

На правах рукописи



ХОХЛОВА Оксана Викторовна

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

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

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

Научный руководитель:

Богатырева Елена Владимировна,
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Мамяченков Сергей Владимирович

доктор технических наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра металлургии цветных металлов, профессор, г. Екатеринбург

Пироженко Кирилл Юрьевич

кандидат технических наук, ведущий химик-технолог ГК «СКАЙГРАД», ООО «Лаборатория Инновационных Технологий», г. Королёв

Ведущая организация:

АО «Ведущий Научно-Исследовательский Институт Химической Технологии» (АО «ВНИИХТ»),
г.Москва

Защита состоится «30» мая 2018 года в 14:00 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д.212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ул. Крымский Вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т. А.

Автореферат разослан « » 2018 года.

Ученый секретарь диссертационного совета



Лобова Т. А.

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 основная часть единственного источника циркония в России – бадделеита, производимого АО "Ковдорский ГОК", 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.

Перспективным источником для производства РЗМ и циркония в России являются 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) содержанием 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, МИСиС 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 (менее 80 %).

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

С учетом высокого содержания кремния в составе эвдиалитового концентрата и литературных данных представляется, что перспективным способом его комплексной переработки может быть сочетание предварительной механической активации концентрата с последовательным селективным щелочным выщелачиванием из него кремния, а затем кислотным выщелачиванием РМ.

Учитывая высокое энергопотребление процесса МА, его применение 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 НИТУ «МИСиС» Е.В. Богатыревой и А.Г. Ермиловым.

Работа выполнена в рамках программы «УМНИК» по договору №3020ГУ1/2014 от 30.07.2014 г. и 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;

* ЭСКР - энергетическое состояние кристаллической решетки активируемого материала

- 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 ($\Delta E_s + \Delta E_\epsilon$).

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 РЗМ; 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, аккумулированных 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 базируется на применении современных методов исследования (рентгенографического, спектрально-эмиссионного, рентгенофлуоресцентного, растровой электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа, метода БЭТ), взаимно подтверждающих полученные данные, и использовании приборов, прошедших государственную поверку.

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 источника, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность работы, ее научная новизна и практическая значимость, сформулирована цель работы, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по теме исследований, в котором приведены данные о современном состоянии базы РЗМ в России и за рубежом, методах переработки эвдиалита, обоснована актуальность расширения объемов производства РЗМ.

Показано, что перспективным источником редкоземельного и циркониевого сырья в России являются эвдиалитовые руды Ловоозерского щелочного массива, концентраты которых получают обогащением с использованием методов электромагнитной и электрической сепараций. Содержание в эвдиалите РЗМ средней и тяжелой групп (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y) достигает 50 % от $\Sigma \text{РЗМ}_2\text{O}_3$ против 1 % в перерабатываемом в настоящее время лопарите. Содержание циркония в эвдиалитовых концентратах достигает 14 % (по оксиду), что в ~ 5 раз ниже, чем в основном промышленном сырьевом источнике циркония – цирконе. Тем не менее, высокая реакционная способность эвдиалита по

отношению к кислотам делает его конкурентоспособным источником сырья для получения соединений циркония, основные проблемы переработки которого связаны с высоким содержанием кремния (40-60 % SiO_2).

Анализ известных вариантов переработки эвдиалитовых концентратов показал следующее:

- пирометаллургические варианты направлены на получение огнеупорных материалов и лигатур на основе тугоплавких редких металлов, но при этом РЗМ не извлекаются;

- гидрометаллургические варианты разложения растворами кислот приводят к образованию кремниевой кислотой плохо фильтруемого геля, захватывающего ионы РЗМ и циркония, снижая их извлечение в раствор до 80 % и ниже (достаточно полное извлечение в раствор ценных металлов удается достичь лишь в жестких условиях – высокая температура, добавки фторидов, что снижает эффективность технологических решений, направленных на ресурсо- и энергосбережение и экологические аспекты);

- гидрометаллургические варианты разложения растворами щелочей направлены на перевод в раствор кремния в виде жидкого стекла, получение концентрата РМ и извлечение щелочных элементов ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), содержание которых в концентрате достигает 20 %. Однако извлечение кремния в раствор не превышает 32 %. 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 %. Исследованиями В.А. Маслбоева установлено, что извлечение кремния в раствор не превышает 80 % даже после предварительной плазменной обработки эвдиалита (по аналогии с цирконовым концентратом).

На основании анализа литературы, для обеспечения комплексной переработки эвдиалитового концентрата было решено проводить кратковременную (не более 5 мин) предварительную МА концентрата с контролем энергосодержания фазы эвдиалита по методике оценки ЭСКР и прогнозированием поведения системы после МА. Применение кратковременной МА позволит создать модуль первичной гидрометаллургической переработки сырья, удовлетворяющий современные требования к технологическим схемам по ресурсо- и энергосбережению.

Во второй главе представлена информация о методах исследований и характеристиках эвдиалитового концентрата, Ловозерского ГОКа Кольского полуострова.

В диссертационной работе использован комплекс исследований: элементный состав исходного концентрата и продуктов выщелачивания определяли атомно-эмиссионной ИСП спектроскопией на приборе *Optima 8300 (Perkin Elmer, США)* и рентгенофлуоресцентной

спектрометрией на анализаторе *ARL Optim`X (Thermo Fisher Scientific, Швейцария)*; для оценки возможности извлечения кремния в раствор в процессе щелочного выщелачивания применяли *растровую электронную микроскопию* (электронный микроскоп *JEOL JSM-6700F, (Jeol, Япония)* с атомно-эмиссионным катодом, разрешением 1,0 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ и 2,2 нм при 1 кВ и программно-аппаратным комплексом *MLA System (FEI Company, США)*; *электронно-зондовый микроанализ* – на микрозондовом комплексе с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ *JEOL JSM-6480LV (Oxford instruments, Великобритания)*, *рентгенографические* исследования исходного и активированного концентрата, продуктов его переработки выполнены на дифрактометре ДРОН-4 (Россия) с Cu-K α излучением при скорости сканирования 0,1 °/мин, полученные результаты обрабатывались с применением базы данных *ASTM*. Колометрический анализ $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ в продуктах выщелачивания выполняли на приборе КФК-3 (Россия).

Рентгенографические исследования исходного и активированного концентрата, продуктов его переработки выполнены на дифрактометре ДРОН-4 (Россия) с Cu-K α излучением при скорости сканирования 0,1 °/мин (результаты обрабатывали с применением базы данных *ASTM*, методом полнопрофильного анализа были рассчитаны кристаллографические и структурные характеристики исследованных образцов, программа *Rietveld*). Дисперсность продуктов определяли методами ситового (просеивающая машина *AS 20 control* фирмы *Retsch, Германия*) и седиментационного анализов.

В табл. 1 приведен химический анализ эвдиалитового концентрата.

Таблица 1 – Химический состав эвдиалитового концентрата

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %	Компонент	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

Фазовый состав эвдиалитового концентрата и некоторые характеристики входящих в него минералов представлены в табл. 2.

По данным рентгенофазового анализа (табл. 2) содержание эвдиалита в эвдиалитовом концентрате составляет 56,5 %, остальные минералы – 43,5 % представлены эгирином и алюмосиликатами (анортитом, нефелином, альбитом). Все компоненты концентрата

кремнийсодержащие. При этом содержание SiO_2 в эвдиалите составляет 57,90 % от общего его содержания в концентрате (50,14 % SiO_2).

Таблица 2 – Фазовый состав эвдиалитового концентрата и характеристики минералов в его составе

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 – $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	14,1	51,94	7,32	35252	444	1,635	240,4	6-6,5	–
Анортит - $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	13,5	43,17	5,83	45807	534	1,412	200,2	6-6,5	+
Нефелин - $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$	11,2	42,25	4,73	84381	1545	4,163	695,3	5,5-6	+
Альбит - $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	4,7	68,70	3,23	172244	1775	4,738	798,8	6-6,5	+
Итого:			50,14						

Энергии кристаллических решеток минералов ($E_{\text{реш}}$) рассчитаны уравнению А.Е. Ферсмана (1), а удельная поверхностная энергия ($E_{\text{пов}}$) и модуль Юнга ($E_{\text{ю}}$) рассчитаны по уравнениям В.В Зуева (2, 3) на основании значений объемной энергии кристаллической решетки ($E_{\text{реш}V}$):

$$E_{\text{реш}} = 1071,5 \Sigma \text{эк}, \quad (1)$$

$$E_{\text{пов}} = 0,0025 E_{\text{реш}V} + 0,3, \quad (2)$$

$$E_{\text{ю}} = 0,453 E_{\text{реш}V}, \quad (3)$$

где эк – энергетические коэффициенты иона.

На основании анализа энергетических характеристик и физико-механических свойств минералов (табл. 2) 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.

Гранулометрический состав исходного эвдиалитового концентрата по данным ситового анализа следующий: основную часть (69,6 %) составляет фракция (-250+71) мкм, 26,4 % – фракция +250 мкм и 4,0 % – фракция -71 мкм.

Микрофотография исходного эвдиалитового концентрата (поляризационный микроскоп *Eclipse LV 100POL (Nikon, Япония)*), приведена на рис. 1)

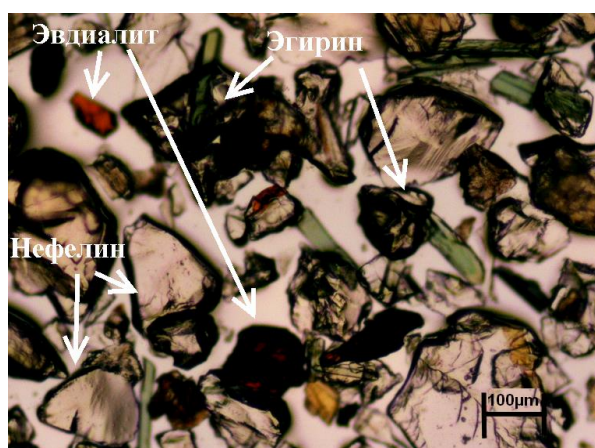


Рисунок 1– Микрофотография исходного эвдиалитового концентрата

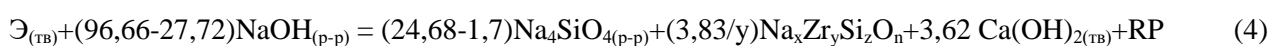
Удельная поверхность исходного концентрата определена методом БЭТ на анализаторе удельной поверхности серии *NOVA (Quantachrome Instruments, США)* и составила $0,503 \text{ м}^2/\text{г}$.

В третьей главе приведены результаты термодинамического анализа вероятности взаимодействия эвдиалитового концентрата со щелочью при температуре 25-150 °С для определения приоритетного образования соединений.

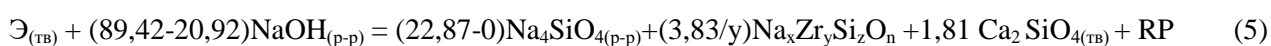
Л.Г. Нехамкиным обобщены сведения о взаимодействии ZrSiO_4 с NaOH и показано, что в концентрированных растворах щелочей помимо Na_2ZrO_3 возможно образование следующих цирконосиликатов: $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ (паракеддышит), $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (NASICON), $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$, $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$ (власовит), $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ (ловозерит). Ввиду отсутствия термодинамических характеристик некоторых цирконосиликатов нами выполнены расчеты энтальпий (с учетом кристаллической структуры цирконосиликатов с применением концепции электроотрицательности) и энтропий (аддитивным сложением энтропий оксидов составляющих соединение) их образования.

С учетом образования различных соединений кальция и силикатов схемы (валовых) взаимодействий выглядят следующим образом:

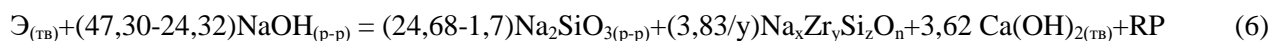
- с образованием Na_4SiO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



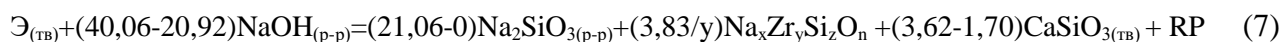
- с образованием Na_4SiO_4 , Ca_2SiO_4 :



- с образованием Na_2SiO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



- с образованием Na_2SiO_3 , CaSiO_3 :



где Ξ – эвдиалит исследуемого эвдиалитового концентрата; $\text{Na}_x\text{Zr}_y\text{Si}_z\text{O}_n$ – соответствует соединению: 1) Na_2ZrO_3 ; 2) $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$; 3) $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$; 4) $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; 5) $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$; 6) $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$; 7) $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_5\text{O}_{16}$; 8) $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$; 9) $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$;

RP – продукты реакции ($\text{KOH}_{(р-р)}$, $\text{Sr}(\text{OH})_{2(ТВ)}$, $\text{Y}(\text{OH})_{3(ТВ)}$, $\text{La}(\text{OH})_{3(ТВ)}$, $\text{NaMnO}_{4(р-р)}$, $\text{Mg}(\text{OH})_{2(ТВ)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(ТВ)}$, $\text{TiO}_{2(ТВ)}$, $\text{NaNbO}_{3(ТВ)}$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]_{(р-р)}$, $\text{NaCl}_{(р-р)}$, $\text{Na}_3\text{PO}_{4(р-р)}$, $\text{NaF}_{(р-р)}$, H_2O , H_2).

Установлена наименьшая термодинамическая вероятность образования фаз $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$ и Na_2ZrO_3 для всех реакций (4-7). Наиболее термодинамически вероятной является реакция (4) с образованием соединений $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, Na_4SiO_4 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, для которой значения энергии Гиббса (ΔG^0_T) в интервале температур 25-150 °С составили –6200...–6300 кДж/моль, соответственно. Выявлено, что последовательность образования цирконосиликатов 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. С учетом принципа жестких и мягких кислот и оснований (принципа Р. Пирсона): образование соединения Na_4SiO_4 в процессе щелочного выщелачивания более вероятно, чем Na_2SiO_3 . В связи с этим в рассматриваемом интервале температур помимо $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ в продуктах щелочного выщелачивания возможно присутствие фаз $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$, $\text{Na}_4\text{ZrSi}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, для которых ΔG^0_T составила –930...–820; –560...–170 и –570...–49 кДж/моль, соответственно. Рассчитаны значения Ж:Т при стехиометрическом расходе реагента в процессе выщелачивания, которые составили 2,4 и 5,5 при использовании растворов NaOH с концентрациями 40 и 20 %, соответственно.

Выявлено, что в интервале температур 25-150 °С 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 (с учетом разложения сопутствующих эвдиалиту минералов) 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.

В четвертой главе представлены результаты исследований по влиянию 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 этих минералов (твердости, хрупкости и др.), а также от их энергетических характеристик ($E_{\text{реш}}$, $E_{\text{пов}}$, $E_{\text{ю}}$) (табл. 2).

Ввиду значительных отличий структуры и физико-механических свойств эвдиалита от лопарита, перовскита, ильменита эффективность кратковременной (не более 5 минут) предварительной МА в «сухом» режиме которых в планетарной центробежной мельнице марки ЛАИР-0.015 была изучена ранее, нами проведены исследования по оптимизации режимов МА, обеспечивающих максимальную реакционную способность эвдиалита.

С учетом хрупкости эвдиалита для увеличения дефектности его структуры, а не дисперсности, выбран истирающий режим МА: 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 удельную поверхность ЭК после МА определяли на лазерном анализаторе частиц (*Microsizer 201C*, Россия) с применением ультразвуковой обработки (200 Вт). Влияние 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 представлено на рис. 2, 3.

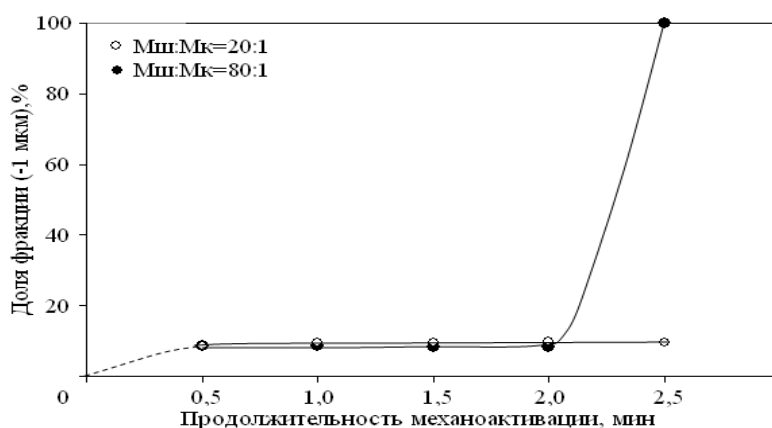


Рисунок 2 – Зависимости изменения содержания фракций (-1 мкм) эвдиалитового концентрата от продолжительности механоактивации в планетарной мельнице и соотношения $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}$: а) 20:1; б) 80:1

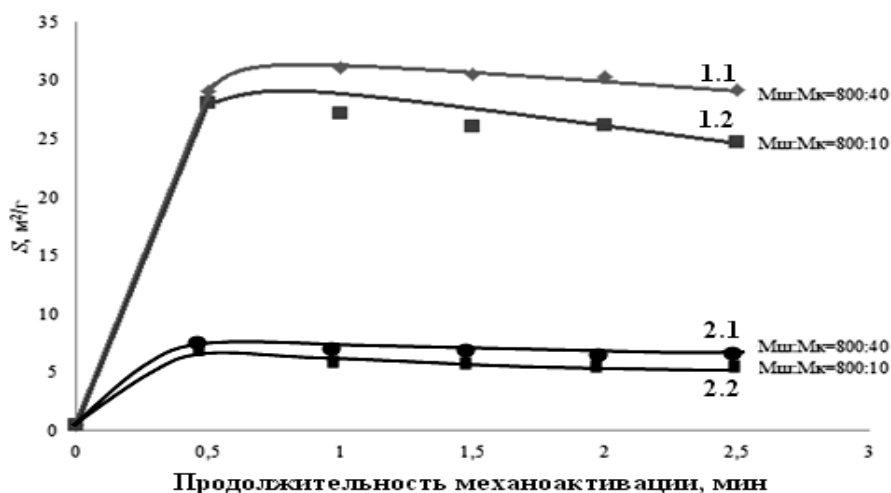


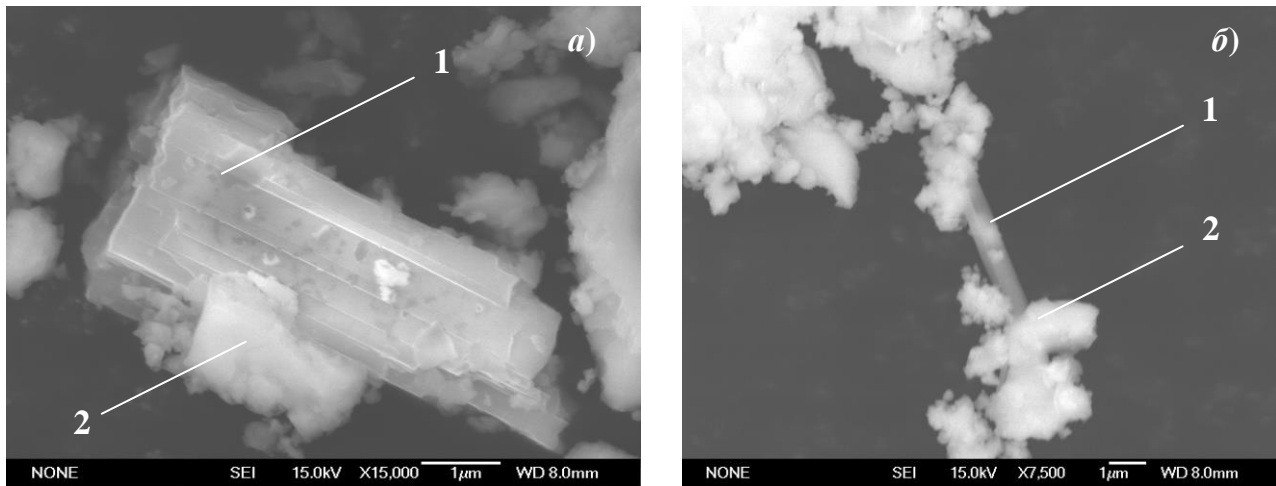
Рисунок 3 – Зависимости изменения удельной поверхности эвдиалитового концентрата от продолжительности МА методом БЭТ (кривые 1.1 и 1.2) и лазерном анализаторе частиц *Microsizer 201C* (кривые 2.1 и 2.2)

Видно (рис.2), что в течение 0,5 мин механообработки в обоих случаях ($M_{ш}:M_{к} = 20:1$ и $80:1$) достигается фракционное равновесие. При $M_{ш}:M_{к} = 20:1$ дальнейшее увеличение продолжительности МА не влияет на содержание фракций -1 мкм (9,5 %). В то же время при $M_{ш}:M_{к} = 80:1$ после 2 мин МА содержание фракции (-1 мкм) резко увеличивается с 8,2 до 100 %), что может быть связано с аморфизацией концентрата. Это подтверждают исследования изменения удельной поверхности эвдиалитового концентрата методом БЭТ на анализаторе серии *NOVA* фирмы *Quantachrome Instruments* (США) (рис. 3, кривые 1.1 и 1.2) и лазерном анализаторе частиц *Microsizer 201C* (Россия) (рис. 3, кривые 2.1 и 2.2).

Превышение в ~5-6 раз значений удельной поверхности, определенной методом БЭТ, над значениями лазерного анализатора свидетельствует о том, что при вычислении площади поверхности адсорбента определялся объем газа относительно не мономолекулярного слоя.

Рентгенографическими исследованиями также подтверждается, что при увеличении продолжительности и интенсивности МА наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов и их уширение, что свидетельствует о возрастании степени аморфизации эвдиалита, при этом эгирин сохраняет кристаллическую структуру (рис. 5).

Такую картину можно объяснить тем, что эвдиалит имеет самый низкий модуль продольной упругости ($E_{ю} = 134,7$ ГПа) и является хрупким минералом (табл. 2). Эгирин же из сопутствующих минералов концентрата, хотя не обладает самым высоким показателем модуля Юнга ($E_{ю} = 240,4$ ГПа, табл.2), но он единственный не является хрупким минералом. В процессе МА аморфизованный эвдиалит обволакивает игольчатые кристаллы эгирина и



1 – эгирин; 2 – эвдиалит

Рисунок 4 – Микрофотографии эвдиалитового концентрата после МА при $M_{ш}:M_k=80:1$ и 25g в течение $\tau_{МА} = 0,5$ мин (а) и 2,5 мин (б), при увеличении 15000х и 7500х, соответственно

становится более открытым для взаимодействия с реагентом, что должно способствовать повышению его реакционной способности при взаимодействии со щелочью.

Для оценки энергосодержания эвдиалита после МА эвдиалитового концентрата применена методика оценки ЭСКР и рассчитаны значения различных видов усвоенной эвдиалитом энергий ($\Delta E_d, \Delta E_s, \Delta E_\varepsilon, \Delta E_\Sigma$) по уравнению, разработанному А.Г. Ермиловым и Е.В. Богатыревой (кафедра ЦМиЗ НИТУ «МИСиС») (8):

$$\Delta E_\Sigma = \underbrace{K E_{\text{реш}}}_{\Delta E_d} + \underbrace{6E_{\text{пов}} V_{\text{mol}} \left(\frac{1}{D_i} - \frac{1}{D_o} \right)}_{\Delta E_s} + \underbrace{\frac{3}{2} E_{\text{ю}} (\varepsilon_i^2 - \varepsilon_o^2) V_{\text{mol}}}_{\Delta E_\varepsilon}, \quad (8)$$

- 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 свежееобразованной 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, $(\text{\AA})^3$;
 $E_{\text{реш}}$ – 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.

Из табл. 3 видно, что зависимости изменения всех видов энергий во времени имеют циклический характер. Следует отметить значительный вклад изменения энергии ΔE_d в суммарное энергосодержание (ΔE_Σ) - 99 % за 0,5 мин МА. Тогда как за 2,5 мин МА этот показатель снижается до ~ 74 %, а за 5 мин МА – до 67 %. Увеличение энергонапряженности обработки ($a=35$ g) сопровождается уменьшением вклада ΔE_d в ΔE_Σ до 39-49 %.

Таблица 3 – Результаты рентгеноструктурных исследований фазы эвдиалита исходного и активированного при $M_{ш}:M_k = 80:1$; $\tau_{МА} = 0,5-5$ мин эвдиалитового концентрата

$\tau_{МА},$ мин	$a,$ g	Период решетки	Размер ОКР (D_i / D_o)	Микро- дефор- мация	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_e	ΔE_Σ	$\left \frac{(\Delta E_s + \Delta E_e)}{\Delta E_\Sigma} \right ,$ %
		Å		($\varepsilon_i/\varepsilon_o$), %					
0	0	$a=14,308\pm0,029$ $c=30,479\pm0,061$	$597,0\pm$ $55,6$	$0,02\pm$ $0,04$	—	—	—	—	—
0,5	25	$a=14,195\pm0,021$ $c=30,182\pm0,044$	$342,8\pm$ $13,2$	$0,06\pm$ $0,03$	11263,91	108,39	0,90	11373,2	0,96
1,0	25	$a=14,396\pm0,043$ $c=30,592\pm0,093$	$244,0\pm$ $13,4$	$0,23\pm$ $0,12$	5655,38	211,47	14,71	5881,56	3,85
1,5	25	$a=14,007\pm0,087$ $c=29,762\pm0,105$	$144,9\pm$ $9,3$	$0,67\pm$ $0,16$	27624,22	456,08	125,64	28205,92	2,06
2,0	25	$a=14,240\pm0,006$ $c=30,282\pm0,026$	$124,7\pm$ $11,8$	$0,11\pm$ $0,10$	7294,84	553,64	3,28	7851,76	7,09
2,5	25	$a=14,302\pm0,016$ $c=30,356\pm0,074$	$67,5\pm 7,1$	$0,59\pm$ $0,43$	3516,26	1146,66	97,41	4760,33	26,13
5	25	$a=14,474\pm0,200$ $c=30,680\pm0,500$	18 ± 5	$1,32\pm$ $0,50$	10371,73	4701,95	488,01	15561,69	33,35
4	35	$a=14,418\pm0,200$ $c=30,423\pm0,500$	45 ± 14	$1,70\pm$ $0,50$	1655,08	1793,10	809,50	4257,68	61,13
5	35	$a=14,299\pm0,200$ $c=30,622\pm0,500$	26 ± 8	$1,51\pm$ $0,50$	3641,18	3210,20	638,64	7489,98	51,39

Как видно из табл. 3, значительным вкладом энергии ($\Delta E_s + \Delta E_e$) в энергосодержание (ΔE_Σ) эвдиалита характеризуются образцы с $M_{ш}:M_k = 80:1$, $a = 25-35$ g после 2,5 мин МА. Как было ранее показано в исследованиях лопаритового концентрата, именно эти образцы будут обладать максимальной реакционной способностью. На основании результатов табл. 3 построена зависимость $\Delta E_\Sigma = f(\Delta E_d)$ для эвдиалита:

$$\Delta E_\Sigma = 0,9669 \Delta E_d + 800,37. \quad R^2 = 0,9887 \quad (9)$$

где R – коэффициент достоверности аппроксимации.

По аналогии с исследованиями ранее проведенными с концентратами редких металлов величина свободного члена (C) в уравнении (9) характеризует эффективность фазы эвдиалита накапливать структурные нарушения в виде ОКР и микродеформаций ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$), а, следовательно, и ее реакционную способность. Таким образом, необходимым критерием эффективности предварительной кратковременной МА эвдиалита является достижение им суммы энергий ($\Delta E_s + \Delta E_\varepsilon$) ≥ 800 кДж/моль. В связи с этим оптимальные режимы $M_{ш}:M_k = 80:1$, $a = 25-35$ г; $\tau_{МА} \geq 2,5$ мин.

В пятой главе приведены результаты исследования влияния параметров МА на извлечение в раствор в процессе щелочного выщелачивания кремния с целью практических рекомендаций по оптимальным условиям процесса переработки.

Выщелачивание эвдиалитового концентрата и его продуктов проводили в стеклянных реакторах из боросиликатного стекла *LENZ*, снабженного внутренним стаканом из фторопласта. Перемешивание вели магнитной мешалкой со встроенным терморегулятором. Поддержание заданной температуры осуществляли с помощью термостата фирмы *HUBER CC-K6s* с точностью $\pm 0,02$ °С, температурный режим работы в диапазоне от -25 °С до +200 °С, 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;
- $t = 100-140$ °С обусловлена необходимостью снижения энергоемкости процесса вскрытия и улучшения технологических характеристик (скорость выщелачивания и фильтрования пульпы);
- NaOH выбран в качестве реагента, чтобы исключить переход ниобия в раствор, а $C_{NaOH} = 20-40$ % – для снижения вероятности образования гидратированных цирконосиликатов, что будет способствовать улучшению технологических характеристик (скорость выщелачивания и фильтрования пульпы);
- продолжительность щелочного выщелачивания $\tau_{щ/в} = 2-8$ ч определяется производственным циклом.

В ходе исследований установлено, что извлечение кремния в раствор в процессе щелочного выщелачивания исходного эвдиалитового концентрата ($T:Ж = 1:10$; $C_{NaOH} = 40$ %; $t = 100$ °С; $\tau_{щ/в} = 6$ ч) составило всего ~ 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 влияние режимов предварительной МА ($a = 25\text{g}$) и щелочного выщелачивания ($T:Ж=1:10$; $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{ц/в} = 6\text{ ч}$) эвдиалитового концентрата на извлечение кремния в раствор приведены на рис. 5.

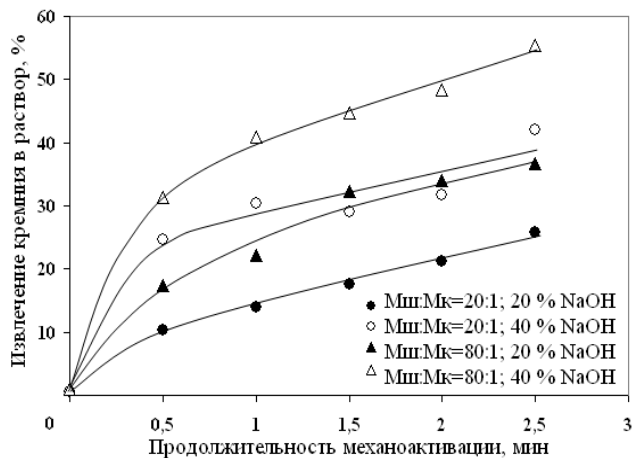
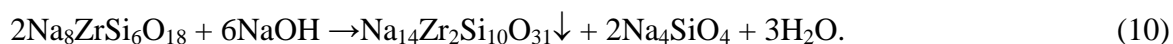


Рисунок 5 – Влияние режимов предварительной МА ($a = 25\text{g}$) и щелочного выщелачивания ($T:Ж=1:10$; $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{ц/в} = 6\text{ ч}$) эвдиалитового концентрата на извлечение кремния в раствор

Установлено, что для большей части образцов извлечение кремния в раствор находится в интервале 30-44 %, что согласуется с результатами опубликованных ранее работ. Отличается от них образец, активированный 2,5 минут при $M_{ш}:M_{к} = 80:1$, при выщелачивании кремния из которого при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 6 часов достигнуто максимальное извлечение его в раствор 55,32 %. Следует отметить, что именно этот образец из рассматриваемых характеризуется $(\Delta E_s + \Delta E_e) = 1244\text{ кДж/моль}$ (см. табл. 3) и удовлетворяет критерию эффективности кратковременной предварительной МА. Полученные результаты согласуются с результатами термодинамических исследований (см. главу 3): повышенное извлечение кремния в раствор возможно при образовании цирконосиликата $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, что подтверждается микроскопическими исследованиями.

Установлено, что на извлечение кремния и циркония наибольшее влияние оказывает продолжительность механоактивации. При этом с повышением продолжительности МА с 0,5 до 2,5 мин (концентрации реагента 40 % NaOH) извлечение кремния в раствор возрастает с 31,53 % до максимального в рассматриваемой области значения – 55,32 % (рис. 5). При этом извлечение циркония снижается с 34,21 % ($\tau_{МА} = 0,5\text{ мин}$) до 9,49 %, что может быть обусловлено протеканием вторичных реакций, например:



Таким образом, наибольшая селективность извлечения кремния в раствор достигается для образцов, механоактивированных при: $M_{ш}:M_{к} = 80:1$; $z = 60\text{ }%$; $a = 25\text{ g}$; $\tau_{МА} = 2,5\text{ мин}$, при следующих условиях щелочного выщелачивания: $C_{\text{NaOH}} = 40\text{ }%$; $T:Ж = 1:10$; $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$;

$\tau_{\text{Щ/В}} = 6$ ч достигается. Следует отметить, что для всех образцов наблюдалась низкая скорость фильтрования пульпы ($\sim 0,07$ л/(м²·мин)), что может быть связано с гидратацией продуктов щелочного выщелачивания. Исследование структуры осадка показало отсутствие кристаллической фазы в продуктах выщелачивания (рис. 6). В связи с этим было изучено влияние продолжительности и интенсивности МА на селективность извлечения кремния в раствор при повышенных температурах (более 100 °С).

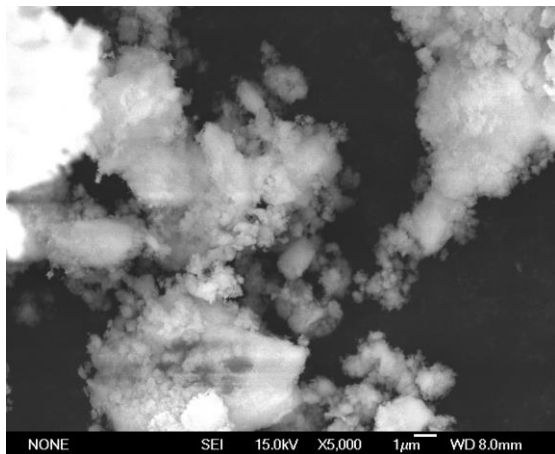


Рисунок 6 – Микрофотография
эвдиалитового концентрата после МА при
 $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1$, $a=25$ g в течение $\tau_{\text{МА}}=2,5$ мин и
выщелачивания ($C_{\text{NaOH}} = 40$ %; $T:Ж=1:10$;
 $t=100$ °С; $\tau_{\text{Щ/В}}=6$ ч), увеличение 5000х

Извлечение кремния и циркония в раствор при его щелочном выщелачивании из активированного эвдиалитового концентрата (a) и количества запасенной энергии ($\Delta E_S + \Delta E_\epsilon$) (б) приведены на рис. 7.

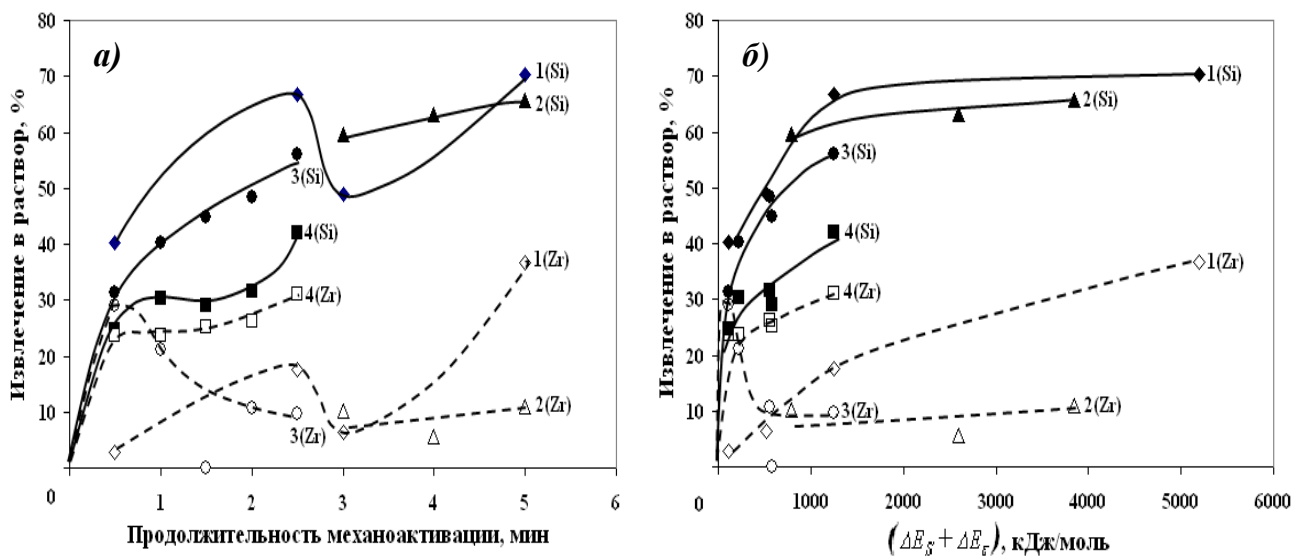
Установлена бóльшая корреляция показателей извлечения с суммой энергией структурных изменений в фазе эвдиалита ($\Delta E_S + \Delta E_\epsilon$). При оптимальных режимах выщелачивания максимальное извлечение кремния (более 60 %) в раствор достигается при $(\Delta E_S + \Delta E_\epsilon) > 800$ кДж/моль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

Определены зависимости извлечения кремния в раствор в процессе щелочного разложения механически активированного эвдиалитового концентрата от энергии его структурных изменений ($\Delta E_S + \Delta E_\epsilon$). Общая зависимость реакционной способности фазы эвдиалита эвдиалитового концентрата при щелочном низкотемпературном выщелачивании от энергии структурных изменений при различных режимах имеет вид:

$$\ln(1 - \alpha_{\text{SiO}_2}) = - \frac{k \cdot (Ж:Т) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot \tau_{\text{В}} \cdot a}{RT} \exp \left[4,1 (\Delta E_S + \Delta E_\epsilon)^{0,05} \right] \quad (11)$$

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

При условиях первичной обработки щелочью $C_{\text{NaOH}}=40\%$ NaOH, Ж:Т не более 10:1, 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 дм³/(м²·мин), то есть на 1-2 порядка, что связано с изменением структуры осадков (рисунок 8).



Условия обработки: 1 – $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1$, $a=25\text{g}$; $C_{\text{NaOH}}=40\%$; Т:Ж=1:10; $t=120\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{\text{щ/в}}=8\text{ ч}$
 2 – $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1$, $a=35\text{g}$; $C_{\text{NaOH}}=40\%$; Т:Ж=1:12; $t=120\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{\text{щ/в}}=6\text{ ч}$
 3 – $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1$, $a=25\text{g}$; $C_{\text{NaOH}}=40\%$; Т:Ж=1:10; $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{\text{щ/в}}=6\text{ ч}$
 4 – $M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=20:1$, $a=25\text{g}$; $C_{\text{NaOH}}=40\%$; Т:Ж=1:10; $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{\text{щ/в}}=6\text{ ч}$

Рисунок 7 – Зависимости извлечения кремния и циркония в раствор щелочного выщелачивания от продолжительности механоактивации (а) и количества запасенной энергии $(\Delta E_s + \Delta E_e)$ (б)

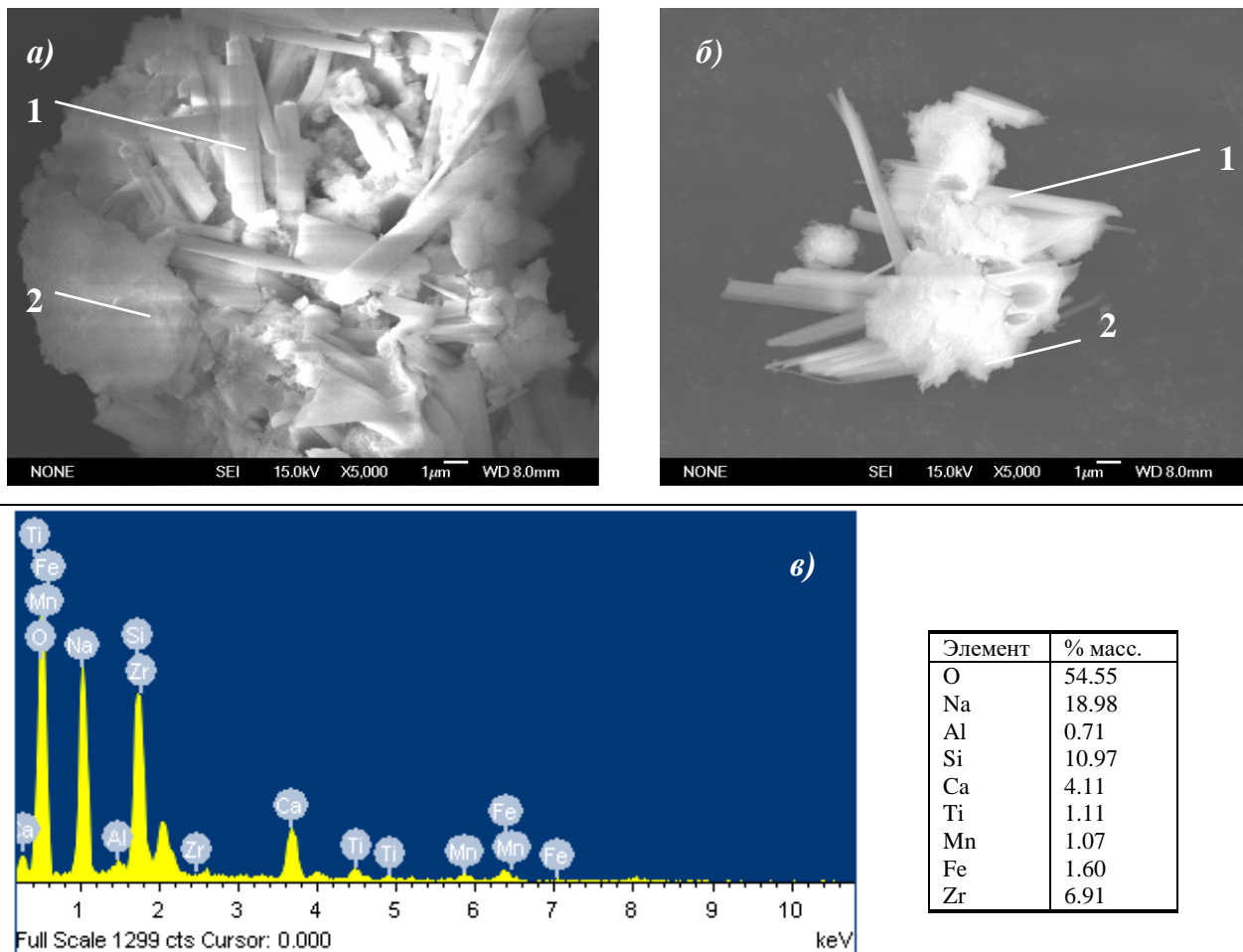
Содержание кремния в осадках выщелачивания составляет 6-9 % из-за присутствия в нем эгирина и образовавшихся цирконосиликатов натрия (рис. 8в).

В связи с этим для перевода Zr, PЗМ, Nb, Ti необходима кислотная обработка осадка щелочного выщелачивания.

В шестой главе приведены результаты исследований влияния параметров кислотного выщелачивания на извлечение PЗМ и других редких элементов из осадков щелочного разложения (концентрата Zr, PЗМ, Nb, Ti).

Выщелачивание эвдиалитового концентрата и его продуктов проводили в стеклянном реакторе с обратным холодильником и магнитной мешалкой с подогревом и встроенным терморегулятором. Поддержание заданной температуры осуществляли с помощью термостата фирмы *HUBER CC-K6s* с точностью $\pm 0,02\text{ }^{\circ}\text{C}$. Разделение фаз после выщелачивания проводили на лабораторном нутч-филтре.

Режимы кислотного выщелачивания (в частности, $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) подобраны в ходе предварительных экспериментов. Выбор соляной кислоты в качестве реагента обусловлен сокращением материальных потоков в 1,3-1,4 раза по сравнению с сернокислотным и 1,7-1,8 раза по сравнению с азотнокислотным выщелачиванием; более легкой регенерацией кислоты; исключением выделения нитрозных газов. В работах В.Н. Лебедева,



1 – эгирин; 2 – продукты выщелачивания (состав, см. рис. 8в)

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

В.А Маслбоева, В.И Захарова 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 $C_{\text{HCl}} = 30-36\text{ \%}$. С учетом предварительной обработки эвдиалита (МА+щелочное выщелачивание) длительность кислотной обработки сокращена с 6 ч до $\tau_{\text{к/В}}=0,5-1$ ч.

По результатам экспериментов кислотное выщелачивание осадков щелочного вскрытия ($t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T:Ж=1:10$; $C_{\text{HCl}} = 36\text{ \%}$, $\tau_{\text{к/В}}=0,5-1$ ч) обеспечивает извлечение в раствор (%): 92-94 РЗМ; 94-94 Zr; 93-95 Ti; 60-64 Nb; 98-100 Mn.

В седьмой главе проведены 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 $M_{ш}:M_{к} = 80:1$; $a = 25-35$ g; $\tau_{МА} = 2,5-5$ мин. Критерий эффективности кратковременной предварительной МА эвдиалита – 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 концентрирования Zr, PЗМ, Nb, Ti в осадке при $C_{NaOH} = 40$ %; T:Ж=1:10; $t=120-140$ °C; $\tau_{щ/в} \geq 8$ ч.

3. Кислотное выщелачивание осадка после 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 экспериментов по предлагаемой комбинированной схеме (рис.9) переработки эвдиалитового концентрата приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Результаты исследований по предлагаемой комбинированной (щелочно-кислотной) схеме переработки эвдиалитового концентрата

№	Режимы МА	Режимы выщелачивания	Исходное/продукт	Выход твердого продукта, %	Содержание элементов, %					
					Mn	Nb	Si	Ti	Zr	PЗМ ₂ O ₃
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	$M_{ш}:M_{к}=80:1$; $\tau_{МА}=5$ мин $a=35$ g $\Delta E_s+\Delta E_e=3850$ кДж/моль	<i>1. Щелочное</i> T:Ж=1:10; $C_{NaOH}=40$ %; $t=140$ °C; $\tau_{щ/в}=8$ ч;	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	–
		<i>2. Кислотное</i> T:Ж=1:10; $C_{HCl}=36$ %; $t=90$ °C; $\tau_{к/в}=1$ ч	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
2	$M_{ш}:M_{к}=80:1$; $\tau_{МА}=2,5$ мин $a=25$ g $\Delta E_s+\Delta E_e=1250$ кДж/моль	<i>1. Щелочное</i> T:Ж=1:10; $C_{NaOH}=40$ %; $t=120$ °C; $\tau_{щ/в}=8$ ч	Эвдиалитовый концентрат после МА		1,45	0,39	22,60	1,39	6,72	1,68
			Осадок ЩВ	77,2	1,05	0,41	9,29	1,59	7,34	1,62
			Извлечение в раствор, %							
			Раствор ЩВ		44,10	18,84	68,01	11,69	15,68	25,45

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		2. <i>Кислотное</i> Т:Ж=1:10; C_{HCl} =30 %; $t=90\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{\text{к/в}}=0,5\text{ ч}$	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	$M_{\text{ш}}:M_{\text{к}}=80:1$; $\tau_{\text{МА}}=3,0\text{ мин}$ $a=25\text{ г}$ $\Delta E_S+\Delta E_{\text{с}}=$ 520 кДж/моль	1. <i>Щелочное</i> Т:Ж=1:10; $C_{\text{NaOH}}=40\text{ \%}$; $t=120\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{\text{ЩВ}}=8\text{ ч}$	Эвдиалитовый концентрат после МА		1,45	0,39	22,60	1,39	6,72	1,68
			Осадок ЩВ	129,6	0,64	0,31	8,91	0,97	4,85	0,83
			Извлечение в раствор, %							
			Раствор ЩВ		42,80	—	48,91	9,56	6,46	35,97
		2. <i>Кислотное</i> Т:Ж=1:10; C_{HCl} =36 %; $t=90\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau_{\text{к/в}}=1\text{ ч}$	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

Примечание: ЩВ – щелочное выщелачивание; КВ – кислотное выщелачивание

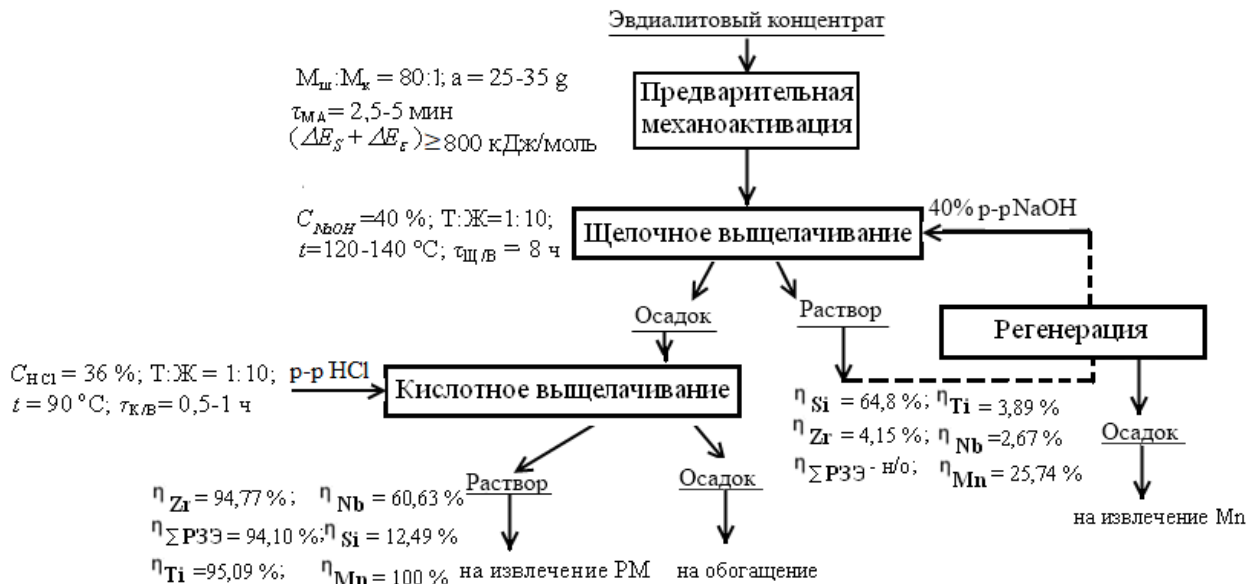


Рисунок 9 – Предлагаемая принципиальная схема комплексной переработки эвдиалитового концентрата

Установлено, что на стадии щелочного выщелачивания в раствор извлекается 64 % Si, а PЗМ, Ti, Nb, Zr преимущественно остаются в осадке, из которого они извлекаются при кислотном выщелачивании: PЗМ, Ti, Zr на 94 %, Nb – на 55-60 %, что может быть связано с протеканием процесса гидролиза.

Полученные результаты превышают показатели по извлечению циркония в раствор (на 20-50 %) по сравнению с известным вариантом автоклавно-щелочной обработки эвдиалита после его плазменной обработки (по аналогии с цирконом) с последующим

азотнокислотным разложением осадка после выщелачивания и двухстадийного кислотного разложения эвдиалитового концентрата с подавлением образования геля кремневой кислоты.

Раствор после щелочного выщелачивания может быть подвергнут дальнейшей переработке с целью регенерации щелочи известным способом известью. Доизвлечение марганца из растворов регенерации, так же как и переработка осадков после кислотного выщелачивания, содержащих эгирин – предмет отдельного исследования.

Предложенный способ прошел укрупненные испытания на ОАО «СМЗ» в ходе которых установлено, что концентрация целевых компонентов и кремния в растворе после кислотного выщелачивания составила (г/дм³): Zr – 5,78; PЗМ₂O₃ – 1,99; Ti – 1,35; Nb – 0,21; Mn – 0,68; Si – 0,64. Извлечение рассматриваемых компонентов эвдиалитового концентрата в растворы составило (% масс.): 95,16 Zr; 92,42 PЗМ; 93,74 Ti; 63,62 Nb; 99,22 Mn; 65,78 Si. Растворы пригодны для последующей экстракционной/сорбционной переработки. Выход осадка после кислотного выщелачивания 18,5 %. Содержание целевых компонентов и кремния в осадке (% масс.): 1,43 Zr; 0,98 PЗМ₂O₃; 0,44 Ti; 0,59 Nb; н/о Mn; 32,0 Si.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Проведен термодинамический анализ вероятности щелочного разложения минералов в составе эвдиалитового концентрата – эвдиалита с образованием Na₂ZrO₃ и различных цирконосиликатов (Na₂ZrSiO₅, Na₂ZrSi₂O₇, Na₄Zr₂Si₃O₁₂, Na₁₄Zr₂Si₁₀O₃₁, Na₄ZrSi₃O₁₀, Na₄Zr₂Si₅O₁₆, Na₂ZrSi₄O₁₁, Na₂ZrSi₆O₁₈) и сопутствующих ему 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 (72,74 %) из эвдиалитового концентрата возможно только при образовании термодинамически маловероятной фазы – Na₂ZrO₃. Теоретическое извлечение кремния 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: Na₁₄Zr₂Si₁₀O₃₁, Na₈ZrSi₆O₁₈, Na₄ZrSi₃O₁₀, Na₂ZrSi₂O₇, соответственно.

2. Результаты термодинамического анализа взаимодействий в системе эвдиалитовый концентрат – раствор NaOH (образование фаз цирконосиликатов Na₁₄Zr₂Si₁₀O₃₁, Na₈ZrSi₆O₁₈, Na₄ZrSi₃O₁₀, Na₂ZrSi₂O₇) подтверждены экспериментами по щелочному выщелачиванию эвдиалитового концентрата после его кратковременной предварительной механоактивации.

Превышение экспериментального извлечения кремния в щелочной раствор по сравнению с расчетным более, чем на 15 % 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 $(\Delta E_s + \Delta E_\epsilon) \geq 800$ кДж/моль эвдиалита.

5. Определены оптимальные условия щелочного выщелачивания механически активированного эвдиалитового концентрата: $t=120-140$ °С; Т:Ж = 1:10; $C_{NaOH} = 40$ %; $\tau \geq 8$ ч, обеспечивающие высокие технологические показатели (извлечение кремния в раствор более 60 %, высокую скорость фильтрации пульпы) 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 по методике оценки ЭСКР $(\Delta E_s + \Delta E_\epsilon) \geq 800$ кДж/моль эвдиалита;

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

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

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 %.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Богатырева, Е.В. Термодинамическая оценка вероятности реакций, протекающих при щелочном разложении эвдиалитового концентрата / Е.В. Богатырева, О.В. Хохлова, Е.А. Муравьева, А.В. Долгов // Цветные металлы. – 2018. – № 3. – С. 40-50.
2. Хохлова, О.В. Исследование возможности эффективного щелочного вскрытия эвдиалитового концентрата с применением механоактивации / О.В. Хохлова, Е.В. Богатырева, П.А. Любахин, С.М. Аксенов, М.И. Акименко // Вестник РАЕН. 2015. – № 4. – С. 50-52.
3. Хохлова, О.В. Технологический процесс двустадийного выщелачивания эвдиалитового концентрата с применением предварительной механоактивации концентрата / О.В. Хохлова, Е.В. Богатырева // Свидетельство о регистрации ноу-хау. Зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСиС» № 37-341-2015 ОИС от 16 ноября 2015 г.
4. Хохлова, О.В. О переработке РЗМ содержащего минерального сырья России / О.В. Хохлова, Е.В. Богатырева // В сборнике: Технические науки: современный взгляд на изучение актуальных проблем. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. 2016. – С. 80-87.
5. Хохлова, О.В. Разработка способа вскрытия эвдиалитового концентрата с применением кратковременной предварительной механоактивации / О.В. Хохлова, Е.В. Богатырева, А.С. Закунов // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. Материалы 12 Международной научной школы молодых ученых и специалистов. 23-27 ноября 2015 г. – М: ИПКОН РАН, 2015 – С. 157-163. ISBN-978-5-9905948-6-9.
6. Хохлова, О.В. Совершенствование щелочного способа вскрытия комплексных концентратов редкоземельных металлов / О.В. Хохлова, Е.В. Богатырева, С.М. Аксенов // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2015. – № 11-2. – С. 53-56.
7. Хохлова, О.В. Разработка энергосберегающих способов вскрытия комплексного сырья РЗМ / О.В. Хохлова, П.А. Любахин // 69-е дни науки студентов МИСиС. Материалы конференции в НИТУ «МИСиС» в рамках конкурса У.М.Н.И.К. – М., 2014. – С. 181.
8. Богатырева, Е.В. Интенсификация щелочного разложения эвдиалитового концентрата с применением МА / Е.В. Богатырева, О.В. Хохлова, А.Д. Цыренова, П.А. Любахин // Научные труды SWorld. 2014. – Т. 3. – № 3. – С. 102-104.