

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.772

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ИНТЕНСИФИКАЦИЮ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦИРКОНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

**В. А. Чантурия, В. Г. Миненко, А. Л. Самусев,
Е. Л. Чантурия, Е. В. Копорулина**

*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН,
E-mail: Andrey63vzm@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Представлены результаты исследований влияния энергетических (ультразвукового, электрохимического и теплового) воздействий на извлечение циркония и редкоземельных элементов в продуктивный раствор при кислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата. Разработана оригинальная установка для реализации данного процесса. На основе изучения кинетики кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата, изменений его микроструктуры и фазового состава поверхности обоснован механизм влияния комбинированных энергетических воздействий на интенсификацию извлечения циркония и редкоземельных элементов в продуктивный раствор.

Эвдиалит, кислотное выщелачивание, цирконий, редкоземельные элементы, энергетические воздействия

DOI: 10.15372/FTPRPI20170512

Непрерывный рост потребления редкоземельных элементов (РЗЭ), связанный с развитием высокотехнологичных отраслей промышленности, обуславливает необходимость разработки эффективных гидрометаллургических технологий переработки редкометалльного сырья.

В России перспективным источником сырья для получения циркония, ниобия и редкоземельных металлов является эвдиалит, огромные запасы которого находятся в крупнейших в мире месторождениях, сосредоточенных в Ловозерском районе Мурманской области [1]. Данные эвдиалиты кроме циркония и ниобия содержат в своем составе до 2.5% редкоземельных элементов, в том числе иттрий [2].

Эвдиалитовые руды могут добываться открытым способом и легко обогащаются, что обеспечивает довольно низкую себестоимость получения из них концентрата [2]. Однако в настоящее время эвдиалитовое сырье не перерабатывается из-за отсутствия рациональной технологии доводки концентратов, позволяющей извлечь качественный циркониевый продукт при низких капитальных затратах. В литературе предложены различные технологии переработки эвдиалитовых концентратов, основанные на многостадийном разложении кислотами (серная, азотная,

соляная, плавиковая) [3–7] с их большим стехиометрическим избытком (до 300%). Все описанные технологии предполагают использование высоких температур (более 90 °С) в процессе выщелачивания, значительную его продолжительность (более 3 ч), применение различных катализаторов и необходимость утилизации всех компонентов эвдиалитового концентрата. При этом извлечение ценных компонентов, как правило, не превышает 80%.

Кроме того, при растворении эвдиалита его зерна покрываются слоем силикатного геля, снижающего скорость диффузии кислоты и затрудняющего разделение жидкой и твердой фаз путем фильтрации.

Одним из перспективных направлений интенсификации процессов переработки труднообогащаемого минерального сырья является использование энергетических воздействий на минеральные суспензии (ультразвук, высоковольтные импульсы, плазменная и электрохимическая обработки и др.). Указанные методы позволяют повысить эффективность вскрытия и дезинтеграции тонкодисперсных минеральных комплексов и извлечение микро- и наночастиц цветных и благородных металлов в последующих процессах переработки рудного сырья [8–12].

Цель данной статьи — научное обоснование, разработка установки и оптимальных режимов комбинированных химико-энергетических методов воздействия на минеральные суспензии и вскрытия механизма интенсификации процесса выщелачивания эвдиалитового концентрата.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на пробах эвдиалитового концентрата Ловозерского ГОКа с классом крупности –630 + 63 мкм (97.7%). Гранулометрический состав эвдиалитового концентрата, %: 0.25 (+630 мкм); 15.5 (–630 + 315 мкм); 64.55 (–315 + 125 мкм); 17.7 (–125 + 63 мкм); 2.0 (–63 мкм). Зерна эвдиалита в подавляющем большинстве случаев мономинеральные, остроугольные, с раковистым изломом (рис. 1). По внешнему виду выделяются эвдиалиты двух цветовых групп: розовой окраски (различной густоты и прозрачности) и прозрачные (яркие коричнево-оранжевые). Окраска эвдиалитов из разных цветовых групп не связана с колебаниями содержания марганца, железа, щелочных и щелочноземельных катионов, а определяется, по-видимому, наличием (или отсутствием) в их структуре джиллеспитового центра окраски. Основной посторонней примесью в концентрате являются отдельные зерна полевых шпатов, нефелина и эгирина и их сростки (до 10%). Намного меньше содержание (~3%) сдвойникованных кристаллов лопарита-(Ce), их обломков и золотисто-коричневых кристаллов лампрофиллита. В аксессуарных количествах присутствуют землистые массы вторичных цеолитов (натролита, гоннардита).

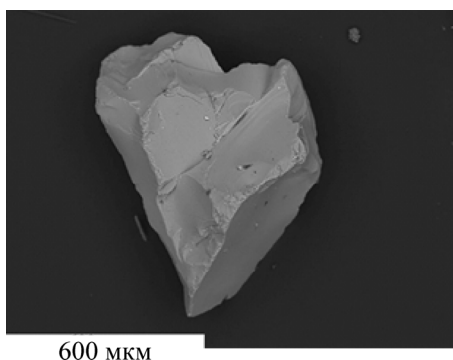


Рис. 1. Микрофотография поверхности эвдиалита

Химический состав эвдиалитового концентрата, %: ZrO_2 — 8.34; Nb_2O_5 — 0.94; $\sum PЗЭ$ — 2.502; Si — 22.7; TiO_2 — 3.99; Fe — 3.24; Ca — 3.33; Al — 3.0; Mn — 1.42; Mg — 0.2; BaO — 0.15; SrO — 1.95.

Выщелачивание эвдиалитового концентрата проводили в реакторе 2, являющемся основным узлом разработанной в ИПКОН РАН лабораторной установки (рис. 2) для вскрытия концентратов цветных, редких и редкоземельных металлов, обеспечивающей термическое, электрохимическое и ультразвуковое воздействие на минеральную суспензию. Реактор, рабочая часть которого выполнена из фторопласта, оборудован перемешивающим устройством 1, ультразвуковым диспергатором 3, электродным блоком (титан с покрытием оксида иридия и рутения) и патронным нагревателем с встроенной термопарой. Титановый сердечник ультразвукового диспергатора и патронный нагреватель (нержавеющая сталь) покрыты слоем фторопласта. Регулирование температуры пульпы, параметров ультразвуковой и электрохимической обработок осуществлялось блоками управления 7, 5 и 8 соответственно. Для разбавления и отвода из реактора электролизных газов в лабораторной установке предусмотрен компрессор 4 с ротаметром 6.

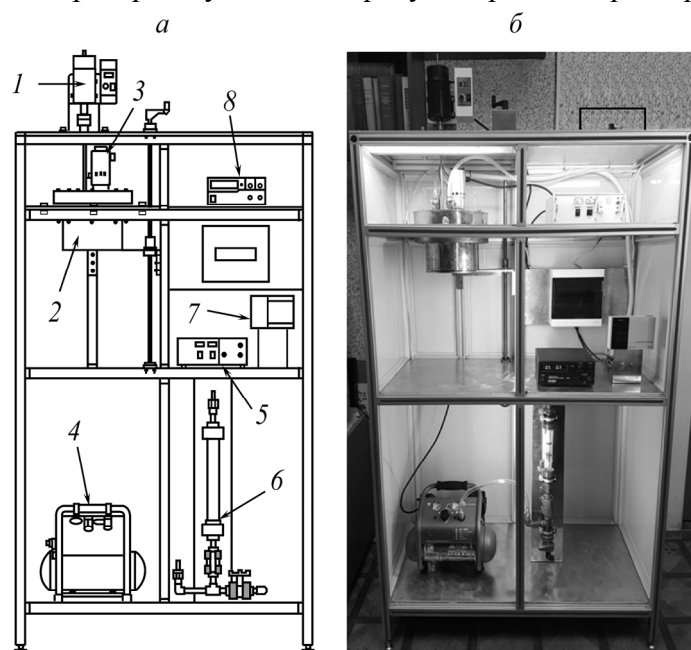


Рис. 2. Принципиальная схема (а) и внешний вид (б) установки

В качестве растворителя эвдиалитового концентрата использовали водный раствор азотной кислоты (450 г/дм^3). Кислотное выщелачивание концентрата проводили при следующих параметрах: соотношение Т : Ж — 1 : 20, продолжительность выщелачивания 1 ч, температура суспензии 80°C .

Суспензию после выщелачивания фильтровали, осадок промывали дистиллированной водой и сушили. Состав осадка анализировали масс-спектральным с индуктивно-связанной плазмой методом (спектрометр ICPE-9000), растворов — атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой методом (спектрометр Elan-6100). Особенности микроморфологии и фазового состава поверхности зерен эвдиалита исследовали методом аналитической сканирующей электронной микроскопии (АСЭМ) (микроскоп LEO 1420VP с энергодисперсионным спектрометром INCA 350).

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

По данным АСЭМ, поверхность большинства образцов эвдиалита характеризуется наличием: областей различной степени трещиноватости, осадка затвердевшего силикатного геля, а также зон с особым “зубчатым” строением, обусловленным анизотропным выщелачиванием (рис. 3–5).

На рис. 3 представлены микрофотография и рентгеновский спектр поверхности зерна эвдиалита после выщелачивания раствором азотной кислоты без использования энергетических воздействий. Значительная область эвдиалита покрыта осадком затвердевшего силикатного геля (темно-серые участки рис. 3а), содержащего примесь Zr и незначительное количество Na (рис. 3б).

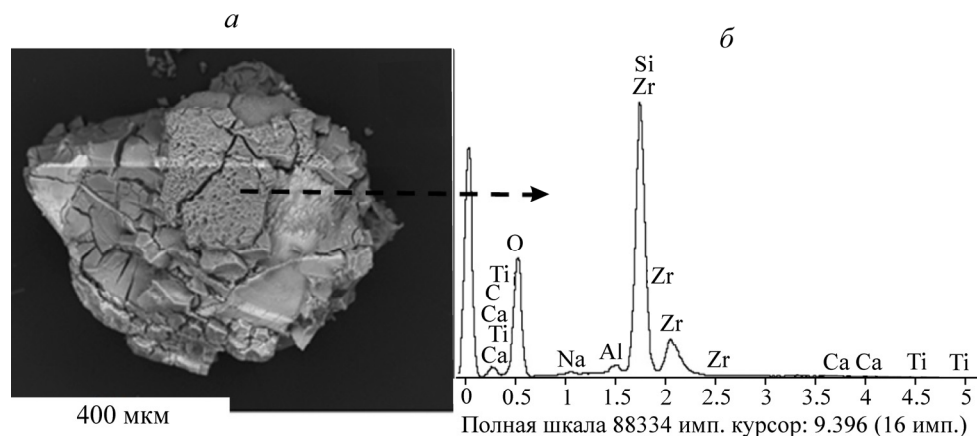


Рис. 3. Микрофотография (а) и рентгеновский спектр (б) поверхности эвдиалита после кислотного выщелачивания (без использования энергетических воздействий)

Электрохимическая обработка (ЭХО) суспензии в процессе кислотного выщелачивания приводит к значительному сокращению областей частиц эвдиалита, содержащих силикатный гель (рис. 4а), и увеличению зон, сложенных параллельно ориентированными “зубцами” (рис. 4б). Тригональная симметрия таких “зубцов” наследует симметрию трех- и девятичленных колец из кремнекислородных тетраэдров, располагающихся вдоль оси *c* кристаллической структуры эвдиалита, и свидетельствует, что наиболее интенсивно процессы выщелачивания протекают вдоль этого направления. Качественный элементный состав данных областей близок к исходному эвдиалиту, однако содержание элементов редкоземельного ряда существенно уменьшается и становится ниже предела обнаружения энергодисперсионного спектрометра.

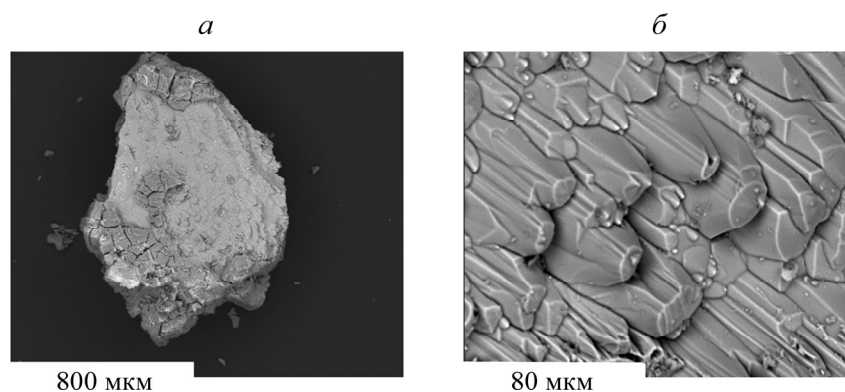


Рис. 4. Внешний вид зерна эвдиалита (а) и область с “зубчатым” строением (б) после кислотного выщелачивания с использованием ЭХО суспензии

Ультразвуковая обработка суспензии в процессе кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата способствует интенсивному растрескиванию поверхности минеральных частиц (рис. 5), вплоть до полного разрушения зерен эвдиалита. При этом на поверхности минеральных частиц практически полностью отсутствует осадок силикатного геля.

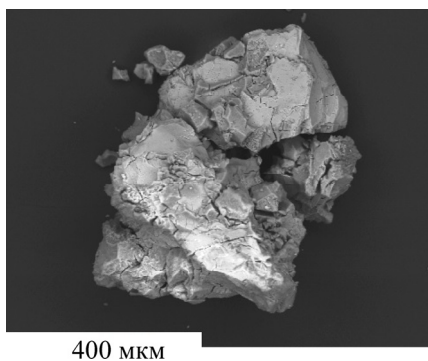


Рис. 5. Зерна эвдиалита после кислотного выщелачивания с использованием ультразвуковых воздействий

Таким образом, использование энергетических методов обработки минеральных суспензий в процессе кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата приводит к предотвращению образования силикатного геля в растворе и на поверхности минералов, образованию многочисленных дефектов и микротрещин минеральных частиц, что должно повышать эффективность взаимодействия их поверхности с кислотой и способствовать более полному извлечению циркония и редкоземельных элементов в раствор.

В таблице приведены результаты экспериментальных исследований по влиянию вида и параметров энергетических воздействий на эффективность кислотного выщелачивания циркония и Σ РЗЭ в продуктивный раствор из эвдиалитового концентрата.

Параметры энергетических воздействий и концентрации циркония и Σ РЗЭ в продуктивном растворе при выщелачивании исходного эвдиалитового концентрата

Номер пробы	t , мин	Электрохимическая обработка		Ультразвуковая обработка		C_{Zr} , мг/дм ³	$C_{\Sigma РЗЭ}$, мг/дм ³
		I_s , А/м ²	t_1 , мин	ν , кГц	t_2 , мин		
1	60	—	—	—	—	310	146
2	60	100	60	—	—	335	160
3	60	200	60	—	—	363	187
4	60	300	60	—	—	270	161
5	60	—	—	20	30	670	377
6	60	—	—	20	60	1645	607
7	60	200	60	20	30	525	302
8	60	200	60	20	60	1285	570

Примечание. t , t_1 , t_2 — продолжительность выщелачивания, электрохимической и ультразвуковой обработки соответственно; I_s — анодная плотность тока; ν — частота ультразвуковых воздействий; C_{Zr} , $C_{\Sigma РЗЭ}$ — концентрации циркония и суммы редкоземельных элементов в продуктивном растворе

В процессе исследований анодную плотность тока при электрохимической обработке суспензии изменяли от 100 до 300 А/м². Дальнейшее увеличение анодной плотности тока нецелесообразно, так как приводит к резкому повышению расхода электроэнергии.

Ультразвуковое воздействие на суспензию в процессе выщелачивания обеспечивали либо постоянно (60 мин), либо периодически (шесть пятиминутных обработок с интервалом 5 мин). Комбинированное воздействие осуществляли путем одновременного наложения электрохимического и ультразвукового воздействий на суспензию.

Согласно данным таблицы, максимальная эффективность процесса выщелачивания с использованием ЭХО суспензий фиксируется при анодной плотности тока 200 А/м^2 , когда достигаются наиболее высокие концентрации циркония и $\Sigma\text{PЗЭ}$ в продуктивном растворе — 363 и 187 мг/дм^3 соответственно.

Наибольшая эффективность процесса выщелачивания эвдиалитового концентрата наблюдается при постоянной ультразвуковой обработке суспензии, обеспечивающей максимальные концентрации циркония и $\Sigma\text{PЗЭ}$ в продуктивном растворе — 1645 и 607 мг/дм^3 соответственно. При снижении продолжительности ультразвукового воздействия с 60 мин (постоянная обработка) до 30 мин (периодическая) происходит снижение концентраций циркония и $\Sigma\text{PЗЭ}$ в продуктивном растворе в 2.5 и 1.6 раза соответственно.

Использование комбинированной ультразвуковой и электрохимической обработки суспензии также позволяет получить достаточно высокие концентрации циркония и $\Sigma\text{PЗЭ}$ в продуктивном растворе — 1285 и 570 мг/дм^3 .

На основе анализа данных [2], в соответствии с которыми рекомендуемая максимальная крупность выщелачивания эвдиалитового концентрата отмечается при крупности –100 мкм, а также в связи с тем, что при кислотном выщелачивании исходного эвдиалитового концентрата (крупность –630 + 63 мкм) наблюдались очень низкие концентрации циркония и $\Sigma\text{PЗЭ}$ в продуктивном растворе, изучена возможность повышения эффективности процесса за счет снижения крупности исходного эвдиалитового концентрата до –44 мкм.

Для оценки влияния крупности эвдиалитового концентрата на эффективность выщелачивания из него циркония и $\Sigma\text{PЗЭ}$ выбраны следующие оптимальные параметры обработки: выщелачивание в растворе азотной кислоты; то же с использованием ЭХО суспензии при анодной плотности тока 200 А/м^2 ; то же при постоянном ультразвуковом (УЗ) воздействии (60 мин); то же с помощью комбинированной ультразвуковой и электрохимической обработки суспензии.

На рис. 6 представлены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния энергетических воздействий и крупности эвдиалитового концентрата на концентрации циркония и $\Sigma\text{PЗЭ}$ в продуктивном растворе в процессе кислотного выщелачивания концентрата.

На основе полученных данных установлено:

— измельчение исходного эвдиалитового концентрата до крупности –44 мкм обеспечивает повышение концентраций в продуктивном растворе: циркония в 3.4 раза с 310 до 1050 мг/дм^3 , $\Sigma\text{PЗЭ}$ — в 3.1 раза со 146 до 458 мг/дм^3 ;

— электрохимическая обработка минеральной суспензии для класса –44 мкм приводит к увеличению концентрации циркония в продуктивном растворе в 1.4 раза с 1050 до 1415 мг/дм^3 , $\Sigma\text{PЗЭ}$ — в 1.2 раза с 458 до 538 мг/дм^3 ;

— постоянная ультразвуковая обработка суспензии увеличивает концентрацию циркония в продуктивном растворе для тонкого класса –44 мкм в 1.8 раза с 1050 до 1850 мг/дм^3 , для класса –630 + 63 мкм — в 5.3 раза с 310 до 1645 мг/дм^3 , $\Sigma\text{PЗЭ}$ в продуктивном растворе для класса –44 мкм — в 1.5 раза с 458 до 680 мг/дм^3 , для класса –630 + 63 мкм — в 4.2 раза со 146 до 607 мг/дм^3 ;

— комбинированная ультразвуковая и электрохимическая обработка суспензии повышает концентрацию циркония в продуктивном растворе в процессе выщелачивания класса –44 мкм в 1.5 раза с 1050 до 1600 мг/дм^3 , $\Sigma\text{PЗЭ}$ — в 1.4 раза с 458 до 640 мг/дм^3 .

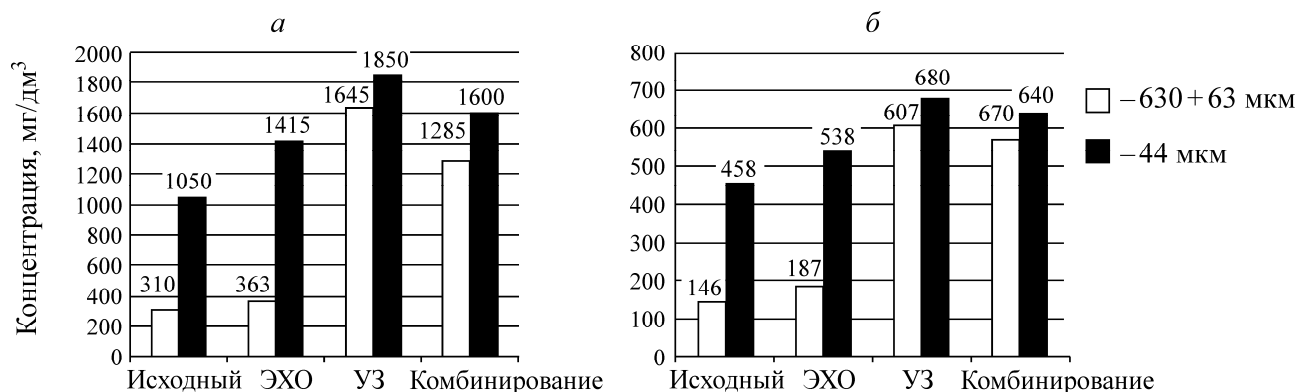


Рис. 6. Зависимости концентрации циркония (а) и $\Sigma P3E$ (б) в продуктивном растворе от вида энергетических воздействий и крупности эвдиалитового концентрата

Таким образом, из всех приведенных воздействий (измельчение, электрохимическая, ультразвуковая обработка и их комбинирование) наибольшее интенсифицирующее действие на процесс кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата оказывает ультразвуковая обработка суспензии, обеспечивающая максимальные концентрации циркония и $\Sigma P3E$ в продуктивном растворе — 1850 и 680 мг/дм³ соответственно.

При этом необходимо отметить, что при выщелачивании эвдиалитового концентрата с использованием ультразвукового воздействия на суспензию крупностью как –630+63 мкм, так и –44 мкм разница концентраций циркония и $\Sigma P3E$ в продуктивных растворах незначительна и составляет около 11 %. Следовательно, при ультразвуковом воздействии на суспензию доизмельчение исходного концентрата нецелесообразно.

ВЫВОДЫ

Обоснован механизм интенсификации выщелачивания эвдиалитового концентрата при использовании комбинированных энергетических (термическое, электрохимическое, ультразвуковое) воздействий, заключающийся в диспергации коллоидального силикатного геля, предотвращении образования его осадка на поверхности минеральных частиц, образовании многочисленных дефектов и микротрещин на поверхности зерен эвдиалита вплоть до их разрушения при воздействии ультразвука, что повышает интенсивность и скорость выщелачивания циркония и редкоземельных элементов в продуктивный раствор.

Наибольшее интенсифицирующее действие на процесс кислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата оказывает ультразвуковая обработка суспензии, обеспечивающая максимальные концентрации циркония и $\Sigma P3E$ в продуктивном растворе при более высокой крупности исходного материала, низких температурах суспензии и продолжительности выщелачивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Захаров В. И., Майоров Д. В., Алишкин А. Р., Матвеев В. А. О причинах недоизвлечения циркония при кислотной переработке ловозерского эвдиалитового концентрата // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2011. — № 5. — С. 26–31.

3. Лебедев В. Н. Сернокислотная технология эвдиалитового концентрата // Журн. прикл. химии. — 2003. — Т. 76. — № 10. — С. 1601–1605.
4. 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.
5. Захаров В. И., Воскобойников Н. Б., Скиба Г. С. и др. Разработка солянокислотной технологии комплексной переработки эвдиалита // Зап. Горного института. — 2005. — Т. 165. — С. 83–85.
6. 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, 2017, Vol. 108, July. — P. 115–122.
7. Johnsen O., Ferraris G., Gault R., Grice D., Kampf R., and Pekov V. The nomenclature of eudialyte-group minerals, Can. Mineral, 2003, Vol. 41, No. 3. — P. 785–794.
8. Чантурия В. А., Гуляев Ю. В., Лунин В. Д., Бунин И. Ж., Черепенин В. А., Вдовин В. А., Корженевский А. В. Вскрытие упорных золотосодержащих руд при воздействии мощных электромагнитных импульсов // ДАН. — 1999. — Т. 366. — № 5. — С. 680–683.
9. Чантурия В. А., Самусев А. Л., Миненко В. Г., Копорулина Е. В., Чантурия Е. Л. Об эффективности химико-электрохимического выщелачивания золота из упорного минерального сырья // ФТПРПИ. — 2011. — № 5. — С. 114–123.
10. Глембоцкий В. А. Ультразвук в обогащении полезных ископаемых. — Алма-Ата: Наука, 1972. — 229 с.
11. Гроо Е. А., Алгебраистова Н. К., Жижаев А. М., Романченко А. С., Макшанин А. В. Исследование влияния ультразвуковой обработки для интенсификации процессов извлечения золота из труднообогащаемого сырья // ГИАБ. — 2012. — № 2. — С. 89–96.
12. Лихникевич Е. Г., Ануфриева С. И. Методические рекомендации № 109 “Технологическая оценка комплексных редкометалльно-редкоземельных руд и концентратов с использованием гидрометаллургических методов: предварительной активации (механохимической, СВЧ, ультразвуковой, термической); выщелачивания (агитационного, автоклавного); сульфатизации (жидкофазной, твердофазной)”. — М.: ФГБУ “ВИМС”, 2009. — 32 с.

Поступила в редакцию 24/VIII 2017