{31,94} Cl _{0,15}	Na ₁₄ Zr ₂ Si ₁₀ O ₃₁
			MgO	0,23	0,38		
			Al ₂ O ₃	3,60	2,41		
			SiO ₂	39,52	44,91		
			ZrO ₂	9,05	5,02		
			Cl ₂ O	0,48	0,38		
			K ₂ O	0,26	0,19		
			CaO	6,02	7,33		
			TiO ₂	2,06	1,76		
			La ₂ O ₃	0,44	0,09		
			Ce ₂ O ₃	1,31	0,27		
			Nd ₂ O ₃	0,30	0,06		
			MnO	0,95	0,91		
			Fe ₂ O ₃	3,45	1,48		
			SrO	1,90	1,19		
B.4 в)	16	1	Na ₂ O	15,96	18,09	Na _{1,95} Mg _{0,18} Ca _{0,17} Al _{0,14} Mn _{0,03} FeTi _{0,11} Zr _{0,03} Si _{3,34} O _{10,02}	NaFe ³⁺ (Si ₂ O ₆)
			MgO	1,93	3,36		
			Al ₂ O ₃	1,91	1,31		
			SiO ₂	52,90	61,83		
			ZrO ₂	0,98	0,56		
			CaO	2,48	3,11		
			TiO ₂	2,25	1,98		
			MnO	0,49	0,48		
			Fe ₂ O ₃	21,10	9,28		

СОГЛАСОВАНО

проректор по науке и инновациям

НИТУ «МИСиС»



/М.Р. Филонов/

«30» октября 2018 г.

УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер

ОАО «Соликамский магниевый завод»



/В.А. Киселев/

«25» октября 2018 г.

АКТ

укрупненных лабораторных испытаний переработки эвдиалитового концентрата.

В НИТУ "МИСиС" выполняются исследования по разработке ресурсо- и энергосберегающих технологических решений вскрытия редкометалльного сырья с целенаправленным применением кратковременной предварительной механоактивации (МА), в том числе эвдиалитового концентрата.

Эвдиалитовое сырье Ловозерского массива - перспективный источник редкоземельного и циркониевого сырья в России, характеризуется повышенными (в 2-10 раз) содержаниями РЗМ средней и тяжелой группы по сравнению с лопаритом а также циркония (до 13 % масс. ZrO_2), гафния, тантала, ниобия и титана. Эвдиалит легко разлагается в кислотах, но значительное количество кремния (40-60 % масс. SiO_2) в его составе приводит к образованию аморфного диоксида кремния, который осаждается в виде плохо фильтруемого геля и адсорбирует ионы РЗМ и циркония, снижая их извлечение в раствор.

В связи с этим перспективно применение первичной щелочной обработки эвдиалитового концентрата для максимального и селективного извлечения кремния в раствор и получения концентрата РЗМ и редких металлов пригодного для эффективной переработки с применением кислотного выщелачивания.

Основная цель исследований, проводимых в НИТУ "МИСиС" Хохловой О.В. состояла в разработке комбинированного (щелочно-кислотного) способа комплексного вскрытия эвдиалитового концентрата. Исходный эвдиалит произведен на ЛГОК по имеющейся технологии и предоставлен для укрупненных испытаний при посредстве и участии опытного цеха ОАО «СМЗ». Вариация разовой загрузки в опытах составила 0,5 -1 кг.

Исследованиями по щелочному выщелачиванию эвдиалитового концентрата установлена возможность удаления кремния на 68 %, относ., что на 20-30 % превышает результат ранее проведенных Чижевской С.В. с сотрудниками исследований и соответствует показателям щелочного вскрытия эвдиалитового концентрата после обработки плазмой (исследования Маслбоева В.А. с сотрудниками). Такое кондиционирование позволяет получать концентрат РЗМ и редких металлов, кислотное разложение которого обеспечивает не менее 90 %, относ. извлечения в раствор по Zr, TREO, Ti, а следовательно и комплексность переработки эвдиалитового концентрата.

Извлечение Nb в раствор на уровне 60-64 % относ. может быть связано с наличием в исходном эвдиалите лопарита, который обнаруживается в результате микроскопических исследований и протеканием процесса гидролиза.

Для интенсификации щелочного разложения эвдиалита применялась кратковременная (не более 5 минут) механическая активация в "сухом" режиме. Эффективность механоактивации эвдиалита прогнозировалась по методике оценки энергетического

состояния кристаллической решетки минерала до и после МА по данным рентгеноструктурного анализа (ЭСКР), разработанной в НИТУ "МИСиС".

В 2017 г. на ОАО «Соликамский магниевый завод» проведены укрупненные лабораторные испытания комбинированного (щелочно-кислотного) выщелачивания механически активированного эвдиалитового концентрата, % масс. (6,72 Zr; 1,63 TREO; 1,60 Ti; 0,38 Nb; 1,35 Mn; 22,60 Si).

Результаты подтвердили, что рассчитанные значения изменения энергосодержания кристаллической решетки эвдиалита в виде суммарной энергии изменения поверхности областей когерентного рассеяния и микродеформаций равной 3850 кДж/моль, действительно обеспечивают извлечение кремния в щелочной раствор на уровне - не менее 62 %. При этом образуются легкофильтруемые пульпы (скорость фильтрации 0,35-0,40 м³/(м².мин).

Выход осадка 130,6 %, относ. Содержание компонентов в осадке выщелачивания, % масс.: 5,47 Zr; 1,94 TREO; 1,30 Ti; 0,30 Nb; 0,62 Mn; 6,50 Si. Извлечение в щелочной раствор: Zr, TREO, Ti, Nb не наблюдается. Переход Mn и Si в щелочной раствор составил 40,0 и 62,43 %/относ., соответственно. Раствор щелочного выщелачивания подлежит переработке с целью регенерации щелочи известью и извлечения марганца.

Последующее солянокислотное выщелачивание осадка щелочного вскрытия характеризуется извлечением в раствор 95,16 % Zr; 92,42 % TREO; 93,74 % Ti; 63,62 % Nb; 98,40 % Mn; 8,92 % Si. Концентрация целевых компонентов и кремния в растворе кислотного выщелачивания, в г/дм³: 5,78 Zr; 1,99 TREO; 1,35 Ti; 0,21 Nb; 0,68 Mn; 0,64 Si.

Растворы пригодны для последующей экстракционной/сорбционной переработки. Выход осадка 18,5 %, относ.. Содержание компонентов в осадке выщелачивания, в % масс.: 1,43 Zr; 0,98 TREO; 0,44 Ti; 0,59 Nb; н/о Mn; 32,0 Si.

Суммарное извлечение элементов, представляющих наибольший практический интерес в технологические растворы, составило, в % относ.: 95,16 Zr; 92,42 TREO; и 63,62 Nb. Предлагаемые условия и последовательность операций переработки механически активированного эвдиалитового концентрата, обеспечивающие указанный уровень извлечения (на стадии вскрытия), включает:

- щелочное разложение (Т:Ж=1:10; [NaOH]=40 %; tЩВ= 8 ч; t=120 оС);
- фильтрация пульпы выщелачивания, промывку осадка на фильтре;
- солянокислотное выщелачивание осадка после щелочной обработки (Т:Ж=1:10; [HCl]=36 %; tКВ= 0,5 ч; t=90 оС);
- сушка осадков.

На основании укрупненных лабораторных испытаний подтверждены показатели по извлечению, достигнутые при лабораторных исследованиях. Предлагаемый комбинированный способ имеет перспективы использования при переработки эвдиалитовых концентратов.


От ОАО "СМЗ"

Заместитель начальника опытного цеха, д.т.н.

 А.В. Чуб

От НИТУ «МИСиС»

Профессор, д.т.н.

 Е.В. Богатырева

Инженер

О.В. Хохлова