

УДК 66.081:669.296:546.226-325

DOI: 10.15372/ChUR2022381

EDN: LADXGJ

Сорбционная конверсия эвдиалитового концентрата в сернокислой среде

Э. П. ЛОКШИН, О. А. ТАРЕЕВА, С. В. ДРОГОБУЖСКАЯ

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

(Поступила 19.11.21; после доработки 25.12.21)

Аннотация

Проведено углубленное изучение разложения эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии в низкоконцентрированных сернокислых растворах. Исследовано влияние условий проведения процесса на эффективность разложения кислоторастворимых минералов концентрата и поглощение сорбентом содержащихся в концентрате ценных металлов и природных радионуклидов. Показано, что поглощение сорбентом редкоземельных элементов, марганца, урана и тория, достаточно устойчивых к гидролизу в условиях экспериментов, достигалось в широком интервале параметров проведения процесса. Оптимальные условия поглощения сорбентом циркония (гафния), ниобия (тантала) и титана отличаются из-за их различной гидролитической устойчивости в низкоконцентрированных кислотных растворах. Поскольку достижение одновременно высокого извлечения всех ценных компонентов невозможно, выбор оптимальных условий проведения процесса должен определяться экономической целесообразностью.

Ключевые слова: эвдиалитовый концентрат, кислотная переработка, редкие элементы, извлечение

ВВЕДЕНИЕ

В традиционных методах кислотного разложения эвдиалитового концентрата используются концентрированные сернокислые растворы, что определяет большой расход кислоты и, как следствие, образование большого количества требующих утилизации солевых отходов. Дополнительной проблемой является утилизация кремнезема, так как при сернокислотном разложении в кремнеземсодержащие отходы попадают сульфаты кальция и стронция. Поэтому возрос интерес к разработке технологии переработки эвдиалитового концентрата с использованием для его разложения низкоконцентрированных сернокислых растворов [1, 2].

Исследовалось выщелачивание редкоземельных элементов (РЗЭ) и циркония раствором с

pH 1.0 ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx 0.65$ мас. %) из немагнитной фракции, полученной из эвдиалитовой руды месторождения Norre Kärr (Швеция). Расход кислоты, состав полученных растворов, методы извлечения РЗЭ и циркония из них не сообщались. При оптимальных, по мнению авторов, условиях (температура 50 °С, продолжительность обработки 4 ч) достигнуто извлечение в жидкую фазу 86 % РЗЭ, 51 % циркония. При температуре 75 °С извлечение РЗЭ и циркония в жидкую фазу возрастало, но получался сложный для дальнейшей переработки кремнегель [1].

При традиционных подходах применение низкоконцентрированных растворов определяет необходимость использования большого избытка кислотного раствора, чтобы предотвратить гидролиз ионов металлов III–V групп Периодической системы элементов. Это еще больше уве-

личивает объем требующих утилизации кислотных стоков, содержащих кремнезем.

Расход кислоты значительно сокращается при разложении эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии [2]. Цель настоящей работы – углубленное исследование разложения эвдиалитового концентрата низкоконцентрированными сернокислыми растворами методом сорбционной конверсии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали произведенный на Ловозерском горно-обогатительном комбинате (п. Ревда Мурманской обл.) эвдиалитовый концентрат, содержащий, мас. %: 9.32 ZrO₂, 0.25 HfO₂, 1.85 Tr₂O₃, 0.61 Nb₂O₅, 0.03 Ta₂O₅, 2.06 TiO₂, 1.96 MnO, а также 12.96 Na₂O, 1.32 K₂O, 0.98 MgO, 3.95 CaO, 2.02 SrO, 3.69 Al₂O₃, 3.95 Fe₂O₃, 41.83 SiO₂, 0.010 ThO₂ и 0.009 UO₂. Основные минералы концентрата: легко растворимые в кислотах эвдиалит и нефелин, более трудно растворимый лампрофиллит и нерастворимые альбит и лопарит. Содержание не разлагавшихся в процессе минералов составляло примерно 15 мас. %, в том числе примерно 1 мас. % лопарита. Содержание лампрофиллита составляло примерно 4.5 мас. %. В сумме оксидов РЗЭ доля средней и иттриевой групп превышает 43 %,

что дополнительно повышает интерес к этому сырью.

Методика проведения эксперимента в основном не отличалась от описанной в [3]. При высоких значениях величины убыли массы твердый остаток состоял преимущественно из неразложившихся минералов. При снижении величины убыли массы остаток содержал не только устойчивые в кислых растворах минералы, но и частично разложившийся эвдиалит, часто представлявший собой обогащенный кремнеземом рентгеноаморфный продукт. Отнесение его к остатку неразложившихся минералов или кремнегелю нередко было затруднительным.

Если жидкая фаза содержала смесь кремнезоля и кремнегеля, их разделяли центрифугированием и последующим декантированием кремнезоля (раствора). Как правило, при длительной выдержке кремнезоль гелировался. При Ж/Т = 5 основной жидкой фазы являлся кремнегель, отделение которого от сорбента на сетчатом фильтре проходило трудно и требовало использования значительного количества промывной воды.

Условия проведения экспериментов и их влияние на величины убыли массы, степени заполнения (γ) сорбционной обменной емкости сорбента, концентрации кремнезема в жидкой фазе ($C_{\text{SiO}_2}^*$) и природы образующейся жидкой фазы обобщены в табл. 1. Расход кислоты (α),

ТАБЛИЦА 1

Влияние условий проведения на характеристики процесса разложения эвдиалитового концентрата

| Опыт | Температура процесса, °С | $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, мас. % | Время, ч | Ж/Т | α , % | β , % | Убыль массы, % | γ , % | $C_{\text{SiO}_2}^*$, мг/л | Жидкая фаза |
|------|--------------------------|--------------------------------------|----------|-----|--------------|-------------|----------------|--------------|-----------------------------|-------------|
| 1 | 20 | 2.0 | 4 | 15 | 39 | 69 | 54.5 | 72.3 | Н. а. | Кз |
| 2 | 20 | 2.0 | 6 | 35 | 65 | 92 | 60.1 | 43.1 | 6030 | Кз + Кг |
| 3 | 20 | 2.0 | 10 | 15 | 39 | 115 | 68.2 | 56.5 | 20 080 | Кз |
| 4 | 20 | 2.0 | 10 | 35 | 65 | 115 | 70.6 | 54.3 | 9260 | Кз |
| 5 | 20 | 3.0 | 4 | 15 | 59 | 69 | 59.6 | 86.3 | 7185 | Кз |
| 6 | 20 | 3.0 | 12 | 5 | 13 | 100 | 78.8 | 72.4 | 15 430 | Кг |
| 7 | 30 | 2.0 | 4 | 15 | 39 | 69 | 64.0 | 87.7 | 10 040 | Кз |
| 8 | 40 | 2.0 | 4 | 15 | 39 | 69 | 66.2 | 90.8 | 12 160 | Кз |
| 9 | 40 | 2.0 | 10 | 20 | 52 | 115 | 78.4 | 58.4 | 15 215 | Кз |
| 10 | 60 | 1.5 | 4 | 15 | 29 | 69 | 31.2 | 64.6 | 7720 | Кз |
| 11 | 60 | 2.0 | 4 | 15 | 39 | 69 | 80.2 | 103.0 | 16 760 | Кз |
| 12 | 80 | 2.0 | 4 | 15 | 39 | 69 | 84.4 | 85.4 | 10 010 | Кг + Кз |
| 13 | 80 | 2.0 | 10 | 15 | 39 | 115 | 84.6 | 63.3 | 1430 | Кз + Кг |
| 14 | 80 | 2.0 | 10 | 25 | 65 | 115 | 71.2 | 51.4 | 11 520 | Кз |
| 15 | 80 | 2.0 | 6 | 35 | 65 | 92 | 62.6 | 40.0 | 5890 | Кз |
| 16 | 80 | 3.0 | 10 | 35 | 98 | 115 | 80.1 | 51.0 | 8800 | Кз |
| 17 | 80 | 3.0 | 12 | 5 | 13 | 100 | 72.3 | 68.4 | 1050 | Кг + Кз |
| 18 | 100 | 2.0 | 6 | 35 | 65 | 92 | 79.1 | 68.8 | 8380 | Кз |

Примечание. Н. а. – не анализировали; Кз – кремнезоль; Кг – кремнегель.

определявшийся концентрацией раствора и величиной Ж/Т, составлял 13–98 % от стехиометрически необходимого. Отношение объема кислотного раствора (Ж, мл) и массы эвдиалитового концентрата (Т, г) – Ж/Т – изменялось в пределах от 5 до 35. Расход сорбента (β) оценивали в процентах от теоретически необходимого для сорбции в предположении, что катионы сорбируются в виде Me^{n+} .

Распределение наиболее ценных и радиоактивных компонентов эвдиалитового концентрата между продуктами, получающимися в процессе сорбционной конверсии, приведено в табл. 2. При оценке представленных данных следует учитывать, что если содержание циркония в концентрате практически полностью определяется эвдиалитом, то с эвдиалитом связано лишь примерно 88.2 % РЗЭ, 78.6 % Nb и 26.2 % Ti, а 11.5 % РЗЭ, 20.2 % Nb и 14.4 % Ti содержится в лопарите, в то время как большая часть титана (59.4 %) попадает в концентрат с лампрофиллитом.

С использованием экспериментальных данных рассчитывали коэффициенты распределения компонента при сорбции (K_d) по уравнению:

$$K_d = \frac{m_c V_p}{m_p V_c}$$

где m_c и m_p – массы компонента в сорбенте и растворе соответственно; V_p , V_c – объемы раствора и сорбента соответственно.

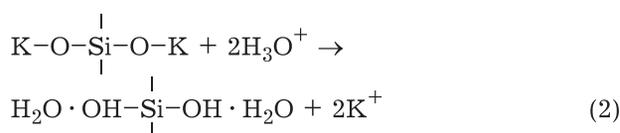
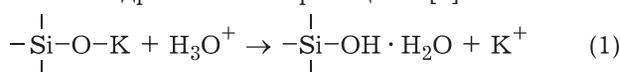
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полагали, что проведение процесса в режиме, приводящем к образованию кремнезоля, обеспечивает высокую эффективность поглощения сорбентом редких элементов [2]. Но даже при высокой степени разложения концентрата получение кремнезоля (опыты 9, 12, 17, 18) не гарантирует достижение высокой степени извлечения ценных металлов в сорбент.

Обычно из слабокислых растворов сорбция большинства катионов проходит эффективно, увеличиваясь при повышении температуры процесса. Однако при сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата эффективность сорбции перешедших в раствор металлов определяется не только кислотностью раствора и температурой сорбции, но и другими причинами.

Как видно из табл. 1, в зависимости от условий проведения процесса получающаяся жидкая фаза представляла собой либо кремнезоль, либо смесь кремнезоля и кремнегеля, либо в основном кремнегель. Из-за относительно неболь-

шой растворимости кремнезема характер разложения эвдиалита определяется главным образом величиной отношения Ж/Т (см. табл. 1). При низких значениях Ж/Т достаточно быстро достигается насыщение раствора кремнеземом, тем не менее имеет место высокая величина убыли массы. Это возможно потому, что из нерастворившихся эвдиалита и других силикатов (нефелин, лампрофиллит) проходит диффузионное выщелачивание катионов, при этом нерастворившийся силикатный остов минералов превращается в гель вследствие замещения катионов металлов в кристаллах эвдиалита катионами гидроксония по реакциям [4]:



При более высоких значениях Ж/Т (например, Ж/Т = 35 в опыте 2, см. табл. 1) кремнегель может получаться не как продукт диффузионного выщелачивания катионов металлов из кремнеземных матриц эвдиалита и лампрофиллита, но и полимеризацией перешедшего в раствор кремнезема. Это происходит потому, что содержащиеся кремнезем кремнезоли метастабильны, и их устойчивость зависит от концентрации кремнезема в золе, температуры, pH среды и природы минеральной кислоты [5]. Вероятно, что полимеризации кремнезема способствуют также присутствующие в кремнезоле легко гидролизующиеся металлы.

Увеличение продолжительности и температуры процесса повышают степень растворения концентрата и, следовательно, количество переходящего в жидкую фазу кремнезема. Полимеризация кремнезема, как правило, проходила постепенно при длительном хранении кремнезольей. Но в опытах, когда при Ж/Т = 5–15, температуре 80 °С и продолжительности процесса 10–12 ч достигалась высокая степень разложения концентрата, из-за значительного повышения концентрации полимеризация кремнезема наблюдалась непосредственно в процессе разложения. При этом содержание SiO_2 в кремнезолях снижалось до 1050–1430 мг/л (см. табл. 1, опыты 13 и 17), хотя при меньшей продолжительности процесса оно достигало 10 010 мг/л при 80 °С (опыт 12) и 20 080 мг/л при 20 °С (опыт 3).

Кремнегели содержали значительные концентрации некоторых металлов; в высушенных

ТАБЛИЦА 2

Распределение ценных и радиоактивных металлов между продуктами сорбционной конверсии

| Опыт | Извлечение металлов, % | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | Zr | | | | Hf | | | | Σ Tr | | | | Nb | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 47.8 | 10.9 | — | 41.3 | 67.4 | 1.44 | — | 31.1 | 60.7 | 1.41 | — | 37.8 | 41.4 | 11.2 | — | 47.4 |
| 2 | 58.8 | 11.2 | 1.7 | 28.3 | 70.8 | 3.6 | 1.6 | 24.0 | 72.9 | 0.51 | 1.5 | 25.0 | 36.0 | 47.3 | 1.6 | 15.2 |
| 3 | 65.6 | 15.7 | — | 18.7 | 73.0 | 2.8 | — | 24.2 | 71.5 | 0.31 | — | 28.2 | 39.4 | 8.7 | — | 51.9 |
| 4 | 66.2 | 17.6 | — | 16.1 | 81.8 | 6.2 | — | 12.0 | 74.1 | 0.58 | — | 25.3 | 42.0 | 21.1 | — | 36.9 |
| 5 | 68.9 | 11.2 | — | 19.9 | 71.0 | 9.2 | — | 19.8 | 64.8 | 0.26 | — | 34.9 | 14.3 | 43.1 | — | 42.6 |
| 6 | 76.3 | 2.8 | 8.5 | 12.3 | 69.0 | 3.2 | 11.0 | 16.9 | 81.4 | 0.12 | 3.7 | 14.7 | 39.2 | 9.4 | 25.5 | 25.8 |
| 7 | 71.5 | 12.0 | — | 16.5 | 67.5 | 16.7 | — | 15.8 | 73.6 | 0.23 | — | 26.1 | 56.6 | 6.1 | — | 37.3 |
| 8 | 75.3 | 4.3 | — | 20.4 | 77.9 | 2.0 | — | 20.1 | 77.1 | 0.43 | — | 22.4 | 61.7 | 1.9 | — | 36.4 |
| 9 | 73.9 | 19.7 | — | 6.4 | 83.4 | 11.4 | — | 5.2 | 84.1 | 0.54 | — | 15.4 | 20.4 | 60.7 | — | 18.9 |
| 10 | 40.8 | 3.8 | — | 55.4 | 56.3 | 2.4 | — | 41.3 | 45.8 | 0.30 | — | 53.9 | 12.6 | 8.1 | — | 79.3 |
| 11 | 59.9 | 25.6 | — | 14.5 | 80.4 | 10.3 | — | 9.3 | 87.6 | 0.39 | — | 12.0 | 72.5 | 8.1 | — | 19.4 |
| 12 | 52.5 | 18.3 | 22.5 | 6.6 | 62.1 | 7.7 | 24.9 | 5.2 | 85.7 | 0.15 | 5.8 | 8.4 | 7.4 | 30.8 | 49.3 | 12.5 |
| 13 | 85.1 | 0.4 | 11.9 | 2.6 | 83.4 | 0.3 | 14.4 | 1.9 | 85.3 | 0.02 | 7.0 | 7.7 | 24.0 | 1.2 | 49.9 | 24.9 |
| 14 | 66.7 | 19.5 | — | 16.9 | 64.1 | 19.0 | — | 16.9 | 88.8 | 0.26 | — | 11.0 | 33.2 | 31.7 | — | 35.1 |
| 15 | 62.9 | 5.9 | — | 31.2 | 79.8 | 7.6 | — | 12.6 | 72.9 | 0.18 | — | 26.9 | 37.6 | 31.0 | — | 31.5 |
| 16 | 71.3 | 23.6 | — | 5.1 | 80.4 | 14.8 | — | 4.8 | 85.0 | 0.28 | — | 14.7 | 12.0 | 66.8 | — | 21.2 |
| 17 | 50.8 | 18.9 | 18.8 | 11.5 | 58.6 | 4.7 | 15.2 | 21.4 | 80.9 | 0.11 | 3.4 | 15.6 | 20.9 | 22.4 | 30.5 | 26.2 |
| 18 | 62.6 | 29.9 | — | 7.5 | 77.4 | 16.8 | — | 5.8 | 85.6 | 0.85 | — | 13.5 | 38.3 | 42.1 | — | 19.6 |
| Опыт | Ti | | | | Mn | | | | Th | | | | U | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 24.9 | 3.3 | — | 71.7 | 63.4 | 3.7 | — | 32.9 | 55.0 | 0.90 | — | 44.0 | 77.5 | 2.50 | — | 20.0 |
| 2 | 13.9 | 4.2 | 4.4 | 77.5 | 62.8 | 3.9 | 2.1 | 31.2 | 54.1 | 0.57 | 4.8 | 40.4 | 57.5 | 2.66 | 2.2 | 39.6 |
| 3 | 5.6 | 0.8 | — | 93.6 | 68.9 | 4.5 | — | 26.7 | 62.2 | 0.60 | — | 37.2 | 78.0 | 2.20 | — | 19.8 |
| 4 | 2.1 | 7.6 | — | 90.3 | 68.4 | 5.4 | — | 26.2 | 42.4 | 1.20 | — | 56.4 | 78.0 | 6.70 | — | 15.3 |
| 5 | 0.8 | 3.4 | — | 95.7 | 72.4 | 2.5 | — | 25.0 | 41.8 | 0.74 | — | 57.4 | 77.9 | 2.90 | — | 19.2 |
| 6 | 45.3 | 0.2 | 6.2 | 48.3 | 82.9 | 0.2 | 3.0 | 13.9 | 70.0 | 0.18 | 5.7 | 24.1 | 72.0 | 5.00 | 6.0 | 17.0 |
| 7 | 0.9 | 4.7 | — | 94.4 | 73.7 | 2.4 | — | 23.9 | 77.8 | 0.95 | — | 21.2 | 82.7 | 2.00 | — | 15.3 |
| 8 | 1.7 | 1.7 | — | 96.6 | 77.0 | 1.0 | — | 22.0 | 63.4 | 0.60 | — | 36.0 | 82.7 | 1.78 | — | 15.6 |
| 9 | 35.2 | 6.0 | — | 58.8 | 85.6 | 3.2 | — | 11.2 | 45.4 | 2.40 | — | 52.2 | 86.4 | 5.11 | — | 8.5 |
| 10 | 18.7 | 1.4 | — | 79.8 | 60.0 | 0.76 | — | 39.3 | 53.3 | 0.68 | — | 46.0 | 65.6 | 1.07 | — | 33.3 |
| 11 | 45.1 | 7.3 | — | 47.6 | 86.9 | 2.7 | — | 10.3 | 59.8 | 0.96 | — | 39.2 | 86.4 | 4.44 | — | 9.1 |
| 12 | 27.6 | 7.3 | 24.9 | 40.2 | 82.4 | 2.1 | 5.4 | 10.1 | 66.8 | 0.39 | 15.3 | 17.4 | 87.4 | 6.80 | 6.4 | 4.8 |
| 13 | 32.8 | 4.4 | 14.7 | 48.1 | 88.3 | 0.8 | 5.6 | 5.3 | 57.6 | 0.04 | 20.2 | 22.2 | 84.7 | 0.50 | 7.1 | 7.6 |
| 14 | 65.9 | 6.8 | — | 27.3 | 86.1 | 3.1 | — | 10.8 | 94.8 | 0.19 | — | 5.0 | 97.6 | 0.42 | — | 2.0 |
| 15 | 4.7 | 6.0 | — | 89.3 | 57.8 | 5.0 | — | 37.1 | 25.3 | 0.70 | — | 74.0 | 85.3 | 1.33 | — | 13.3 |
| 16 | 4.8 | 22.4 | — | 72.8 | 83.5 | 6.1 | — | 10.4 | 92.4 | 0.25 | — | 7.4 | 89.5 | 2.26 | — | 8.2 |
| 17 | 57.8 | 6.7 | 7.9 | 27.6 | 87.5 | 0.77 | 3.0 | 8.7 | 72.6 | 0.07 | 2.2 | 25.1 | 32.6 | 2.38 | 51.5 | 13.5 |
| 18 | 49.0 | 18.2 | — | 32.8 | 87.0 | 4.5 | — | 8.5 | 50.0 | 0.02 | — | 50.0 | 89.9 | 2.22 | — | 8.9 |

Примечания. 1. Продукты: 1 – сорбент; 2 – кремнезоль; 3 – кремнегель; 4 – твердый остаток. 2. Прочерк – кремнегель не образовывался.

при 80 °С продуктах найдено, мас. %: 42.6–55.3 SiO₂, 0.81–1.1 TiO₂, 4.48–6.60 ZrO₂, 0.11–0.14 HfO₂, 0.64–0.97 Nb₂O₅, 0.044–0.58 Ta₂O₅, 0.23–0.38 Σ Tr₂O₃, 0.0015–0.006 ThO₂, 0.0012–0.0014 UO₂, 2.44–3.47 Na₂O, 0.16–0.59 K₂O, 0–0.14 MgO, 0.04–1.04 CaO, 0.15–0.42 SrO, 0.21–0.32 MnO, 0.34–1.35 Al₂O₃, 0.75–1.35 Fe₂O₃. При этом концентрация ниобия

и тантала относительно кремнезема в кремнегелях обычно была больше, чем в исходном эвдиалите. В кремнегелях многие металлы присутствуют не в составе дисперсионного раствора, а химически связаны с кремнеземной матрицей, что сильно затрудняет их извлечение из сорбент [4].

По-видимому, такие полимеры образуются, хотя и в меньшей степени, и в кремнезолях. Образование полимеров вызвано частичным гидролизом поливалентных металлов в использовавшихся слабокислых растворах с образованием гидратных форм $Me(OH)_n^{m-n}$, где m – валентность металла, n – количество гидроксильных групп [6], взаимодействующих между собой с образованием полимерных оловых соединений [7].

Для обеспечения высокого извлечения в сорбент легко гидролизующихся элементов IV–V групп Периодической системы необходимо их эффективно перевести в раствор, предотвратив гидролиз и, как следствие, образование несорбируемых полимеров. Повышение концентрации кислоты в растворе способствует выщелачиванию и предотвращению гидролиза, но снижает эффективность сорбции. Увеличение температуры процесса способствует выщелачиванию и сорбции большинства компонентов, но усиливает гидролиз. Наконец, увеличение Ж/Т способствует растворению эвдиалита, но повышает потери с жидкой фазой из-за увеличения количества образующегося кремнезоля и, как следствие, количества образующихся полимеров. Кроме того, повышается расход кислоты и количество подлежащего утилизации маточного раствора.

Было проанализировано влияние условий процесса на эффективность поглощения сорбентом наиболее ценных металлов эвдиалитового концентрата.

При оценке распределения РЗЭ между продуктами сорбционной конверсии необходимо учитывать, что их извлечение в сорбент не может превышать 88.5 %. При концентрации 1.5 мас. % H_2SO_4 даже при температуре 60 °С извлечение РЗЭ в сорбент составило лишь 45.8 %, а при концентрации 2 мас. % H_2SO_4 при температурах 20–40 °С – 56.5–75.9 %, что указывает на недостаточную полноту разложения эвдиалита в этих условиях. Высокое извлечение РЗЭ в сорбент (85.6–87.6 %) достигалось при температуре 60–100 °С и концентрации H_2SO_4 2 мас. %, хотя обычно при сернокислотном разложении эвдиалита значительная часть РЗЭ теряется с кремнеземным остатком из-за образования малорастворимых двойных сульфатов РЗЭ цериевой и средней групп с натрием и изоморфной сокристаллизации с попадающим в остаток гипсом.

При получении кремнегелей потери РЗЭ с ними возрастали (см. данные табл. 1 и 2), но были относительно невелики. При этом сорбция РЗЭ из получившихся одновременно с кремне-

гелем растворов проходила эффективно. В маточных растворах, как правило, оставалось менее 1 %, часто не более 0.3 % РЗЭ (см. табл. 2), а основная часть не поглощенных сорбентом РЗЭ попадала в твердые остатки. При всех условиях проведения процесса величины K_d для РЗЭ велики ($K_d = 346–1770$), т. е. РЗЭ практически не образовывали полимеры с кремнеземом.

Из-за наличия в концентрате лопарита извлечение в сорбент РЗЭ цериевой группы меньше, а в твердый остаток больше, чем РЗЭ средней и иттриевой групп. Поскольку элементы иттриевой группы в концентрате практически полностью связаны с эвдиалитом, судя по извлечению РЗЭ иттриевой группы в сорбент и жидкую фазу, разложение эвдиалита при оптимальных условиях в сернокислой среде составляло не менее 94.5 %.

Цирконий и гафний выщелачивались достаточно эффективно (см. табл. 2). Пониженное количество циркония в твердом остатке, указывающее на высокую степень разложения эвдиалита, получали при использовании растворов с $C_{H_2SO_4} = 2–3$ мас. %, температурах 40–100 °С и при продолжительности процесса 10–12 ч. Высокая степень разложения эвдиалита не гарантировала достижение высокого извлечения в сорбент. При низких температурах (20–40 °С) и $C_{H_2SO_4} = 2–3$ мас. % извлечение в сорбент достигало 68.9–71.5 %, но при увеличении температуры до 60–100 °С и при продолжительности процесса 4–6 ч снижалось до 59.9–62.9 % при образовании золя и до 52.5 % при образовании геля. При этом увеличивалось накопление циркония в жидкой фазе: концентрация в пересчете на ZrO_2 росла с 222 мг/л при 20 °С до 1589–1764 мг/л при 60–80 °С и Ж/Т = 15 и до 796 мг/л при 100 °С и Ж/Т = 35. Однако, при увеличении продолжительности процесса с 4 до 10 ч (см. опыты 12 и 13) и расхода сорбента с 69 до 115 % при 80 °С и Ж/Т = 15 сорбентом поглощено 85.1 % Zr и 83.4 % Hf, при этом концентрация циркония в маточном растворе составила лишь 25.8 мг/л.

Сорбция циркония ухудшалась вследствие образования кремнециркониевых полимеров: в кремнезолях опытов 3, 4, 11, 12, 18 наблюдались одновременно повышенные концентрации кремнезема и циркония и пониженные величины K_d (<10), в то время как при сорбции циркония из растворов, в которых не происходило значительное образование кремнециркониевых полимеров, K_d могло превышать 40 (опыты 1, 2, 13, 15).

Гафний, как правило, сорбировался эффективнее циркония.

При оценке распределения ниобия между продуктами сорбционной конверсии необходимо учитывать, что, как отмечалось выше, максимально возможное извлечение ниобия составляет примерно 80 %, так как примерно 20 % его входит в состав неразлагающегося при сорбционной конверсии лопарита. В растворе 2 мас. % H_2SO_4 увеличение температуры до 60–100 °С обеспечивало значительную эффективность его выщелачивания, а концентрация 1.5 мас. % была недостаточной. Как и в случае циркония, эффективное выщелачивание не гарантировало поглощение ниобия сорбентом, поскольку нередко его значительная часть удерживалась жидкой фазой. Максимальное извлечение ниобия в сорбент, равное 61.7 %, получено при температуре 40 °С, $Ж/Т = 15$, расходе сорбента 69 % от стехиометрически необходимого (опыт 8). При температуре 80–100 °С резко возрастала доля несорбированного ниобия. Она была особенно низкой, если образовывался гель. Условия проведения процесса значительно влияли на величины K_d ниобия и тантала. Их низкие значения (нередко $K_d < 1$) указывают на образование полимеров с кремнеземом, усиливающееся при повышении температуры до 80–100 °С.

Обычно большая часть титана не выщелачивалась (см. табл. 2). Это указывает на то, что лампрофиллит разлагался труднее эвдиалита. Повышение температуры до 80–100 °С способствовало разложению лампрофиллита. Сорбция титана из кремнезелей, как правило, проходила хорошо. В случае образования гелей значительная часть перешедшего в жидкую фазу титана не сорбировалась (опыты 12, 13). Более высокое извлечение титана в сорбент наблюдалось при температуре 60 °С (опыт 11) и использовании раствора 2 мас. % H_2SO_4 . Снижение концентрации H_2SO_4 (опыт 10), повышение температуры процесса (опыт 18) приводили к снижению поглощения титана сорбентом.

Основная часть не поглощенного сорбентом марганца присутствовала в нерастворимых остатках. Сорбция марганца проходила достаточно эффективно. Значения K_d для марганца велики (10^2 – 10^3), т. е. он, как и РЗЭ, щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, железо, практически не образовывал полимеры с кремнеземом. Удержание марганца жидкой фазой возрастало при температуре 80–100 °С и $Ж/Т = 35$, достигая 4.5–7.5 % от исходного количества. Тем не менее, поскольку повышение температуры увеличивало полноту разложения концентрата,

извлечение марганца в сорбент при повышенных температурах достаточно велико – до 87 %.

Остатки нескрытых минералов по сравнению с исходным концентратом обеднены РЗЭ (до 0.99 мас. % ΣTr_2O_3), цирконием (до 2.38 мас. % ZrO_2) и ураном (до 0.002 мас. % UO_2), обогащены железом (до 8.06 мас. % Fe_2O_3), титаном (до 7.36 мас. % TiO_2), ниобием (до 1.45 мас. % Nb_2O_5), танталом (до 0.07 мас. % Ta_2O_5), торием (до 0.03 мас. % ThO_2) из-за накопления в них эгирина, лампрофиллита и лопарита. Таким образом, большая часть содержащегося в концентрате урана связана либо с эвдиалитом, либо с легко разлагаемыми акцессорными минералами.

Поскольку катионы полизарядных металлов сорбируются эффективнее катионов щелочных металлов, предположили, что при недостатке сорбента щелочные металлы будут накапливаться в растворе, а сорбент будет обогащен катионами полизарядных металлов, и это упростит его последующую переработку. Однако при высокой величине убыли массы и $\beta = 69$ % (опыты 11 и 12) сорбент поглотил 75.4 и 47.6 % содержащегося в концентрате натрия, а также 59.0 и 82.6 % калия соответственно. Увеличение расхода сорбента создавало более благоприятные условия для сорбции всех катионов, но и при $\beta = 115$ % значительная часть щелочных металлов, особенно, натрия не сорбировалась. При этом могла почти вдвое снижаться величина γ , что создавало определенные трудности при проведении десорбции. Организация противоточного процесса обеспечит более эффективное использование сорбционной обменной емкости сорбента.

В эвдиалитовом концентрате содержание оксида тория относительно ΣTr_2O_3 составляет 0.54 мас. %, урана – 0.49 мас. %. Поскольку при переработке минерального сырья обычно радионуклиды концентрируются с РЗЭ, проанализировали поведение радионуклидов при сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата в сернокислой среде.

Удельная эффективная радиоактивность ($A_{эфф}$) исследованного эвдиалитового концентрата равна 1.2 КБк/кг, т. е. он относится к II классу материалов с повышенным содержанием природных радионуклидов [8]. Большая часть радиоактивности эвдиалитового концентрата (≈ 74 %) определяется ураном.

При оптимальных температурах кислотного разложения эвдиалитового концентрата (60–80 °С) значительная часть тория и основная часть урана поглощается сорбентом (см. табл. 2). При этом величина $A_{эфф}$ насыщенных сорбен-

тов не превышала 0.205 КБк/кг при $\beta = 69\%$ и 0.135 КБк/кг при $\beta = 115\%$, т. е. работа с сорбентами может проводиться без ограничений. Торий и уран обычно сорбировались хорошо (см. табл. 2), и лишь при пониженных температурах в отдельных опытах эффективность сорбции снижалась. Еще менее радиоактивны получаемые кремнезоли и кремнегели.

Радиоактивность остатков не вскрытых минералов в основном связана с неразложившимся лопаритом, поэтому в остатках опытов, где достигалась высокая убыль массы, содержание тория значительно больше, чем урана, и $A_{эфф}$ этих продуктов может превышать 0.740 КБк/кг.

При 20 °С десорбция радионуклидов раствором 5 М NaCl проходит на один-два порядка хуже, чем РЗЭ. Поэтому уже на стадии десорбции вероятность получения редкоземельного концентрата с повышенной радиоактивностью резко уменьшается. Однако, если радионуклиды из элюата попадут в редкоземельный концентрат, величина его $A_{эфф}$ может превышать 740 КБк/кг. Найдены условия гидролитического осаждения из таких элюатов сначала подлежащего захоронению радиоактивного кека, затем нерадиоактивного концентрата РЗЭ [9].

ВЫВОДЫ

1. Параметры процесса сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата в сернокислых растворах сложным и нередко противоречивым образом влияют на его характер и результаты. Из разлагающихся минералов наиболее устойчив лампрофиллит.

2. Степень разложения концентрата зависит от концентрации кислоты, отношения Ж/Т, продолжительности и температуры процесса. Оптимальная концентрация раствора серной кислоты составляет 2 мас. %. При использовании 2.0 мас. % H_2SO_4 убыль массы немного повышалась при температуре 40 °С и резко возрастала при температурах 60–80 °С или при увеличении продолжительности процесса до 10–12 ч.

3. Механизм разложения эвдиалита зависит прежде всего от величины Ж/Т. При больших значениях отношения Ж/Т и продолжительности процесса возможна высокая степень растворения эвдиалита и некоторых сопутствующих минералов. При меньших величинах Ж/Т после насыщения раствора кремнеземом растворение эвдиалита становится невозможным, и его разложение протекает путем диффузионного выщелачивания металлов из кристаллов эвдиалита с получением кремнегеля на основе

кремнеземных каркасов эвдиалита и лампрофиллита.

4. В образующихся растворах проходит полимеризация кремнезема с захватом склонных к гидролизу выщелоченных металлов, при этом в зависимости от условий проведения процесса образуются кремнезоли или кремнегели.

5. Эффективное извлечение в сорбент РЗЭ, марганца, урана и тория, достаточно устойчивых к гидролизу в условиях экспериментов, достигалось в широком интервале параметров. Максимальное извлечение циркония (гафния), ниобия (тантала) и титана достигается в разных условиях. При этом высокая степень разложения эвдиалита не гарантирует высокое извлечение металлов IV–V групп в сорбент.

7. Оптимальные условия поглощения сорбентом циркония (гафния), ниобия (тантала) и титана отличаются потому, что они имеют разную устойчивость к гидролизу, который определяет образование несорбируемых полимеров с кремнеземом. Степень гидролиза зависит от кислотности раствора, температуры процесса, порядка введения реагентов.

8. При сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата в сернокислых растворах принципиально невозможно одновременно обеспечить максимальное извлечение всех ценных компонентов, поэтому оптимальные условия проведения процесса будут определяться экономической целесообразностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Vaccarezza V., Anderson C. Beneficiation and leaching study of Norre Kärr eudialyte mineral // *Rare Metal Technology*. 2018. P. 39–51.
- 2 Локшин Э. П., Тареева О. А., Дрогобужская С. В. Исследование разложения эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии в сернокислой среде // *Химия уст. разв.* 2020. Т. 28, № 2. С. 180–185.
- 3 Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Новый подход к переработке апатитового концентрата // *Журн. приклад. химии*. 2016. Т. 89, № 7. С. 887–893.
- 4 Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. О потерях редких элементов при кислотной переработке эвдиалитового концентрата // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 2. С. 167–173.
- 5 Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наукова думка, 1973. 200 с.
- 6 Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
- 7 Спицын В. И., Мартиненко Л. И. Координационная химия редкоземельных элементов. М.: МГУ, 1979. 254 с.
- 8 СанПин СП-2.6.1.798-99. Обращение с минеральным сырьем и материалами с повышенным содержанием природных радионуклидов. М.: Минздрав России, 2000. 11 с.
- 9 Локшин Э. П., Тареева О. А. Гидролитическое осаждение редкоземельных металлов из растворов сложного состава // *Хим. технология*. 2021. Т. 22, № 4. С. 168–175.