

УДК 542.61

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД
ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ**

© 2015 г. Академик РАН А. И. Ханчук, В. П. Молчанов, М. А. Медков, Д. Г. Эпов,
Г. Ф. Крысенко, М. Г. Блохин, Е. В. Еловский

Поступило 08.07.2014 г.

DOI: 10.7868/S0869565215030135

В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ) и благородные металлы (БМ) в нашей стране относят к одним из наиболее дефицитных видов минерального сырья из-за того, что их традиционные источники в большинстве своем отрабатаны либо находятся за пределами России. В этой связи выявление руд БМ и РЗЭ новых перспективных типов, играющих заметную роль в пополнении валютных запасов и развитии высоких технологий, актуально как в научном, так и прикладном отношении. Один из таких нетрадиционных источников БМ и РЗЭ, выявленный с участием авторов, в комплексе углеродизированных пород Ружинской площади (Приморский край) представлен графитовыми кристаллосланцами, сланцами, скарнами, гранито-гнейсами и графитовой рудой. Содержание La, Ce и других РЗЭ в этих металлоносных высокоуглеродистых породах нередко превышает 100–200 г/т, а концентрации Au и Pt достигают 30 и 50 г/т соответственно [1–3].

Ранее нами [4, 5] было исследовано распределение золота в процессах флотации и фторирования графитоносных пород. Выяснилось, что при флотации графита до 90% его переходит в пенный продукт, а золото концентрируется в камерном продукте. В процессе гидрофторидного вскрытия этого камерного продукта золото собирают вместе с устойчивыми к NH_4HF_2 минералами в виде нелетучего или нерастворимого остатка и концентрируют в 12 раз. Целью данного исследования являлось изучение распределения РЗЭ, в частности иттрия, лантана, церия и неодима, на

различных стадиях пиро-гидрометаллургических процессов с использованием гидрофторида аммония.

В качестве объекта исследований была выбрана проба высокоуглеродистой породы со следующим содержанием макрокомпонентов (мас. %): SiO_2 43.07, TiO_2 0.39, Al_2O_3 5.56, Fe_2O_3 0.36, FeO 3.97, MnO 0.13, MgO 1.53, CaO 25.24, Na_2O 0.49, K_2O 0.15, P_2O_5 0.43, С 13.95. При этом концентрации РЗЭ в пробе достигают (г/т): Y 3.3, La 32.0, Ce 67.3, Pr 5.8, Nd 5.1, Sm 3.2, Eu 3.3, Gd 2.9, Tb 0.3, Dy 1.9, Ho 0.4, Er 1.1, Tm 0.2, Yb 1.1, Lu 0.2.

Эксперименты проводили в никелевом контейнере с двумя последовательно расположенными конденсаторами – никелевым и фторопластовым. Контейнер помещали в реактор с электрообогревом, температуру электропечи задавали с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-2. Навески составляли 50–100 г. В качестве фторирующего реагента использовали гидрофторид аммония марки “ч.д.а.”. Вскрытие графитоносной породы гидрофторидом аммония осуществляли при 180–190°C. После охлаждения профторированный продукт извлекали из контейнера, растирали, снова переносили в контейнер, нагревали до 400°C и выдерживали при этой температуре для проведения процессов разложения нелетучих фтораммониевых солей и возгонки фтораммониевой соли кремния. В никелевом конденсаторе при 200°C собирали гексафторосиликат аммония, а во фторопластовом при комнатной температуре – NH_4HF_2 . В контейнере оставались нелетучие фториды и нефторированные компоненты исследуемого продукта.

Об изменениях, происходящих с веществом при нагревании, судили по убыли массы исходной смеси и данным рентгенофазового анализа нелетучих остатков и возгонов, собранных при нагревании профторированного продукта. Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 Advance с вращением

Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток
Институт химии
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток

Таблица 1. Содержание РЗЭ в различных продуктах

Продукты	Содержание РЗЭ, г/т			
	Y	La	Ce	Nd
Исходная графитоносная порода	3.3	32.0	67.3	5.1
Пенный продукт флотации	3.6	36.1	75.4	7.95
Хвосты флотации	1.8	24.5	30.0	4.3
Упаренный фильтрат (продукт 1)	67.1	640.2	1324.3	102.4
Продукт 2	410.1	4810.6	12680.3	799.0

образца в CuK_α -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Анализ микроэлементного состава пробы и продуктов на различных стадиях обработки был выполнен на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7500c (“Agilent Technologies”, Япония). Основные рабочие параметры прибора и методика настройки приведены в работе [3]. Определение петрогенных элементов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo (ИСП-АЭС) (“Thermo Scientific”, США). Был также использован метод рентгенофлуоресцентного анализа с применением спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (трубка с родиевым анодом, вакуум). Пробу анализировали при комнатной температуре в виде таблетки с политетрафторэтиленом (ПТФЭ). Навески пробы массой 1 г растирали в агатовой ступке с 0.5 г ПТФЭ, помещали в пресс-форму диаметром 20 мм и пресовали в течение 2 мин под давлением 20 МПа.

В процессе флотации пробы, в отличие от золота, РЗЭ распределяются между пенным и камерным продуктами без существенного концентрирования (табл. 1). В этой связи флотация как способ удаления графита была исключена из процесса, а фторированию подвергали непосредственно графитоносную породу. В задачи такого передела входил максимально полный перевод макрокомпонентов сырья либо в возгоны (фторосиликат аммония), либо в растворимые фторометаллатные комплексы (фтороаммонийные комплексы железа, титана, алюминия и др.) с отделением их от нерастворимых фторидов РЗЭ и кальция с последующим разделением последних. Для этого пробу графитоносной породы обрабатывали гидродифторидом аммония по схеме, приведенной на рис. 1, изучая распределение РЗЭ на различных стадиях переработки.

К образцу исследуемого графитоносного сырья добавляли NH_4HF_2 в массовом соотношении 1:1.5, полученную смесь растирали и нагревали сначала при 180–190°C, а затем поднимали температуру до 400°C для перевода основной части гексафторосиликата аммония в возгон. После

охлаждения к нелетучему остатку добавляли еще NH_4HF_2 в массовом соотношении 1:1, смесь растирали и нагревали при 180–190°C. Профторированный на второй стадии продукт выщелачивали водой и после фильтрации выделяли нерастворимый осадок (продукт 1, рис. 1). На этой стадии в раствор переходят фтороаммонийные комплексы алюминия, железа, титана и остатки кремния.

Нерастворимый осадок выщелачивали азотной кислотой с концентрацией 2.5 моль/л. В этих условиях растворяются фторид кальция [6] и фторокомплексы РЗЭ, образовавшиеся на стадии фторирования. После фильтрации отделяли нерастворившийся осадок, в котором преимущественно содержатся золото, частично не растворившийся флюорит и графит. Попытка осаждения из азотнокислого раствора РЗЭ отдельно от кальция оказалась неэффективной из-за большого расхода аммиака. Поэтому отфильтрованный азотнокислый раствор упаривали досуха. Полученный кристаллический продукт 1 (смесь нитратов и фторидов РЗЭ с нитратом кальция) выщелачивали водой. В результате этой операции практически весь кальций переходит в раствор. После фильтрации отделяли нерастворимый осадок (продукт 2 на рис. 1). По данным микроэлементного анализа, в растворе РЗЭ не обнаруживаются, а в осадке, по данным рентгенофазового анализа, присутствует смесь фторидов и оксифторидов РЗЭ.

В результате пиро-гидрометаллургической обработки, как видно из табл. 1, удалось сконцентрировать РЗЭ более чем на 2 порядка. Дальнейшее извлечение РЗЭ возможно при использовании жидкостной экстракции с предварительным переводением суммы РЗЭ в азотнокислый раствор.

Предложенная принципиальная схема гидродифторидной переработки графитовой руды (рис. 1) обеспечивает концентрирование РЗЭ с неполным отделением макрокомпонентов. Наиболее трудно отделяемым в данном случае является флюорит. Тем не менее если бы удалось совместить в одной схеме возможность комплексного концентрирования РЗЭ и БМ, а также селективно выделить такие макрокомпоненты, как графит, соединения кремния, алюминия, железа и тита-

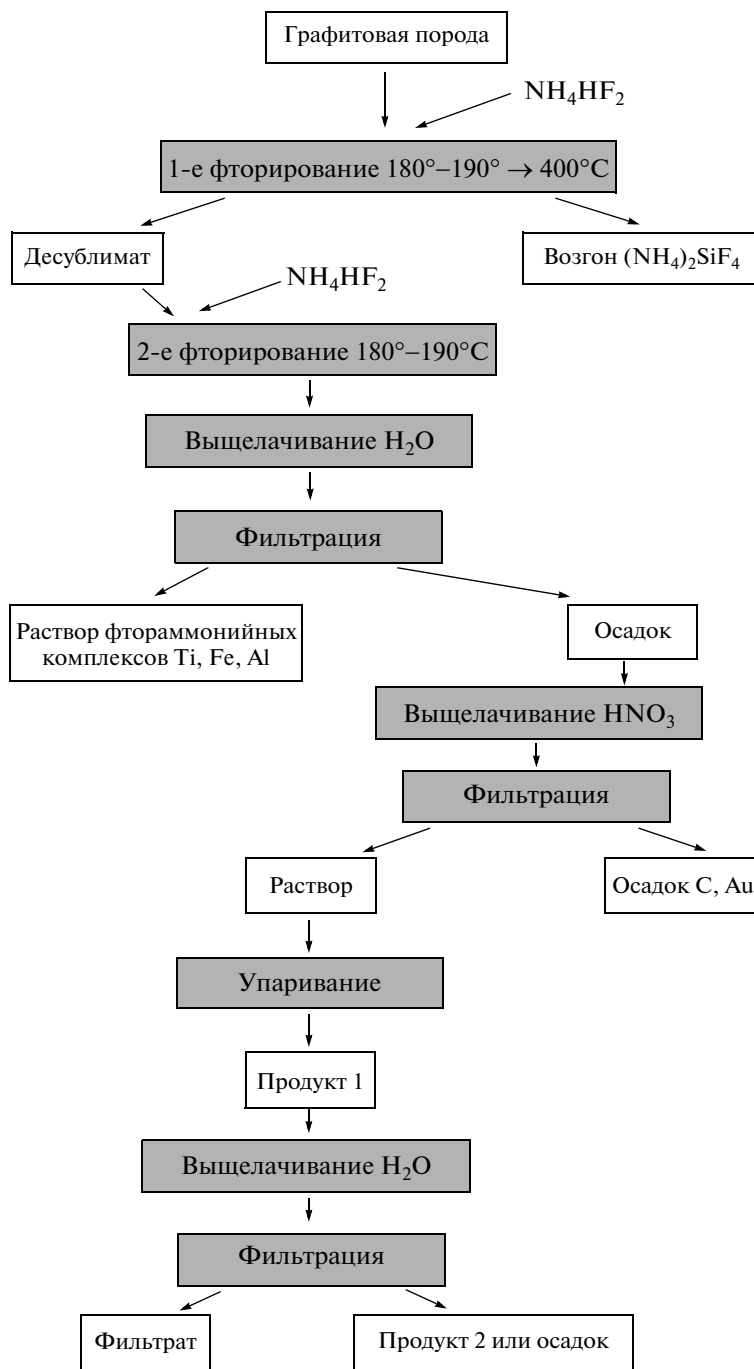


Рис. 1. Схема фторирования высокоуглеродистой породы.

на, то это позволило бы приблизиться к максимально полному использованию графитонесных пород. Необходимо отметить, что процессы разделения кремния, алюминия, железа и титана при гидродифторидной переработке различных видов сырья достаточно хорошо отработаны [7, 8].

Как было показано ранее [9, 10], в процессе фторирования графитонесных пород с предвари-

тельной флотоселекцией удается сконцентрировать золото. В то же время при концентрировании РЗЭ использование флотации перед фторидной обработкой неизбежно приведет к частичной потере лантаноидов. Решение этой проблемы, вероятно, лежит в корректировке схем переработки для графитонесных пород различных видов. С одной стороны, для графитизированных лейкокра-

товых гранито-гнейсов с повышенным содержанием золота можно допустить некоторые потери РЗЭ. С другой стороны, тесная ассоциация РЗЭ и БМ с углеродом в графитовой руде потребует разработки иных подходов на стадии первичного обогащения.

Таким образом, исследование взаимодействия высокоуглеродистой породы с гидродифторидом аммония показало, что пиро-гидрометаллургическая обработка позволяет сконцентрировать РЗЭ более чем в 100 раз. Полученные материалы будут использованы при разработке оптимального варианта технологии обогащения графитоносного сырья.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 14–17–00420), Минобрнауки (ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы”, госконтракт 14.578.21.0015) и РФФИ (гранты 14–05–00–148 и 12–03–0095-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. // ДАН. 2004. Т. 397. № 4. С. 524–529.
2. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. и др. // Геохимия. 2010. № 2. С. 115–125.
3. Ханчук А.И., Медков М.А., Молчанов В.П. и др. // Хим. технология. 2014. № 6. С. 378–384.
4. Ханчук А.И., Медков М.А., Плюснина Л.П. и др. // ДАН. 2008. Т. 423. № 1. С. 110–113.
5. Ханчук А.И., Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф. и др. // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 12. С. 751–754.
6. Wilding M.W., Rhodes D.W. // J. Chem. Eng. Data. 1970. V. 15. № 2. P. 297–298.
7. Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. // Вестн. ДВО РАН. 2011. № 5. С. 60–65.
8. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Юдаков А.А. и др. // Хим. технология. 2011. Т. 12. № 3. С. 168–171.
9. Медков М.А., Ханчук А.И., Молчанов В.П. и др. // ДАН. 2011. Т. 436. № 2. С. 210–213.
10. Ханчук А.И., Молчанов В.П., Медков М.А. и др. // Хим. технология. 2009. Т. 10. № 1. С. 33–36.