

ДХАР ПРАШАНТА

**МЕТОДИКА ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ
ПЕРЕРАБОТКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ПИРОХЛОР-МОНАЦИТ-КРАНДАЛЛИТОВЫХ РУД**

05.13.01 Системный анализ, управление и обработка информации (в технических системах)

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Работа выполнена в инженерной академии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН)

Научный руководитель: Малькова Марианна Юрьевна
доктор технических наук, доцент,
профессор департамента машиностроения и приборостроения
инженерной академии РУДН

Официальные оппоненты: Беляев Виктор Васильевич
доктор технических наук, профессор,
главный научный сотрудник отдела организации научных
исследований и международных связей управления развития науки,
заведующий кафедрой теоретической физики Московского
государственного областного университета

Корнилова Анна Владимировна
доктор технических наук, доцент,
профессор кафедры испытания сооружений Института
строительства и архитектуры НИУ МГСУ

Рыбаков Дмитрий Олегович
кандидат технических наук,
научный сотрудник лаборатории жидких кристаллов Федерального
научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника»
РАН

Защита диссертации состоится 28 декабря 2021 г. на заседании диссертационного совета ПДС 2022.002, созданного на базе РУДН, по адресу: г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке РУДН по адресу: г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6, а также на сайте <http://dissovet.rudn.ru>

Объявление о защите и автореферат диссертации размещены на сайтах <http://vak2.ed.gov.ru/> и <http://dissovet.rudn.ru>

Автореферат разослан _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета ПДС 2022.002
кандидат технических наук

О.Е. Самусенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Одним из самых перспективных месторождений редкоземельных элементов (РЗЭ), ниобия, скандия и фосфора в РФ является месторождение «Томтор». Его уникальные запасы позволяют не только полностью удовлетворить возрастающие потребности отечественной промышленности в РЗЭ, но и вернуть утраченные позиции России в качестве поставщика РЗЭ на мировой рынок.

Технологические схемы извлечения металлов из комплексных руд, примером которых служит руда месторождения «Томтор», являются сложными многооперационными процессами. Эффективность извлечения металлов из природных соединений зависит от многих факторов и, как правило, оптимальные параметры металлургических технологий определяются опытным путем. Существующие технологии не могут быть напрямую применимы к вновь разрабатываемым рудам ввиду индивидуальности их химического и минералогического состава.

Экспериментальные исследования металлургических процессов являются очень дорогостоящими, поскольку необходимо изучить множество вариантов сочетаний технологических параметров с целью получения оптимального извлечения ценных металлов при минимальных затратах. Переработка комплексных руд – многопараметрический технологический процесс, и для оптимизации технологических режимов применение методов системного анализа является необходимым. При этом очень важны правильная постановка задач системного анализа, выбор критериев оптимизации, а также методов оценки эффективности извлечения ценных металлов из комплексных руд. Разработка методики имитационного моделирования применительно к металлургическим технологиям – новый и перспективный научный подход к решению проблем повышения комплексности использования металлургического сырья.

К приоритетным путям совершенствования технологий переработки комплексных редкоземельных руд следует отнести математическую обработку результатов экспериментальных исследований, направленную на выбор рациональных технологических схем и оптимальных параметров разрабатываемых технологий. Промышленная реализация таких решений позволит снизить себестоимость редкоземельных металлов за счет повышения степени их извлечения, комплексности переработки сырья, а также уменьшения материальных и энергетических затрат.

Целью диссертационной работы является разработка методики имитационного моделирования, позволяющей анализировать и оптимизировать процессы переработки редкоземельных пироксид-монацит-крандаллитовых руд с получением суммарного концентрата РЗЭ и сопутствующих ценных компонентов.

Для достижения поставленной в работе цели были решены следующие задачи:

- исследование и оценка морфологии, гранулометрического и химического составов руды;
- обоснование выбора критериев оптимизации гидрOMETаллургических методов переработки руды;
- разработка математических моделей сернокислотного вскрытия и щелочного выщелачивания руды
- разработка, анализ и оптимизация процесса сернокислотного вскрытия методом имитационного моделирования с целью извлечения полезных компонентов руды;
- разработка, анализ и оптимизация процесса щелочного выщелачивания методом

имитационного моделирования с целью извлечения полезных компонентов руды;

- разработка специальных устройств выщелачивания с целью повышения степени извлечения полезных компонентов руды;
- исследование и расчет кинетики процессов измельчения и обжига руды;
- разработка общей технологической схемы производства продуктов, содержащих ниобий, смесь редких земель и сопутствующих ценных компонентов, на основе результатов имитационного моделирования.

Объектом исследования являлись пробы рудного материала месторождения «Томтор».

Научная новизна

1. На основе анализа и статистической обработки экспериментальных данных выработаны критерии оптимизации процессов вскрытия и последующего выщелачивания пироксид-монацит-крандаллитовых руд месторождения «Томтор». В качестве критериев оптимизации приняты следующие параметры процессов: извлечение суммарного концентрата РЗЭ, тория и фосфора при сернокислотном вскрытии и щелочном выщелачивании руды.

2. Разработана методика имитационного моделирования, позволяющая оптимизировать процессы гидрометаллургической переработки с целью максимального извлечения полезных компонентов из руды. Предложенные критерии использовали при анализе экспериментальных исследований.

3. На основании применения метода оптимизации Брандона построены математические модели сернокислотного и щелочного вскрытия руды (двух- и пятифакторная модель, соответственно).

4. Проведена оптимизация регулируемых параметров процессов сернокислотного и щелочного выщелачивания руды.

5. Установлен минеральный, химический и гранулометрический состав руды месторождения «Томтор».

6. Получено уравнение кинетики обжига руды и рассчитаны значения постоянной скорости данного процесса.

7. Полученные результаты имитационного моделирования использованы при разработке технологии гидрометаллургической переработки руд месторождения «Томтор».

Практическая значимость и реализация результатов работы

1. На основании методики имитационного моделирования разработана технологическая схема гидрометаллургической обработки сырья и определены критерии ее оптимизации.

2. Разработан экспериментально-расчетный метод определения оптимальных параметров процесса вскрытия на стадиях сернокислотной (сульфатизации) и щелочной обработки руды. Метод заключается в получении экспериментальных данных в условиях контролируемых временных, температурных параметров, расхода и концентрации выщелачивателя, их математической обработки (метод Брандона) с целью определения общих зависимостей извлечения РЗЭ, фосфора и тория от технологических параметров в процессе гидрометаллургической обработки руды.

3. Разработана технология производства суммарного концентрата РЗЭ, заключающаяся в дезинтеграции, сепарации и последующей обработке сырья методами сернокислотного, щелочного и комбинированного выщелачивания с извлечением в готовый продукт суммарного концентрата РЗЭ, фосфора и других ценных компонентов руды.

4. Оптимизированы регулируемые параметры разработанной технологии при

получении товарных продуктов: (суммарный концентрат РЗЭ, тринатрийфосфат).

Положения, выносимые на защиту

1. Метод определения оптимальных технологических параметров, необходимых для максимального извлечения полезных компонентов из пироклор-монацит-крандаллитовых руд, основанный на имитационном моделировании.

2. Результаты исследования химического состава, свойств, структурных и технологических характеристик руды месторождения «Томтор».

3. Выявленные закономерности получения твердых и жидких концентратов РЗЭ с применением процессов дезинтеграции, высокотемпературного обжига и гидрометаллургического выщелачивания сырья.

4. Математическая модель процесса сернокислотной обработки руды.

5. Математическая модель процесса щелочной обработки руды.

6. Схема гидрометаллургической переработки руды, разработанная на основании методики имитационного моделирования.

Соответствие паспорту специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.13.01 Системный анализ, управление и обработка информации в части:

п.2 – «Формализация и постановка задач системного анализа, оптимизации, управления, принятия решений и обработки информации»,

п.3 – «Разработка критериев и моделей описания и оценки эффективности решения задач системного анализа, оптимизации, управления, принятия решений и обработки информации»,

п.4 – «Разработка методов и алгоритмов решения задач системного анализа, оптимизации, управления, принятия решений и обработки информации»,

п.11 – «Методы и алгоритмы прогнозирования и оценки эффективности, качества и надежности сложных систем», а также формуле специальности «Специальность отличается тем, что ее основным содержанием являются теоретические и прикладные исследования системных связей и закономерностей функционирования и развития объектов и процессов с учетом отраслевых особенностей, ориентированные на повышение эффективности управления ими с использованием современных методов обработки информации».

Апробация работы

Материалы диссертации доложены и обсуждены в период с 2017 по 2020 годы на 5 международных форумах и конференциях: «International Congress of Scientists, Москва, 2017»; «International Academy of Astronautics 2nd IAA/AAS SciTech Forum», Москва, 2019; Научно-практическая конференция с международным участием «Инженерные системы – 2019», Москва, 2019; «International Conference on Engineering Systems 2020 (ICES 2020)», Москва, 2020; Юбилейная международная научно-практическая конференция, посвященная 60-летию Рудненского индустриального института, Рудный, Казахстан, 2020.

Публикации

Основные научные положения работы, методики и экспериментальные результаты изложены в 8 публикациях, в том числе 4 – в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus, 2 публикации – в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных «Перечнем РУДН».

Структура и объем диссертации

Диссертация содержит введение, 6 глав и выводы, изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 39 таблицы и 34 рисунки. Библиография включает 106 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность разрабатываемой проблемы, определены основные задачи и цели работы; изложены защищаемые положения и новизна результатов исследования.

В первой главе проведен критический анализ литературных источников, совпадающих с тематикой диссертационной работы. Рассмотрены действующие технологии получения и использования РЗЭ; представлены пути и основные задачи, связанные с переработкой руд месторождения «Томтор».

Во второй главе представлено методическое обеспечение исследований. Экспериментальная часть работы выполнена с использованием методов исследований и методик, регламентированных ГОСТ. В главе подробно представлены методики исследования: гранулометрических составов руды и продуктов ее измельчения; высокотемпературного обжига и флотационного обогащения руды; обработки руды методами выщелачивания; выделения суммарного концентрата и сопутствующих ценных компонентов руды. Все исследования и практические испытания проводили с использованием метода планирования эксперимента с дисперсионной и регрессионно-корреляционной обработкой полученных данных на ЭВМ.

Третья глава диссертации посвящена изучению состава руды и ее свойств. Результаты исследований морфологии и химического состава руды проиллюстрированы в таблицах 1-3 и на рисунках 1-2.

Таблица 1 – Гранулометрический состав и содержание целевых компонентов в продуктах отсева руды

Класс крупности, мм	Выход фракции, %	Плотность, г/см ³		Доля фракции, %			
		Удельная (ρ_m)	Объемная (ρ_v)	Nb ₂ O ₅	ΣРЗЭ	P ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃
-1+0*	100	3,42	1,55	4,00	19,8	22,5	0,062
-1,0 +0,5	5,8	3,43	1,57	3,15	19,5	21,8	0,052
-0,5+0,315	14,8	3,54	1,58	3,37	20,4	19,0	0,060
-0,315+0,1	47,4	3,56	1,58	3,57	20,1	18,2	0,064
-0,1+0,045	6,8	3,55	1,62	4,00	21,6	20,8	0,078
-0,045+0	25,2	3,56	1,65	4,44	22,8	22,6	0,090
-0,02+0**	20,2	-	-	4,65	22,5	22,1	0,092

* Исходная проба руды до отсева

** Выход фракции -0,02+0 мм (определялся отдельно из фракции -0,045 мм методом седиментационного анализа)

Таблица 2 – Распределение ценных компонентов руды по фракциям

Фракция, мм	Выход фракции, %	Содержание/распределение по фракциям, %				
		ΣРЗЭ	Y ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃	P ₂ O ₅
+2,0	0,8	12,3/9,7	1,22/10,7	2,58/8,3	0,060/10,1	12,19/10,2
-2,0+1,0	9,2					
-1,0+0,5	5,7	13,2/5,9	1,29/6,2	2,81/5,1	0,060/5,7	12,19/6,2
-0,5+0,2	20,9	12,7/20,9	1,23/23,2	3,06/20,5	0,057/20,0	12,00/21,1
-0,2+0,1	9,2	12,3/8,9	1,23/9,8	3,14/9,3	0,059/9,1	11,91/9,3
-0,1+0,071	4,0	12,7/4,0	1,20/4,5	3,14/4,2	0,06/4,2	11,99/4,0
-0,071+0,045	5,1	12,9/5,2	1,23/5,4	3,38/5,4	0,06/5,4	12,00/5,1
-0,045+0,020	23,6	12,7/23,6	1,07/22,3	3,71/28,1	0,061/24,2	11,76/23,4
-0,020	21,5	12,9/21,8	0,95/17,9	2,79/19,1	0,059/21,3	11,49/20,7
Руда	100,0	12,7	1,12	3,13	0,0595	11,91

Как видно из таблицы 2, основная доля ценных компонентов (~90%) сосредоточена во фракции -1+0 мм. Изучением минералогического, фазового и химического составов руды установлено, что исследуемая руда относится к минеральной разновидности пироклор-монацит-крандаллитовых руд фосфатно-редкометалльного типа с преобладанием в ее составе минералов группы крандаллита ($\geq 50\%$) и относительно невысоким содержанием пироклора (~7%).

Таблица 3 – Химический состав руды месторождения «Томтор»

№ п/п	Элемент (оксид)	Содержание, %	№ п/п	Элемент (оксид)	Содержание, %	№ п/п	Элемент (оксид)	Содержание, %
1	Ag	<0,01	22	Nb ₂ O ₅	4,0	43	Be	<0,001
2	Al ₂ O ₃	14,4	23	Nd ₂ O ₃	2,5	44	CaO	8,5
3	As	0,37	24	Ni	0,007	45	Cd	0,004
4	Au	<0,003	25	P ₂ O ₅	22,5	46	CeO ₂	9,3
5	B	0,19	26	Pb	0,25	47	Co	<0,001
6	BaO	2,9	27	Pd	<0,005	48	Cr	0,06
7	CuO	0,14	28	Pr ₆ O ₁₁	0,62	49	Ta ₂ O ₅	0,08
8	Dy ₂ O ₃	0,19	29	Pt	<0,005	50	Tb ₄ O ₇	0,03
9	Er ₂ O ₃	0,17	30	Re	<0,005	51	Te	<0,01
10	EuO	0,12	31	Rh	<0,003	52	ThO ₂	0,14
11	Fe	3,6	32	Ru	<0,0001	53	TiO ₂	6,7
12	Ga	<0,05	33	S	2,3	54	Tm ₂ O ₃	0,01
13	Gd ₂ O ₃	0,32	34	Sb	<0,02	55	U	0,005
14	Hf	<0,002	35	Sc (Sc ₂ O ₃)	0,04 (0,061)	56	V ₂ O ₅	2,1
15	Hg	<0,007	36	SrO	3,7	57	W	<0,02
16	Ho ₂ O ₃	0,04	37	SiO ₂	1,9	58	Y ₂ O ₃	1,16
17	J	<0,03	38	Sm ₂ O ₃	0,39	59	Yb ₂ O ₃	0,096
18	Jn	<0,02	39	Sn	<0,01	60	Mo	<0,007
19	Jr	<0,01	40	Lu ₂ O ₃	0,003	61	Na	0,58
20	La ₂ O ₃	4,8	41	MgO	0,62	62	ZnO	0,42
21	Li	0,0005	42	MnO ₂	0,9	63	ZrO ₂	0,11
ΣРЗО								19,75

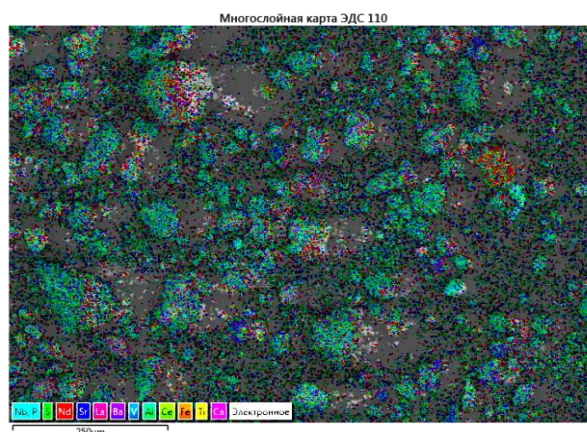


Рисунок 1. Вид зерен пробы месторождения «Томтор» до измельчения, с наложенными на них картами распределения основных компонентов

Микроэлектроннографическими исследованиями установлено, что в руде (исходной и измельченной формах) практически отсутствуют обособленные (раскрытые) частицы

отдельных минералов ценных элементов.

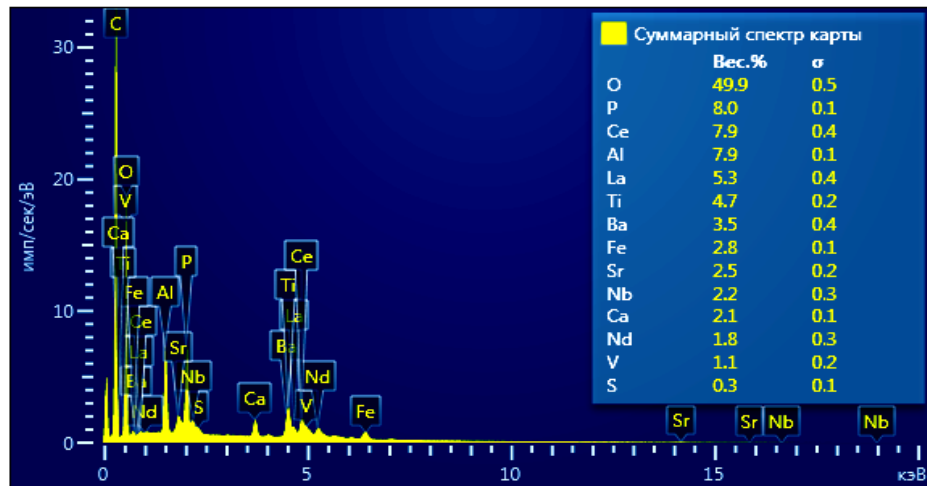


Рисунок 2. Рентгеновский характеристический спектр пробы руды месторождения «Томтор»

Показано, что руда месторождения «Томтор» представлена полиминеральными агрегатами, сформированными в основном полиморфными модификациями фосфатов в кристаллической решетке, где атомы Sr, Ba и Ca частично замещаются атомами редкоземельных элементов с общей формулой $(Sr, Ba, Ca)Al_3(PO_4)_x(OH)_y$. По содержанию в пробе Nb_2O_5 (~4%) руда по принятой классификации может быть отнесена к богатым ниобиевым рудам.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию эффективности процессов рудной подготовки методами дезинтеграции, флотации и обжига путем изучения кинетики протекания данных процессов.

Кинетика процесса измельчения руды месторождения «Томтор»

Изучение кинетики измельчения руды месторождения «Томтор» провели, используя мельницу смешанного типа воздействия с рабочим объемом 3 дм³. Результаты исследования представлены на рисунке 3. Для описания кинетики процесса измельчения руды использовали уравнение В.В. Товарова и В.Г. Ромадина:

$$R_t = R_0 \exp(-k\tau^m), \quad (1)$$

$$k = \ln(R_0/R) / \tau^m, \quad (2)$$

$$m = [(\ln \ln(R_0/R_2) - \ln \ln(R_0/R_1)) / (\lg(\tau_2/\tau_1))], \quad (3)$$

где: R_0 и R_t – начальная масса и масса остатка крупного класса в момент времени τ ,

k – относительная скорость измельчения,

m – изменение относительной скорости измельчения в зависимости от прочности материала.

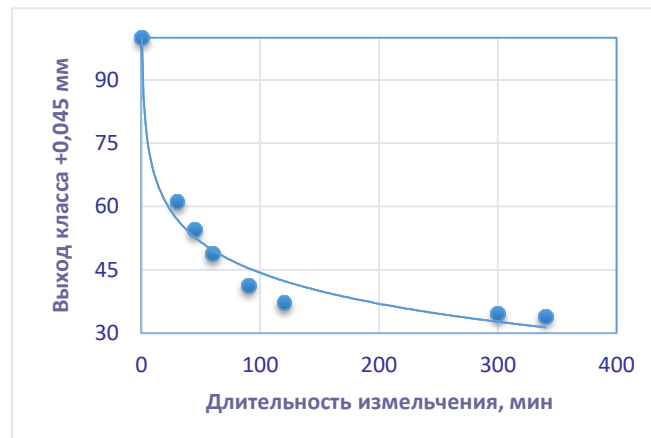


Рисунок 3 - Кинетика процесса измельчения руды месторождения «Томтор».

Математической обработкой полученных данных эксперимента рассчитали постоянную скорости уравнения кинетики измельчения руды: $k=11,61 \text{ мин}^{-1}$, $m \rightarrow 1$ ($R^2=0,9716$).

Установлено, что при измельчении руды в шаровой мельнице полного вскрытия составляющих ее ценных минералов не происходит, но растет доля очень тонких классов - $0,045+0$ (с 25% в исходной руде до 60% после измельчения). Хотя при этом и наблюдается некоторое закономерное повышение доли ценных компонентов (ниобия, РЗЭ, скандия), однако этого явно недостаточно для дальнейшего развития технологии в данном направлении без проведения необходимых проектных исследований по созданию специального измельчительного оборудования.

Исследование флотационного метода обогащения руды

Экспериментами по обогащению руды методами флотации установлено, что применение анионных и комбинации анионных и катонных собирателей не обеспечивает удовлетворительного разделения руды на редкоземельно-фосфатный и ниобиевый концентраты. Селективной флотации пирохлора в системе с комбинированным собирателем вообще не наблюдается.

Флотацией проб руды экспериментально установлено, что выход ценных составляющих руды в пенный и камерный продукты не превысил 24,0-38,1% и 61,9-76,0% (таблица 4). Причем основная масса извлеченных Σ РЗО (оксидов редкоземельных элементов), Nb_2O_5 , P_2O_5 и Sc_2O_3 сосредоточилась в камерном продукте. Показано, что установленные показатели обогащения руды методом флотации с точки зрения дальнейшего ее использования для разделения на редкоземельный и ниобиевый концентраты следует признать неудовлетворительными с отказом от разработки данного направления исследования.

Таблица 4 – Показатели первичной флотации пробы руды месторождения «Томтор»

Продукт	Выход, %	Содержание в продукте, %				Извлечение в продукт, %			
		Nb_2O_5	Σ РЗО	P_2O_5	Sc_2O_3	Nb_2O_5	Σ РЗО	P_2O_5	Sc_2O_3
Флотация анионным собирателем									
Руда	100	4,00	19,8	22,5	0,062	-	-	-	-
Пенный	24,0	2,46	21,2	22,8	0,095	14,8	25,7	24,3	36,8
Камерный	76,0	4,49	19,4	22,4	0,052	85,2	74,3	75,7	63,2
Флотация смесью катионного и анионного собирателей									
Руда	100	4,00	19,8	22,5	0,062	-	-	-	-
Пенный	38,1	1,85	22,0	21,1	0,102	17,6	42,3	35,7	62,5
Камерный	61,9	5,33	15,0	19,0	0,031	82,4	57,7	64,3	37,5

Высокотемпературный обжиг руды

Целью этой части исследования являлось изучение особенностей высокотемпературного обжига руды месторождения «Томтор». Для выполнения цели работы провели серию лабораторных испытаний, посвященных изучению кинетики обжига измельченной руды в смеси с $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , KOH и $NaOH$. Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 5 и на рисунке 4.

Эффективность перевода элементов руды в раствор оценивали, определяя уровень остаточного содержания i -го компонента руды ($\Delta_{ост}$, %):

$$\Delta_{ост} = (C_R/C_N) \cdot 100\%, \quad (4)$$

а также используя уравнение кинетики первого порядка:

$$v = dC/dt = -kC, \quad (5)$$

решение которого принимает следующий вид:

$$k_i = \ln(C_N/C_R)/\tau, \quad (6)$$

где k_i – постоянная скорости процесса обжига i -го компонента измельченной руды, c^{-1} ; C_N и

C_k – начальная и конечная концентрации элемента руды, %; τ – длительность обжига руды, с.

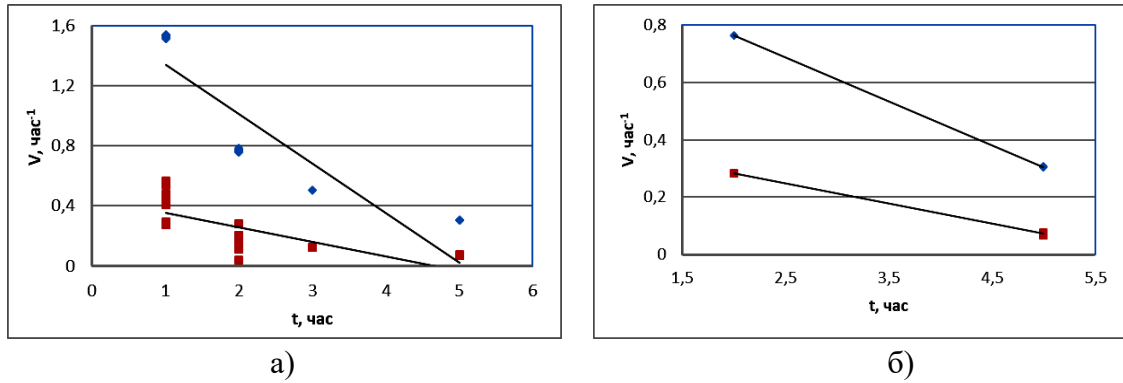


Рисунок 4. Скорость обжига руды в смеси с активными добавками (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH и KOH) и кека в атмосфере кислорода воздуха (а) и аргона (б): \blacklozenge – фосфор, \blacksquare – ванадий

Полученные данные говорят о высокой эффективности операции обжига измельченной руды в смеси с содой и щелочами, поскольку эти операции являются наиболее простыми и недорогими в исполнении. При этом обжиг руды в смеси с карбонатами и щелочами позволяет извлекать >95,0 % фосфора и 44,0 % ванадия, содержащихся в исходном сырье.

Образующийся после обжига руды кек требует дополнительной переработки, поскольку, кроме фосфора и ванадия, содержит другие ценные компоненты (металлы), концентрации которых достаточно высоки.

Таблица 5 – Кинетика высокотемпературного обжига руды

Состав смеси	τ , час	$10^4 \cdot k_i, \text{с}^{-1}$	
		P	V
Измельченная руда + NaHCO_3 (1:1)	1-3	2,7255; $R^2=0,7697$	0,4816; $R^2=0,7877$
Измельченная руда + NaOH (1:1)	1-2	2,4219; $R^2=0,9864$	1,0175; $R^2=0,8776$
Измельченная руда + KOH (1:1)	1-2	1,8178; $R^2=0,7923$	0,4003; $R^2=0,8207$
Измельченная руда + Na_2CO_3 (1:1)	1-2	0,4778; $R^2=0,7179$	0,5464; $R^2=0,951$
Измельченная руда + NaOH + KOH (1:2,5:2,5) + Ar (0,2 л/мин)	2-5	0,4769; $R^2=0,8591$	0,9008; $R^2=0,6525$

Пятая глава диссертации посвящена исследованиям и оптимизации процессов вскрытия руды различными методами гидрометаллургии, включая сернокислотный, щелочно-кислотный и щелочно-азотнокислый (комбинированный) методы. Комплексный характер и многопараметричность данных технологий вызывают необходимость использования методологии системного анализа при создании имитационных моделей сложных объектов, которыми являются многофакторные процессы одновременного протекания нелинейных химических реакций в ходе переработки руд месторождения «Томтор».

Для выявления многофункциональных зависимостей проведены теоретические и экспериментальные исследования системных связей и закономерностей функционирования данных технологий методом имитационного моделирования. В качестве критериев оптимизации использованы формализованные параметры технологических процессов, такие как извлечение ценных компонентов из руды.

Исследование сернокислотного способа выщелачивания

На рисунке 5 проиллюстрированы экспериментальные данные сернокислотного вскрытия руды месторождения «Томтор». Видно, что в зависимости от регулируемых параметров процесса извлечение РЗЭ и тория составляет ряд значений (%) от 60,1 до 95,7, что обуславливает необходимость проведения оптимизации параметров процесса.

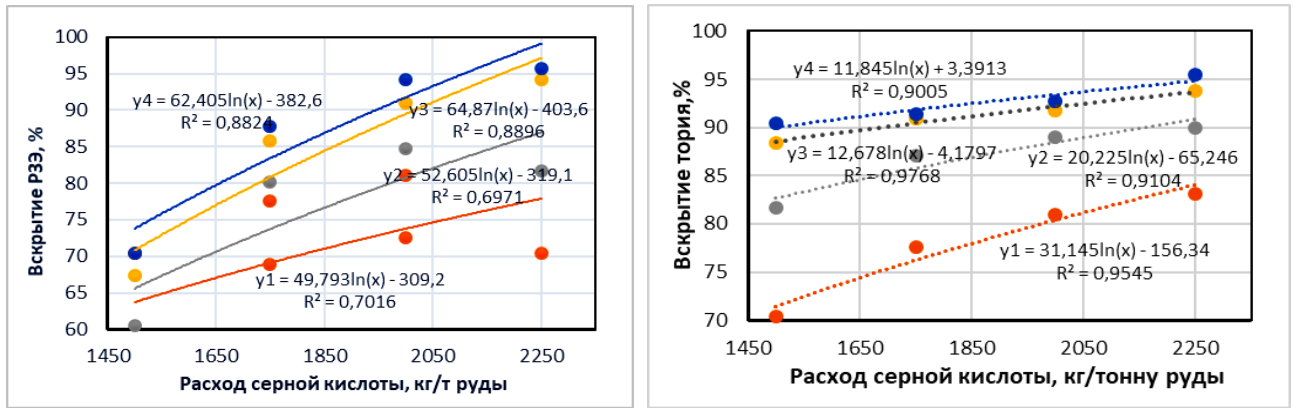


Рисунок 5. Зависимости вскрытия РЗЭ и тория от условий сульфатизации (время сульфатизации – 4 часа)

Обработка и оптимизация данных экспериментов

Для определения общей зависимости вскрытия РЗЭ и тория в процессе сульфатизации руды использовали метод обработки экспериментальных данных Брандона, в котором математическую связь между переменными можно представить уравнением вида:

$$Y = \alpha_0 \cdot f(X_1) \cdot f(X_2) \cdot \dots \cdot f(X_n), \quad (7)$$

Исходя из условия, что проиллюстрированные на рисунке 5 экспериментальные данные могут быть описаны функцией вида:

$$f(Y_i) = k_i \ln x_i + B_i, \quad (8)$$

выявили общую зависимость между вскрытием РЗЭ и тория и регулируемые параметрами процесса сульфатизации:

$$f(Y_i) = \alpha_0 \cdot (k_1 \ln X_1 + B_1) \cdot (k_2 \ln X_2 + B_2) \cdot \dots \cdot (k_n \ln X_n + B_n), \quad (9)$$

где $f(X_1) \cdot f(X_2) \cdot \dots \cdot f(X_n)$ – зависимости отклика от каждого из регулируемых параметров процесса; α_0 – уточняющий коэффициент модели; k_1, k_2, \dots, k_n – константы процесса вскрытия в уравнениях (8) и (9); B_i – постоянная логарифмирования.

В качестве критериев оптимизации процесса сульфатизации руды выбраны значения извлечения из руды суммарного концентрата РЗЭ и тория. Последнее связано с задачей снижения радиоактивности концентрата до безопасных значений. Согласно технологии, регулируемые параметрами сульфатизации (X_i) являются: температура процесса (T , °C) и расход серной кислоты ($Q_{H_2SO_4}$, %). В этой связи в интервале температур 150-225 °C и расхода серной кислоты 1500-2250 кг/т руды имеем:

для вскрытия РЗЭ

$$f(X_i) = 1,173 \cdot 10^{-2} (66,189 \ln C_i - 412,58) \cdot (60,09 \ln T_i - 227,41), \quad (10)$$

для вскрытия тория:

$$f(X_i) = 1,081 \cdot 10^{-2} (30,781 \ln C_i - 141,03) \cdot (11,845 \ln T_i + 30,665). \quad (11)$$

Величины постоянной вскрытия (k) для РЗЭ равны 60,092 и 66,189. Та же постоянная уравнений, но для извлечения тория, составляет 11,845 и 30,781, соответственно (таблица 6).

Таблица 6 – Обработка данных экспериментов

Вид уравнения	X_i	k_i	R^2	$F_{\text{эксп.}}$	B_i	$\alpha_0 \cdot 10^2$
вскрытие РЗЭ						
$f(X_1) = k_1 \ln C_1 - B_i$	$Q_{H_2SO_4}, \text{кг/т}$	66,189	0,949	9,06	412,58	1,1729
$f(X_2) = k_2 \ln T_2 - B_i$	$T, ^\circ\text{C}$	60,092	0,9157	5,19	227,41	
вскрытие тория						
$f(X_1) = k_1 \ln C_1 + B_i$	$Q_{H_2SO_4}, \text{кг/т}$	11,845	0,9005	10,01	30,665	1,0812
$f(X_2) = k_2 \ln T_2 - B_i$	$T, ^\circ\text{C}$	30,781	0,9536	4,29	141,03	

Оптимизация параметров сульфатизации руды и вскрытия РЗЭ и тория

С целью получения оптимальных значений вскрытия РЗЭ и тория (Y_i , %) при сернокислотном выщелачивании руды (сульфатизации) при условии ограничения входных параметров (X_1 – расход серной кислоты, кг/т; X_2 – температура раствора, °С), провели математическую обработку полученных экспериментальных данных методом обобщенного приведенного градиента, реализованном в надстройке «Поиск решения» Microsoft Excel.

При заданных ограничениях входных параметров: X_1 ($Q_{H_2SO_4}$, кг/т) – от 700 до 2700 и X_2 (T , °С) – от 70 до 270 – были получены значения, обеспечивающие расчётные минимальный и максимальный (100%) уровни вскрытия РЗЭ и тория при сернокислотном выщелачивании руды. Результаты расчета проиллюстрированы в таблице 7. Установлено, что минимальному извлечению РЗЭ (6,95%) и тория (54,39%) соответствуют следующие параметры выщелачивания: $Q_{H_2SO_4} = 700$ кг/т руды, $T = 70^\circ C$. Соответственно максимальные расчетные показатели 100% извлечения РЗЭ и тория требуют повышения $Q_{H_2SO_4}$ до 2223,51 кг/т руды, а температуры – до $207^\circ C$.

Таблица 7 – Оптимизация параметров сульфатизации руды и вскрытия РЗЭ и тория

Параметр	Извлечение РЗЭ _{экс.} и Th _{экс.} , %							
	min	70	75	80	85	90	95	Max
Расчетные параметры вскрытия РЗЭ, %								
$Q_{H_2SO_4}$, кг/т	700	2003,81	2004,35	2004,93	2005,55	2006,23	2006,96	2007,76
T , °С	70	130,7	140,65	151,94	164,12	177,27	191,46	206,77
Расчетные параметры вскрытия тория, %								
$Q_{H_2SO_4}$, кг/т	700	957,82	1104,74	1278,53	1475,17	1696,77	1945,47	2223,51
T , °С	70	151,85	158,48	166,02	174,55	184,15	194,93	207,00

Для проверки полученных данных провели эксперименты при оптимизированных параметрах: расход серной кислоты 2224 кг/т руды, $T = 207^\circ C$, $\tau = 4$ часа. В результате степень выщелачивания составила (%): 91,0 по фосфору, 93,0 по РЗЭ, 94,0 – по скандию и торью (таблица 8).

Таблица 8 – Показатели вскрытия руды методом сульфатизации

№ п/п	Показатель	Значение
1	Выход сульфатного кека, %	63 ± 2
2	Извлечение РЗЭ в кислотный раствор, %	93 ± 1
3	Извлечение тория в кислотный раствор, %	94 ± 1
4	Извлечение скандия в кислотный раствор, %	94 ± 2
5	Извлечение фосфора в кислотный раствор, %	91 ± 3
6	Извлечение ниобия в концентрат (сульфатный кек), %	92 ± 3
7	Содержание Nb_2O_5 в концентрате (сульфатном кеке), %	5,7
8	Содержание РЗО в сульфатном кеке, %	1,3
9	Содержание P_2O_5 в сульфатном кеке, %	3,2
10	Удельная активность сульфатного товарного раствора, Бк/дм ³	125
11	Удельная активность сульфатного кека, Бк/кг	<1950

К недостаткам сернокислотного выщелачивания отнесли большой выход товарного сульфатного раствора, отсутствие распределения ЕРН (естественных радионуклидов) по продуктам, которые перераспределяются следующим образом: ~20% остается в сульфатном кеке и ~80% переходит в сульфатный раствор.

Исследование и оптимизация щелочного метода переработки руды

Провели серию экспериментов выщелачивания руды 45-50% раствором NaOH (таблица 9) в интервале температур $65-105^\circ C$, времени выщелачивания 1-5 часов, соотношении жидкого и твердого в пульпе (2,5...5,5):1. Данная технология позволяет извлечь в раствор

(%) от 40,2 до 90,3 фосфора.

Таблица 9 – Условия выщелачивания руды месторождения «Томтор» раствором NaOH

№ п/п	Извлечение P ₂ O ₅ , %	NaOH, %	T, °C	τ, час	V _ф , т/м ² ·сутки	Ж:Т
1	45,2/40,2/65,5/89,0	30	65	1	0,8	2,5:1
2	65,3/61,3/79,1/89,8	35	75	2	2,7	3:1
3	78,3/76,5/87,7/90,1	40	85	3	6,0	3,5:1
4	85,0/84,2/89,8/90,3	45	95	4	8,3	4:1
5	86,7/87,7/90,5/90,3	50	105	5	8,8	5,5:1

Широкий разброс данных по извлечению фосфора predetermined необходимость проведения оптимизации процесса выщелачивания и его параметров. В качестве критерия оптимизации процесса выщелачивания выбрано извлечение из руды фосфора. Согласно технологии, регулируемые параметрами выщелачивания (X_i) являются: температура (T, °C), расход щелочи (Q_{NaOH}, %), соотношение жидкого и твердого в пульпе (Ж:Т), длительность процесса (τ, час) и скорость фильтрации раствора (V, т/м²·сутки).

В этой связи после обработки экспериментальных данных по методу Брандона окончательно имеем (R²=0,9996):

$$f(X_i) = 3,432 \cdot 10^{-8} (0,5357 \ln V + 89,166) \cdot (16,269 \ln \tau + 69,923) \cdot (100,25 \ln T - 373,99) \cdot (82,372 \ln Q_{\text{NaOH}} - 230,44) \cdot (1,546 \ln(\text{Ж:Т}) + 87,934) \quad (12)$$

Результаты обработки данных экспериментов представлены в таблице 10.

Используя уравнение (12), провели поиск оптимального значения извлечения фосфора в раствор при выщелачивании руды методом обобщенного приведенного градиента, реализованный в надстройке «Поиск решения» Microsoft Excel. При заданных ограничениях входных параметров: X₁ (V) – от 0,8 до 8,8 т/м²·сутки, X₂ (τ) – от 1 до 5 час, X₃ (T) – от 65 до 105 °C, X₄ (Q_{NaOH}) – от 30 до 50 %, X₅ (Ж:Т) – от 2,5 до 5,5 рассчитали значения минимального, оптимального и максимального уровня извлечения фосфора в раствор при выщелачивании руды, а также вклад каждого параметра в уравнение (12).

Таблица 10 – Обработка данных экспериментов.

№ п/п	Вид уравнения	X _i	k _i	R ²	F _{эксп.}	α _i ·10 ⁸	α ₀ ·10 ⁸
1	f(X ₁) = 0,5357lnx ₁ + 89,166	V, т/м ² ·сутки	0,5357	0,988	122,75	7,5673	3,4319
2	f(X ₂) = 16,269lnx ₂ + 69,923	τ, час	16,269	0,9596	34,89	3,8889	
3	f(X ₃) = 100,25lnx ₃ – 373,99	T, °C	100,25	0,9493	27,35	2,5029	
4	f(X ₄) = 82,372lnx ₄ – 230,44	Q _{NaOH} , %	82,342	0,9309	19,48	1,8053	
5	f(X ₅) = 1,5463lnx ₅ + 87,934	Ж:Т	1,5463	0,7239	3,03	1,3961	

В таблице 11 представлены расчётные оптимальные значения регулируемых параметров процесса выщелачивания, которые обеспечивают извлечение фосфора в технологии выщелачивания твердого осадка на уровне 99,99%.

Таблица 11 – Оптимизация параметров выщелачивания фосфора

№ п/п	Параметр и его оптимизация										
	Вид	Ед. изм.	Значение			Извлечение фосфора, %			Вклад в (12)		
			min	opt	max	min	opt	max	min	opt	max
1	X ₁	т/м ² ·сутки	0,8	8,79	8,8	27,55	99,99	100	14,16	18,73	18,67
2	X ₂	час	1,0	4,86	5,0				18,03	17,7	17,55
3	X ₃	°C	65,0	88,86	105				28,31	23,36	18,21
4	X ₄	Q _{NaOH} , %	30,0	42,47	50,0				25,36	21,6	27,02
5	X ₅	единиц	2,5	5,48	5,5				14,13	18,61	18,55

Для практической проверки результатов расчётов провели балансовые эксперименты процесса выщелачивания при оптимизированных технологических параметрах. Расчёт

баланса вели по результатам 5 параллельных экспериментов. Результаты экспериментов, представленные в таблице 12, показали высокую степень корреляции расчетных данных с экспериментальными.

Таблица 12 – Показатели выщелачивания руды раствором едкого натра (концентрация NaOH – 43,5%, температура – 90°C, Ж:Т=5:1, время – 4,9 часа)

№ п/п	Показатель	Значение
1	Выход гидратного кека, %	65 ± 2
2	Извлечение фосфора в раствор, %	91,5 ± 1,5
3	Извлечение алюминия в раствор, %	95 ± 1
4	Извлечение ниобия в гидратный осадок, %	94 ± 1
5	Содержание Nb ₂ O ₅ в гидратном осадке, %	5,65
6	Извлечение P ₂ O ₅ в гидратный осадок, %	96,5 ± 1,2
7	Содержание P ₂ O ₅ в гидратном осадке, %	29,4
8	Извлечение Sc ₂ O ₃ в гидратный осадок, %	97 ± 0,9
9	Содержание P ₂ O ₅ в ниобиевом кеке, %	0,093
10	Удельная активность фосфорно-щелочного раствора, Бк/дм ³	< 370
11	Удельная активность гидратного осадка, Бк/кг	< 9500
12	Скорость фильтрации гидратного осадка на вакуум-фильтре, т/м ² ·сутки	9,2 ± 0,3

**Исследование щелочно-азотнокислого способа переработки
(комбинированный метод)**

Комбинированный метод вскрытия включает двухстадийную обработку руды щелочным и азотнокислым выщелачиванием гидратного осадка в автоклаве после щелочного вскрытия руды. Характеристики полученных продуктов представлены в таблицах 13-15.

Таблица 13 – Характеристика фосфатно-щелочного раствора

№ п/п	Показатель	Значение
1	Выход фосфатно-щелочного раствора, м ³ /т исходной руды	5
2	Извлечение фосфора в раствор, %	91,5 ± 1,5
3	Содержание P ₂ O ₅ в растворе, г/л	41
4	Удельная активность фосфорно-щелочного раствора, Бк/дм ³	< 370

Таблица 14 – Характеристика кека азотнокислого выщелачивания

№ п/п	Показатель	Значение
1	Выход кека азотнокислого выщелачивания, %	32,5
2	Извлечение ниобия в концентрат (кек), %	87,9
3	Содержание Nb ₂ O ₅ в концентрате (кеке), %	10,5
4	Содержание P ₂ O ₅ в концентрате (кеке), %	2,3
5	Содержание SiO ₂ в концентрате (кеке), %	3,6
6	Удельная активность кека азотнокислого выщелачивания, Бк/кг	< 930

Таблица 15 – Характеристика нитратного раствора

№ п/п	Показатель	Значение
1	Выход нитратного раствора, м ³ /т исходной руды	3,25
2	Извлечение P ₂ O ₅ в раствор, %	93,5 ± 1,5
3	Извлечение Sc ₂ O ₃ в раствор, %	94 ± 1
4	Извлечение ThO ₂ в раствор, %	95 ± 1
5	Содержание P ₂ O ₅ в растворе, г/л	55
6	Содержание ThO ₂ в растворе, мг/л	380
7	Содержание Sc ₂ O ₃ в растворе, мг/л	180
8	Удельная активность нитратного раствора, Бк/дм ³	< 1770

Установлено, что при щелочной обработке руды в раствор переходит 91,5% фосфора. При этом ниобий, скандий, РЗЭ остаются в гидратном осадке. Показано, что извлечение из гидратного осадка раствором азотной кислоты в нитратный раствор составляет 94% для скандия и 95% для РЗЭ.

На основе построенной имитационной модели даны рекомендации по выбору оптимальных технологических параметров функционирования гидрометаллургической схемы переработки руд месторождения «Томтор».

Глава 6 посвящена разработке принципиальной аппаратурно-технологической схемы разделения пульпы и промывки осадка, образующегося после автоклавного выщелачивания рудного материала. На основании проведенных исследований предложен способ разделения пульпы и промывки осадков щелочного вскрытия руды месторождения «Томтор» методом непрерывной противоточной декантации (Н.П.Д.) в системе 2-3 сгустителей и репульпаторов с последующей промывкой осадка на фильтр-прессе. Полученные результаты исследований были использованы для разработки промышленного варианта технологической схемы переработки руды.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана методика определения оптимальных технологических параметров, необходимых для максимального извлечения полезных компонентов из пироклор-монацит-крандаллитовых руд.

2. Проведены анализ и оптимизация параметров процесса сернокислотного выщелачивания руды методом имитационного моделирования. Разработаны параметрические уравнения зависимости извлечения РЗЭ и тория от регулируемых параметров технологии: расхода серной кислоты и температуры раствора. Рассчитаны оптимальные значения регулируемых параметров процесса.

3. Проведены анализ и оптимизация параметров процесса щелочного выщелачивания руды методом имитационного моделирования. Получены уравнения зависимости степени извлечения фосфора от регулируемых параметров технологии: температуры, расхода щелочи, соотношения жидкого и твердого в пульпе, длительности процесса и скорости фильтрации раствора. Рассчитаны оптимальные значения регулируемых параметров процесса.

4. Исследован минералогический, фазовый и химический составы руды месторождения «Томтор». Установлено, что исследуемая руда относится к минеральной разновидности пироклор-монацит-крандаллитовых руд фосфатно-редкометалльного типа с преобладанием в ее составе минералов группы крандаллита (более 50%) и относительно невысоким содержанием пироклора (~7%).

5. Проведены исследования кинетики измельчения руды. Установлено, что процесс измельчения такой руды описывается уравнением кинетики В.В. Товарова первого порядка с постоянной скорости измельчения $k=11,61 \text{ мин}^{-1}$ ($R^2=0,9716$).

6. Проведены исследования кинетики высокотемпературного обжига руды в смеси с активными добавками NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH и KOH в атмосфере кислорода воздуха, аргона и молекулярного хлора. Получено уравнение кинетики обжига руды и рассчитаны значения постоянной скорости данного процесса для фосфора и ванадия. Показано, что наибольшей скоростью в атмосфере кислорода воздуха характеризуется обжиг руды в смеси с NaHCO_3 и NaOH .

7. В качестве критериев оптимизации гидрометаллургических методов переработки руды с целью наиболее полного извлечения полезных компонентов выбраны: извлечение суммарного концентрата РЗЭ, тория и фосфора при сернокислотном и щелочном вскрытии руды. Предложенные критерии использовали при анализе экспериментальных исследований с использованием метода Брандона.

8. Разработаны математические модели сернокислотного и щелочного вскрытия руды (двух- и пятифакторная модель, соответственно), которые составили основу разработанной схемы гидрометаллургической переработки редкоземельных руд в соответствии с установленными критериями оптимизации и регулируемыми параметрами технологии.

9. На основе результатов имитационного моделирования разработана принципиальная аппаратно-технологическая схема процесса производства продуктов, содержащих ниобий, смесь редких земель и сопутствующих ценных компонентов. Применение данной схемы обеспечивает извлечение до 87-88% РЗЭ в раствор и получение ниобиевого концентрата, содержащего 20,8% Nb_2O_5 .

Публикации по теме диссертации

Научные статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, входящих в Перечень РUDN

1. Харун, М. Коротеев, Д.Д. Дхар, П. Ждеро, С. Елроба, Ш.М. Физико-механические свойства базальто-волокнутого высокопрочного бетона // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. -2018. - № 14 (5). - С. 396-403.
2. Задиранов А.Н., Малькова М.Ю., Нурмагомедов Т.Н., Дхар П. Перспективы применения современных технологий при переработке строительных отходов // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. – 2017. - Т.18 (2). - С.236-244.

Статьи в ведущих журналах, рецензированных из перечня Scopus/Wos

3. M.Yu. Malkova, A.N. Zadiranov, Romero M., Dkhar P. Development of a Universal Ultrasonic Reactor for Processing of Rare Earth Metal Ores on the Moon. IAA-AAS-SciTech2018-027 – AAS 18-851, p.647-655, 2020.
4. Malkova M.Yu., Zadiranov A.N., Abu-Mahadi M.I., Dkhar P. The effect of cyclic heat treatment on the structure of 5140 steel after cold plastic deformation. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Volume 675 (2019) 012040, p.1-7.
5. M Yu Malkova, A N Zadiranov, Kyaw Zaya and P Dkhar. Ore of the Tomtor rare-earth deposit for its industrial processing. Journal of Physics: Conference Series. 1687 (2020) 012038, p.1-6.
6. P C Chiadighikaobi, V V Galishnikova, M Kharun, D D Koroteev and P Dkhar. Compressive strength of basalt fiber reinforced concrete (BFRC) comparing on expanded clay and gravel as BFRC aggregate. IOP Conference Series Materials Science and Engineering 675 (2019) 012003, p.1-7.

Научные статьи в иных научных изданиях

7. Malkova M.Yu., Zadiranov A.N., Dkhar P., Shaleeva. E.F. Modern high-speed electrolytes for electroplating profiled nickel sediments. Journal of Fundamental and Applied Sciences. Journal of Fundamental and Applied Sciences. Vol 10, No 5S (2018), p.774-784.
8. Задиранов А.Н., Малькова М.Ю., Дхар П. Агитационное выщелачивание руды месторождения «Томтор» растворами серной и азотной кислот в атмосферных условиях // Современные инновации в области науки, технологий и интеграции знаний: Сб. материалов Юбилейной международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию Рудненского индустриального института. – 2019. - С. 365-374.

АННОТАЦИЯ ДИССЕРТАЦИИ

Дхар Прашанта

«Методика имитационного моделирования процессов переработки редкоземельных пироклор-монацит-крандаллитовых руд»

Диссертация посвящена разработке методики имитационного моделирования, позволяющей анализировать и оптимизировать процессы переработки редкоземельных пироклор-монацит-крандаллитовых руд с получением суммарного концентрата РЗЭ и сопутствующих ценных компонентов. В работе проведено исследование фазового, химического и гранулометрического составов руды месторождения «Томтор». Исследована кинетика измельчения руды, кинетика высокотемпературного обжига руды в смеси с активными добавками в атмосфере кислорода воздуха, аргона и молекулярного хлора. Разработана технология производства суммарного концентрата РЗЭ, заключающаяся в дезинтеграции, сепарации и последующей обработке сырья методами сернокислотного, щелочного и комбинированного выщелачивания с извлечением в готовый продукт суммарного концентрата РЗЭ, фосфора и других ценных компонентов руды. Проведен анализ экспериментальных исследований с использованием метода Брандона, в результате которого: построены математические модели сернокислотного и щелочного вскрытия руды (двух- и пятифакторная модель, соответственно); проведена оптимизация регулируемых параметров. Полученные модели и уравнения использовали при разработке, анализе и оптимизации процессов выщелачивания руды методом имитационного моделирования с целью извлечения полезных компонентов. На основании результатов имитационного моделирования разработана технологическая схема гидрометаллургической обработки сырья и определены критерии ее оптимизации. Оптимизированы регулируемые параметры технологии при получении товарных продуктов.

DISSERTATION ABSTRACT

Dkhar Prashanta

«Method of simulation modeling of rare earth pyrochlore-monocytite-crandallite ores` processing»

The dissertation is devoted to the development of simulation modeling method that allows analyzing and optimizing the processing of rare-earth pyrochlore-monazite-crandallite ores to obtain a total concentrate of rare-earth elements and associated valuable components. Within the work, author has studied the phase, chemical and granulometric composition of ore from the «Tomtor» deposit. The author has investigated the kinetics of ore grinding, the kinetics of ore high-temperature roasting mixed with active additives in the atmosphere of atmospheric oxygen, argon and molecular chlorine. The author has developed a technology for the production of total REE concentrate that implied disintegration, separation and subsequent processing of raw materials by methods of sulfuric acid, alkaline and combined leaching with the extraction of the total concentrate of REE, phosphorus and other valuable components of the ore into the finished product. Within the analysis of experimental studies, the author has applied the Brandon method, which resulted in the development of mathematical models of sulfuric acid and alkaline ore opening (two- and five-factor models, respectively) and the optimization of the controlled parameters. The obtained models and equations were used in the development, analysis and optimization of ore leaching processes by the method of simulation modeling in order to extract useful components. Based on the results of simulation modeling, a technological scheme for the hydrometallurgical processing of raw materials has been developed and criteria for its optimization have been determined. The controllable parameters of the technology have been optimized for obtaining marketable products.