УДК 66.092.1: 546.131: 661.864.1[865.883]

В.И.ЗАХАРОВ, Н.Б.ВОСКОБОЙНИКОВ, Г.С.СКИБА, А.В.СОЛОВЬЕВ, Д.В.МАЙОРОВ, В.А.МАТВЕЕВ

Институт химии и технологии Кольского научного центра РАН, Апатиты

РАЗРАБОТКА СОЛЯНО-КИСЛОТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЭВДИАЛИТА

Разработана принципиально новая технология комплексной переработки эвдиалита соляно-кислотным методом. Разработаны и проверены на пилотной установке основные технологические переделы с получением целевых продуктов.

A radically new technology for comprehensive processing of eudialyte by the hydrochloric acid method has been developed. Principal process stages with resulting target products are determined and pilot-scale tested.

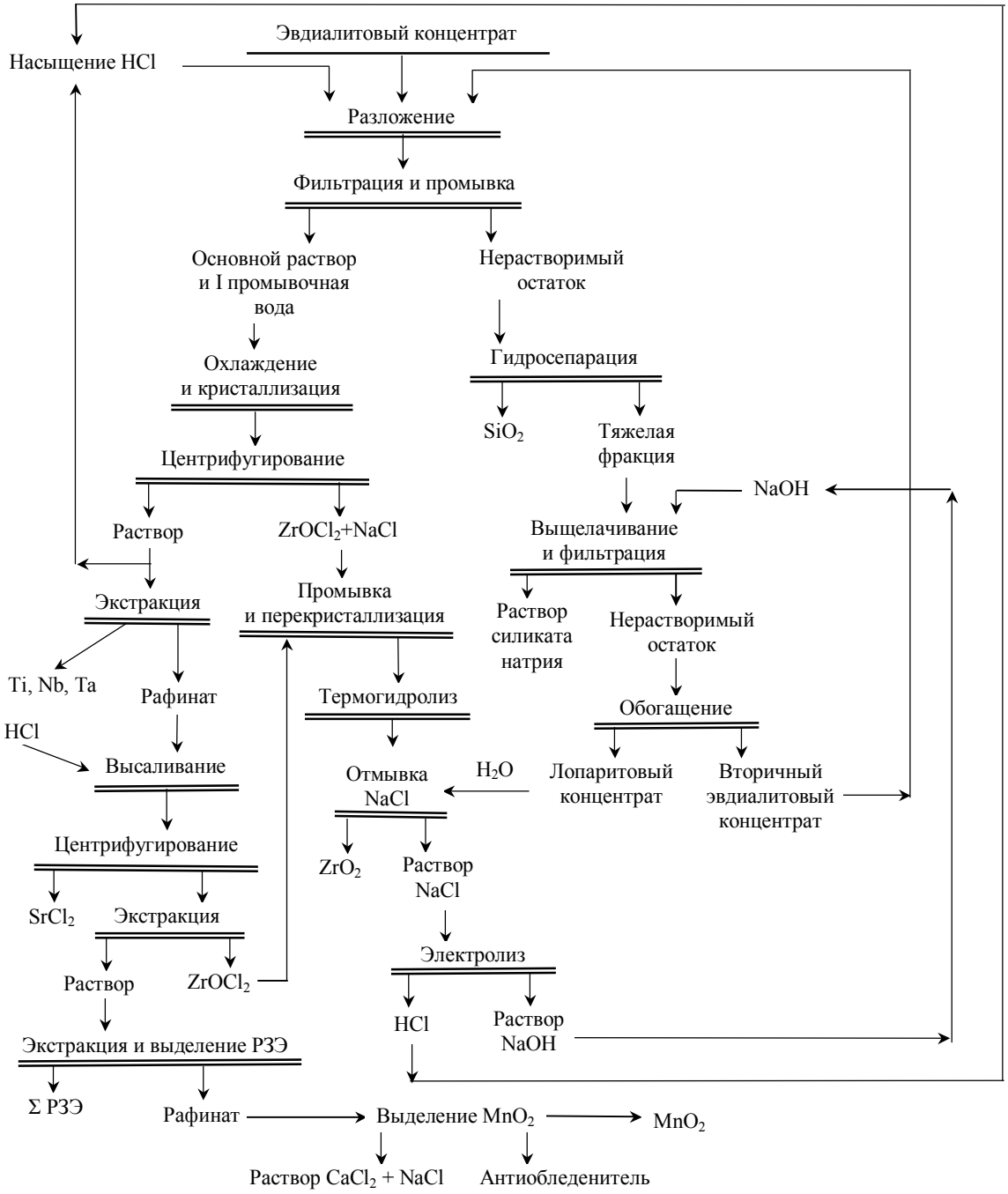
Единственным источником циркония в России является бадделеит, производимый АО «Ковдорский ГОК», а редкоземельных элементов, ниобия и тантала – лопарит, производимый АО «Севредмет». Оба предприятия расположены в Мурманской области. Вместе с тем здесь же, вблизи разрабатываемых месторождений лопарита, имеющих всю необходимую инфраструктуру, находятся уникальные месторождения эвдиалита – минерала, содержащего не только цирконий и редкоземельные элементы, но и ниобий, тантал и другие ценные компоненты. В результате опытно-промышленных испытаний, проведенных Кольским научным центром РАН и Государственным институтом редких металлов, отработана технология получения эвдиалитового концентрата, содержащего, %: ZrO_2 10-12; ∑РЗЭ 1,5-2; ∑(Nb_2O_5, Ta_2O_5) 0,5-0,8; SrO 1,5-2; MnO 2-2,5; Na_2O 11-13; CaO 5-7; SiO_2 49-51, примеси титана, алюминия, железа и др. Особенностью суммы редкоземельных элементов, содержащихся в эвдиалите, является то, что она аномально обогащена наиболее ценными компонентами: торием, самарием, европием, гадолинием, тербием, диспрозием, гольмием, эрбием, тулием, лютецием. Содержание этих элементов по отношению к ∑РЗЭ достигает 50 %.

Эвдиалит, ввиду относительно малого содержания ZrO_2 по сравнению с основным циркониевым сырьем – цирконом, содержащим 55-60 % циркония, до сих пор не считался промышленным сырьем. Несмотря на довольно низкое содержание циркония, эвдиалит имеет ряд существенных преимуществ перед другими источниками циркониевого сырья, а именно: практически неограниченные запасы с довольно благоприятными условиями для разработки его месторождений; значительное содержание в рудах и относительно простое выделение его в виде концентрата методами обогащения; высокое содержание в нем других (кроме Zr) весьма ценных компонентов, особенно иттрия, европия, ниобия, а также стронция и марганца; очень удобен для химической переработки, поскольку очень легко, без всякой предварительной активации, вскрывается кислотами.

Проведенные в последнее время в Институте химии исследования по разработке принципиально нового соляно-кислотного метода переработки эвдиалитового концентрата, позволили предложить и проверить на пилотной установке технологическую схему комплексной переработки этого сырья, приведенную на рисунке.

Технология включает следующие операции.

1. Химическая очистка эвдиалитового концентрата от нефелина путем обработки его разбавленными растворами HCl.



Принципиальная схема соляно-кислотной переработки эвдиалитового концентрата

2. Соляно-кислотное разложение концентрата 2-3-кратным избытком концентрированной HCl в режиме постепенной загрузки.

3. Разделение фильтрацией кремнеземного остатка и растворов и промывку осадков. Извлечение компонентов в раствор составляет, %: ZrO_2 75-80; ∑РЗЭ < 95; Nb_2O_5 47-53; SrO 85-90; MnO 85-95; TiO_2 70-85; Al_2O_3 75-80; CaO 85-90; Na_2O 65-80; K_2O 35-40.

4. Охлаждение полученных растворов и кристаллизация из них смеси оксихлорида циркония и хлорида натрия за счет высаливающего действия HCl.

5. Насыщение газообразным HCl части маточного раствора от кристаллизации солей до требуемой концентрации и возврат

его на выщелачивание новых порций эвдиалита. Многократный оборот растворов позволяет резко повысить содержание в них ниобия и редкоземельных элементов, что значительно упрощает их дальнейшее извлечение.

6. Промывка и перекристаллизация смеси $ZrOCl_2$ и NaCl, после чего методом термогидролиза из нее выделяют оксид циркония, содержащий в качестве примесей, %: Mn 0,03; Mg < 0,003; Fe < 0,01; Al 0,03; Ti 0,01; Cu 0,001; Ni 0,003; Ca < 0,02; Sr < 0,01; Cr < 0,003; Si < 0,1.

7. Экстракционное извлечение титана, ниобия и железа из растворов после выделения $ZrOCl_2$ и NaCl.

8. Экстракционное выделение остаточного циркония из рафината, полученного после отделения титана, ниобия и железа.

9. После отделения остаточного циркония из растворов выделяется хлорид стронция, который обработкой раствором соды конвертируют в карбонат стронция, из оставшегося раствора, содержащего до 20 г/л ∑РЗЭ, методом экстракции извлекают ∑РЗЭ.

10. Из рафинатов, полученных после экстракции РЗЭ, путем нейтрализации выделяют марганцевый продукт.

11. Кремнеземный остаток от выщелачивания эвдиалитового концентрата гравитационными методами делят на три фракции. Легкая и средняя используются в качестве наполнителей резин, пластмасс, для получения пигментов, катализаторов, в качестве активной добавки к цементам при получении бетонов. Тяжелую обрабатывают едкой щелочью с получением растворов жидкого стекла.

12. Из минерального остатка, после отделения растворов жидкого стекла, состоящего из эгирина, полевых шпатов, недоразложенного эвдиалита, лопарита, методами магнитной и электрической сепарации выделяют концентраты этих минералов. Для повышения извлечения циркония эвдиалитсодержащий остаток может быть подвергнут вторичной кислотной обработке.

Предложенная технология проверена на пилотной установке по всем стадиям процесса, с получением товарных продуктов. В процессе отработки технологии было переработано около 500 кг эвдиалитового концентрата.

Предварительная экономическая оценка разработанной технологии, выполненная на основе результатов лабораторной проработки и укрупненно-лабораторной проверки процесса, показала, что реализация этой технологии потребует 40 млн долларов капитальных затрат при сроке их окупаемости менее 4 лет.

Экономическая эффективность процесса может быть значительно повышена за счет повышения качества продуктов, например: получения оксида циркония с пониженным содержанием гафния, выделения индивидуальных редких земель, особенно европия и иттрия, расширения номенклатуры получаемых соединений.