

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.234.42

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

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

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
E-mail: vldi200@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Разработана ресурсосберегающая и энергоэффективная технология комплексной переработки эвдиалитового концентрата. Установлено, что основные потери ценных компонентов (Zr и РЗЭ) связаны с кеком выщелачивания. Определены эффективные методы и рациональные режимы переработки продуктивного раствора, гарантирующие высокое извлечение Zr и РЗЭ за счет переработки образующегося силикагеля, организации последовательного выделения из продуктивного раствора фосфата циркония и карбонатов РЗЭ. Предложены дополнительные способы регенерации реагентов и схемы закрытия водяных контуров, обеспечивающие итоговое извлечение циркония и редкоземельных элементов из эвдиалитового концентрата. Разработанная технология позволяет получить дополнительную товарную продукцию (метасиликат натрия и аммиачную селитру), а также обеспечивает экономическую целесообразность и повышает экологическую безопасность переработки эвдиалитового концентрата за счет регенерации карбоната кальция.

Эвдиалитовый концентрат, выщелачивание, силикагель, сорбция, цирконий, редкоземельные элементы, извлечение, продуктивный раствор, химическое осаждение, регенерация реагентов, метасиликат натрия, аммиачная селитра

DOI: 10.15372/FTPRPI20240514

EDN: OBSQNJ

Ограниченнность запасов традиционных минеральных ресурсов редких и редкоземельных элементов (РЗЭ), в сочетании с быстро растущим мировым спросом, обусловливают необходимость поиска и апробации современных технологий производства РЗЭ из вторичных, нетрадиционных источников (промышленных отходов, низкосортных руд, отработанных материалов) [1]. Перспективные источники в РФ для производства Zr и РЗЭ — эвдиалитовые руды Ловозерского месторождения с запасами оксидов Zr ~300 и РЗЭ 60–70 млн т [2–4]. Минеральный состав этих руд позволяет на основе флотационных и гравитационно-магнитоэлектрических схем обогащения получать концентраты эвдиалита, лопарита и эгирина.

Получаемые по таким схемам эвдиалитовые концентраты характеризуются содержанием оксидов, %: Si — 54, Zr — 8–13, РЭ — 1.8–2.5, Hf — 0.21–0.27, Ta — 0.06–0.10, Nb и Ti — 0.6–1.0, Sr — 0.95–1.48 [4–6]. Отметим, что эвдиалитовое сырье отличается от лопаритового и перовскитового низкой радиоактивностью.

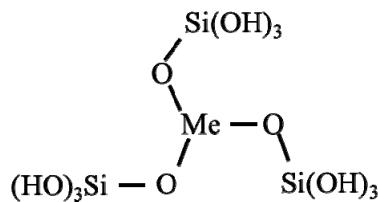
В последние годы интерес к эвдиалиту в значительной степени возрос благодаря тому, что РЭ обогащены иттрием и среднетяжелыми лантаноидами [7], а содержание циркония, материалы на основе которого также имеют большое промышленное значение, достигает 9.6 %. Сплавы на основе циркония используются в атомной энергетике для производства корпусов теплоизделяющих элементов. В металлургии цирконий в качестве легирующего компонента существенно улучшает свойства сталей и многих сплавов цветных металлов. Оксид циркония — незаменимый компонент многих керамических материалов [7].

Для переработки эвдиалитовых концентратов наиболее перспективны гидрометаллургические методы, основанные на кислотном разложении эвдиалита и последующем извлечении редких и РЭ из продуктивных растворов [7–17]. Однако их общий недостаток — значительный расход кислот и ряда других реагентов, что приводит к возрастанию стоимости переработки, а также объемов, требующих переработки и утилизации, жидких солевых отходов. По этим причинам ни одна из предложенных технологий не нашла практического применения. Появившаяся информация о разработке технологий производства гренландского (месторождение Tanbreez) и шведского (месторождение Norra Kärr) эвдиалитовых концентратов не меняет представления о состоянии разработок по данному направлению [7].

Важной проблемой переработки эвдиалитовых концентратов методом кислотного выщелачивания является формирование устойчивых коллоидных систем в виде кремниевых золей и гелей (силикагеля) в результате поликонденсации кремниевой кислоты в насыщенных ионами кремния кислых продуктивных растворах по реакции



Катионы металлов, имеющие сродство к кислороду, например Cu^{2+} , La^{3+} , Y^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+} и другие металлы, характеризующиеся высоким отношением заряда к ионному радиусу, взаимодействуют с молекулами кремниевой кислоты с образованием структуры [18–20]:



Такое внедрение ионов металлов между депротонированной кремниевой кислотой, в результате которого свободные OH-группы блокируются для поликонденсации, замедляет дальнейший быстрый рост и уплотнение частиц силикагеля [18, 19], что способствует образованию сильно обводненного силикагеля с меньшей плотностью. Образующийся силикагель даже при низком соотношении эвдиалита к раствору азотной кислоты приводит к снижению извлечения Zr и РЭ в процессе выщелачивания.

В результате аналитического обзора научной литературы установлено, что для снижения объема образования применяются следующие способы: комбинирование механохимической обработки и экстракции азотной кислотой и трибутилфосфатом [21]; использование фторид-

ионов при выщелачивании [22]; использование двухстадийного гидрометаллургического процесса [11, 13], включающего предварительную кислотную обработку нагретого концентраты с последующим водным выщелачиванием, и др.

В [7, 23–26] предложены технологические схемы промывки и переработки силикагелей, содержащие следующие операции: добавление фторида натрия и сульфата натрия в процесс выщелачивания; сушка полученного геля при $T=170–250\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующей водной обработкой геля с переводом в раствор РЗЭ; азотнокислое выщелачивание циркония из геля после водной обработки в присутствии фторсодержащих соединений в количестве 4.0–4.5 моль фтора на 1 моль циркония или выделение циркония с использованием растворов серной кислоты с последующей экстракцией смесью триоктиламина, октанола и керосина, кристаллизацией с предварительным упариванием; сорбционная конверсия, при которой концентрат разлагается разбавленными растворами минеральных кислот в присутствии сульфокатионита с получением насыщенного металлами сорбента и кремнеземсодержащих кислотных растворов.

Однако все предлагаемые технологии переработки эвдиалитового концентраты характеризуются существенными недостатками: значительным расходом кислот и ряда других реагентов; широким спектром и токсичностью используемых реагентов; образованием больших объемов жидкых солевых отходов; слабым извлечением ценных компонентов и низкой рентабельностью. В этой связи ни одна из предложенных технологических схем до настоящего времени не используется в промышленности.

В [27–29] выбраны оптимальные режимы выщелачивания эвдиалитового концентраты и изучены условия селективного химического осаждения Zr и РЗЭ из продуктивных растворов и силикагеля.

Цель настоящей работы — разработка технологии комплексной переработки эвдиалитового концентраты, включающая энергоэффективные и ресурсосберегающие технологические решения, которые позволяют снизить потерю ценных компонентов, а также повысить экономическую целесообразность и экологическую безопасность за счет регенерации реагентов и получения дополнительной товарной продукции. Апробированы следующие технологические решения: промывка и переработка силикагеля в растворе метасиликата натрия с доизвлечением циркония и редкоземельных элементов; регенерация наиболее расходуемого реагента (карбоната кальция), применяемого на стадии осаждения циркония; обеспечение рециркуляции отработанных продуктивных растворов и промывных вод. Они соответствуют основным принципам современных и устойчивых подходов к гидрометаллургии [30], включая регенерацию реагентов; закрытие водяных контуров; предотвращение образования отходов; минимальное разнообразие химических реагентов; использование более безопасных реагентов; выбор оптимальных расходов реагентов.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использовался эвдиалитовый концентрат Ловозерского ГОКа. Его минеральный состав, %: эвдиалит — 71.7; эгирин — 12.3; нефелин — 8.9; полевой шпат — 2.4; лопарит — 0.4; прочие — 4.3. Содержание основных компонентов в эвдиалитовом концентрате, %: SiO_2 — 60.85; TiO_2 — 2.77; Fe_2O_3 — 5.10; CaO — 6.05; Na_2O — 13.97; Al_2O_3 — 4.65; MnO — 2.40; MgO — 0.32; BaO — 0.21; SrO — 2.40; K_2O — 1.28. Содержание редких элементов в эвдиалито-

вом концентрате, %: Zr — 6.88; Hf — 0.15; Ta — 0.03; Nb — 0.66; Cs — 0.0003; Th — 0.0068; U — 0.0056. Абсолютное и относительное распределение РЗЭ в исследуемом концентрате представлено в табл. 1. Концентрат в основном (>97 %) представлен частицами крупностью –630+63 мкм, что обусловлено гравитационной и магнитоэлектрической схемами его получения.

ТАБЛИЦА 1. Содержание РЗЭ в эвдиалитовом концентрате

Элемент	% абс.	% отн.	Элемент	% абс.	% отн.
Y	0.31	19.7	Tb	0.01	0.5
La	0.23	14.7	Dy	0.05	3.4
Ce	0.45	31.4	Ho	0.01	0.7
Pr	0.06	3.6	Er	0.03	2.0
Nd	0.22	14.2	Tm	0.01	0.3
Sm	0.05	3.2	Yb	0.03	1.8
Eu	0.02	1.2	Lu	0.01	0.2
Gd	0.05	3.0	ΣРЗЭ	1.55	100.0

Выщелачивание концентрата азотной кислотой проводилось в лабораторном реакторе Top120 Industrie (Франция), объемом 1 дм³ в течение 90 мин при концентрации азотной кислоты 450 г/л и температуре минеральной пульпы 80 °С. Для разделения твердых (силикатного геля) и жидких фаз (продуктивный раствор) использовались методы естественного осаждения, фильтрации и центрифугирования (центрифуга UC-1536 E, УЛАВ, КНР).

Применялись следующие химические реагенты: азотная кислота (ГОСТ 11125); дигидроортогофосфат кальция (ГОСТ 10091); алюминий хлористый (ГОСТ 3759); хлорное железо (ГОСТ 4147); карбонат кальция (ГОСТ 4530); карбонат аммония (ГОСТ 3770); карбонат (ГОСТ 83); гидроксид натрия (ГОСТ 4328).

Концентрация химических элементов в жидких фазах определялась в НИЦ “Курчатовский институт” ИРЭА методами масс-спектроскопии (МС-ИСП) (ELAN 6100 DRC-e, Perkin Elmer, США; ICPE-9000, Shimadzu, Япония) и атомной абсорбции (АЭС) (Vista CCD Simultaneous “Varian”, Австралия).

Вещественный состав эвдиалитового концентрата и продуктов его переработки определялся с использованием рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФЛА) (ARL ADVANT’X, Thermo Scientific, США), атомно-эмиссионной спектрометрии (Agilent 725 ICP-OES, Agilent Technologies) в лаборатории Stewart Geochemical and Assay и ИПКОН РАН.

Морфология поверхности твердых продуктов исследовалась методом электронной микроскопии (АСЭМ) на микроскопе LEO 1420VP (JEOL, Япония), в Аналитическом центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр ИПКОН РАН.

Результаты обрабатывались с применением методов математической статистики, программ Microsoft Excel, Visio.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Промывка силикагеля водой. Переработка силикагеля с попутным извлечением Zr и РЗЭ осуществлялась по схеме, представленной на рис. 1.

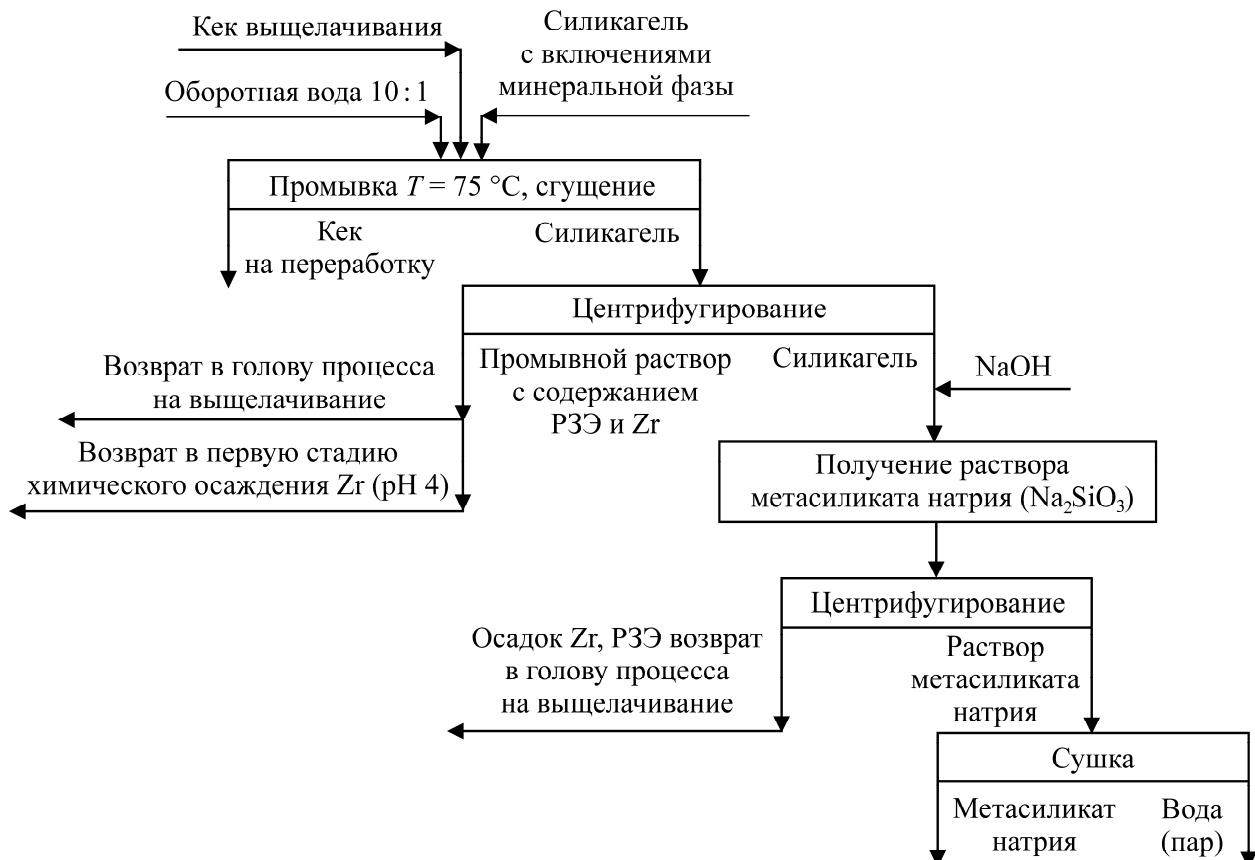


Рис. 1. Принципиальная схема переработки силикагеля

Изначально силикагель промывался в воде, в том числе обратной, нагретой до 75–80 °C при соотношении 1 : 10. Это требуемая температура растворов в схеме, так как выщелачивание идет при 80 °C. Соотношение промывной воды к силикагелю выбрано на основе проведенных исследований по оценке эффективности извлечения РЗЭ из силикагеля методом промывки в зависимости от Т : Ж:

Соотношение	2.5 : 1	5 : 1	10 : 1	15 : 1	20 : 1
Извлечение РЗЭ, %	42.7	49.4	57.0	59.9	60.3

Наиболее рациональное соотношение промывной воды к силикагелю (10 : 1) обеспечивает извлечение РЗЭ из силикагеля 57%; увеличение объема промывной воды в 2 раза (20 : 1) неэффективно, так как дает прирост извлечения РЗЭ только на 3.3% (до 60.3%).

Далее к выделенному промытому силикагелю (рис. 2, позиция 2) добавляется гидроксид натрия. Силикагель переходит из гелеобразного в жидкое состояние (раствор метасиликата натрия Na₂SiO₃·nH₂O) с попутным выпадением до 75 % Zr, РЗЭ, Al, Mn, Fe и других металлов в осадок силикатов и гидроксидов (рис. 2, позиция 6). Возврат данных соединений в выщелачивание исходного эвдиалитового концентрата повышает содержание циркония и РЗЭ в продуктивном растворе более чем на 12%, а общее извлечение ценных компонентов более чем на 8%. Образующийся раствор метасиликата натрия упаривается до содержания оксида натрия Na₂O — 28.7–30.0%, оксида кремния SiO₂ — 27.8–29.2%, нерастворимого в воде остатка — менее 0.05%, что соответствует требованиям общепринятых стандартов.

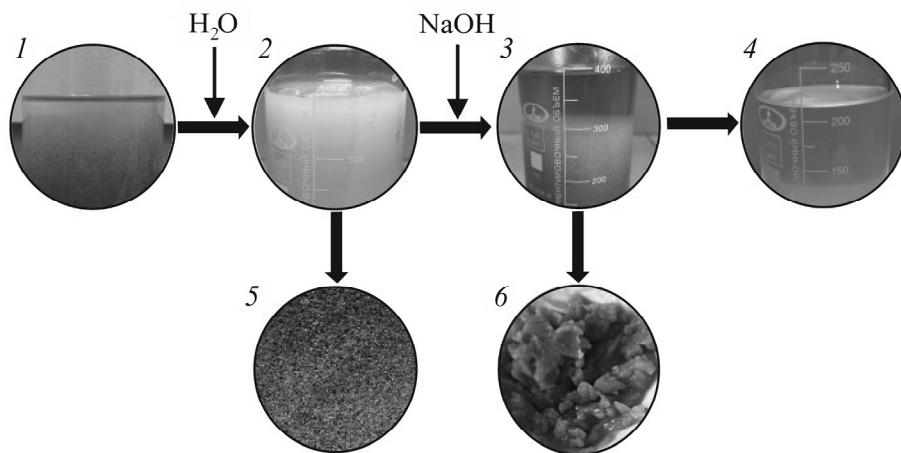


Рис. 2. Получаемые продукты при переработке силикагеля: 1 — исходный силикагель; 2 — силикагель после промывки и выделения кека, т. е остатков, не растворившейся в кислоте минеральной фракции (5); 3 — переход силикагеля при добавлении едкого натра из гелеобразного в жидкое состояние (раствор метасиликата натрия) с попутным осаждением силикатов Zr и РЗЭ (6); 4 — раствор метасиликата натрия

Переработка продуктивного раствора выщелачивания. Концентрации основных, редких и РЗЭ в жидкой фазе после переработки силикатного геля приведены в табл. 2. Концентрация циркония составляет 3.1 г/дм³, РЗЭ — 0.61 г/дм³, доминирующие РЗЭ — Ce, Y, Nd, La. Вместе с ценными компонентами в раствор при выщелачивании эвдиалитового концентрата переходят катионы Na, Ca, Fe, Al, Mn, Sr, Ti, Mg и др.

ТАБЛИЦА 2. Концентрация элементов в продуктивном растворе, мг/дм³

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
Na	2835.8	Sr	593.3
Mg	16.5	Mn	539.1
Al	532.7	Fe	593.3
K	118.4	Zr	3100.0
Ca	1249.1	Ba	40.5
Ti	239.1	Hf	30.6
Si	0.1	РЗЭ	610.0
Cr	0.5	Nb	0.7
Ni	1.6	Mo	0.8
Sc	0.4	Gd	25.6
Y	130.7	Tb	5.2
La	72.1	Dy	30.5
Ce	161.5	Ho	6.6
Pr	21.6	Er	18.8
Nd	84.9	Tm	2.6
Sm	24.0	Yb	15.5
Eu	8.0	Lu	2.0

Для выделения циркония получаемый раствор нейтрализовали карбонатом кальция до pH 4.0. Стопроцентное извлечение циркония в осадок с примесями Al и Fe достигалось при расходе карбоната кальция около 95 г/л (6.7 т на 1 т исходного концентрата). Анализ проектируемых химических реакций показал, что при увеличении концентрации нитрата кальция возможна реакция кристаллизации и выпадение в осадок тетрагидрата нитрата кальция. Получаемый на первой стадии химического осаждения продукт, несмотря на 100 % извлечение в него Zr, характеризуется низкой его концентрацией и в большей степени представлен тетрагидратом нитрата кальция.

Ниже приведен химический состав получаемого на первой стадии Zr-содержащего осадка, %:

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
1.21	0.09	0.84	0.56	0.04	41.83	0.40	0.16	1.18
SO ₃	Cl	HfO ₂	Ni	Sr	Ta	REE	ZrO ₂	Прочие
0.02	0.08	0.08	0.02	0.15	<0.01	0.05	5.10	49.71

Ввиду низкой концентрации циркония в продукте после первой стадии осаждения предложена его последующая переработка, включающая следующие операции:

- растворение осадка кислыми водами, использованными в процессе промывки силикагеля, и перемешивание с фосфорнокислым кальцием;
- отделение и сушка твердой фазы.

В результате экспериментальных исследований установлено, что 99.2 % циркония выпадает по реакции 2 в осадок водонасыщенного фосфата циркония при расходе фосфорнокислого кальция 0.13 т на 1 т эвдиалитового концентрата (табл. 3, рис. 3).



ТАБЛИЦА 3. Извлечение фосфата циркония в зависимости от расхода фосфорнокислого кальция, %

Показатель	Стехиометрическое соотношение				
	100	105	110	115	120
Расход Ca(H ₂ PO ₄) ₂ , кг на 1 т эвдиалитового концентрата / на 1 кг Zr	113.30 / 1.84	118.90 / 1.94	124.60 / 2.03	130.50 / 2.12	135.90 / 2.21
Извлечение циркония	81.3	92.4	98.4	99.2	99.5

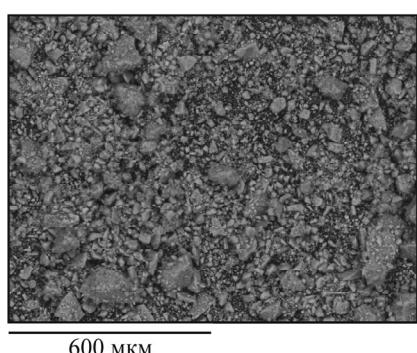
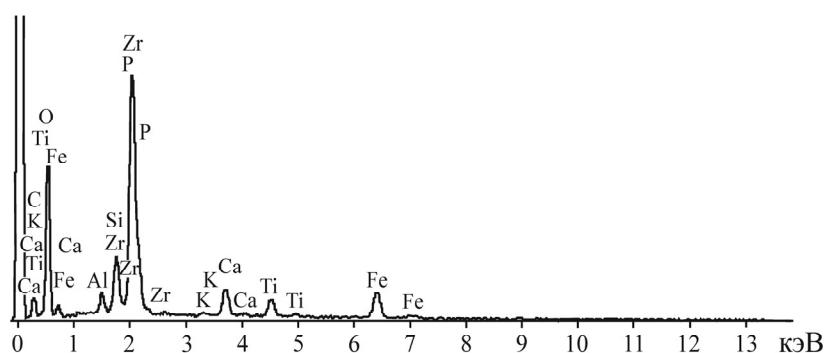
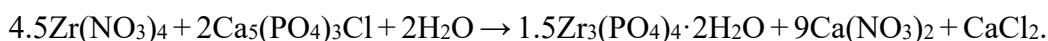
a*б*

Рис. 3. Внешний вид получаемого осадка фосфата циркония (*a*) и его рентгеновский спектр (*б*)

Промывка полученного осадка фосфата циркония для снижения содержания в нем нитрата кальция при соотношении жидкой фазы к осадку более 5 : 1 с последующей фильтрацией и сушкой обеспечивает получение содержания $Zr \sim 30\%$ ($Zr_3(PO_4)_4 \cdot 2H_2O \sim 76\%$; в пересчете на $ZrO_2 \sim 40.5\%$). В незначительных количествах присутствуют примеси нитрата кальция, соединения железа, алюминия и титана. При этом редкоземельные элементы не переходят в образующийся фосфат циркония, а вместе с промывными (оборотными) водами возвращаются в схему. Ниже представлен химический состав получаемого фосфата циркония, %:

Zr	P	Fe	Si	Al	Ca	K, Na	Ti	Hf	О и прочие
30.0	13.9	3.0	1.0	1.0	1.5	0.2	1.0	0.56	47.84

В [31] для снижения эксплуатационных затрат предложено использовать в качестве фосфатов апатитовый концентрат:



Применение апатитового концентрата (г. Апатиты) с P_2O_5 39.39 % приводит к незначительному снижению содержания циркония в конечном продукте на 3 – 5 % при неизменном (более 99 %) извлечении [31]. Расход апатитового концентрата в сравнении с фосфорнокислым кальцием увеличивается в 1.4 раза (до 0.19 т на 1 т эвдиалитового концентрата). Использование в дальнейшем метода экстракции гафния с трибутилфосфатом [24] позволит повысить качество и стоимость получаемого фосфата циркония.

Для дальнейшего извлечения редкоземельных элементов pH раствора доводили до 6.0 с помощью более растворимого карбоната натрия, что обеспечивало извлечение РЗЭ в осадок карбонатов на 95.5 %. Полученный карбонатный осадок РЗЭ направлялся на фильтрацию с последующей промывкой водой при соотношении 10 : 1, повторной фильтрацией и сушкой. Ниже приведен элементный состав получаемого карбоната РЗЭ, %:

Zr	Si	Al	Ca	О и прочие	РЗЭ
0.02	4.06	16.00	3.95	50.07	25.00

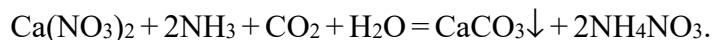
В итоге получался продукт с РЗЭ ~25 %. Он представлен мелкими округлыми частицами, содержащими РЗЭ группы церия (La, Ce, Nd), иттрий и синтетические гидроксильные аналоги минералов группы бастнезита: гидроксилbastнезит ($Ce, La, Y)CO_3(OH, F)$; гидроксилсинхизит $CaREE(CO_3)_2OH$ (табл. 4). Кроме того, диагностированы отложения водных карбонатов редкоземельных элементов, кальциниита $(Ce, La)_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$, лантанита $(Ce, La, Nd)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, или кальциоанкилита $CeCa(CO_3)_2(OH) \cdot H_2O$.

ТАБЛИЦА 4. Распределение РЗЭ в получаемом концентрате, %

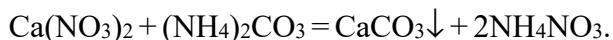
Содержание	Y	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Pr	Gd	Dy	Er	Другие
Абсолютное	5.16	3.61	8.13	3.36	0.82	0.59	0.79	0.75	0.85	0.50	0.44
Относительное	20.64	14.44	32.52	13.44	3.28	2.36	3.16	3.00	3.40	2.00	1.76

Регенерация карбоната кальция. Добавление углекислого газа (при расходе ~3.10 т на 1 т концентрата), образующегося на стадии выделения циркония, и аммиака ~2.34 т (можно заменить на гидроксид аммония) в отработанные и насыщенные катионами кальция растворы позволяют регенерировать до 98 % карбоната кальция. Данное техническое решение обеспечивает

попутное получение аммиачной селитры и уменьшение потерь ценных компонентов на 3–7 %, поскольку не извлеченные ранее катионы ценных компонентов из отработанных продуктивных растворов и промывных вод переходят в него при осаждении:



В исследованиях взамен смеси углекислого газа и аммиака использовался карбонат аммония:



Рециркуляции отработанных продуктивных растворов и промывных вод. Закрытие водяных контуров с обеспечением полной циркуляции отработанных продуктивных растворов и промывных вод (рис. 4) способствует повышению эффективности и экологической безопасности разработанной технологической схемы переработки эвдиалитового концентрата. Только замена воды, поступающей в процесс выщелачивания для разбавления кислоты, на раствор после промывки силикагеля повышает концентрацию ценных компонентов в продуктивном растворе более чем на 5.0 % и снижает расход азотной кислоты на 12.2 %.

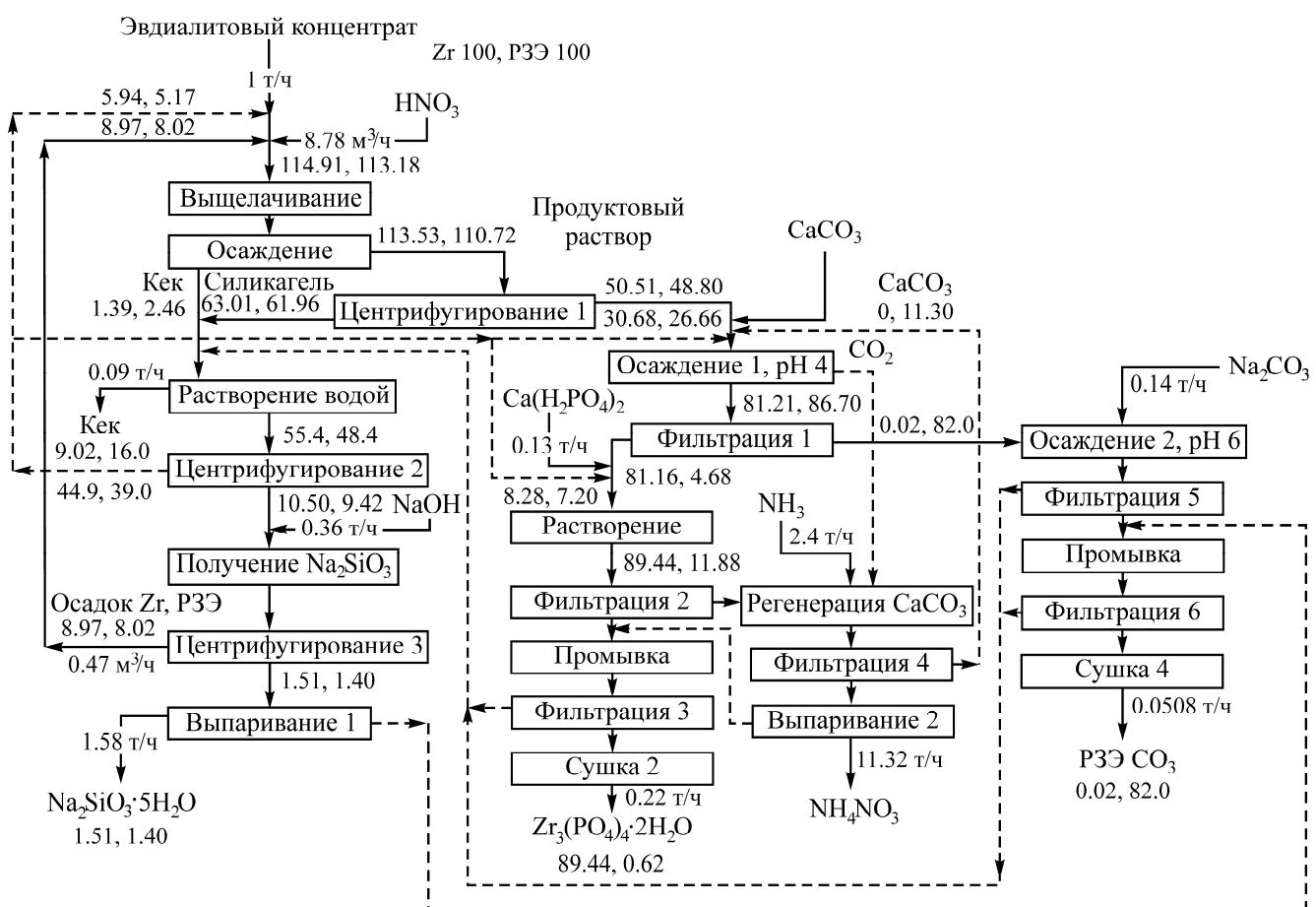


Рис. 4. Технологическая схема переработки эвдиалитового концентрата

Состав попутно получаемых продуктов. Химический состав кека выщелачивания приведен в табл. 5. На основе анализа результатов с учетом растворимости минералов в растворах азотной кислоты можно предположить, что кек выщелачивания эвдиалитового концентрата в большей степени представлен эгирином (до 47.0 %), эвдиалитом (до 29.2 %) и полевыми шпа-

тами (~6.0%). Достаточно высокое (1.05 %) содержание в кеке РЗЭ обусловлено низкой растворимостью лопарита в азотной кислоте, что может способствовать повышению его содержания в кеке до 1.67 %. Таким образом, кек выщелачивания содержит ценные минералы и может перерабатываться для получения товарных продуктов, содержащих эгирин и полевой шпат, например методом магнитной сепарации.

ТАБЛИЦА 5. Содержание основных компонентов, редких и РЗЭ в кеке выщелачивания, %

Соединение	Содержание	Соединение	Содержание
Основные компоненты			
SiO ₂ / Si	67.60 / 31.55	MnO	1.41
TiO ₂	3.66	MgO	0.45
Fe ₂ O ₃	5.11	BaO	0.16
CaO	3.36	SrO	1.93
Na ₂ O / Na	6.86 / 5.09	K ₂ O	2.07
Al ₂ O ₃	3.43	Прочие	3.96
Редкие и редкоземельные элементы			
Zr	2.640	Cs	0.00005
Hf	0.100	Th	0.01020
Ta	0.044	U	0.00740
Nb	>0.25	ΣРЗЭ	0.95000

Элементный состав дополнительно получаемого метасиликата натрия представлен в табл. 6. Установлено, что получаемый продукт соответствует требованиям Test Standard HG/T2568-08 (массовая доля оксида натрия от 28.7 до 30.5 %; массовая доля оксида натрия от 27 до 29 %).

ТАБЛИЦА 6. Химический состав метасиликата натрия Na₂SiO₃·5H₂O, %

Соединение	Содержание	Соединение	Содержание
SiO ₂ / Si	27.31 / 12.75	Ca	0.010
Na ₂ O / Na	28.29 / 20.99	ΣРЗЭ	0.015
Al	0.55	Sr	0.030
Mn	0.51	Nb	0.170
Ti	0.27	Hf	<0.050
Fe	0.02	H ₂ O	40.970
Zr	0.07	Прочие	1.750

Характеристика химического состава получаемой аммиачной селитры следующая, %: N/NH₄NO₃ — 34.02 / 97.20; Na — 0.21; Fe — 0.17; Mn — 0.07; Ti — 0.04; Ca — 0.92; прочие — 1.39. Предварительно установлено, что продукт соответствует аммиачной селитре второго сорта согласно ГОСТ 2-2013 (суммарная массовая доля нитратного и аммонийного азота в пересчете на азот в сухом веществе — не менее 34 %).

Оценка экономической эффективности разработанной технологии. Результаты ориентировочной оценки эксплуатационных затрат разработанной технологии переработки эвдиалитового концентрата (на 1 т исходного сырья) приведены в табл. 7, 8.

ТАБЛИЦА 7. Затраты на электроэнергию

Операция	Объем потока, м ³ /ч	Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/м ³	Суммарное потребление электроэнергии, кВт·ч/м ³	Стоимость электроэнергии, руб.	Процент от общих затрат
Нагрев воды	11.22	5.81	65.14	325.69	0.08
Нагрев азотной кислоты	8.78	41.67	365.83	1829.17	0.42
Центрифугирование	119.40	1.00	119.40	596.98	0.14
Фильтрация	208.13	1.63	338.69	1693.47	0.39
Сушка, испарение	28.73	60.00	1723.93	8619.66	2.00
Перекачка воды (насосное оборудование)	190.59	0.07	13.65	68.24	0.02
Итого				13 133.21	

Стоимость затрат на электроэнергию составит ~13 133 руб. Самым дорогим (~8620 руб.) является процесс выпаривания, необходимый для получения аммиачной селитры и метасиликата натрия (табл. 7). Однако такие низкие затраты на выпаривание можно достичнуть только с использованием испарителей мгновенного вскипания, вакуум-выпарных аппаратов с механической рекомпрессией водяного пара или аналогичного оборудования. Без использования высокотехнологичного оборудования для выпаривания затраты будут выше в 8–10 раз.

Наиболее существенную часть затрат (418 528 руб.) на переработку концентрата составляют реагенты (табл. 8). Затраты обусловлены расходом азотной кислоты (297 115 руб.), карбоната кальция (866 511 руб.) и аммиака (60 000 руб.). Регенерация 98 % карбоната кальция позволяет снизить его расход с 6.7 до 0.13 т/ч на 1 т концентрата, что дает экономию ~849 180 руб. (789 180 руб. — за вычетом расходов на аммиак).

ТАБЛИЦА 8. Затраты на реагенты

Реагент	Расход, т/ч	Стоимость за 1 т, руб.	Регенерация реагента, т/ч	Суммарная стоимость, руб.	Процент от общих затрат
HNO ₃	12.38	24 000.00		297 115.20	68.83
CaCO ₃	6.70	129 330.00	6.57	17 330.22	4.01
NaOH	0.36	27 000.00		9 737.42	2.26
Na ₂ CO ₃	0.14	22 000.00		3 023.20	0.70
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	0.13	240 000.00		31 322.08	7.26
NH ₃	2.29–2.40	25 000.00		60 000.00	13.90
Итого				418 528.12	
Суммарные затраты, руб.				431 661.33	100.00

Без получения дополнительной товарной продукции в виде аммиачной селитры и метасиликата натрия переработка эвдиалитового сырья экономически нецелесообразна: убытки при переработке 1 т концентрата составят 79 817 руб. (табл. 9). Получение дополнительной продукции обеспечивает рентабельность технологии: валовая прибыль ориентированно составит ~195 620 руб. на 1 т перерабатываемого концентрата. Отметим, что стоимость получаемых карбонатов РЗЭ составляет всего 2.84 % от стоимости всей готовой продукции.

ТАБЛИЦА 9. Стоимость продукции

Получаемая продукция	Объем продукции, т/ч	Стоимость за 1 т, руб.	Стоимость продукции, руб.	Процент от общей стоимости
Фосфат циркония	0.22	1 500 000.00	334 050.00	53.25
Метасиликат натрия	1.58	30 000.00	47 530.15	7.58
Карбонаты РЭ	0.05084	350 000.00	17 794.00	2.84
Аммиачная селитра	11.32	20 133.16	227 907.37	36.33
Итого			627 281.52	100.00
Валовая прибыль, руб. на 1 т эвдиалитового концентрата			$627\,281.52 - 13\,133.21 - 418\,528.12 = \\= \mathbf{195\,620.20}$	

Повышение рентабельности переработки можно достигнуть улучшением качества получаемых продуктов. Например, повышение содержания $Zr_3(PO_4)_4$ в циркониевом концентрате до 99 % обеспечит увеличение его стоимости в 2.33 – 2.93 раза с 1500 до 3500 – 4400 руб. за 1 кг; получение из карбонатов РЭ отдельно каждого редкоземельного элемента увеличит стоимость получаемой редкоземельной продукции более чем в 10 раз.

ВЫВОДЫ

На основе теоретических и экспериментальных исследований разработана и апробирована энергоэффективная и ресурсосберегающая технология комплексной переработки эвдиалитового концентрата, обеспечивающая итоговое извлечение Zr 89 % и РЭ 82 % за счет:

- организации процесса переработки силикагеля с получением метасиликата натрия и попутным выделением силикатов РЭ и Zr, снижающих потери РЭ на 47.04 % (с 48.44 до 1.40 %), Zr — на 53.87 % (с 55.38 до 1.51 %);
- переработки получаемого в первой стадии химического осаждения Zr-содержащего тетрагидрата нитрата кальция в фосфат циркония и растворы нитрата кальция с попутным получением (регенерацией более 98 %) из них карбоната кальция, возврат которого в начало процесса позволяет уменьшить потери РЭ на 11.26 %;
- замены свежей воды на промывные растворы, обеспечивающей как снижение расхода азотной кислоты на 12.2 %, так и повышение концентрации ценных компонентов в продуктивном растворе более чем на 5 %.

Разработанная принципиальная технологическая схема характеризуется высоким извлечением Zr и РЭ из продуктивного раствора, полным закрытием водяных контуров и получением дополнительной товарной продукции в виде 11.32 т аммиачной селитры и 1.58 т метасиликата натрия с переработки 1 т эвдиалитового концентрата. Предварительными расчетами показана экономическая целесообразность переработки эвдиалитового концентрата с учетом получения дополнительной товарной продукции.

Авторы выражают благодарность главному геологу ИПКОН РАН, к.г.-м.н. Е. В. Копорулиной за оказанную помощь при выполнении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Brahim J. A., Hak S. A., Achiou B., Boulif R., Beniazza R., and Benhid R.**. Kinetics and mechanisms of leaching of rare earth elements from secondary resources, Miner. Eng., 2022, Vol. 177. — 107351.
2. **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.
3. **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.
4. **Самонов А. Е., Мелентьев Г. Б.** Эвдиалит: переоценка промышленной значимости [Электронный ресурс]. https://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=382 (дата обращения 23.11.2020).
5. **Savel'eva I. L.** The rare-earth metals industry of Russia: Present status, resource conditions of development, Geography Natural Res., 2011, Vol. 32, No. 1. — Р. 65–71.
6. **Производство** редких и редкоземельных металлов // Информ.-техн. справочник по наилучшим доступным технологиям. — М.: Бюро НДТ, 2017. — 210 с.
7. **Локшин Э. П., Тареева О. А.** Переработка эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии. — Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2023. — 108 с.
8. **Zakharov V. I., Skiba G. S., Solovyov A. V., Lebedev V. N., and Mayorov D. V.** Some aspects of acid treatment of eudialyte, Tsvetnye Met., 2011, Vol. 11. — Р. 25–29.
9. **Lebedev V. N.** Sulfuric acid technology of eudialyte concentrate, Russ. J. Appl. Chem., 2003, Vol. 76. — Р. 1559–1563.
10. **Lebedev V. N., Shchur T. E., Maiorov D. V., Popova L. A., and Serkova R. P.** Features of the acid decomposition of eudialyte and some rare metal concentrates the Kola Peninsula, Russ. J. Appl. Chem., 2003, Vol. 76. — Р. 1191–1196.
11. **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, Miner. Eng., 2017, Vol. 108. — Р. 115–122.
12. **Vaccarezza V. and Anderson C.** Beneficiation and leaching study of Norra Kärr Eudialyte mineral, In: Kim H. et al. (eds) Rare Metal Technol., 2018, TMS 2018, The Minerals, Metals and Materials Series, Springer, Cham.
13. **Silin I., Dertmann C., Cvetković V. S., Stopic S., and Friedrich B.** Prevention of silica gel formation for eudialyte study using new digestion reactor, Minerals, 2024, Vol. 14. — 124.
14. **Адиб А., Ахмади Р., Рахими И.** Извлечение редкоземельных элементов из концентрата апатита методом кислотного и гидролизного выщелачивания в условиях железорудной шахты “Морварид”, Иран // ФТПРПИ. — 2021. — № 1. — С. 146–158.
15. **Усманова Н. Ф., Брагин В. И., Жижкаев А. М., Меркулова Е. Н., Бондаренко Г. Н.** Сравнительный анализ методик последовательной экстракции для вскрытия редкоземельных элементов в золотоносном сырье // ФТПРПИ. — 2017. — № 6. — С. 172–181.
16. **Balinski A., Wiche O., and Kelly N.** Separation of rare earth elements from contaminants and valuable components by in-situ precipitation during the hydrometallurgical processing of eudialyte concentrate, J. Hydrometallurgy, 2020, Vol. 194. — 105300.
17. **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, No. 4. — 267.

18. **Balinski P. A., Atanasova O. et al.** Recovery of REEs, Zr(Hf), Mn and Nb by H₂SO₄ leaching of eudialyte concentrate, Hydrometallurgy, 2019. — P. 176–186.
19. **Bansal N. P.** Influence of several metal ions on the gelation activation energy of silicon Tetraethoxide, J. Am. Ceram. Soc., 1990, Vol. 73, No. 9. — P. 2647–2652.
20. **Marshall W. L. and Chen C.-T. A.** Amorphous silica solubilities — VI. Postulated sulfatesilicic acid solution complex, Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, Vol. 46, No. 3. — P. 367–370.
21. **Chizhevskaya S. V., Chekmarev A. M., Klimenko O. M., Povetkina M. V., Sinegribova O. A., and Cox M.** Non-Traditional methods of treating high-Silicon containing elements, Proc. Hydrometallurgy'94, Cambridge, UK, 11–15 July 1994.
22. **Dibrov I. A., Chirkst D. E., and Litvinova T. E.** Experimental study of zirconium(IV) extraction from fluoride-containing acid solutions, Russ. J. Appl. Chem., 2002, Vol. 75. — P. 195–199.
23. **Пат. RU 2522074.** Способ переработки эвдиалитового концентрата / В. А. Матвеев, В. Т. Калинников, Д. В. Майоров, С. А. Красиков // Опубл. в БИ. — 2014. — № 19.
24. **Пат. RU 2742330 С1.** Способ переработки эвдиалитового концентрата / М. Г. Штуца, М. Ю. Зубкова, А. Г. Зиганшин, Е. С. Копарулина, А. М. Свиридов, А. В. Кардаполов // Опубл. в БИ. — 2021. — № 4.
25. **Пат. RU 2649606 С1.** Способ переработки эвдиалитового концентрата / В. А. Матвеев, Д. В. Майоров // Опубл. в БИ. — 2017. — № 10.
26. **Пат. RU 2040568 С1.** Способ переработки эвдиалитового концентрата / А. М. Чекмарев, С. В. Чижевская, М. В. Поветкина, А. В. Елютин, В. А. Юфриков, Л. Б. Чистов // Опубл. в БИ. — 1995. — № 21.
27. **Чантuria B. A., Самусев A. L., Миненко B. G., Кожевников G. A.** Извлечение редких и редкоземельных элементов из силикатного геля — продукта выщелачивания эвдиалитового концентрата // ФТПРПИ. — 2021. — № 6. — С. 142–149.
28. **Чантuria B. A., Миненко B. G., Самусев A. L., Копорулина E. B., Рязанцева M. B.** Извлечение циркония и редкоземельных элементов из растворов выщелачивания эвдиалитового концентрата // ФТПРПИ. — 2020. — № 4. — С. 139–148.
29. **Чантuria B. A.** Научное обоснование и разработка инновационных процессов извлечения циркония и РЗЭ при глубокой и комплексной переработке эвдиалитового концентрата // Зап. Горн. ин-та. — 2022. — Т. 256. — С. 505–516.
30. **Binnemans K. and Jones P. T.** The twelve principles of circular hydrometallurgy, J. Sustain. Metal., 2023, Vol. 9. — P. 1–25.
31. **А. с. 45283.** Описание способа выделения циркония из кислых растворов / И. Я. Башилов, 1935.

Поступила в редакцию 15/VII 2024
После доработки 28/VIII 2024
Принята к публикации 24/IX 2024