

УДК 553.49.493 (477.62)

## ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ РУД АЗОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Груба В. В., Стрекозов С. Н.**

*(Приазовская КГП КП «Южукргеология», г. Волноваха, Украина)*

**Фоций Н. В., Козарь Н. А.**

*(КП «Южукргеология», г. Днепропетровск, Украина)*

*В результаті спільної науково-дослідної роботи геологів КП "Південукргеологія та дослідників ЦНДЛ "СхідГЗК" надано короткий аналіз вибору оптимальної технології гідрометалургійної переробки рідкоземельних концентратів, вироблених з руд Азовського родовища.*

*Подальші шляхи удосконалення гідрометалургійного процесу і поліпшення економічних показників отримання промпродуктів більшою мірою пов'язані з уточненням параметрів осадження оксалатів РЗЕ, отриманням багатих продуктів, розділенням елементів на ітрієву і церієву групи, а також виділенням індивідуальних РЗЕ.*

*Позитивна тенденція економії матеріальних витрат на переробку сировини може бути посилена реальними можливостями схеми флотація-магнітно-гравітаційного збагачення руд родовища, що дозволяє підвищити і стабілізувати вміст рідкісних земель в концентратах на рівні 15-16 %.*

*As a result of the joint R&D of geologists of the Public Enterprise "Yuzhukrgeologia" and researchers from the Central Research Laboratory of the Mining and Concentrating Mill "VostokGOK" a brief analysis for selection of the optimal technique for hydrometallurgical processing of rare-earth concentrates of the Azov deposit ores is given.*

*Further ways for improvement of hydrometallurgical process and improvement of economic indicators for producing middlings are connected in a great measure with a more precise definition of rare-earths oxalate precipitation parameters, getting of rich products, sorting rare-earths on yttrium and cerium groups and also with identification of separate rare-earths.*

*Positive trend of saving material inputs for stock processing can be reinforced by capabilities of the flowsheet for flotation-magnetic-gravity preparation of ores of the deposit that allows increasing and stabilizing the content of rare-earths in concentrates at the level of 15-16 %.*

Исследования по выбору оптимальной технологии гидрометаллургической переработки редкоземельных концентратов из руд Азовского месторождения проводились в Центральной научно-исследовательской лаборатории Восточного горно-обогатительного комбината (г. Желтые Воды, Украина).

По данным химического анализа состав пробы (РЗ-16, масса – 5 кг), подготовленной для лабораторных технологических исследований РЗ-концентратов, по основным компонентам составляет (%):  $\Sigma TR_2O_3$  – 10,85, в т. ч.  $Y_2O_3$  – 3,8,  $CeO_2$  – 7,05;  $SiO_2$  – 39,54;  $ZrO_2$  – 1,32; Th – 0,167;  $Fe_{общ.}$  – 14,07;  $TiO_2$  – 0,78; CaO – 10,5; MgO – 1,16;  $Al_2O_3$  – 6,7;  $P_2O_5$  – 1,75; MnO – 0,5;  $K_2O$  – 1,6;  $Na_2O$  – 2,0; U – 0,010; Th – 0,167; F – 0,37.

В лабораторных условиях ЦНИЛ “ВостокГОКа” были выполнены НИР по поиску и выбору оптимальной технологии переработки РЗ-концентратов.

Рассмотрены варианты сернокислотного и азотнокислотного вскрытия полезных компонентов в пачуковых режимах и совместного серно-азотнокислотного – в автоклавах. При удельном расходе соответствующих кислот на уровне 1 т/т концентрата достигнутое извлечение в оптимальных условиях выщелачивания превышает 90 %.

При изучении влияния различных параметров (температуры, времени обработки и др.) зафиксирован сложный солевой состав полученных растворов. Растворы, наряду с РЗЭ, содержат Fe, Al,

Th, U, Ca, F, Mg. В результате осаждения концентратов РЗ из растворов выщелачивания с использованием в роли осадителей карбонатов, гидроксидов натрия или аммония, щавелевой кислоты и сульфата натрия, получены черновые продукты с низким содержанием РЗ – от 15,6 до 46,9 %. Степень обогащения изменялась от 1,5 до максимального значения 4,5 (при осаждении оксалатов РЗЭ).

С целью получения обогащенных продуктов с минимальным количеством примесей предусматривается очистка растворов.

В лабораторных условиях для сернокислых растворов проверена очистка от тория, железа, урана. Уточнена эффективность восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  в сернокислых и азотнокислых средах. Из-за значительного количества фтор-иона в азотнокислых растворах (до 4 г/л) проводились исследования по очистке растворов при помощи добавок нитрата натрия для выделения фтора в виде малорастворимого фторсиликата натрия.

На основании данных экспериментальной отработки отдельных операций были предложены к опытно-промышленной проверке схемы гидрометаллургической переработки РЗ-концентрата из руд Азовского месторождения с использованием серной и азотной кислот.

На этапе опытно-промышленных испытаний уточнялись показатели гидрометаллургической переработки на пробе, сформированной из трех партий концентратов обогащения, наработанных из комплексных цирконий-редкоземельных руд Азовского месторождения (проба РЗ-15, общая масса – 50 кг).

Состав объединенной пробы (%):  $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$  – 10,3, в т. ч. оксиды цериевой группы – 7,7, иттриевой – 2,6;  $\text{SiO}_2$  – 38,32;  $\text{ZrO}_2$  – 1,3;  $\text{TiO}_2$  – 0,78;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 7,15;  $\text{FeO}$  – 16,58;  $\text{CaO}$  – 7,93;  $\text{MgO}$  – 1,16;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 5,48;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 1,72;  $\text{MnO}$  – 0,72;  $\text{U}$  – 0,010;  $\text{Th}$  – 0,1;  $\text{F}$  – 0,29;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,29;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 2,09;  $\text{V}_2\text{O}_5$  – н/о.

На опытно-промышленной установке ЦНИЛ были наработаны фильтраты сернокислотного и азотнокислотного выщелачивания, на которых сравнивались способы очистки от примесей, определялись возможности получения РЗ-концентратов различного качества. Особое внимание уделялось экстракционной пере-

чистке как одному из самых перспективных методов переработки растворов.

Для азотнокислых растворов установлены оптимальные показатели экстракции РЗЭ из систем, содержащих значительное количество примесей (Fe, U, Th, P, F, Al). Показана возможность получения концентрата РЗЭ различного качества в зависимости от условий проведения процессов экстракции-реэкстракции.

Из основных результатов исследований можно отметить следующее:

– для концентрата пробы РЗ-16 исследованы различные способы вскрытия: щелочное, серно- и азотнокислотное, уточнены параметры технологий по каждому из них;

– показано, что наиболее полно РЗЭ извлекаются кислотными методами (~95-98 %), цирконий – практически не затрагивается, его извлечение не превышало 1,2 % – при азотнокислотном вскрытии и 10-12 % – при сернокислотном.

– в лабораторных условиях проверены варианты очистки растворов выщелачивания от примесей (железа и тория – методом осаждения в виде фосфатов или переводом окисленных форм в восстановленные перед проведением экстракции; урана – сорбцией на анионите АМП или экстракцией эквимольной смесью 0,1МД2ЭГФК + 0,1МТБФ; суммы элементов – железа, урана, кальция, фтора, алюминия – экстракцией ТБФ;

– установлены показатели осаждения промежуточных черновых концентратов, предназначенных для перечистки, в виде гидроксидов, карбонатов, оксалатов;

– для проверки на ОУ ЦНИЛ выданы две схемы извлечения РЗЭ по сернокислотной и азотнокислотной технологиям; схемы включают операции вскрытия сырья при помощи серной или азотной кислот, осаждение промежуточных черновых концентратов, очистку от примесей, экстракцию и осаждение богатых РЗ-содержащих продуктов;

– на укрупненной пробе РЗ-15 уточнены режимные параметры гидрометаллургической переработки; подтверждено извлечение РЗЭ на уровне 95-97 %; максимально достигнутое содержание оксидов РЗЭ в промежуточных черновых концентратах – 46,9 % (прокалка при температуре 800°C) – в оксалате РЗ;

– установлены режимы экстракционного извлечения РЗЭ из азотнокислых растворов при помощи 80 %-го ТБФ; степень экстракции 98-99 %; основная примесь, загрязняющая продукцию, – железо;

– определено, что в ходе осаждения РЗЭ из реэкстрактов в виде гидроксида аммиаком, возможно получение конечного РЗ-продукта, содержащего около 65 %  $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$  (содержание железа ~17 %); при оксалатном осаждении продукт содержит 89,7 %  $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$  (содержание железа – 0,5 %);

– повышение качества конечного РЗ-продукта (до 85 %) при гидроксидном способе переработки реэкстрактов достигается путем предварительной очистки растворов перед экстракцией от железа и других примесей.

Дальнейшие пути усовершенствования гидрометаллургического процесса и улучшения экономических показателей получения промпродуктов в большей степени связаны с уточнением параметров осаждения оксалатов РЗЭ, получением богатых продуктов, разделением элементов на иттриевую и цериевую группы, а также выделением индивидуальных РЗЭ.

Кроме того, положительная тенденция экономии материальных затрат на переработку сырья может быть усилена реальными возможностями схемы флотационно-магнитно-гравитационного обогащения руд месторождения, позволяющей повысить и стабилизировать содержание редких земель в концентратах на уровне 15-16 %.