

УДК 66.081.5:549.657.7

DOI: 10.15372/ChUR2023484

EDN: PIAUQC

Выделение редких металлов из сорбентов процесса сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата

Э. П. ЛОКШИН, О. А. ТАРЕЕВА, С. В. ДРОГОБУЖСКАЯ, М. Л. БЕЛИКОВ

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты (Россия)**E-mail: lokshin.ep@gmail.com*

(Поступила 20.09.22; после доработки 09.11.22)

Аннотация

С целью развития технологии переработки эвдиалитового концентрата, основанной на применении метода сорбционной конверсии, исследованы закономерности извлечения металлов из насыщавшихся в процессе сульфокатионитов, а также регенерация сульфокатионита и используемых для десорбции растворов для повторного применения. Приведены составы насыщенных сорбентов, в которых содержатся щелочные (натрий, калий), щелочноземельные и редкоземельные металлы, титан, цирконий (гафний), ниобий (тантал), алюминий, железо, марганец, природные радионуклиды. Исследована десорбция различными растворами. Установлено, что наиболее трудно десорбируется ниобий (тантал). Рекомендовано проводить двухстадийную десорбцию при температуре 20 °С: сначала десорбцию раствором 5 М NaCl, при которой достигается перевод в раствор большинства содержащихся в сорбенте металлов, а затем десорбцию циркония и ниобия раствором 1 М H₂C₂O₄. Рассмотрены вопросы дальнейшей переработки полученных десорбатов. В соответствии с проведенными ранее исследованиями из десорбатов на основе раствора 5 М NaCl дробной нейтрализацией сначала до pH 4 осаждается и отделяется примесный кек, содержащий торий, железо, алюминий, титан, затем до pH 7.5 – концентрат редкоземельных элементов и, наконец, при pH ≥ 10 – щелочноземельные металлы и марганец. Из десорбатов на основе раствора 1 М H₂C₂O₄ нейтрализацией NaOH до pH 10 осаждается цирконий (гафний)-ниобиевый концентрат, из которого раствором Na₂CO₃ выщелачивается цирконий (гафний). Отмечено, что после десорбции раствором 1 М H₂C₂O₄ получается сорбент в H⁺-форме, что позволяет его использовать повторно для разложения эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии. Показано, что раствор 1 М H₂C₂O₄ может быть регенерирован методом электролиза из раствора Na₂C₂O₄, полученного при осаждении коллективного цирконий (гафний)-ниобиевого концентрата.

Ключевые слова: эвдиалитовый концентрат, десорбция, переработка элюатов, получение концентратов редких металлов

ВВЕДЕНИЕ

Эвдиалитовый концентрат является перспективным источником циркония и ряда других редких элементов. Предложено разлагать концентрат с использованием метода сорбционной конверсии [1, 2]. Метод основан на взаимодействии концентрата с низкоконцентрированным раствором минеральной кислоты в присутствии

сильнокислотного сорбента – сульфокатионита. В процессе разложения основная часть содержащихся в концентрате металлов поглощается сульфокатионитом, а кремнеземная составляющая попадает в жидкую фазу – кремнезоль или кремнегель. Метод позволяет проводить разложение концентрата с расходом минеральной кислоты меньше стехиометрически необходимого. Низкие концентрация и расход минераль-

ной кислоты способствуют упрощению утилизации образующихся жидких отходов.

Состав эвдиалитового концентрата [3] определяет, что получающиеся при сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата сорбенты содержат широкий спектр металлов. Их последующая переработка является сложной задачей.

Переработка сорбентов включает операции десорбции металлов и их последующего извлечения из полученных элюатов. Если десорбция из сульфокатионита щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов, алюминия, железа, радиоактивных элементов (тория, урана) достаточно изучена [4–6], то информация о десорбции элементов IV–V групп очень ограничена.

Для десорбции циркония и гафния из сульфокатионита Дауэкс-50 предлагались растворы 6 М соляной кислоты, смеси 0.5 М азотной и 0.1 М лимонной кислот [7, 8], 0.7–1 М серной кислоты [9]. Показана возможность последовательной десорбции из сульфокатионита Дауэкс-50 сначала титана раствором 25 мас. % HClO_4 , затем циркония раствором 1 % HClO_4 + 0.1 М NH_4F [10]. Использование этих методов целесообразно в аналитических, но не технологических целях.

Цирконий может быть десорбирован концентрированными раствором сульфата аммония [11]. Подкисление элюата на основе сульфата аммония повышало эффективность десорбции циркония. Однако при использовании сульфата аммония затрудняется десорбция образующих малорастворимые сульфаты щелочноземельных металлов (кроме магния) и получается сорбент в NH_4^+ -форме, что усложняет его повторное использование.

Информация о десорбции из сульфокатионита ниобия и тантала не найдена.

Таким образом, цель настоящей работы – поиск путей извлечения ценных металлов из сорбентов, насыщавшихся при переработке эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах по изучению десорбции использовали промытые водой сорбенты, насыщавшиеся при азотнокислотной (сорбент 1) и сернокислотной конверсии (сорбент 2). Содержание в сорбентах контролировавшихся металлов (в пересчете на оксиды) приведено в табл. 1.

Степень заполнения функциональных групп при допущении, что металлы сорбировались в виде катионов Me^{n+} , составляла 86.0 и 87.8 % соответственно. Удельная эффективная радиоактивность ($A_{\text{эфф}}$) сорбентов не превышала 0.21 КБк/кг.

Десорбцию исследовали в статическом режиме: определенные количества сорбента и использовавшегося для десорбции раствора перемешивали заданное время, раствор отделяли и анализировали. Для определения концентрации металлов использовали аттестованный масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой (масс-спектрометр ELAN 9000 DRC-e, Perkin Elmer, США).

По экспериментальным данным рассчитывали величины десорбции компонентов ($C_{\text{к}}$, %) как отношение массы перешедшего в раствор компонента к его массе в исходном сорбенте и затем величины коэффициентов распределения при десорбции ($K_{\text{дес}}$) с помощью уравнения:

$$K_{\text{дес}} = \frac{C_{\text{к}} V_{\text{с}}}{(100 - C_{\text{к}}) V_{\text{р}}} \quad (1)$$

где $V_{\text{р}}$ и $V_{\text{с}}$ – объемы раствора и сорбента соответственно.

Исследовали возможность использования солей натрия, показавшего высокую эффективность при десорбции многих металлов, содержащего однозарядный лиганд хлорида [6] и смесь однозарядного HSO_4^- и двухзарядного SO_4^{2-} лигандов сульфата.

Результаты десорбции раствором 5 М NaCl (20 °С, $V_{\text{р}}/V_{\text{с}} = 4 : 1$, 2 ч) из сорбентов 1 и 2 приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 1

Содержание металлов в сорбентах, г/л

Сорбент	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	12.6	1.04	1.26	3.98	2.36	2.32	4.04	3.64
2	9.6	1.85	1.47	5.18	3.04	2.73	4.73	4.53
Сорбент	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
1	2.21	1.54	9.28	0.25	0.145	0.005	0.008	0.011
2	2.68	1.17	9.06	0.29	0.203	0.01	0.012	0.013

ТАБЛИЦА 2

Эффективность десорбции раствором 5 М NaCl при 20 °С

Сорбент	Десорбция, %													
	Mg	Ca	Sr	Al	ΣTr	Ti	Fe	Zr	Hf	Nb	Ta	Mn	Th	U
1	8.4	99.6	70.7	62.9	96.1	72.2	63.2	9.7	4.0	0.3	2.4	80.6	8.4	14.9
2	5.0	75.5	50.0	51.1	87.2	48.8	50.1	5.9	2.8	0.04	–	68.3	3.3	9.0

ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты распределения при десорбции раствором 5 М NaCl при 20 °С

Сорбент	Mg	Ca	Sr	Al	ΣTr	Ti	Fe
1	0.023	6.2	0.60	0.42	6.2	0.65	0.43
2	0.013	0.77	0.25	0.26	1.7	0.24	0.25

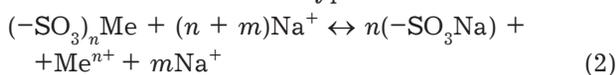
Сорбент	Zr	Hf	Nb	Ta	Mn	Th	U
1	0.027	0.010	0.0007	0.006	1.0	0.023	0.044
2	0.016	0.007	<0.0001	<0.0001	0.54	0.008	0.025

ТАБЛИЦА 4

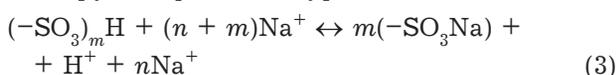
Эффективность десорбции раствором 1.87 М Na₂SO₄

Сорбент	Десорбция, %					
	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U
1	1.0	0.6	0.0	0.0	8.4	20.9
2	1.0	0.5	0.0	0.0	5.5	16.2

Кислотность (величина pH) исходного раствора равна 6.7, конечного – 0.17. Подкисление раствора происходило вследствие замещения в нем ионов натрия десорбируемыми металлами меньшей основности по уравнению:



и ионами натрия катионов водорода не прореагировавших в процессе сорбции функциональных групп сорбента по уравнению:



Как видно из данных табл. 2, раствором 5 М NaCl легко десорбировались редкоземельные элементы (Tr) и кальций, несколько труднее – стронций, марганец, титан, алюминий, железо, слабо – магний, цирконий, гафний, ниобий, тантал, торий и уран. Эти результаты в основном коррелировали с полученными при десорбции из сульфокатионита, насыщавшегося из фосфорнокислых растворов [6].

В табл. 3 приведены величины коэффициентов распределения при десорбции. Видно, что десорбция из сорбента, насыщавшегося в процессе азотнокислотной конверсии, проходит эффективнее, чем из сорбента, насыщавшегося в процессе сернохлорной конверсии.

Попытка десорбировать редкие и радиоактивные элементы из предварительно обработанных раствором 5 М NaCl сорбентов раствором 1.87 М Na₂SO₄ (40 °С, V_p/V_c = 4 : 1, 2 ч, pH исходного раствора 2.32, конечного – 1.05–1.24) оказалась неуспешной (табл. 4).

Предположили, что это связано с недостаточной кислотностью полученного элюата и, как следствие, низкой растворимостью гидролизованых форм редких металлов. Действительно, хотя, например, сообщалось, что из хлорводороднокислых растворов, содержавших 0.39–1.8 г/л циркония или гафния, цирконий начинал осаждаться в интервале pH 1.88–2.29 [8], нами с использованием эффекта Тиндала показано, что из раствора оксихлорида циркония (исходная величина pH 0.4) осаждение циркония наблюдается уже при pH 1.1.

Поэтому исследовали десорбцию подкисленными серной кислотой растворами Na₂SO₄ (табл. 5). Десорбцию проводили в статических условиях в течение 2 ч при V_p/V_c = 3.87 : 1 и температурах 20 и 80 °С растворами 20.4 мас. % Na₂SO₄ + 2.4 мас. % H₂SO₄ (Na₂SO₄/NaHSO₄ ≈ 1 : 0.41) с начальной величиной pH 1.0 (опыт 1) и 19 мас. % Na₂SO₄ + 4.4 мас. % H₂SO₄ (Na₂SO₄/NaHSO₄ ≈ 1 : 1.05) с начальной величиной pH 0.5 (опыты 2 и 3). В процессе десорбции в опыте 1 конечная величина pH = 0.80, в опытах 2 и 3 pH = 0.53.

Из представленных данных видно, что подкисление способствовало десорбции титана, циркония, гафния, алюминия, железа, марганца, тория и урана. Максимальная десорбция циркония и гафния достигнута раствором с pH 0.5 при температуре 20 °С. Однако при исследованных усло-

ТАБЛИЦА 5

Эффективность десорбции растворами на основе сульфата натрия

Опыт	Температура, °С	Десорбция, %							
		Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	80	–	75.4	7.1	76.2	15.3	57.7	82.5	68.1
2	20	–	50.1	5.8	96.0	85.8	51.7	71.7	58.4
3	80	–	50.6	5.1	69.3	14.9	44.8	67.1	53.3

Опыт	Температура, °С	Десорбция, %							
		ΣTr ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
1	80	54.2	36.8	36.6	25.8	1.5	3.4	12.5	38.1
2	20	87.2	30.8	52.6	51.6	1.3	4.6	42.7	29.3
3	80	65.9	38.8	51.0	36.6	1.4	8.4	9.2	26.5

ТАБЛИЦА 6

Влияние расхода фтор-иона на эффективность десорбции содержащими фтор-ион растворами на основе 5 М NaCl + 0.3 М HCl

Расход фтор-иона, мг-экв	Десорбция, %							
	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
0.9	–	31.4	6.2	86.2	67.3	16.2	27.4	15.9
1.1	–	40.0	3.8	54.1	16.3	19.7	32.1	19.8

Расход фтор-иона, мг-экв	Десорбция, %							
	ΣTr ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
0.9	44.2	49.5	13.4	9.9	0.7	28.8	1.8	1.2
1.1	48.2	96.7	28.6	17.0	0.6	39.1	6.6	0.34

ТАБЛИЦА 7

Эффективность десорбции оксалатными растворами

Элюат	Десорбция, %							
	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
0.3 М Na ₂ C ₂ O ₄	0.15	15.5	9.7	4.7	39.2	4.6	–	–
0.5 М H ₂ C ₂ O ₄	8.2	14.9	8.8	9.8	71.2	7.4	–	–
1 М H ₂ C ₂ O ₄	16.0	74.2	30.5	93.3	84.7	79.9	7.4	13.4

виях ниобий и тантал практически не десорбировались.

Исследована десорбция подкисленными HCl растворами на основе 5 М NaCl, содержащими фтор-ион (NaF) в количестве 0.9–1.1 мг-экв на 1 мг-экв находящихся в сорбенте фторакцепторов (Al, Fe, Ti, Zr, Hf, Nb и Ta) (табл. 6). Условия десорбции: $V_p/V_c = 4 : 1$, температура 20 °С, продолжительность 2 ч. Введение в десорбат фтор-иона заметно улучшило элюирование тантала, в меньшей степени – титана, циркония и гафния, но десорбция большинства других металлов снизилась. Увеличение расхода фтора повышало десорбцию тантала, титана, циркония и гафния.

Десорбция ниобия раствором 1 М KF оказалась малоэффективной.

Исследовали десорбцию циркония и ниобия содержащими двухдентантный анион оксалат-

ными растворами. Предварительно из сорбентов раствором 5М NaCl десорбировали основное количество образующих малорастворимые оксалаты щелочноземельных и редкоземельных элементов. Условия десорбции: $V_p/V_c = 4 : 1$, температура 20 °С, продолжительность 2 ч. Концентрация металлов в сорбентах, использованных для десорбции содержащими оксалат-ион растворами, составляло, мг/л): 215–458 CaO, 362–534 Al₂O₃, 497–754 Fe₂O₃, 127–171 TiO₂, 7320–7416 ZrO₂, 224–259 Nb₂O₅, до 0.42 ThO₂ и 0.332 UO₂.

В табл. 7 приведены данные по эффективности десорбции оксалатными растворами, в табл. 8 – рассчитанные при этом значения $K_{дес}$.

Из представленных данных следует, что эффективная десорбция циркония и ниобия может осуществляться раствором 1 М щавелевой кислоты (H₂C₂O₄).

ТАБЛИЦА 8

Коэффициенты распределения при десорбции оксалатными растворами

Элюат	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
0.3 М Na ₂ C ₂ O ₄	<0.001	0.046	0.027	0.012	0.16	0.012	–	–
0.5 М H ₂ C ₂ O ₄	0.022	0.044	0.024	0.027	0.62	0.020	–	–
1 М H ₂ C ₂ O ₄	0.043	1.24	0.092	2.50	1.51	0.53	0.02	0.04

Получение нерадиоактивного редкоземельного концентрата из элюата на основе раствора 5 М NaCl и его регенерация осуществимы дробным гидролитическим осаждением [12].

При нейтрализации элюата на основе 1 М H₂C₂O₄ гидроксидом натрия до pH 10 осаждались цирконий и ниобий на 95.5 и 90.7 % соответственно. Из контролировавшихся примесей практически полностью в осадок перешел кальций, содержание которого в пересчете на CaO уменьшилось с 90.9 до 0.66 мг/л, в растворе остались алюминий, титан и железо.

Проведены исследования регенерации нейтрализованного щавелевокислого раствора методом электродиализа. Использовался двухкамерный электродиализатор с платиновым анодом и титановым катодом, мембраной МК-40 с функциональной группой SO₃H. Параметры проведения электродиализа: объемы анодной и катодной камер равны, плотность тока 800 А/м², напряжение 12–14 В. Из раствора оксалата натрия, содержащего 10.9 г/л натрия, в катодит с выходом по току 44 % за 2 ч извлечено 95 % натрия, что позволит повторно использовать полученный щавелевокислый раствор.

Полученные экспериментальные данные и результаты проведенных ранее исследований [6, 12] позволили предложить для извлечения металлов из сорбентов, насыщавшихся в процессе сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата, следующую технологическую схему (рис. 1).

Она предусматривает двухстадийную десорбцию: сначала раствором 5 М NaCl с получением элюата, в который попадают основные количества щелочноземельных и редкоземельных металлов, алюминия, титана, марганца и железа, затем раствором 1 М H₂C₂O₄ с получением элюата, в который попадают основные количества циркония (гафния) и ниобия (тантала).

Из элюата на основе раствора 5 М NaCl дробной нейтрализацией гидроксидом или карбонатом натрия при pH 4 осаждают примесный кек, содержащий основную часть железа и де-

сорбированных радионуклидов и значительную часть алюминия и титана, затем при pH 7.5 – сумму редкоземельных элементов и, наконец, при pH ≥ 10 – щелочноземельные элементы и марганец.

Из элюата на основе раствора 1 М H₂C₂O₄ нейтрализацией гидроксидом или карбонатом натрия до pH 10 осаждаются совместно цирконий и ниобий. Из этого осадка цирконий может быть избирательно выщелочен раствором соды (NaHCO₃).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований предложена технологическая схема переработки насыщавшегося металлами сульфокатионита.

По разработанной схеме могут быть получены раствор нитрата циркония, концентраты гидратов или карбонатов редкоземельных элементов, гидроксида ниобия (тантала), а в качестве отхода – содержащий радионуклиды примесный кек.

Получавшиеся карбонатные редкоземельные концентраты содержали, мас. %: 50–53.9 ΣTr₂O₃, 42.6–45.8 Al₂O₃, 2.7–2.8 Fe₂O₃, 0.45–0.5 (MgO + CaO + SrO), 0.4–1.0 TiO₂, 0.0004–0.0008 ThO₂. Судя по содержанию тория, величина A_{эфф} ≤ 0.025 КБк/кг, т. е. концентрат не относится к продуктам с повышенным содержанием природных радионуклидов. При необходимости содержание алюминия может быть значительно снижено обработкой растворами гидроксида или карбоната натрия. В растворе на основе нитрата циркония найдено, мг/л: 4770 ZrO₂, 45.6 HfO₂, 153.7 TiO₂, 238.5 Al₂O₃, 143.3 Fe₂O₃, 32 (MgO + CaO + SrO), 4.0 ΣTr₂O₃, ≤20 Nb₂O₅, 0.44 ThO₂, 0.34 UO₂. Основной примесью в осадке гидроксида ниобия был натрий.

Все продукты, кроме примесного кека, относятся к материалам 1 класса опасности, обращение с которыми в производственных условиях осуществляется без каких-либо ограничений [13].

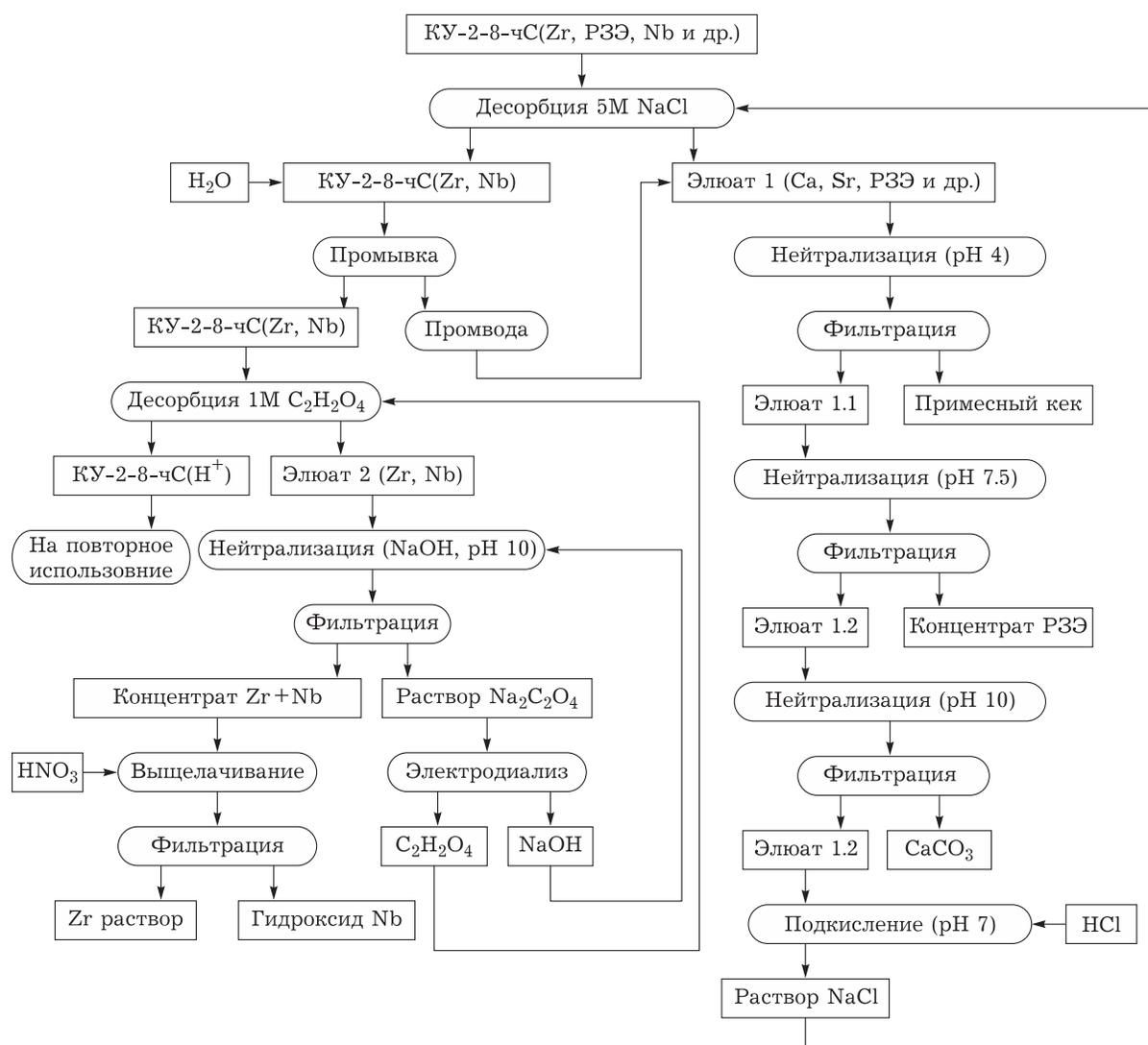


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема переработки насыщенного металлами сульфокатионита. РЗЭ – редкоземельные элементы.

Поскольку десорбция радионуклидов предлагаемыми растворами при 20 °С недостаточно велика, не исключена возможность их постепенного накопления в сорбенте. В этом случае может потребоваться провести их десорбцию из сульфокатионита раствором 5 М NaCl при температуре 80 °С [6].

После выделения металлов элюат на основе раствора 5 М NaCl рециклируется подкислением соляной кислотой до pH 7 или сорбцией избыточного натрия сульфокатионитом в H⁺-форме, а элюат на основе 1 М H₂C₂O₄ – выделением натрия электродиализом.

Поскольку при обработке сульфокатионита раствором 1 М H₂C₂O₄ одновременно с десорбцией проходит конверсия сорбента в H⁺-форму, после извлечения металлов сорбент без дополнительной обработки годен для повторного ис-

пользования в процессе разложения эвдиалитового концентрата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Локшин Э. П., Тареева О. А., Дрогобужская С. В. Разложение эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии в сернокислой среде // Химия уст. разв. 2022. Т. 30, № 3. С. 274–280.
- 2 Lokshin E. P., Tareeva O. A. Decomposition of an eudialyte concentrate with nitric acid by sorption conversion // Russian Metallurgy (Metally). 2020. No. 9. P. 964–970.
- 3 Локшин Э. П., Елизарова И. Р., Рыскина М. П., Тареева О. А. О составе эвдиалитового концентрата // Цветные металлы. 2018. № 2. С. 10–14.
- 4 Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Получение концентрата из сульфокатионов, насыщенных редкоземельными металлами из сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса // Хим. технология. 2014. Т. 15, № 12. С. 738–745.

- 5 Папкина М. В., Сайкина О. Ю., Михайличенко А. И., Конькова Т. В. Десорбция редкоземельных элементов из сульфокатионита HCl и NH_4NO_3 // Успехи в химии и хим. технологии. 2015. № 3. С. 83–85.
- 6 Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Десорбция металлов из сульфокатионита концентрированными растворами солей натрия // Хим. промышленность сегодня. 2018. № 2. С. 31–36.
- 7 Street K., Seaborg G. The ion separation of zirconium and hafnium // J. Amer. Chem. Soc. 1948. Vol. 70, No. 12. P. 4268–4269.
- 8 Ларсен Э. Успехи в области химии циркония и гафния // Успехи химии. 1952. Т. 21, № 7. С. 824–835.
- 9 Lister V. A. J., Duncan J., Hutcheon J. M. Разделение циркония и гафния методом ионного обмена // J. Chem. Soc. 1954. Vol. 71. P. 3123–3128.
- 10 Dosch R. G., Conrad F. J. Cation exchange separation of titanium and zirconium using perchloric acid // Anal. Chem. 1964. Vol. 16. P. 2306–2308.
- 11 Локшин Э. П., Тареева О. А. Сорбция циркония из нитратных и сульфатных растворов // Хим. технология. 2018. Т. 19, № 1. С. 21–26.
- 12 Локшин Э. П., Тареева О. А. Гидролитическое осаждение редкоземельных металлов из растворов сложного состава // Хим. технология. 2021. Т. 22, № 4. С. 168–175.
- 13 СП-2.6.1.798-99. Обращение с минеральным сырьем и материалами с повышенным содержанием природных радионуклидов. М.: Минздрав России, 2000. 11 с.