

УДК 622.7, 622.772

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ КОНЦЕНТРАТА АПАТИТА
МЕТОДОМ КИСЛОТНОГО И ГИДРОЛИЗНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
В УСЛОВИЯХ ЖЕЛЕЗОРУДНОЙ ШАХТЫ “МОРВАРИД”, ИРАН**

А. Адиб¹, Р. Ахмади², И. Рахими¹

¹Исламский университет Азад,

E-mail: adib@azad.ac.ir, 1959813716, г. Тегеран, Иран

²Международный университет им. Имама Хомейни,

E-mail: ra.ahmadi@eng.ikiu.ac.ir, 1681834149, г. Казвин, Иран

Изучено извлечение редкоземельных элементов Y, La, Nd и Ce из концентрата апатита методом кислотного и гидролизного выщелачивания. Максимальная доля извлечения лантана при кислотном выщелачивании серной кислотой составила 62 % (концентрация кислоты 12 М, время выщелачивания 4 ч, температура 25 °С, соотношение жидкость : твердое вещество (ж:т) 1 : 5). При оптимальных условиях (температура 220 °С, времени выщелачивания 3 ч и соотношение жидкость/твердое вещество 1 : 2) с помощью гидролизного выщелачивания с добавлением серной кислоты получены следующие доли извлечения La, Ce, Nd и Y: 93.92, 92.22, 92.04 и 91 %. При водном выщелачивании и оптимальных условиях (80 °С, 5 ч, соотношение ж:т = 1 : 10) получены следующие доли извлечения La, Ce, Nd и Y: 89.50, 88.45, 92.20 и 94 %.

Кислотное выщелачивание, редкоземельные элементы, эффективные параметры, гидролизное выщелачивание

DOI: 10.15372/FTPRPI20210114

Благодаря своим уникальным свойствам, редкоземельные элементы (РЗЭ) широко применяются в производстве востребованных промышленных материалов [1–4]. Для соответствия будущим требованиям необходимо разрабатывать национальные ресурсы и развивать технологии по извлечению, отделению и очищению РЗЭ.

Некоторые минералы рассматриваются как источники РЗЭ, например монацит (фосфатный минерал), бастнезит (фтор-углеродный минерал), алланит (водосодержащий силикатный минерал), гадолинит (силикат иттрия), ксенотим (фосфат иттрия). Апатит — фтор-фосфатный кальциевый минерал, концентрирующий редкоземельные элементы. Так как размер ионов редкоземельных элементов совпадает с размерами ионов кальция, ионы РЗЭ хорошо замещают ионы кальция в структуре апатита [5]. Общая формула апатита выглядит как $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$, где X — ион фтора с хлором и одной гидроксильной группой [6]. В среднем апатит содержит 0.1–0.8 %

Исследование выполнено при финансовой поддержке Организации развития и реновации иранской горной промышленности и Южно-Тегеранского филиала Исламского университета Азад (проект № В.16.896).

оксидов РЗЭ [7]. Руды, содержащие РЗЭ, обычно обогащаются с использованием двух стадий — физической концентрации и выщелачивания. Первая включает дробление и физическое отделение оксидов РЗЭ от руды. Данный процесс значительно повышает количество оксидов РЗЭ в рабочем материале и эффективен при условии концентрации РЗЭ в одиночной минеральной фазе, например в бастнезите (РЗЭ CO_3F) или монаците (РЗЭ PO_4) [8]. В настоящей работе апатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ выступает как минеральный источник РЗЭ. В апатите РЗЭ находятся в качестве замещенных ионов кальция внутри кристаллической решетки, а не в отдельной форме [9–11]. Отмечается, что возможно извлекать РЗЭ-концентраты селективной сепарацией апатита, содержащего РЗЭ, от остальной руды, что приводит к лучшим экономическим показателям [12]. Типичный процесс обогащения фосфатных руд — пенная флотация. Гравитационная и магнитная сепарация неэффективны по сравнению с другими физическими методами. Однако магнитная сепарация — оптимальный метод удаления загрязнителей [13].

Иногда для концентрации РЗЭ перед основным процессом обогащения руда, содержащая РЗЭ, подвергается подготовительной обработке — щелочному обжигу. Затем получаемый продукт обогащается различными методами [14]. Выщелачивание кислотными или щелочными реагентами применяется для извлечения РЗЭ из руды. При кислотном выщелачивании для большинства минералов, содержащих РЗЭ, таких как монацит, апатит, бастнезит и ксенотим, используется гидролизный метод. В ходе этого метода в концентрат РЗЭ добавляется серная кислота при температуре ~ 200 °С. Для растворения РЗЭ полученный кек выщелачивается водой [13]. В [15–20] выполнены исследования выщелачивания РЗЭ в кислой среде.

В [20, 22, 23] показано, что в соляной и азотных кислотах апатит выщелачивается хорошо, но при слабой концентрации и/или при малой температуре он плохо подвергается выщелачиванию с помощью серной кислоты. Из-за сложных металлургических свойств РЗЭ невозможно разработать универсальный процесс выщелачивания минералов, их содержащих. Выбор метода растворения зависит от минералогических фаз, содержащих РЗЭ, а также от минералов, не содержащих их, присутствующих в руде и оказывающих влияние на процесс выщелачивания.

Цель настоящей работы — анализ эффективности растворения редкоземельных элементов серной, азотной и соляной кислотой из апатитовых концентратов железорудных хвостов обогащения в условиях обогатительного комбината шахты “Морварид” из провинции Зенджан.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Апатитовый концентрат, полученный из хвостов обогащения железной руды на обогатительном комбинате шахты “Морварид”, с размерами частиц $d_{80} = 75$ мкм использовался для испытаний кислотного и гидролизного выщелачивания (рис. 1). Серная, азотная и соляная кислоты с чистотой 95, 65 и 37 % по справочнику Мерк применялись для кислотного и гидролизного выщелачивания. В испытаниях вода получена двойной дистилляцией с помощью установки SDL 121 (OES Co., США).

Полевые испытания, петрография, микроскопия руды, электронный анализ микропроб, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, рентгеновская дифракция, рентгеновская флюоресценция — методы изучения руды в области Сорхех Дизаж — Морварид. Получено более 100 образцов с различных геологических объектов. Для определения химического состава минералов электронным анализом микропроб выбрано и проанализировано 20 образцов апатита и магнетита с рассматриваемых месторождений.



Рис. 1. Алгоритм подготовки концентрата апатита для испытаний кислотного и гидролизного выщелачивания

Химический анализ концентрата апатита выполнен с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (аппарат ICP-OES, Perkin Elmer DRC-II quadrupole) и рентгеновской флуоресценции (аппарат Philips PW240, Нидердланды). Рентгеновские дифрактограммы получены дифрактометром D/MAX 2200 (Rigaku, Япония) [21]. Ниже приведены результаты рентгеновской флуоресценции концентрата апатита, % (п.п.п — потери при прокаливании):

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃
27.30	9.14	18.45	6.50	3.59	0.61
P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	CuO	MnO
11.45	2.17	2.13	1.10	0.10	0.10
CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	п.п.п
1.75	0.63	1.61	0.84	11.51	0.97

Доминирующие вещества, входящие в состав концентрата, — SiO₂, P₂O₅, Fe₂O₃ и CaO. Результаты масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой следующие (ppm — миллионная доля вещества):

Форма РЗЭ	La ₂ O ₃	CeO ₂	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Всего
Концентрация, ppm	6 510	17 400	16 250	8 430	48 590

Концентрат апатита содержит 1.74 % CeO₂, 0.63 % La₂O₃, 1.61 % Nd₂O₃ и 0.84 Y₂O₃, доля оксидов РЗЭ (La, Ce, Y и Nd) в концентрате — 4.86%. Предполагается, что основными минеральными фазами концентрата являются апатит, содержащий La, Ce, Y и Nd, кварц, кальцит, магнетит и альбит, а минералами с наименьшей долей — цеолит, флогопит, пирит и т. д.

Отобранные образцы подготовлены в Иранском исследовательском центре обработки минералов в размерных фракциях – 300 + 150, – 150 + 75 и – 75 мкм. Анализ некоторых неизвестных минералов в виде равномерного порошка с размером частиц < 60 мкм и массой 2–10 г выполнен с помощью рентгеновского дифрактометра Philips-Xpert Pro. Для определения состава минералов использовался сканирующий электронный микроскоп Leo1450Vp и электронный анализатор микропроб САМЕСА ЕРМА (SX 100 model). Результаты анализа приведены в табл. 1, 2 (содержание оксидов дано в %, элементов — в ppm).

ТАБЛИЦА 1. Химический состав образцов гранитоидов из округа Таром

Соединение / элемент	Образец								
	W ₃	W ₁	Ba	BaE	BaE ₂	BaE ₃	W ₄	BaE ₄	Ba ₁
SiO ₂	70.24	70.21	69.27	70.13	69.34	60.98	61.40	65.08	63.15
CaO	2.20	2.15	2.60	2.30	2.97	5.96	5.25	2.65	5.00
Al ₂ O ₃	14.02	13.85	14.90	13.53	14.25	15.50	15.46	15.54	14.69
Fe ₂ O ₃	3.15	3.60	3.32	3.57	3.30	6.72	5.71	4.60	6.03
MnO	0.04	0.09	0.02	0.09	0.04	0.14	0.10	0.11	0.10
MgO	0.62	0.66	0.67	0.78	0.45	2.19	3.27	1.90	1.83
K ₂ O	5.62	5.19	4.88	5.69	5.37	3.69	3.10	3.86	4.47
P ₂ O ₅	0.15	0.11	0.15	0.13	0.14	0.43	0.35	0.11	0.33
Na ₂ O	3.25	3.28	3.52	3.05	3.46	3.26	4.64	5.00	3.31
TiO ₂	0.57	0.63	0.57	0.60	0.61	1.06	1.00	1.04	0.99
Ba	387.24	497.9	22.84	223.23	250.21	180.01	318.11	246.38	10.39
Cs	1.00	1.22	0.99	1.10	0.98	0.97	1.00	1.20	1.00
Ce	721.10	500.22	292.64	389.43	564.20	535.50	636.50	468.39	353.37
Dy	56.40	48.61	31.39	43.79	37.49	52.17	34.22	31.10	24.08
Er	20.50	25.63	16.36	23.83	19.81	28.11	18.42	16.42	13.03
Eu	6.23	9.25	4.81	7.55	6.45	6.93	5.95	5.02	3.35
Gd	81.94	63.87	37.51	55.69	49.07	63.30	45.75	38.52	29.97
Ho	10.90	15.57	9.94	14.36	11.78	17.58	11.14	10.53	8.02
La	321.82	229.16	132.53	174.17	243.28	227.99	288.51	214.24	156.91
Lu	2.80	3.25	2.42	3.31	2.52	4.00	2.28	2.40	1.84
Nd	482.19	412.95	214.44	329.07	308.04	363.7	310.32	227.86	170.2
Pr	123.20	175.74	90.76	136.00	126.71	143.65	132.84	95.97	70.97
Sc	23.34	26.10	12.88	31.53	22.52	24.39	25.99	33.77	12.59
Sm	91.43	85.00	47.46	71.66	65.57	82.41	63.45	49.60	38.25
Tb	11.53	15.34	9.44	13.64	11.81	16.13	11.41	9.87	7.60
Th	39.00	27.86	30.65	25.81	22.48	39.14	23.86	24.14	21.40
Tm	0.99	1.20	0.90	1.19	0.90	1.48	0.90	0.90	0.90
U	35.40	36.07	12.44	26.74	15.03	17.46	12.11	19.36	6.26
Y	288.00	283.29	186.95	254.83	207.33	305.49	184.83	171.57	141.29
Rb	32.84	136.77	10.00	32.56	71.57	24.66	61.50	50.54	12.00
Nb	60.87	74.47	29.11	30.29	10.75	32.99	29.28	29.64	23.80
Sr	142.80	140.08	46.65	77.18	111.36	107.50	130.07	145.05	36.69
Yb	14.84	13.18	9.25	12.63	10.21	15.39	9.80	9.00	6.98
Ta	1.01	1.05	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00

ТАБЛИЦА 2. Химический состав образцов концентрированных гранитоидов из округа Гаром

Соединение / элемент	Образец			
	1	2	3	4
SiO ₂	63.62	64.73	64.50	64.30
CaO	4.81	3.61	3.69	4.52
Al ₂ O ₃	14.88	14.27	14.28	15.13
Fe ₂ O ₃	6.00	5.87	6.02	3.89
MnO	0.12	0.06	0.07	0.09
MgO	2.00	1.45	1.47	2.00
K ₂ O	3.50	5.77	5.72	5.88
P ₂ O ₅	0.26	0.32	0.33	0.32
Na ₂ O	3.79	2.95	2.95	2.94
TiO ₂	0.94	0.90	0.89	0.87
Ba	63.10	274.55	270.04	353.13
Cs	1.10	0.90	0.89	0.99
Ce	234.76	607.64	218.20	391.85
Dy	39.47	35.86	26.08	20.86
Er	19.15	19.40	14.58	10.92
Eu	3.61	5.96	2.96	3.05
Gd	43.15	50.39	32.64	26.43
Ho	12.66	11.60	8.73	6.90
La	98.41	277.14	92.06	177.40
Lu	3.09	2.41	2.24	1.61
Nd	217.31	352.86	173.82	167.09
Pr	86.22	155.17	70.50	71.05
Sc	8.42	12.57	9.07	20.41
Sm	52.92	69.63	40.37	35.43
Tb	11.04	11.92	8.68	6.55
Th	31.27	33.46	29.49	18.70
Tm	1.14	0.90	0.90	0.90
U	8.37	21.22	7.08	15.84
Y	235.47	208.27	168.31	115.07
Rb	72.20	39.20	23.42	49.05
Nb	52.68	26.78	13.25	28.11
Sr	43.84	139.89	101.19	153.34
Yb	11.19	9.90	8.56	6.14
Ta	0.98	0.97	0.99	0.96

С помощью щелевого делителя концентрат апатита разделялся на равномерные мелко-размерные фракции – 300 + 150, – 150 + 75 и – 75 мкм. Микроскопический анализ минералов проведен на тонких отполированных разрезах образца концентрата для определения минералов, входящих в состав концентрата с большей и меньшей долей, а также для определения степеней свободы минералов с помощью поляризационного светового микроскопа с отраже-

нием и пересечением света ZEISS Axiorplan 2. Электронный анализ микропроб выполнен анализатором CAMECA SX 100 для определения минералов, содержащих РЗЭ, за пределами указанных диапазонов фракций. Основные минералы ($> 10\%$) — кварц, апатит, кальцит, магнетит и альбит; сопутствующие ($2 - 10\%$) — флогопит, цеолит, хлорит, гематит и пирит; минералы с низкой долей ($< 2\%$) — халькопирит, ковеллин, сфалерит, лепидокрокит, гетит и монацит.

На рис. 2 представлены основные минералы и минералы с низкой долей РЗЭ, входящие в состав образцов концентрата. Согласно анализу полированных разрезов в диапазонах $-300 + 150$, $-150 + 75$ и -75 мкм, степени свободы апатита составляют 55, 75 и 82 % соответственно. Основным минералом, содержащим РЗЭ, является апатит. Меньшие количества РЗЭ найдены в магнетите и кварце. Размер этих минералов различен и изменяется от 5 до 100 мкм.

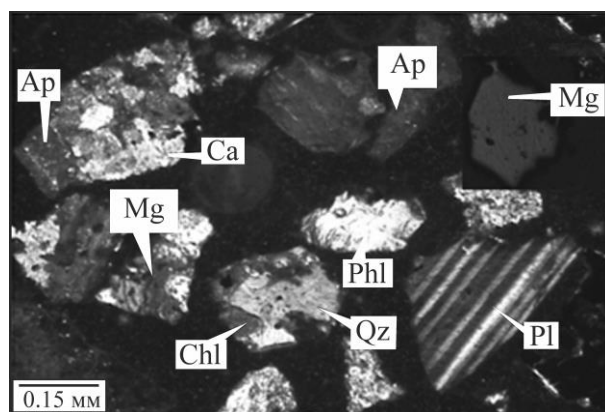


Рис. 2. Основные минералы в размерном диапазоне d_{80} 75 мкм: Ap — апатит; Ca — кальцит; Mg — магнетит; Qz — кварц; Pl — альбит; Phl — флогопит; Chl — хлорит

Основные испытания выщелачивания проводились 3 раза с использованием дистиллированной воды, 0.1 – 12.0 М серной кислоты и 0.5 – 3.0 М соляной и азотной кислот. Для анализа брались средние значения без учета выпадающих. В мерный стакан, содержащий 200 мл раствора кислоты при pH 1, добавлялись 50 г подготовленного образца. Полученная смесь перемешивалась лопастным миксером. Для поддержания температуры и предотвращения испарения мерный стакан оборачивали алюминиевой фольгой. При уменьшении высоты смеси добавляли некоторое количество дистиллированной воды. Образцы растворов собирали при одинаковых временных интервалах. Твердые частицы отделяли от жидкого раствора с помощью фильтра при малых концентрациях кислоты (0.1 – 2.0 М) и центрифуги при больших концентрациях кислоты (5.0 – 13.0 М). Отделенный раствор разбавляли 1.0 М соляной кислотой для предотвращения осаждения РЗЭ, затем его анализировали масс-спектрометром с индуктивно связанной плазмой.

Измельченный концентрат апатита подвергали кислотному гидролизу с использованием серной кислоты. Гидролизная масса, полученная на стадии гидролиза (сульфатный кек, содержащий РЗЭ), промывали дистиллированной водой с дальнейшей фильтрацией. Для изучения оптимальных условий стадии гидролиза некоторое количество серной кислоты нагревали в мерном стакане из пирекса на нагревателе. При достижении необходимой температуры 5 г концентрата апатита добавляли в серную кислоту, далее смесь некоторое время размешивали механическим миксером. После размешивания гидролизный образец оставляли на открытом воздухе до полного высыхания, в результате чего получали сухой серый твердый остаток, или гидролизную массу. Затем массу снова промывали дистиллированной водой. Испытания

по выщелачиванию выполняли с помощью группы реакционных аппаратов из пирекса и нагревательной пластины с магнитным миксером, которым перемешивали суспензию при заранее определенной температуре. Полученную гидролизную массу (5 г) помещали в дистиллированную воду, раствор отфильтровывали центрифугой. Далее раствор и осадок анализировали масс-спектрометром с индуктивно связанной плазмой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С учетом петрографических и геохимических свойств исследуемые гранитоиды классифицированы на типы I, S, M, A, H. Образцы гранитоидов и пород, содержащих апатит из шахт “Сорхех Дизаж”, “Алибад”, “Морварид” и “Закер”, проанализированы масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой. Установлено, что гранитоиды из округа Таром соответствуют типу I. Этот тип гранита содержит роговую обманку, биотит, малое количество пироксена, магнетита, сфена, ильменита, щелочного полевого шпата, а микрогранулярные включения — роговую обманку [22, 23]. Индекс насыщения алюминием (ASI) в гранитоидах характеризует их химический состав и связанную с ними минералогию. Образцы проанализированы на диаграмме индекса насыщения алюминием [24], в результате сделан вывод о мета-алюминистой природе образцов (рис. 3).

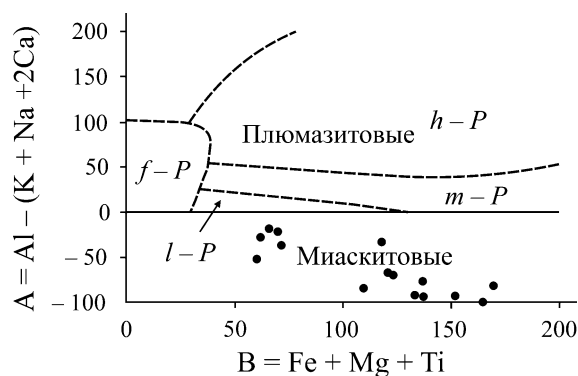


Рис. 3. Расположение гранитоидных пород из округа Таром на диаграмме индекса насыщения алюминием [24]

На основе данных химического анализа определено расположение гранитоидных пород на петрографических диаграммах, исследованы основные элементы и примеси в них, а также выполнено сравнение с аналитическими данными концентрата и собранных образцов. Согласно химической классификации интрузивных пород в TAS-диаграммах [25, 26], образцы варьируют от диорита, монцодиорита, габбродиорита; собранные образцы — от гранита до кварцевого диорита (гранодиорита), монцонита, кварцевого монцонита; образцы концентрата — от гранодиорита до кварцевого монцонита. На диаграмме Дебона – Лефорта образцы интрузивного массива представлены кварцевым диоритом, тоналитом, кварцевым монцодиоритом, собранные образцы — кварцевым монцодиоритом и кварцевым монцонитом, образцы концентрата — кварцевым монцодиоритом и кварцевым сиенитом [27].

Результаты показали изменения эффективности выщелачивания при разной концентрации серной кислоты. Эксперименты длились 1 ч при температуре 25 °С. С увеличением концентрации кислоты повышается эффективность выщелачивания, причем доля извлечения при концентрации 4 М уменьшается. Это происходит в результате повторного осаждения РЗЭ в виде форм с сульфатом кальция. Образуются гидратированные сульфаты кальция (гипс, гемигидрат, ангидрат), так как кальций и сульфат присутствуют в водном растворе [28].

Рентгеновской дифракцией обнаружено, что после выщелачивания в растворе присутствует гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ангидрит CaSO_4 . Такой остаток может содержать редкоземельные элементы в виде изоморфного замещения ионов кальция Ca^{2+} , так как кальций и РЗЭ имеют схожий радиус ионов [29].

На рис. 4 представлено изменение доли извлечения в зависимости от времени при использовании серной кислоты с концентрацией 12 М. С повышением времени выщелачивания от 1 до 4 ч доля извлечения значительно увеличивается. Спустя 6 ч реакция выщелачивания достигает равновесного состояния. Общее количество растворимого кальция изменяется в зависимости от концентрации серной кислоты по характеру, схожему с выщелачиванием. Можно предположить, что серная кислота не является подходящим реагентом для такого минерала, поскольку побочная реакция сульфатного осаждения кальция ограничивает долю извлечения РЗЭ, которая не превышает 62 %. Большая концентрация растворимого кальция приводит к осложнениям процесса извлечения РЗЭ из-за дополнительного осаждения или экстракции в растворе.

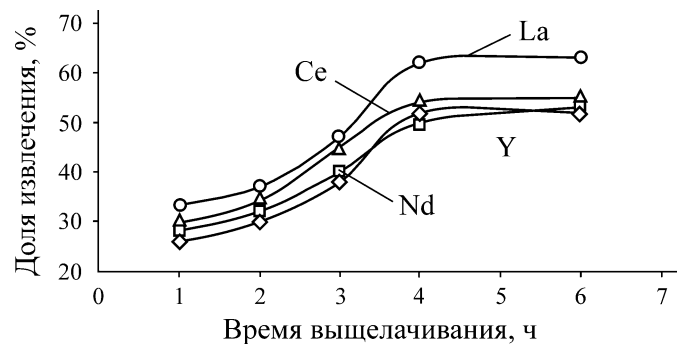


Рис. 4. Доля извлечения РЗЭ в зависимости от времени при использовании серной кислоты: температура 25 °С, концентрация 12 М, соотношении жидкость : твердое вещество 5 : 1

Использование серной кислоты, обеспечивающей максимальное извлечение циркония и других РЗЭ в насыщенном растворе в процессе выщелачивания эвдиалита, приводит к значительному образованию геля кремниевой кислоты и большому количеству гипса и нерастворимых сульфатов, что способствует потерям циркония и других редкоземельных металлов в 2–5 раз [11].

На рис. 5 показано изменение доли извлечения РЗЭ в зависимости от концентрации соляной кислоты. При концентрации менее 1 М доля извлечения находится около нуля, при концентрации 3 М она достигает 90 %. Тем не менее количество кальция в растворе остается на высоком уровне.

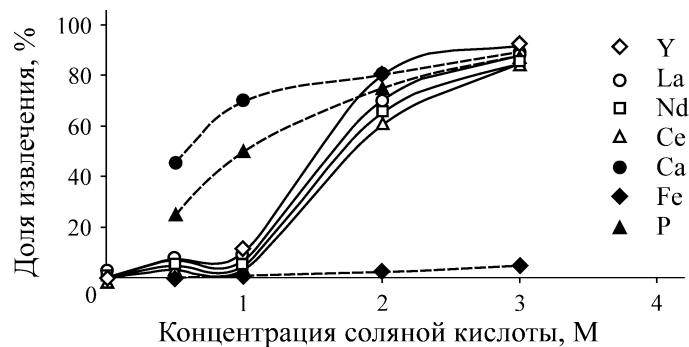


Рис. 5. Доля извлечения РЗЭ при различных значениях концентрации соляной кислоты: температура 25 °С, время выщелачивания 2.5 ч, соотношение жидкость : твердое вещество 5 : 1

Изменение доли извлечения РЗЭ в зависимости от концентрации азотной кислоты приведено на рис. 6. При концентрации 1 М доля извлечения находится около нуля, кроме иттрия, в то время как доля извлечения таких загрязнителей, как Р и Са, имеет достаточно высокий уровень. Однако доля извлечения РЗЭ достигает почти 90 % при увеличении концентрации до 3 М. Результаты данных испытаний аналогичны случаю с соляной кислотой. Ввиду большей стоимости азотной кислоты по сравнению с соляной, в дальнейших испытаниях она не рассматривалась. Итак, в качестве оптимального выщелачивателя апатитовой руды, содержащей РЗЭ, выбрана соляная кислота.



Рис. 6. Доля извлечения РЗЭ и загрязнителей при различных значениях концентрации азотной кислоты: температура 25 °С, время выщелачивания 2.5 ч, соотношение жидкость : твердое вещество 5 : 1

На рис. 7 представлена зависимость доли извлечения РЗЭ из концентрата апатита от температуры гидролизного выщелачивания при постоянных условиях: время 3 ч, отношение твердых веществ к жидкости 1.75. Структура апатита не растворяется в воде из-за сильных связей между редкоземельным элементом и кислородом. В кислотной среде эти связи разрушаются и образуются растворимые сульфаты РЗЭ. Во время гидролизного выщелачивания происходят следующие реакции [30]:

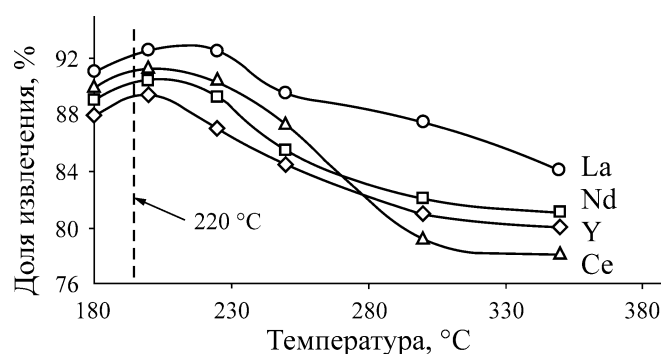
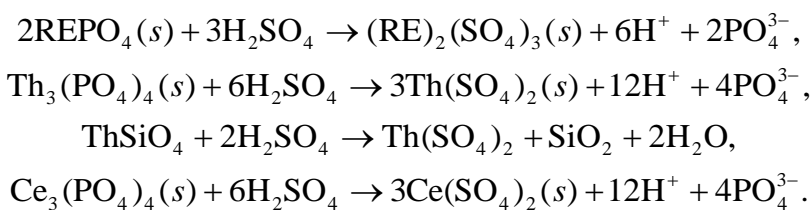
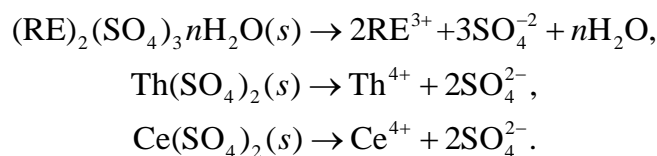


Рис. 7. Доля извлечения РЗЭ из концентрата апатита гидролизным выщелачиванием в зависимости от температуры: время 3 ч, соотношение жидкость : твердое вещество 1.75

Повышение температуры приводит к низкой доле извлечения гидролизным выщелачиванием (рис. 7). Согласно [30, 31], гидролизный остаток не должен высушиваться полностью, так как при высоких температурах повышается количество нерастворимых соединений, что приводит к снижению доли извлечения. Одна из причин низкой доли извлечения — увеличение количества нерастворимых соединений. Система взаимодействует с внешним воздухом и при повышении температуры увеличивается степень испарения серной кислоты, поскольку гидролизное выщелачивание не происходит в вакууме. Время взаимодействия (время реакции) между жидкостью (серная кислота) и твердым веществом (концентрат апатита) уменьшается.

На рис. 7 пунктиром показаны результаты изменения доли извлечения РЗЭ при постоянных условиях (220 °С и 3 ч) в зависимости от различных соотношений жидкость/твердое вещество. При увеличении данного соотношения доля извлечения РЗЭ растет. Увеличение соотношения жидкость/твердое вещество от 0.5 до 2 приводит к росту доли извлечения РЗЭ из минералов до 90%. При дальнейшем увеличении данного соотношения свыше 2 значительного изменения доли извлечения не происходит. Повышение доли извлечения при росте соотношения жидкость/твердое вещество объясняется эффективным взаимодействием между жидкостью и твердым веществом при наличии кислоты в среде протекания реакции. Предлагаются следующие оптимальные условия для гидролизного выщелачивания: температура 220 °С, время выщелачивания 3 ч, соотношение жидкость/твердое вещество 2. Эти условия использовались для получения сухого серого твердого осадка остатка, который применялся для испытаний по выщелачиванию.

Обнаружено, что сухая серая гидролизная масса в основном состоит из сульфатных солей редкоземельных элементов, растворенных в воде на стадии выщелачивания. Тем не менее некоторые примеси в непрореагировавшем апатите, содержащем фосфаты РЗЭ и нерастворимые соединения, находятся в виде осадка. На стадии выщелачивания происходят следующие реакции [31]:



На рис. 8 показано влияние времени водного выщелачивания на долю извлечения РЗЭ при постоянных условиях (соотношение жидкость/твердое вещество 5, температура 25 °С). Наибольшая доля извлечения за 5 ч La, Ce, Nd и Y составила 55.50, 54.45, 58.20 и 60% соответственно, при 80 °С наибольшая доля извлечения La, Ce, Nd и Y — 84, 83.50, 54.35 и 86% соответственно.

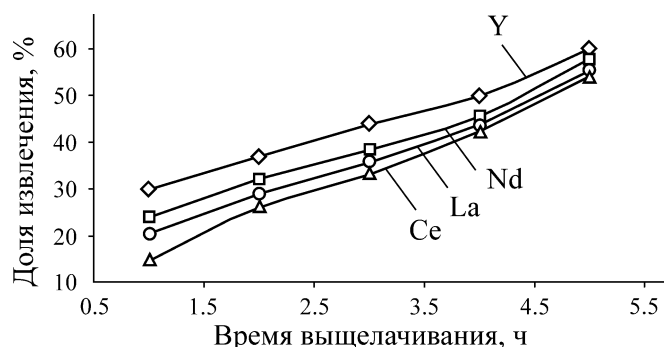


Рис. 8. Доля извлечения РЗЭ в зависимости от времени водного выщелачивания: температура 25 °С, соотношение жидкость : твердое вещество 5

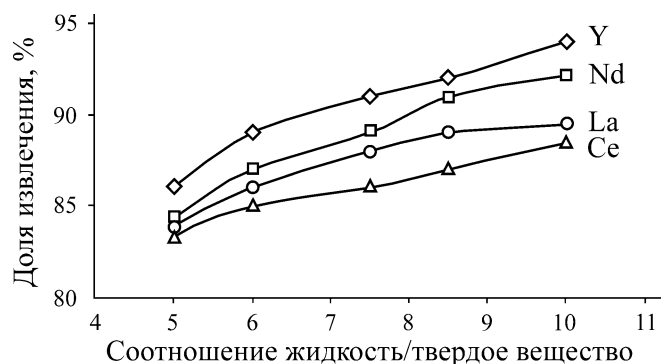


Рис. 9. Доля извлечения РЗЭ в зависимости от соотношения жидкость : твердое вещество: температура 80 °С, время 5 ч

На рис. 9 отражено влияние соотношения жидкость/твердое вещество на долю извлечения РЗЭ при постоянных условиях (время 5 ч, температура 80 °С). При соотношении жидкость/твердое вещество 10 наибольшая доля извлечения La, Ce, Nd и Y составила 89.50, 88.45, 92.20 и 94 % соответственно. При увеличении соотношения жидкость/твердое вещество повышается доля извлечения редкоземельных элементов в результате увеличения твердых и жидких поверхностей контакта, между которыми происходит реакция. В ходе выщелачивания разрушается твердое вещество, образуются новые поверхности контакта, требующие большего количества жидкости для реагирования. Повышение соотношения жидкость/твердое вещество приводит к насыщению раствора, что увеличивает долю извлечения [32, 33]. Оптимальные условия водного выщелачивания: время 5 ч, температура 80 °С, соотношение жидкость/твердое вещество 10. При данных условиях получены следующие максимальные доли извлечения La, Ce, Nd и Y: 89.50, 88.45, 92.20 и 94 % соответственно.

ВЫВОДЫ

Проведены испытания кислотного и водно-гидролизного выщелачивания концентрата апатита, полученного из хвостов обогащения железной руды, с применением серной, соляной и азотной кислот. С помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой установлено, что в состав концентрата апатита входят редкоземельные элементы La, Ce, Y и Nd с долей 4.86 %. Согласно минералогическому анализу, основными минералами концентрата являются кварц, апатит, кальцит, магнетит и альбит. Изучение полированных сечений показало, что в диапазонах $-150+100$, $-150+75$ и -75 мкм апатит обладает степенями свободы 55, 75 и 82 % соответственно. Электронный анализ микропроб выявил, что в ходе кислотного выщелачивания с помощью серной кислоты при повышении концентрации кислоты до 2 М доля извлечения РЗМ увеличивается. Однако при дальнейшем увеличении концентрации кислоты до 4 М образуются нерастворимые гидратированные кальциевые соли, содержащие РЗМ, поэтому доля извлечения уменьшается. При кислотном выщелачивании серной кислотой при оптимальных условиях достигнута максимальная доля извлечения РЗМ, равная 62 %. Результаты выщелачивания с использованием соляной и азотной кислот показали, что при оптимальных условиях (25 °С, время 2.5 ч, соотношение жидкость/твердое вещество 5 : 1, концентрация кислоты 3 М) доля извлечения Y, La, Nd и Ce составила ~ 90 %. При гидролизном выщелачивании с использованием серной кислоты в следующих условиях: температура 220 °С, время 3 ч, соот-

ношение жидкость/твердое вещество 2) доля извлечения La, Ce, Nd и Y равнялась 93.22, 92.22, 92.04 и 91 % соответственно. При водном выщелачивании в следующих условиях: время 5 ч, температура 80 °C, соотношение жидкость/твердое вещество 10, получены максимальные значения доли извлечения La, Ce, Nd и Y: 89.50, 88.45, 92.20 и 94 % соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Kim E. and Osseo-Asare K.** Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh–pH diagrams for the systems Th^- , Ce^- , La^- , Nd^- (PO_4)–(SO_4)– H_2O at 25 °C, *Hydrometallurgy*, 2012, Vol. 113–114. — P. 67–78.
2. **Kim E., Bae I., Chai S., and Shin H.** Mechanochemical decomposition of monazite to assist the extraction of rare earth elements, *J. of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 486, Issues 1–2. — P. 610–614.
3. **Rare element**, Resources Ltd., News releases, 2011.
4. http://www.lighting.philips.com/pwc_li/us_en/lightcommunity/trends/phosphor/assets/philips_REO_Brochure_P-6281.pdf.
5. **Gupta C. and Krishnamurthy N.** Extractive metallurgy of rare earths, New York, CRC Press, 2004. — 462 p.
6. **Preston J. S., Cole P. M., Craig W. M., and Feather A. M.** The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by product. Part 1: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction, *Hydrometallurgy*, 1996, Vol. 41, No. 1. — P. 1–19.
7. **Habashi F.** Extractive metallurgy of rare earths, *Can. Metall. Q.*, 2013, Vol. 52, No. 3. — P. 224–233.
8. **Chi R., Tian J., Zhu G., Wu Y., Li S., Wang. C., and Zhou Z. A.** Kinetics of rare earth leaching from a manganese-removed weathered rare-earth mud in hydrochloric acid solutions, *Separ. Sci. Technol.*, 2006, Vol. 41. — P. 1099–1113.
9. **Zielinski S., Szczepanik A., and Buca B.** Recovery of lanthanides from Kola Apatite in phosphoric acid manufacture, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1993, Vol. 56. — P. 355–360.
10. **Martin P., Carlot G., Chevalier A., Den-Auwer C., and Panczer G.** Mechanisms involved in thermal diffusion of rare earth elements in apatite, *J. Nucl. Mater.*, 1999, Vol. 275. — P. 268–276.
11. **Chanturia V. A., Minenko V. G., Koporulina E. V., Ryazantseva M. V., and Samusev A. L.** Influence of acids on extraction efficiency of zirconium and rare earth metals in eudialyte concentrate leaching, *J. Min. Sci.*, 2019, Vol. 55, No. 6. — P. 984–994.
12. **Razmyslov I. N., Kotova O. B., Silaev V. I., Rostovtsev V. I., Kiseleva D. V., Kondrat'ev S. A.** Microphase heterogenization of high-iron bauxite as. A result of thermal radiation, *J. Min. Sci.*, 2019, Vol. 55, No. 5. — P. 811–823.
13. **Kim R., Cho H., Han K. N., Kim K., and Mun M.** Optimization of acid leaching of rare-earth elements from Mongolian apatite-based ore, *Minerals*, 2016, Vol. 63, No. 6. — P. 1–15.
14. **Purwanti T., Setyadi M., Astuti W., Perdana I., and Tri Bayu Murti Petrus H.** Phosphate decomposition by alkaline roasting to concentrate rare earth elements from monazite of Bangka Island, Indonesia, *J. Min. Sci.*, 2020, Vol. 56. — P. 477–485.
15. **Jorjani E., Bagherieh A. H., and Chelgani S. C.** Rare earth element leaching from Chadormalu apatite concentrate: Laboratory studies and regression predictions, *Korean J. Chem. Eng.*, 2011, Vol. 28. — P. 557–562.
16. **Aly M. M. and Mohammed N. A.** Recovery of lanthanides from Abu Tartur phosphate rock, Egypt. *Hydrometallurgy*, 1999, Vol. 52. — P. 199–206.

17. **Sandström A. and Fredriksson A.** Apatite for extraction — Leaching of Kiirunavaara apatite for simultaneous production of fertilizers and REE, In Proc. of the 26th Int. Miner. Proces. Congress, IMPC-2012, Innovative Proc. for Sustainable Growth, New Delhi, India, 2012. — P. 4707–4714.
18. **Pereira F. and Bilal E.** Phosphoric acid extraction and rare earth recovery from apatites of the Brazilian Phosphatic ores, Romanian J. Mineral. Depos., 2012, Vol. 85. — P. 49–52.
19. **Habashi F.** The recovery of the lanthanides from phosphate rock, J. Chem. Technol. Biotechnol. Chem. Technol., 1985, Vol. 35. — P. 5–14.
20. **Chanturia V. A., Koporulina E. V., Minenko V. G., and Samusev A. L.** Energy effects on structural and chemical transformations of base minerals of eudialyte concentrate in nitric acid leaching, J. Min. Sci., 2019, Vol. 55, No. 4. — P. 634–642.
21. **Chanturia V. A., Bunin I. Zh., Ryazantseva M. V., Chanturia E. L., Samusev A. L., Koporulina E. V., and Anashkina N. E.** Intensification of eudialyte concentrate leaching by nanosecond high-voltage pulses, J. Min. Sci., 2018, Vol. 54, No. 4. — P. 646–655.
22. **Chappell B. W. and White A. J. R.** I- and S-type granites in the Lachlan fold belt, Transactions of the royal society of Edinburgh, Earth Sci., 1992, Vol. 83. — P. 1–26.
23. **Kanen R.** Distinguishing between S- and I-type granites, Minerals Services, Melbourne, Australia, 2001. — 4 p.
24. **Villaseca C., Barbero L., and Herreros V.** A re-examination of the typology of peraluminous granite types in intracontinental orogenic belts, Trans R Soc Edin b, Earth Sci., 1998, Vol. 89. — P. 113–119.
25. **Cox K. G., Bell J. D., and Pankhurst R. J.** The interpretation of igneous rocks, George, Allen and Unwin, London, 1979. — 450 p.
26. **Middlemost E. A. K.** Magmas and magmatic rocks, an introduction to igneous petrology, Longman, London, 1994. — 266 p.
27. **Debon F. and Le Fort P.** A cationic classification of common plutonic rocks and their magmatic associations: Principles, method, applications, Bulletin de Minéralogie, 1988, Vol. 111. — P. 493–510.
28. **El-Nadi Y., El-Hefny N. E., and Aly H. F.** Solvent extraction and recovery of Y(III) and Yb(III) from fluor spar mineral, Int. J. of Minerals, Metall. and Mater., 2013, Vol. 20. — P. 713–719.
29. **Azimi G. and Papangelakis V. G.** The Solubility of gypsum and anhydrite in simulated laterite pressure acid leach solutions up to 250 °C, Hydrometallurgy, 2010, Vol. 102. — P. 1–13.
30. **Wang L., Long Z., Huang X., Yu Y., Cui D., and Zhang G.** Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid, Hydrometallurgy, 2010, Vol. 101. — P. 41–47.
31. **Gupta C. K.** Hydrometallurgy in extraction processes, Wiley-VCH, 1990. — 280 p.
32. **Hu Z. and Qi L.** Sample digestion methods, Elsevier Ltd., 2014. — P. 87–109.
33. **Kumari A., Panda R., Jha M. K., Lee J. Y., Kumar J. R., and Kumar V.** Thermal treatment for the separation of phosphate and recovery of rare earth metals (REMs) from Korean monazite, J. of Industrial and Eng. Chemistry, 2014, Vol. 21. — P. 696–703.

Поступила в редакцию 06/VIII 2020

После доработки 16/XI 2020

Принята к публикации 15/I 2021