

УДК 622.772.001:662.346.3

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ АЗОТНОКИСЛОТНОМ ВСКРЫТИИ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА *

Е.В. БОГАТЫРЕВА, А.Г. ЕРМИЛОВ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИСиС»

Показана возможность прогнозирования реакционной способности механически активированного лопаритового концентрата при низкотемпературном азотнокислотном выщелачивании по данным рентгеноструктурного анализа. Определены поверхности отклика изменения энергии активации процесса азотнокислотного выщелачивания лопарита (ΔE_a) и степени выщелачивания редкоземельных металлов (РЗМ) от энергии структурных изменений в фазе лопарита после механоактивации.

Ключевые слова: механическая активация, рентгеноструктурный анализ, азотнокислотное выщелачивание, реакционная способность, лопарит, РЗМ.

Лопаритовый концентрат – один из основных источников редкоземельных элементов (РЗЭ) – ниобия и тантала – в России. Для его переработки в основном применяется метод прямого хлорирования [1]. Более перспективной при расширении объемов производства редких металлов и экологически безопасной технологией является кислотно-хлоридный метод [2]. Однако энергосбережение и приемлемые для производства показатели по извлечению РЗЭ в раствор обеспечивает предварительная механоактивация (МА) концентрата [3].

В настоящее время выбор эффективных условий МА даже для простых систем с помощью традиционных (косвенных) методов оценки количества запасенной энергии затруднен в связи с необходимостью

THE EFFICIENCY OF EXTRACTION
OF RARE EARTH METALS AT
LOW TEMPERATURE NITRIC ACID
DECOMPOSITION OF MECHANICALLY
ACTIVATED LOPARITE CONCENTRATE

E.V. BOGATYREVA, A.G. ERMILOV

This work demonstrates the possibility of predicting the reactivity of loparite concentrate after MA in low temperature nitric leaching from X-ray diffraction data. Based on the results obtained, surfaces of activation energy change and reactivity of loparite versus structural changes in loparite after MA were determined.

Keywords: mechanical activation, XRD analysis, nitric leaching, reactivity, loparite, rare-earth metals.

разрушения образца, возможностью рассеивания энергии, трудоемкостью, значительным расходом материала и реагентов. В связи с этим разработка прямых методов оценки количества запасенной энергии является актуальным.

В работе [3] предложен метод прямой оценки энергетики активируемой системы по данным рентгеноструктурного анализа (РСА):

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_s + \Delta E_p, \quad (1)$$

где ΔE_{Σ} – количество энергии, запасенное материалом при МА, кДж/моль; ΔE_d – количество энергии, затраченной на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, кДж/моль; ΔE_s – количество энергии, запасенной в виде свежесформированной поверхности областей когерентного рассеивания, кДж/моль; ΔE_p – количество энергии, запасенной в виде микродеформации, кДж/моль.

* Работа выполнена в рамках договора между Национальным исследовательским технологическим университетом «МИСиС» и ОАО «ВНИИХТ» (Москва, Россия) №1/2012 от 20.11.2012 г., реализуемого при финансовой поддержке по постановлению Правительства РФ №218 от 09.04.2010 г.

Однако применимость метода для прогнозирования поведения компонентов как простых, так и сложных (минеральных) систем после МА, при последующей гидрометаллургической переработке требовало экспериментального подтверждения.

Цель работы – установить взаимосвязь между количеством энергии, аккумулируемой фазой лопарита лопаритового концентрата при МА, ее реакционной способностью и показателями РСА активированного материала.

Объект исследования – лопаритовый концентрат Ловозерского ГОК (36,12% TiO_2 , 32,14% P_2O_5 , 8,2% Nb_2O_5 , 0,6% Ta_2O_5 , 7,4% CaO , 6,9% Na_2O). Механоактивации (МА) подвергали измельченный концентрат с содержанием 99,4% фракции (-0,056) мм.

МА проводили в центробежной планетарной мельнице марки ЛАИР-0,015 с развиваемым ускорением 25g; мелющие тела – стальные шары диаметром 5–8 мм, соотношение масс шаров к концентрату 800:10, продолжительность МА 0,5–3,5 минуты. Структурные характеристики фазы лопарита исходного и активированного концентрата определяли методом РСА на установке ДРОН-4 с компьютерной расшифровкой дифрактограмм с помощью данных ASTM.

Результаты расчетов (по уравнению 1) выявили волновой характер зависимостей энергий ΔE_{Σ} и ΔE_d от продолжительности механоактивации концентрата в «сухом» режиме (рис. 1) и значительный вклад составляющей ΔE_d в ΔE_{Σ} . Согласно расчету, образцы после 2,5–3,5 минут МА характеризуются максималь-

ным запасом энергии ΔE_s . Поскольку скорость гидрометаллургических процессов, как правило, определяется условиями контакта реагента с извлекаемым материалом, то можно предположить, что именно эти образцы и будут обладать наибольшей реакционной способностью. Для проверки правильности расчетов и прогноза проведены кинетические и технологические исследования.

На основании результатов кинетических исследований определена зависимость для оценки изменения энергии активации процесса низкотемпературного азотнокислотного выщелачивания лопаритового концентрата по данным РСА (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что для фазы лопарита зависимость ΔE_a от ΔE_d и $(\Delta E_s + \Delta E_e)$ носит экстремальный характер. Область максимальных значений ΔE_a более 70 кДж/моль соответствует области, когда ΔE_d принимает значения от 45 до 120 кДж/моль, а $(\Delta E_s + \Delta E_e)$ – более 9 кДж/моль.

С применением данных РСА и результатов технологических исследований были рассчитаны значения степени выщелачивания РЗМ в раствор ($\alpha_{РЗМ}$) при оптимальных режимах выщелачивания ($t=99^\circ C$, $\tau=6$, $[HNO_3]=30\%$, $\tau=6$ ч) и построена поверхность отклика реакционной способности фазы лопарита от энергии структурных изменений (рис. 3):

$$\ln(1 - \alpha_{РЗМ}) = -0,0630 \frac{(ж:Т) \cdot C_{HNO_3} \cdot \tau}{RT} \exp \left[0,011 \cdot \Delta E_0 (\Delta E_s + \Delta E_e)^{0,8} \right] \quad (2)$$

Из рис. 3 видно, что максимальное извлечение РЗМ в азотнокислый раствор из активированного лопаритового концентрата достигается при следующих энергетических характеристиках фазы лопарита:

$$\Delta E_d = 10-140 \text{ и } (\Delta E_s + \Delta E_e) \geq 9,5 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, данные РСА могут быть использованы для прогнозирования реакционной способности фазы лопарита лопаритового концентрата после МА при последующем низкотемпературном ($t < 100^\circ C$) азотнокислотном выщелачивании.

Уникальность этого подхода состоит в возможности оценки изменения энергосодержания системы и, соответственно, прогнозирования реакционной способности минералов с помощью РСА без применения химических и физических методов, разрушающих образец и требующих значительного количества активированного материала еще на стадии подготовки к металлургической переработке.

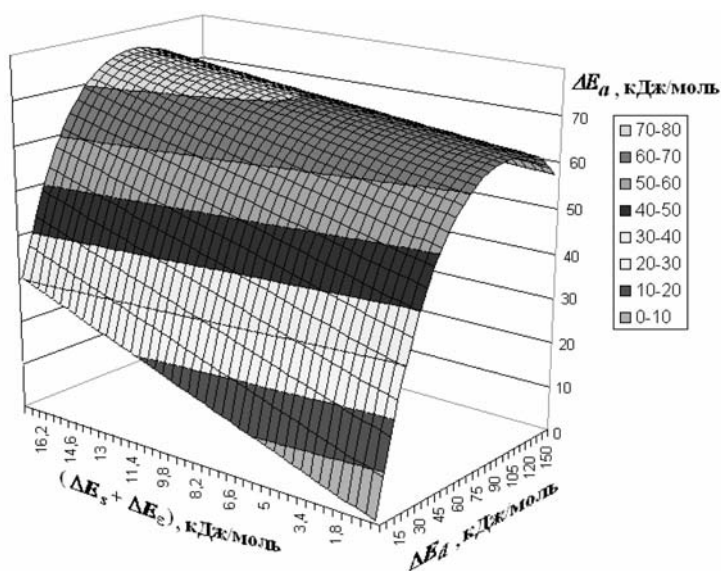


РИС. 1.

Зависимости изменения энергий структурных изменений в фазе лопарита ΔE_{Σ} , ΔE_d , ΔE_s и ΔE_e от продолжительности механоактивации

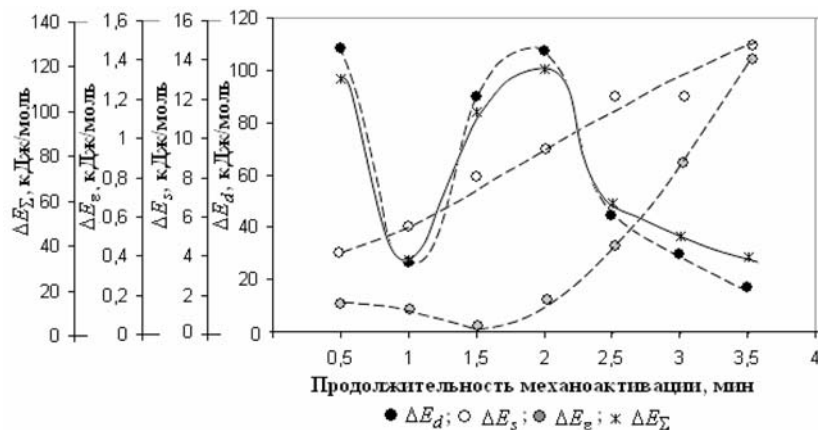


Рис. 2.

Поверхность отклика изменения энергии активации (ΔE_a) процесса азотнокислотного выщелачивания лопаритового концентрата от структурных изменений в лопарите (ΔE_d , и ($\Delta E_s + \Delta E_Σ$))

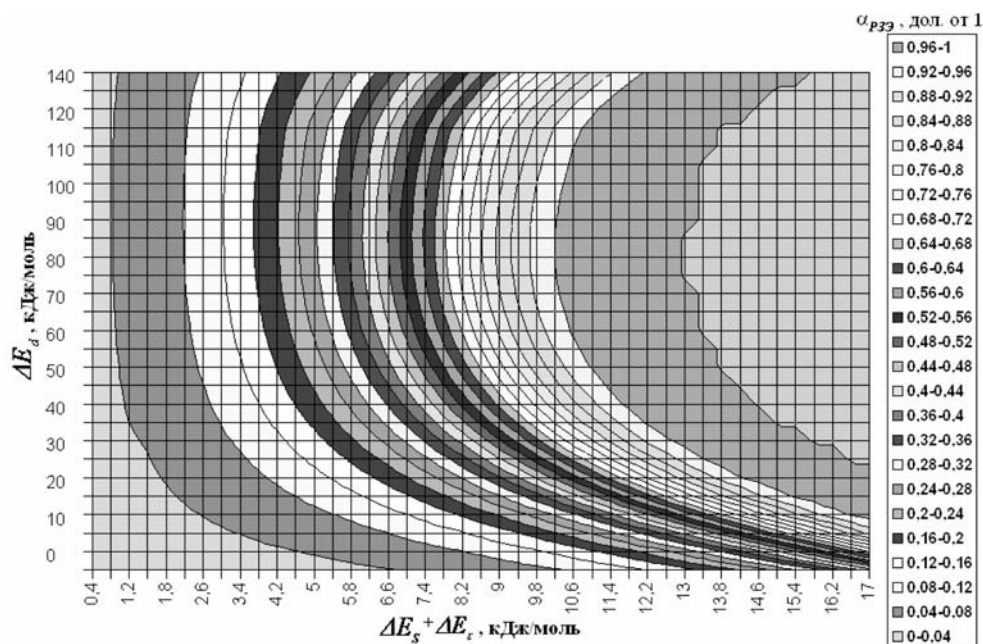


Рис. 3.

Поверхность отклика изменения степени выщелачивания РЗМ (α) при азотнокислотном выщелачивании лопаритового концентрата ($t=99^\circ\text{C}$, $\text{ж.т.} = 6$, $[\text{HNO}_3] = 30\%$, $\tau = 6$ ч) от энергии структурных изменений в фазе лопарита после механоактивации ΔE_d и ($\Delta E_s + \Delta E_Σ$)

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочкарев Е., Букин В., Голованов В. и др. Фундаментальные проблемы Российской металлургии на пороге XI века // Металлургия редких металлов. М.: РАЕН, 1999. 302 с.
3. Ермилов А., Сафонов В., Дорошко Л. и др. // Изв. ВУЗов. Цв. Металлургия. 2002. №3. С. 48–53.
2. Медведев А. Выщелачивание и способы его интенсификации // М.: МИСиС, 2005. 240 с.

Богатырева Елена Владимировна,
к.т.н., доцент, доцент кафедры цветных металлов и золота
Национального исследовательского технологического
университета «МИСиС»,

Ермилов Александр Германович,
д.т.н.

✉ 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 4, подр. 341,
e-mail: Helen_Bogatureva@mail.ru