

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.772

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ СИЛИКАТНОГО ГЕЛЯ — ПРОДУКТА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

В. А. Чантурия, А. Л. Самусев, В. Г. Миненко, Г. А. Кожевников

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН им. акад. Н. В. Мельникова,
E-mail: samusev_al@ipkonran.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Исследовано влияние различных параметров (соотношение Т:Ж, продолжительность, температура и интенсивность ультразвуковой обработки) на эффективность извлечения циркония и редкоземельных элементов (РЗЭ) при растворении силикатного геля. Для определения оптимальных параметров выщелачивания использован ортогональный массив Taguchi L9 и дисперсионный анализ (ANOVA). Показано, что извлечение циркония и РЗЭ из силикатного геля в продуктивный раствор при оптимальных параметрах растворения составляет 47.95 и 56.17% соответственно. Методом дисперсного анализа установлено, что вклад ультразвуковой обработки при извлечении циркония равен 89.6%, а при извлечении РЗЭ — 59.6%.

Силикатный гель, цирконий, редкоземельные элементы, растворение, извлечение, оптимальные параметры

DOI: 10.15372/FTPRPI20210613

Эвдиалитовые руды Ловозерского месторождения относятся к перспективным источникам для производства редких и редкоземельных металлов в России. Практически неограниченные запасы эвдиалитовых луавритов, не содержащих активные компоненты урана, являются наиболее целесообразными для извлечения циркония и РЗЭ [1–4]. Разработка промышленной технологии обогащения руд и переработки эвдиалитового концентрата — актуальная научно-техническая задача. В отечественной и зарубежной литературе предложены различные варианты переработки эвдиалитовых концентратов, основанные на многостадийном разложении кислотами и щелочами. Основная проблема гидрометаллургической переработки эвдиалита обусловлена присутствием в его составе значительного количества кремния, который, переходя в раствор в виде кремниевой кислоты, образует различные по составу и строению силикатные гели, активно сорбирующие ценные компоненты [5–19].

В ранее выполненных в ИПКОН РАН исследованиях получены новые научные данные о механизме образования, сорбции ценных компонентов и деструкции силикатного геля при выщелачивании эвдиалитового концентрата. Установлено, что потери ценных компонентов с силикатным гелем в зависимости от типа используемой кислоты и режимов выщелачивания

составляют 20–70 % [20, 21]. Использование ультразвуковых воздействий в процессе азотно-кислотного выщелачивания обеспечивает снижение потерь ценных компонентов с силикатным гелем в 1.5 раза, однако содержание оксида циркония в геле составляет 9.7 %, РЗЭ — 1.2 %.

В настоящей работе исследовалось влияние различных параметров (соотношение Т:Ж, продолжительность, температура и интенсивность ультразвуковой обработки) на эффективность извлечения циркония и РЗЭ из силикатного геля.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала использовался силикатный гель, выделенный центрифугированием из продуктивных растворов азотнокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата.

По данным лазерной (VK- 9700, Keyence) и электроносканирующей (LEO 1420VP, Carl Zeiss) микроскопии (рис. 1) проба геля характеризуется отсутствием хорошо выраженной кристаллической структуры и представляет собой ряд новообразованных фаз (в основном нитрат натрия), формирующихся в результате взаимодействия эвдиалита с азотной кислотой. Помимо них в геле зафиксированы нанофрагменты основных минералов концентрата.

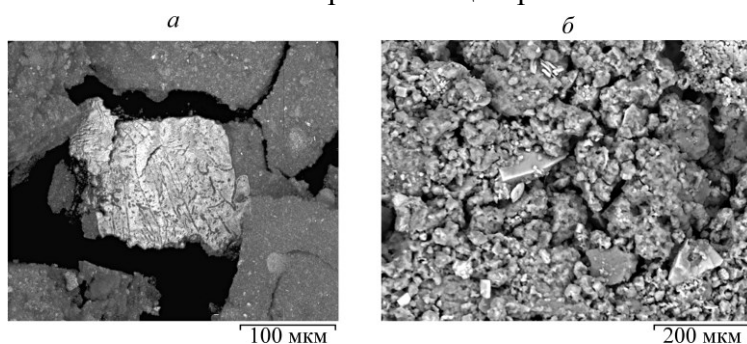


Рис. 1. Изображения исходного силикатного геля: *а* — лазерная микроскопия; *б* — электроносканирующая

Согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа (ARL ADVANT’X, Thermo Scientific), основными компонентами силикатного геля являются: SiO_2 — 33.8 %, ZrO_2 — 9.7, CaO — 4.0, Na_2O — 3.6, Fe_2O_3 — 3.5 %. Суммарное содержание редкоземельных элементов составляет 1.2 %, химический состав исходного силикатного геля представлен ниже:

Na_2O	K_2O	Al_2O_3	CaO	TiO_2	MnO	SiO_2	Fe_2O_3	SrO	ZrO_2	$\Sigma\text{РЗЭ}$	ППП
3.60	0.57	2.28	4.06	1.71	1.23	33.79	3.46	1.64	9.73	1.20	34.86

Распределение РЗЭ представлено на рис. 2 и в таблице ниже:

Содержание	CeO_2	Y_2O_3	Nd_2O_3	La_2O_3
В абс. %	0.42	0.37	0.23	0.18
В отн. %	35	31	19	15

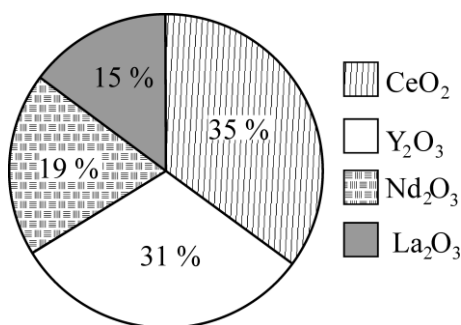


Рис. 2. Распределение РЗЭ в исходном силикатном геле

По данным рентгенофазового анализа (АДП-2, НПО “Буревестник”), основной кристаллической фазой геля является нитрат натрия. Присутствуют пики эвдиалита, эгирина и альбита (рис. 3).

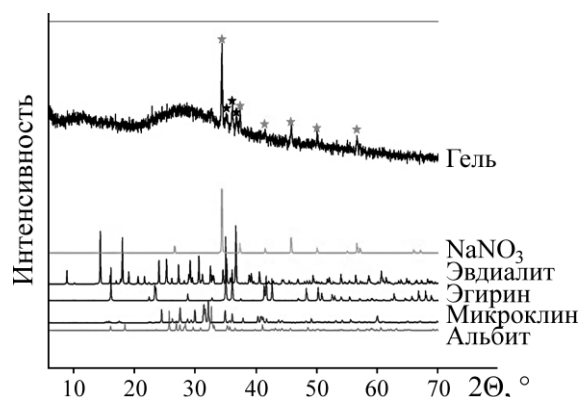


Рис. 3. Рентгенограмма образцов силикатного геля

Образцы силикатного геля массой 10–40 г растворяли в дистиллированной воде в стеклянных стаканах объемом 250 мл с помощью магнитной мешалки с подогревом. Ультразвуковая обработка осуществлялась диспергатором (МЭФ-15, МЭЛФИЗ) мощностью 600 Вт и рабочей частотой 22 кГц. Интенсивность ультразвуковых воздействий регулировалась периодичностью работы ультразвукового генератора. После растворения суспензию центрифугировали (UC-1536 E, ULAB) в течение 10 мин при 3000 об/мин для разделения твердой и жидкой фаз. Жидкую фазу дополнительно фильтровали на бумажном фильтре, твердую фазу высушивали. Концентрацию элементов в жидкой фазе определяли атомно-адсорбционным методом (ELAN 6100 DRC-e, Perkin Elmer).

Исследовалось влияние четырех параметров: соотношение Т:Ж (S/L), продолжительность выщелачивания t , интенсивность ультразвуковой обработки U_s и начальная температура суспензии T на эффективность извлечения ценных компонентов из силикатного геля. Для оптимизации процесса выбран метод Тагути [22–25]. Метод основан на использовании ортогональных массивов и позволяет определить оптимальные параметры выщелачивания при минимальном количестве экспериментов. Целевой функцией для процесса оптимизации служило отношение сигнал/шум (S/N), что облегчало расчет данных и прогнозирование наилучшего экспериментального результата. В данном исследовании выбран тип задачи “чем больше, тем лучше”, а целевая функция вычислялась по формуле

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

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

Извлечение элементов в раствор рассчитывалось следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{C[\text{мг/кг}] \cdot V[\text{кг}]}{\alpha[\%] \cdot m[\text{кг}]} \cdot 100, \quad (2)$$

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

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

При планировании экспериментов использовался ортогональный план L_9 , содержащий четыре трехуровневых фактора, требующих проведения 9 опытов (см. ниже):

Параметры и уровни экспериментов

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

План экспериментов

1	20	30	0	25
2	20	60	25	50
3	20	90	50	75
4	10	30	25	75
5	10	60	50	25
6	10	90	0	50
7	5	30	50	50
8	5	60	0	75
9	5	90	25	25

Эксперименты повторялись 3 раза, результаты усреднялись с относительной погрешностью $\pm 5\%$. Статистические расчеты проводились с помощью программы StatSoft, Inc. (2011). STATISTICA (data analysis software system), version 10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов по растворению силикатного геля приведены в табл. 1. Концентрация циркония в растворе составила 165–931 мг/кг, РЗЭ — 28–137 мг/кг; рассчитанное по формуле (2) извлечение циркония — 32.9–49.8 %, РЗЭ — 45.4–55.9%. Отношения сигнал/шум (S/N) для каждого эксперимента также отражены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Концентрация, извлечение и отношение сигнал/шум циркония и РЗЭ

Номер опыта	C , мг/кг		ε , %		S/N , дБ	
	Zr	Σ РЗЭ*	Zr	Σ РЗЭ*	Zr	Σ РЗЭ*
1	599.8	116.5	32.91	47.11	30.35	33.46
2	785.7	122.5	48.80	55.87	33.77	34.94
3	931.5	137.4	49.78	55.76	33.94	34.93
4	411.6	58.1	48.75	51.17	33.76	34.18
5	426.3	65.0	46.80	51.78	33.40	34.28
6	331.9	59.2	36.43	47.80	31.23	33.59
7	189.7	29.1	42.75	48.35	32.62	33.69
8	165.2	28.3	36.28	45.40	31.19	33.14
9	205.4	30.8	46.29	50.99	33.31	34.15

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

Оптимальные уровни каждого параметра растворения силикатного геля, соответствующие наивысшему соотношению сигнал/шум, представлены в табл. 2 и на рис. 4. В результате анализа средних значений отношений сигнал/шум установлено, что для выщелачивания РЗЭ наиболее

значимыми (превышающими границы двойной стандартной ошибки) являются факторы: соотношение Т:Ж (S/L), продолжительность выщелачивания t и интенсивность ультразвуковой обработки U_s , для выщелачивания циркония — только интенсивность ультразвуковой обработки U_s . При этом интенсивность ультразвуковой обработки вносит наибольший вклад (Delta) в повышение отношений сигнал/шум при выщелачивании как РЗЭ (1.02), так и циркония (2.69).

ТАБЛИЦА 2. Отношения сигнал/шум (S/N) при выщелачивании

Номер опыта	$S / L, \%$	$t, \text{мин}$	$U_s, \%$	$T, \text{°C}$
Цирконий				
1	32.69	32.24	30.92	32.35
2	32.80	32.79	33.61	32.54
3	32.37	32.83	33.32	32.96
Delta*	0.43	0.59	2.69	0.61
Rank**	4.00	3.00	1.00	2.00
РЗЭ				
1	34.44	33.78	33.40	33.96
2	34.02	34.12	34.42	34.07
3	33.66	34.22	34.30	34.08
Delta	0.78	0.44	1.02	0.12
Rank	2.00	3.00	1.00	4.00

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

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

Увеличение продолжительности выщелачивания с 30 до 90 мин повышает значение S/N как для циркония, так и РЗЭ с 32.24 и 33.78 до 32.83 и 34.22 соответственно, а рост температуры суспензии с 25 до 75 °C повышает значение S/N для циркония и РЗЭ с 32.35 и 33.96 до 32.96 и 34.08 соответственно.

Увеличение времени ультразвуковой обработки от общей продолжительности процесса с 0 до 25 % повышает значение S / N для циркония и РЗЭ с 30.92 и 33.40 до 33.61 и 34.42 соответственно. Дальнейший рост продолжительности ультразвуковой обработки до 50 % незначительно снижает значение S/N .

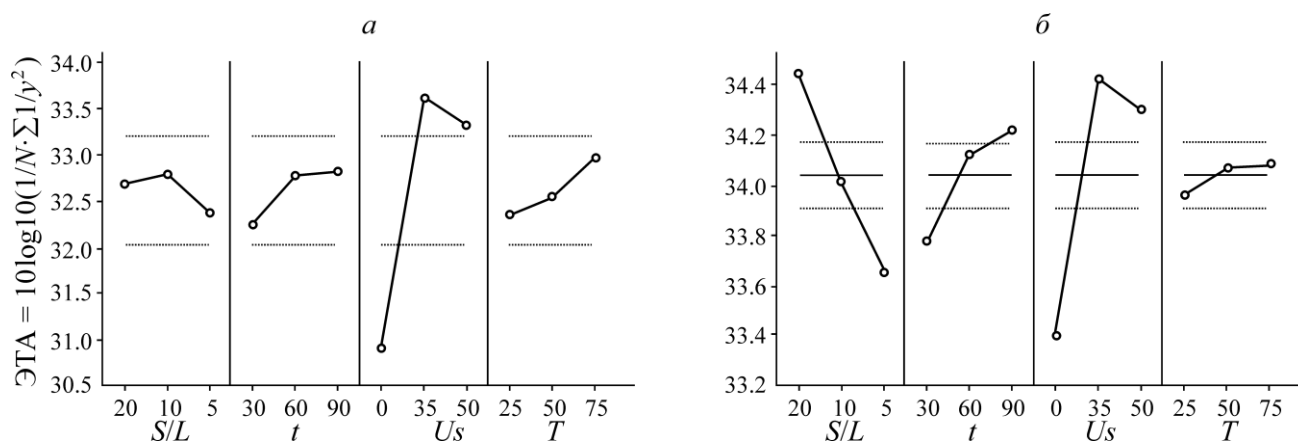


Рис. 4. Средние отношения S/N при выщелачивании циркония (а) и РЗЭ (б). Среднее значение по уровням факторов $\text{Ср.} = 32.6190$; $\sigma = 1.35059$; $SS_{\text{ош.}} = 0.253575$; $сс = 6$ (а) и $\text{Ср.} = 34.0401$; $\sigma = 0.629183$; $SS_{\text{ош.б.}} = 0.012779$; $сс = 2$ (б) (пунктиром отмечено $\pm 2^\circ$ стандартная ошибка)

Следует отметить нетипичный характер влияния соотношения Т:Ж при выщелачивании РЗЭ: с уменьшением содержания твердой фазы с 20 до 5 % значение S/N снижается с 34.44 до 33.66. Возможно, увеличение содержания твердой фазы с одновременной ультразвуковой обработкой приводит к более интенсивному взаимодействию между твердыми частицами и дополнительно повышает извлечение РЗЭ в раствор за счет выщелачивания нерастворившихся минералов эвдиалитового концентрата.

Таким образом, оптимальная продолжительность растворения для циркония и РЗЭ составляет 90 мин, интенсивность ультразвуковой обработки — 25 %, температура — 75 °С, соотношение Т:Ж для циркония — 10 %, для РЗЭ — 20 %. Рассчитанные уровни извлечения при данных оптимальных параметрах выщелачивания для циркония равны 47.95 %, для РЗЭ — 56.17 %.

Контрольные эксперименты, проведенные при оптимальных параметрах выщелачивания для проверки воспроизводимости данных, выявили незначительное отклонение $\pm 2\%$ от рассчитанных значений: так, извлечение циркония равно 47.6 %, РЗЭ — 55.7 %.

Для определения вклада каждого параметра (Effect) использовался стандартный метод дисперсного анализа (ANOVA) с доверительной вероятностью 95 %. Процентное значение вклада каждого параметра приведено в табл. 3 и на рис. 5.

ТАБЛИЦА 3. Результаты дисперсионного анализа

Параметр	DoF*	SoS**	Effect, %
Цирконий			
S/L	2	0.29	1.99
t	2	0.64	4.41
Us	2	13.08	89.56
T	2	0.59	4.04
РЗЭ			
S/L	2	0.93	29.26
t	2	0.30	10.34
Us	2	1.89	59.59
T	2	0.03	0.81

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

** SoS – сумма квадратов отношений сигнал / шум.

Наиболее важным параметром при выщелачивании циркония является ультразвуковая обработка — 89.6 %, при извлечении РЗЭ ультразвуковая обработка — 59.6 % и соотношение Т:Ж — 29.3 %.

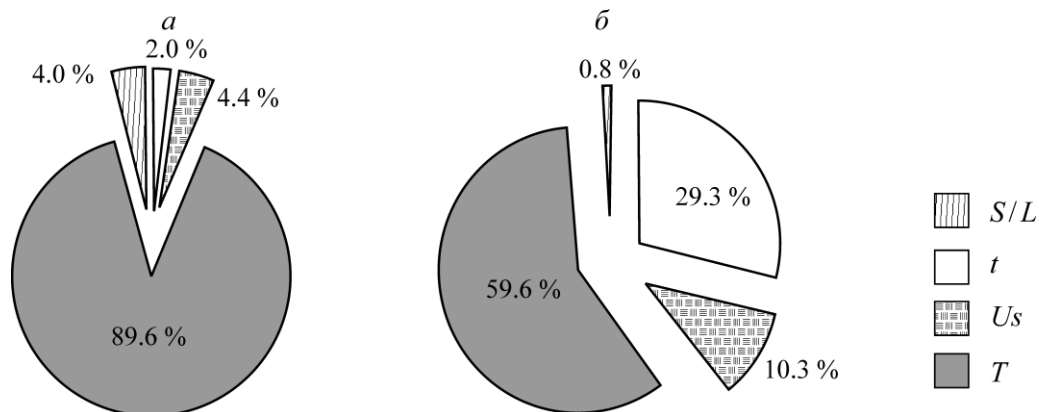


Рис. 5. Процентный вклад параметров выщелачивания циркония (а) и РЗЭ (б)

ВЫВОДЫ

На основе стандартного метода дисперсного анализа установлены оптимальные параметры (соотношение Т:Ж 1:10–1:20, продолжительность 90 мин, интенсивность ультразвуковой обработки 25 %, температура 75 °С) извлечения ценных компонентов из силикатного геля — продукта выщелачивания эвдиалитового концентрата, обеспечивающие извлечение циркония 47.95 %, РЗЭ — 56.17 %. Наибольший вклад в процесс извлечения ценных компонентов вносит ультразвуковая обработка и составляет для циркония 89.6 %, для РЗЭ — 59.6 %.

Эксперименты, проведенные при оптимальных параметрах выщелачивания, практически полностью воспроизвели расчетные данные: извлечение циркония составило 47.6 %, РЗЭ — 55.7 %. Таким образом, использование ультразвуковой обработки при растворении силикатного геля позволит снизить потери ценных компонентов при азотнокислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата с 26 до 12.4–16.2 %.

Авторы выражают благодарность своей коллеге главному геологу, канд. геол.-мин. наук Е. В. Копорулиной за оказанную помощь при выполнении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Savel'eva I. L. The rare-earth metals industry of Russia: Present status, resource conditions of development, Geography and Natural Resources, 2011, Vol. 32, No. 1. — P. 65–71. doi.org/ 10.1134/S1875372811010112.
2. Кулешевич Л. В., Дмитриева А. В. Редкоземельная минерализация в щелочных и умеренно щелочных комплексах Карелии, связанных с ними метасоматитах и рудах // Горн. журн. — 2019. — № 3. doi 10.17580/gzh.2019.03.09.
3. Rastsvetaeva R. K. Structural mineralogy of the eudialyte group: a review, Crystallography Reports, 2007, Vol. 52. — P. 47–64.
4. Forrester K., Leijd M., Oczlon M., Holmstrom H., and Saxon M. Beneficiation of rare earth element enriched eudialyte from the Norra Kärr peralkaline intrusion with wet high intensity magnetic separation, Vancouver: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum., Conf. of Metallurgists, 2014.
5. Захаров В. И., Скиба Г. С., Соловьев А. В., Лебедев В. Н., Майоров Д. В. Некоторые аспекты кислотной переработки эвдиалита // Цв. металлы. — 2011. — № 11. — С. 25–29.
6. Лебедев В. Н. Сернокислотная технология эвдиалитового концентрата // Журн. прикл. химии. — 2003. — Т. 76. — № 10. — С. 1601–1605.
7. Лебедев В. Н., Щур Т. Е., Майоров Д. В., Попова Л. А., Серкова Р. П. Особенности кислотного разложения эвдиалита и некоторых редкометалльных концентратов Кольского полуострова // Журн. прикл. химии. — 2003. — Т. 76. — № 8. — С. 1233–1237.
8. Захаров В. И., Воскобойников Н. Б., Скиба Г. С., Соловьев А. В., Майоров Д. В., Матвеев В. А. Разработка солянокислотной технологии комплексной переработки эвдиалита // Зап. Горн. ин-та. — 2005. — Т. 165. — С. 83–85.
9. Богатырева Е. В., Чуб А. В., Ермилов А. Г., Хохлова О. В. Эффективность щелочно-кислотного способа комплексного выщелачивания эвдиалитового концентрата. Ч. 1 // Цв. металлы. — 2018. — № 7. — С. 57–61.
10. Богатырева Е. В., Чуб А. В., Ермилов А. Г., Хохлова О. В. Эффективность щелочно-кислотного способа комплексного выщелачивания эвдиалитового концентрата. Ч. 2 // Цв. металлы. — 2018. — № 8. — С. 69–74.

11. **Ma Y., Stopic S., and Friedrich B.** Hydrometallurgical treatment of an eudialyte concentrate for preparation of rare earth carbonate, *Johnson Matthey Tech. Rev.*, 2019, Vol. 63. — P. 2–13.
12. **Jha M. K., Kumari A., Panda R., Kumar J. R., Yoo K., and Lee J. Y.** Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, *Hydrometallurgy*, 2016, Vol. 165. — P. 2–26.
13. **Ma Y., Stopic S., Gronen L., and Friedrich B.** Recovery of Zr, Hf, Nb from eudialyte residue by sulfuric acid dry digestion and water leaching with H₂O₂ as a promoter, *Hydrometallurgy*, 2018, Vol. 181. — P. 206–214.
14. **Ma Y., Stopic S., Gronen L., Milivojevic M., Obradovic S., and Friedrich B.** Neural network modeling for the extraction of rare earth elements from eudialyte concentrate by dry digestion and leaching, *J. Metals*, 2018, Vol. 8, Issue 4. — P. 267.
15. **Johnsen O., Ferraris G., Gault R., Joel D. G., Kampf A., and Pekov I.** The nomenclature of eudialyte-group minerals, *The Canadian Mineralogist*, 2003, Vol. 41. — P. 785–794.
16. **Davris P., Stopic S., Balomenos E., Panias D., Paspaliaris I., and Friedrich B.** Leaching of rare earth elements from eudialyte concentrate by suppressing silica gel formation, *J. Min. Eng.*, 2017, Vol. 108. — P. 115–122.
17. **Vaccarezza V. and Anderson C.** Beneficiation and leaching study of norra kärr eudialyte mineral. In: Kim H. et al. (eds) *Rare Metal. Techn.*, 2018, TMS 2018, The Minerals, Metals and Materials Series. Springer, Cham.
18. **Voßenkaul D., Birich A., Müller N., Stoltz N., and Friedrich B.** Hydrometallurgical processing of eudialyte bearing concentrates to recover rare earth elements via low-temperature dry digestion to prevent the silica gel formation, *J. Sustain. Metal.*, 2016, Vol. 3. — P. 79–89.
19. **Balinski A., Atanasova P., Wiche O., Kelly N., Reyter Andreas M., and Scharf C.** Recovery of REEs, Zr(Hf), Mn and Nb by H₂SO₄ leaching of eudialyte concentrate, *Hydrometallurgy*, 2019, Vol. 186. — P. 176–86.
20. **Artiushenko O., Kostenko L., and Zaitsev V.** Influence of competitive eluting agents on REEs recovery from silica gel adsorbent with immobilized aminodiphosphonic acid, *J. of Environmental Chemical Eng.*, 2020, Vol. 8, No. 4, 103883, DOI:10.1016/j.jece.2020.103883.
21. **Чантурия В. А., Миненко В. Г., Самусев А. Л., Копорулина Е. В., Рязанцева М. В.** Извлечение циркония и редкоземельных элементов из растворов выщелачивания эвдиалитового концентрата // ФТПРПИ. — 2020. — № 4. — С. 138–148.
22. **Taguchi G.** System of experimental design: engineering methods to optimize quality and minimize costs, Kraus Int. Publications, 1987.
23. **Achmad Chusnun Ni'am, Ya-Fen Wang, Shyh-Wei Chen, Sheng-Jie You.** Recovery of rare earth elements from waste permanent magnet (WPMs) via selective leaching using the Taguchi method, *J. of the Taiwan Institute of Chem. Eng.*, 2019, Vol. 97. — P. 137–145.
24. **Mondal S., Paul B., Kumar V., Singh D. K., Chakravartty J. K.** Parametric optimization for leaching of cobalt from Sukinda ore of lateritic origin — A Taguchi approach, *Separation and Purification Technology*, 2015, Vol. 156, No. 2. — P. 827–834.
25. **Srivalli H. and Nagarajan R.** Mechanistic study of ultrasoundassisted solvent leaching of sodium and potassium from an Indian coal using continuous and pulsed modes of operation, *Chem. Eng. Commun.*, 2019, Vol. 206, No. 2. — P. 207–226.

Поступила в редакцию 08/XI 2021

После доработки 10/XI 2021

Принята к публикации 11/XI 2021