

УДК 669.296:66.081:546.175.323'123

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ СОРБЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ В АЗОТНО- И СОЛЯНОКИСЛОТНЫХ СРЕДАХ

©2023 г. Э.П. Локшин, О.А. Тареева, С.В. Дрогобужская

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты
E-mail: Lokshin.ep@gmail.com*

Поступила в редакцию 9 ноября 2022 г.

После доработки 5 декабря 2022 г. принята к публикации 6 декабря 2022 г.

Исследовано влияние условий проведения сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата в низкоконицентрированных азотно- и солянокислотных растворах (концентрация и расход кислоты, температура и длительность процесса, расход сорбента) на эффективность извлечения в сульфокатионит ценных металлов (цирконий, гафний, ниобий, редкоземельные элементы, титан, марганец). Определены оптимальные условия проведения процесса. Показано, что сорбционная конверсия в азотнокислотных растворах более эффективна для отделения ценных компонентов от кремнеземной составляющей эвдиалитового концентрата по сравнению как с традиционным методом азотнокислотного разложения, так и с методом сорбционной конверсии в серно- и солянокислотных средах. Обсуждаются причины потерь ценных металлов и поведение природных радионуклидов.

Ключевые слова: эвдиалитовый концентрат; извлечение ценных металлов; азотная кислота; соляная кислота; сорбционная конверсия.

Метод сорбционной конверсии в азотнокислотной среде перспективен для переработки эвдиалитового концентрата (по тексту далее — концентрат), так как позволяет эффективно разделить содержащиеся в концентрате ценные металлы и кремнеземную составляющую, значительно уменьшить расход кислоты и, как следствие, количество требующих утилизации солевых отходов [1].

Полагали, что процесс может быть успешным и при использовании соляной кислоты. При этом учитывали, что для водоемов хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного назначения предельно допустимая концентрация нитрат-иона значительно меньше, чем хлорид-иона.

Настоящая работа выполнена с целью углубленного исследования азотно- и солянокислотного разложения эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии.

Получение целевых продуктов при переработке насыщенного металлами сульфокатионита, а также методы утилизации образующихся в процессе содержащих кремне-

зем кислотных растворов предполагается рассмотреть в отдельных публикациях.

Материал, методика и проведение эксперимента. Химический и минералогический составы использовавшегося в работе концентрата, методики эксперимента и анализов изложены в нашей статье, опубликованной ранее [1].

Концентрат содержит как разлагающиеся в условиях проведения процесса (эвдиалит, нефелин, лампрофиллит), так и устойчивые (полевые шпаты, эгирин, лопарит) минералы. В исследовавшейся партии концентрата содержание не разлагавшихся в процессе сорбционной конверсии минералов составляло ~15 мас.%, в том числе ~1 мас.% лопарита, а содержание лампрофиллита ~4,5 мас.%. Распределение редких элементов между основными редкометалльными минералами концентрата приведено в табл. 1. Предварительно концентрат измельчали до крупности –0,2 мм.

В работе использовали HNO_3 (ГОСТ 4461—77) и HCl (ГОСТ 3118—77) квалифи-

Таблица 1

**Распределение редких элементов
между основными редкометалльными минералами
эвдиалитового концентрата**

Минерал	Содержание элемента, отн. %			
	Zr	ΣTr^*	Nb	Ti
Эвдиалит	99,85	88,2	78,6	26,2
Лопарит	0,01	11,5	20,2	14,4
Лампрофиллит	0,14	0,3	1,2	59,4

*Редкоземельные элементы (РЗЭ).

кации х.ч., сульфокатионит КУ-2-8ЧС (ГОСТ 20298—74). Растворы кислот заданной концентрации $C_{\text{кисл}}$ готовили их разбавлением дистиллированной водой.

Удельную эффективную радиоактивность $A_{\text{эф}}$ рассчитывали по уравнению

$$A_{\text{эф}} = A_{\text{Ra}} + 1,3A_{\text{Th}} + 0,09A_{\text{K}}, \quad (1)$$

где A_{Ra} , A_{Th} — удельная радиоактивность соответственно ^{226}Ra и ^{232}Th , находящихся в радиоактивном равновесии с остальными членами рядов ^{238}U и ^{232}Th ; A_{K} — удельная радиоактивность калия-40.

Условия проведения экспериментов и их влияние на величины убыли массы, степени заполнения γ сорбционной емкости (СОЕ) сорбента, концентрации кремнезема в жидкой фазе $C_{\text{SiO}_2}^{\text{ж}}$ и природы образующейся жидкой фазы обобщены в табл. 2. Расход кислоты α , определявшийся концентрацией раствора $C_{\text{кисл}}$ и величиной отношения Ж/Т, составлял 22—110% от стехиометрически необходимого. Отношение объема кислотного раствора (мл) и массы концентрата (г) Ж/Т изменялось в пределах от 10 до 35. Расход сорбента β и степень заполнения СОЕ сорбента γ оценивали в процентах от теоретически необходимого для сорбции в предположении, что катионы сорбируются в виде Me^{n+} . Реальное значение β было больше, а значе-

Таблица 2

**Влияние условий проведения процесса на величины убыли массы,
степени заполнения сорбционной емкости сорбента, концентрации кремнезема в жидкой
фазе $C_{\text{SiO}_2}^{\text{ж}}$ и природа образующейся жидкой фазы (Кз — кремнезоль, Кг — кремнегель)**

Опыт	$t, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$C_{\text{кисл.}}$ мас. %	$\tau, \text{ ч}$	Ж/Т	α	β	Убыль массы, %	$\gamma, \text{ } \%$	Жидкая фаза	$C_{\text{SiO}_2}^{\text{ж}}$, мг/л
					%					
Конверсия в азотнокислотной среде										
1	20	1,5	6	35	58	92	29,4	42,2	Кз	1543
2	20	2,0	6	35	77	92	40,0	68,0	Кз	2400
3	20	2,5	4	15	41	92	45,0	48,0	Кз	12454
4	40	2,0	10	20	44	115	59,1	49,2	Кз	11357
5	40	2,5	4	15	41	92	39,8	41,0	Кз	8881
6	40	3,0	4	15	50	92	43,6	44,0	Кз	8317
7	60	2,0	10	15	33	115	82,4	57,3	Кз+Кг	9318
8	60	2,0	10	25	55	115	72,5	52,5	Кз	12430
9	80	2,0	4	10	22	80	44,0	84,5	Кз+Кг	6000
10	80	2,0	4	15	33	69	75,6	95,0	Кг+Кз	6214
11	80	2,0	6	35	77	92	80,1	67,9	Кз	7660
12	80	2,0	4	50	110	115	72,9	57,3	Кз	5350
13	80	2,0	10	25	55	115	80,4	58,1	Кз	14357
14	80	2,0	10	35	77	115	80,8	64,5	Кз	7450
15	100	2,0	6	35	77	92	80,1	59,5	Кз	4880
Конверсия в солянокислотной среде										
16	40	1,14	10	20	43	115	60,5	48,9	Кз	9460
17	80	1,14	10	15	32	115	86,0	66,1	Кг+Кз	12900
18	80	1,14	10	35	75	115	76,5	51,6	Кз+Кг	8400
19	80	1,4	10	15	40	115	84,8	66,6	Кг+Кз	4477

ние γ меньше, так как элементы IV, V групп и, возможно, III группы Периодической системы сорбировались в виде катионов с меньшей величиной заряда. Кроме того, при расчете β не учитывали, что концентрат содержит неразлагающиеся минералы.

Несмотря на различие массовых концентраций HNO_3 и HCl , как видно из данных табл. 3, кислотность растворов имела сопоставимые значения.

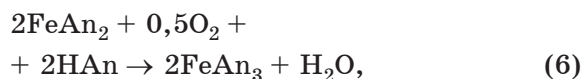
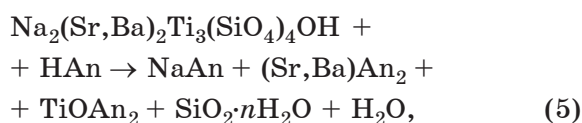
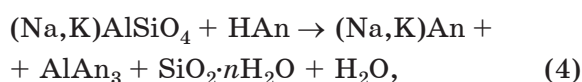
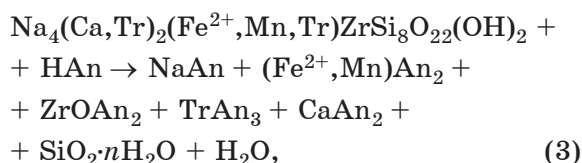
В табл. 4 приведено распределение наиболее ценных и радиоактивных компонентов концентрата между продуктами, получающимися в процессе сорбционной конверсии.

Приведенные в табл. 5 коэффициенты распределения K_d при сорбции рассчитаны по уравнению:

$$K_d = \frac{m_c V_p}{m_p V_c}, \quad (2)$$

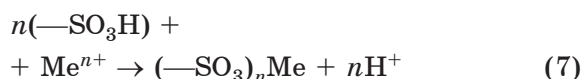
где m_c , m_p — масса компонентов соответственно в равновесном сорбенте и растворе; V_p — объем раствора; V_c — объем сорбента.

Обсуждение результатов. Эвдиалит, нефелин и лампрофиллит могут взаимодействовать с азотной и соляной кислотами по реакциям:



где $\text{An} = \text{NO}_3^-$ или Cl^- .

В начале процесса кислотность растворов быстро снижается и затем вследствие сорбции катионов сульфокатионитом по реакции



в значительной степени восстанавливается и поддерживается на определенном уровне до конца процесса. При этом, несмотря на рас-

Таблица 3

Концентрация свободных ионов водорода $[\text{H}^+]$ при 25 °С в использовавшихся для проведения экспериментов кислотных растворах

$C_{\text{кисл}}, \text{мас. \%}$	$[\text{H}^+], \text{г-ион/л}$	pH
Раствор HNO_3		
1,5	0,240	0,62
2,0	0,320	0,49
2,5	0,402	0,40
3,0	0,483	0,32
Раствор HCl		
1,14	0,314	0,50
1,4	0,386	0,41

ход кислоты, значительно меньший стехиометрически необходимого, растворы остаются кислотными. Так, pH полученных при использовании 2 мас.% HNO_3 и $\alpha = 33\%$ кремнезоль составлял 0,81—0,95. Увеличение pH (см. табл. 3) главным образом определялось постепенным накоплением в жидкой фазе более трудно сорбирующегося натрия, концентрация которого зависела от величин отношения Ж/Т и убыли массы (степени разложения концентрата), не превышая 2 г/л в пересчете на Na_2O как в азотно-, так и солянокислотных растворах.

Из диаграмм распределения гидроксокомплексов четырехвалентных титана, циркония и гафния в зависимости от концентрации ионов водорода [2] следует, что в растворах 1,5—3,0 мас.% HNO_3 и 1,12—1,4 мас.% HCl (pH 0,41—0,5) эти элементы образуют частично либо положительно заряженные гидроксокомплексы, которые могут сорбироваться сульфокатионитом, либо нейтральные молекулы $\text{Me}(\text{OH})_4$, доля которых снижается при увеличении кислотности раствора, а при равной кислотности возрастает от титана к гафнию. Соотношение образуемых этими элементами ионных форм должно зависеть не только от кислотности растворов, но и от вида кислотного лиганда.

Информация об ионных формах ниобия и тантала в азотно- и солянокислотных растворах практически отсутствует. При 20 °С свежееосажденный гидроксид ниобия слабо растворим в азотной и соляной кислотах: в пересчете на Nb_2O_5 0,071—0,075 г/л при

Таблица 4

Распределение ценных и радиоактивных металлов концентрата между продуктами: 1 — сорбент; 2 — кремнезоль; 3 — кремнегель; 4 — твердый остаток

Опыт	Извлечение Zr, %				Извлечение Hf, %				Извлечение ΣTr, %				Извлечение Nb, %			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Конверсия в азотнокислотной среде																
1	31,0	0,47	—	68,5	40,6	0,36	—	59,1	30,8	0,20	—	69,0	9,4	4,54	—	86,1
2	35,5	0,30	—	64,2	48,0	0,48	—	50,6	39,0	0,69	—	60,3	23,6	11,4	—	65,0
3	32,0	1,3	—	66,7	43,5	1,76	—	54,8	49,8	0,54	—	49,6	14,6	9,5	—	75,9
4	69,1	2,6	—	28,3	73,7	3,4	—	22,9	62,8	0,31	—	36,9	13,4	37,3	—	49,3
5	22,0	1,0	—	77,0	40,8	1,40	—	57,8	32,3	0,21	—	67,5	16,4	7,6	—	76,0
6	30,8	1,4	—	67,7	44,2	1,84	—	53,9	48,7	0,54	—	51,8	18,2	9,2	—	72,6
7	84,2	3,1	7,3	5,4	81,8	4,2	9,1	4,9	80,4	0,06	7,1	12,5	38,4	16,1	24,1	21,4
8	77,6	5,1	—	17,3	73,3	8,7	—	18,0	85,6	0,41	—	14,0	35,3	35,8	—	28,9
9	69,7	0,6	20,7	9,0	69,3	1,0	24,2	5,6	83,6	0,11	5,0	11,3	16,8	2,1	58,8	22,3
10	72,2	2,5	14,0	11,3	71,1	4,5	17,0	7,4	80,4	0,11	4,8	14,6	26,3	12,0	43,0	18,6
11	78,9	7,4	—	13,7	84,1	10,2	—	5,8	84,2	0,26	—	15,6	45,2	34,5	—	20,3
12	76,6	3,9	—	19,5	78,9	6,9	—	14,2	77,2	0,34	—	22,5	23,8	26,4	—	49,8
13	83,6	7,5	—	8,9	76,3	14,2	—	9,5	86,5	0,14	—	13,4	43,8	31,2	—	25,0
14	85,8	4,7	—	9,5	86,3	6,7	—	7,0	80,3	0,24	—	19,5	44,8	19,7	—	35,5
15	59,4	2,5	—	38,1	65,9	5,0	—	29,1	93,9	0,1	—	6,0	33,8	8,7	—	57,5
Конверсия в серноокислотной среде																
16	69,1	2,3	—	28,6	72,6	4,2	—	23,2	64,7	0,16	—	35,1	22,1	34,3	—	43,6
17	80,9	2,4	9,7	7,0	80,7	3,4	10,7	5,2	79,1	0,06	9,7	11,1	31,5	13,7	30,4	24,4
18	78,9	6,4	2,4	12,3	76,6	9,5	2,6	11,3	83,5	0,17	2,2	14,1	17,7	37,4	6,7	38,2
19	78,3	1,0	14,2	6,5	75,4	1,6	16,9	6,1	78,5	0,05	10,6	10,8	22,4	5,1	47,0	25,5
Опыт	Извлечение Ti, %				Извлечение Mn, %				Извлечение Th, %				Извлечение U, %			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Конверсия в азотнокислотной среде																
1	10,4	0,34	—	89,2	37,2	0,43	—	62,4	21,9	0,14	—	78,0	68,3	0,35	—	31,3
2	12,2	1,4	—	86,4	31,4	1,2	—	67,4	29,4	0,6	—	70,0	33,7	0,51	—	65,8
3	7,3	0,84	—	91,8	51,1	1,0	—	47,8	23,4	0,60	—	76,0	49,9	0,62	—	49,5
4	38,6	2,2	—	59,2	61,5	1,9	—	36,6	35,7	0,08	—	64,0	77,0	0,82	—	22,2
5	19,9	0,86	—	79,2	42,5	0,81	—	56,7	26,5	0,70	—	72,8	45,3	0,71	—	54,0
6	7,8	1,9	—	90,4	51,0	2,2	—	46,7	43,3	0,74	—	56,0	48,8	1,09	—	51,1
7	25,6	3,3	13,4	57,7	81,8	2,4	5,6	10,2	63,6	0,03	16,6	19,8	83,7	0,44	6,4	8,44
8	57,9	2,1	—	40,0	72,5	3,4	—	24,1	79,3	0,78	—	20,0	64,3	0,7	—	35,0
9	52,4	1,2	12,8	33,6	82,9	1,1	5,5	10,5	58,4	0,08	15,5	26,1	81,1	0,25	7,0	11,6
10	56,0	3,4	11,4	29,2	78,4	3,0	5,3	13,2	65,8	0,06	9,1	25,1	87,4	6,44	5,8	6,1
11	27,4	10,5	—	62,1	73,8	8,3	—	17,9	68,3	0,10	—	31,6	90,4	1,79	—	7,8
12	0,1	2,7	—	97,2	69,2	4,1	—	26,7	58,1	0,06	—	41,8	95,3	0,9	—	3,8
13	68,2	3,1	—	28,7	83,8	3,6	—	12,6	86,9	0,5	—	12,6	76,3	0,75	—	23,0
14	30,8	11,1	—	58,1	79,9	7,4	—	12,7	87,8	0,2	—	12,0	88,0	0,9	—	11,1
15	49,4	4,3	—	46,3	56,0	2,8	—	42,2	58,1	0,06	—	41,9	81,7	0,54	—	17,8
Конверсия в серноокислотной среде																
16	24,1	2,2	—	73,7	63,0	2,0	—	35,0	19,9	0,06	—	80,0	77,0	0,76	—	22,2
17	32,3	4,7	13,4	49,6	80,7	3,0	6,6	9,7	46,9	0,04	23,2	29,8	82,0	0,4	8,2	9,3
18	16,2	7,9	2,8	73,1	72,8	5,9	1,9	19,3	85,9	0,09	4,0	10,0	83,4	1,09	2,2	13,3
19	45,4	4,4	18,5	31,7	82,9	2,9	7,6	6,6	71,4	0,02	14,0	14,0	81,8	0,44	8,9	8,9

Таблица 5

Коэффициенты распределения при азотно- и солянокислотной сорбционной конверсии концентрата									
Опыт	C _{кисл} , мас. %	Коэффициент распределения K _d							
		ΣTr	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U
Конверсия в азотнокислотных растворах									
1	1,5	674	134	288	493	9,0	4,6	683	854
2	2,0	247	39,2	518	438	8,8	3,5	214	289
3	2,5	230	21,8	61,6	61,7	3,8	1,5	97,5	201
4	2,0	405	35,6	52,9	42,8	0,7	0,2	892	188
5	2,5	384	58,0	55,6	72,9	5,5	3,9	94,6	160
6	3,0	225	10,3	53,9	60,1	4,9	4,0	147	112
7	2,0	1890	11,6	41,4	28,9	3,6	1,2	3180	285
8	2,0	522	68,3	15,2	21,0	2,5	2,1	254	230
9	2,0	1085	65,1	161	98,9	11,4	Н.а.	1389	464
10	2,0	1848	42,4	74,4	41,0	7,1	Н.а.	2808	346
11	2,0	1416	11,4	46,5	36,2	5,7	0,7	3049	221
12	2,0	794	0,13	68,7	40,0	3,2	1,2	3390	371
13	2,0	1496	54,3	27,9	13,4	3,5	1,5	426	143
14	2,0	1147	9,7	63,9	45,0	8,0	0,3	1536	347
15	2,0	4108	50,5	23,5	58,1	17	1,1	1891	144
Конверсия в солянокислотных растворах									
16	1,14	809	21,6	60,1	34,6	1,3	0,1	663	203
17	1,14	1977	10,1	50,6	35,8	3,4	1,0	1758	280
18	1,14	1807	7,2	43,1	285	1,7	1,0	5010	268
19	1,4	2350	15,5	113	70,7	6,6	1,4	5355	279
Опыт	C _{кисл} , мас. %	Коэффициент распределения K _d							
		Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Al	Fe
Конверсия в азотнокислотных растворах									
1	1,5	32,5	28,8	476	101	404	379	742	74,6
2	2,0	13,5	29,4	153	57,9	471	113	269	79,3
3	2,5	16,5	33,4	422	33,7	198	123	293	93,0
4	2,0	7,4	20,1	126	42,3	119	64	407	106
5	2,5	11,2	22,1	415	43,7	279	131	227	75,7
6	3,0	7,7	10,0	253	25,7	99,7	57,5	168	129
7	2,0	4,0	9,0	302	24,9	92,5	50,7	339	157
8	2,0	3,6	8,9	20,9	47,8	123	53,3	175	63,2
9	2,0	6,9	32,3	427	43,8	216	110	522	1846
10	2,0	4,0	43,0	502	51,3	46,2	65,3	704	1246
11	2,0	5,5	10,4	186	21,2	74,8	39,0	272	210
12	2,0	4,9	21,6	244	22,7	71	59,2	541	7126
13	2,0	3,6	12,5	5,4	38,2	118	58,4	320	121
14	2,0	4,9	11,5	174	16,4	26,8	37,8	232	436
15	2,0	7,8	22,7	1720	64,2	197	87,2	2956	178
Конверсия в солянокислотных растворах									
16	1,14	7,2	19,3	153	15,3	192	64,4	268	63,5
17	1,14	3,5	13,5	232	18,9	85	40,2	568	54,1
18	1,14	4,9	11,7	166	19,1	110	43,0	414	39,4
19	1,4	3,9	24,4	307	21,0	58,6	42,9	3300	61,2

$C_{\text{HNO}_3} = 13,5\text{—}44,5$ мас. % и $0,072$ г/л при $C_{\text{HCl}} = 6,5$ мас. % [3]. Таким образом, поглощение сорбентом ниобия при сорбционной конверсии концентрата представлялось возможным.

Как видно из данных табл. 2, высокая степень разложения концентрата достигалась растворами 2 мас. % HNO_3 или 1,14—1,4 мас. % HCl при температуре 60—100 °С и длительности взаимодействия не менее 6 ч. Получавшаяся в процессе жидкая фаза (Ж) представляла собой либо кремнезоль, либо смесь кремнезоля и кремнегеля. При температуре 20—40 °С получали только кремнезоли. При температуре 20 °С отношение Ж/Т = 35, $\alpha = 58\text{—}77\%$ и концентрации HNO_3 1,5—2,0 мас. % (опыты 1, 2) концентрация SiO_2 в кремнезолях была лишь 1543—2400 мг/л, но увеличилась до 12 454 мг/л при использовании раствора HNO_3 концентрацией 2,5 мас. %. Таким образом, несмотря на снижение α с 55—78 до 41% (опыт 3), при 20 °С увеличение концентрации HNO_3 с 2 до 2,5 мас. % резко интенсифицировало растворение силикатной части эвдиалита.

Судя по концентрациям в маточных растворах кремнекислоты, кремнегели образовывались не в результате коагуляции растворенной кремнекислоты, а являлись обогащенными кремнеземом аморфными продуктами — нерастворившимися остатками, получающимися в результате замещения в кристаллах эвдиалита катионов металлов гидроксоном [4]. Образование кремнегелей как продуктов неполного разложения эвдиалита подтверждается также имевшем место в ряде опытов более высоким по сравнению с величиной убыли массы поглощением сорбентом циркония и РЗЭ (см., например, опыты 4, 8, 9) и достаточно высокой долей остающихся в кремнегелях редких металлов (см. табл. 4).

При температуре 20—40 °С в среде 2,0—3,0 мас. % HNO_3 цирконий выщелачивался настолько хуже некоторых других компонентов, прежде всего натрия и алюминия, что его содержание в остатках нескрытых минералов возрастало до 9,8—11,92 мас. %, т.е. было больше, чем в исходном концентрате. Гафний выщелачивался также трудно, но несколько лучше, чем цирконий.

При 80 °С, длительности обработки 4—6 ч и использовании раствора 2,0 мас. % HNO_3 извлечение в сорбент циркония и гафния

было достаточно высоким, достигая соответственно 78,9 и 84,1%. Увеличение длительности обработки до 10 ч привело к повышению степени извлечения циркония до 85,8% и гафния до 86,3% (опыт 14). При азотно-кислотном процессе высокое извлечение циркония (84,2%) достигалось не только при большом значении отношения Ж/Т = 35, обеспечившим получение кремнезоля, и относительно большим расходе кислоты ($\alpha = 77\%$), но и при Ж/Т = 15 и $\alpha = 33\%$ с получением жидкой фазы в виде смеси кремнезоля и кремнегеля (опыт 7). Основные потери циркония и гафния определялись трудностью их выщелачивания из нерастворенного эвдиалита, в то время как высокие значения величин K_d (см. табл. 5) показывают, что сорбция циркония и гафния проходила эффективно. В маточных азотнокислотных растворах обычно оставалось не более 1,5% исходного циркония, но при 80 °С потери с жидкой фазой возрастали до 4,7—7,4%.

При одинаковой кислотности выщелачивание циркония и гафния солянокислотными растворами проходило несколько труднее, чем азотнокислотными (опыты 14 и 18). Невыщелоченные цирконий и гафний обычно распределялись между кремнегелем и твердым остатком (опыты 17—19), содержащим устойчивые в кислых растворах минералы и частично разложившийся эвдиалит. Судя по величинам K_d (см. табл. 5), сорбция циркония и гафния из солянокислотных растворов проходит достаточно эффективно. Извлечение циркония в сорбент, достигавшее 80,9%, немного превосходило извлечение гафния и, вероятно, возрастет при увеличении длительности процесса.

При использовании растворов 1,5—3,0 мас. % HNO_3 при низких температурах (20—40 °С) извлечение РЗЭ мало (30,8—49,6%), что подтверждает трудность разложения эвдиалита при этих условиях. При 80 °С и использовании раствора 2 мас. % HNO_3 извлечение РЗЭ возрастало до 81,3—84,2%, т.е. из эвдиалита они извлекались практически полностью. Достаточно высокое извлечение РЗЭ в сорбент при очень малых потерях с маточными растворами отмечено и при солянокислотной конверсии.

В маточных растворах, как правило, оставалось менее 1% РЗЭ, часто не более 0,3% РЗЭ (см. табл. 4), а основная часть непоглощенных сорбентом РЗЭ попадала в твердые

остатки и, если они образовывались, в кремнегели.

Выщелачивание ниобия азотно- и серноокислотными растворами проходило хуже, чем серноокислотными растворами. При исследованных концентрациях кислот это могло определяться его более высокой растворимостью в серноокислотных растворах по сравнению с растворимостью в азотноокислотных растворах [5], либо более высокой прочностью комплекса ниобия с бидентантным лигандом SO_4^{2-} по сравнению с комплексами, образуемыми с монодентантными лигандами NO_3^- и Cl^- .

При достаточно высокой степени разложения концентрата доля несорбированного ниобия резко возрастала при температуре 80—100 °С. Она была особенно низкой, если получался гель. В условиях экспериментов максимальное извлечение ниобия в сорбент при азотноокислотной конверсии составило 44,8—45,2%, при серноокислотной — 31,5%, в то время как при серноокислотной конверсии оно достигало 72,5% [6].

Обычно значительная часть титана не выщелачивалась (см. табл. 4). Преимущественное попадание титана в твердые остатки указывает на то, что лампрофиллит, с которым связана большая часть содержащегося в концентрате титана (см. табл. 1), разлагается соляной и, особенно, азотной кислотой труднее эвдиалита. Повышение температуры до 80—100 °С способствовало разложению лампрофиллита. Сорбция титана из растворов, как правило, проходила хорошо (см. табл. 5). В случае образования гелей значительная часть перешедшего в жидкую фазу титана не сорбировалась (опыты 10, 17, 19).

Более высокое извлечение титана в сорбент наблюдалось при температуре 60—80 °С (опыты 10, 19) при разложении концентрата растворами 2 мас.% HNO_3 или 1,4 мас.% HCl .

Если при серноокислотной конверсии потери циркония с маточными растворами достигали 25,6%, то они не превышали 7,4% при азотно- и 6,4% при серноокислотной конверсии. Максимальные потери титана составляли соответственно 22,4, 11,1 и 7,9%, а ниобия — 60,7, 34,5 и 37,4%. Это указывает на то, что в азотно- и серноокислотных растворах полимеризация кремнекислоты и редких металлов IV, V групп Периодической системы проходит в меньшей степени, чем в серноокислотных.

Марганец поглощался сорбентом достаточно эффективно. Удержание марганца жидкой фазой возрастало при температуре 80—100 °С при использовании как азотно-, так и серноокислотных растворов, в которых оставалось соответственно до 8,3 и 5,9% исходного марганца. Основная часть непоглощенного сорбентом марганца присутствовала в нерастворимых остатках. Тем не менее поскольку повышение температуры и увеличение длительности процесса приводило к более полному разложению эвдиалита, поглощение сорбентом при повышенных температурах было достаточно велико: до 82,9% как в азотно-, так и серноокислотном процессе. Увеличение концентрации кислот в исследованных пределах не оказывало заметного влияния на удержание марганца жидкой фазой.

При высокой степени разложения концентрата растворами 2 мас.% HNO_3 и 1,14—1,4 мас.% HCl большая часть переходивших в жидкую фазу радионуклидов поглощалась сульфокатионитом, в кремнезоли попадало не более 0,3% тория и 1,8% урана (см. табл. 4). Величина $A_{\text{эф}}$ сорбента и кремнезольей не превышала 0,370 кБк·кг⁻¹, но $A_{\text{эф}}$ твердых остатков, аккумулирующих неразлагающийся в процессе лопарит, при высокой убыли массы и, как следствие, повышенной концентрации лопарита может достигать 1,1 кБк·кг⁻¹. В сорбентах концентрация тория и урана относительно РЗЭ велика (содержание ThO_2 и UO_2 относительно $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ может достигать 0,55 мас.% каждого), что необходимо учитывать при разработке технологии извлечения РЗЭ из сорбентов.

При азотноокислотной конверсии увеличение расхода сорбента до 115% теоретически необходимого способствовало увеличению поглощения сорбентом циркония (гафния) и ниобия, практически не влияя на степень поглощения РЗЭ, марганца и урана. Увеличение расхода сорбента с 69 до 115% определяло уменьшение степени заполнения СОВ с 95 до 58,1—64,5%.

Даже при $\beta = 115\%$ сорбентом не поглощалось 36,9% содержавшегося в концентрате натрия, не образующего полимеры с кремнекислотой.

Увеличение расхода азотной кислоты с 33 (опыт 7) до 77—110% (опыты 12 и 13) или соляной кислоты с 32 (опыт 17) до 75% (опыт 18) относительно стехиометрически необхо-

димого, определявшееся повышением отношения Ж/Т, приводило к некоторому увеличению потерь ценных металлов с жидкой фазой из-за увеличения ее объема.

Выводы. 1. При одинаковой кислотности сорбционная конверсия эвдиалитового концентрата в азотнокислотной среде проходит немного эффективнее, чем в солянокислотной, обеспечивая более высокое извлечение в сорбент циркония (соответственно 83,6—85,8 и 78,9—80,9%) и ниобия (соответственно 38,4—44,8 и ≤31,5%).

2. В растворах одинаковой кислотности при сопоставимых условиях разложение эвдиалита в азотнокислотных растворах проходит не так эффективно, как в сернокислотных. Однако в азотнокислотном процессе извлечение циркония в сорбент больше из-за значительно меньшего образования несорбируемых полимеров циркония с кремнекислотой и, как следствие, снижения потерь с жидкой фазой.

3. Эффективность извлечения в сорбент РЗЭ эвдиалита высока как в азотно-, так и солянокислотном процессе. Основные потери РЗЭ определяются их содержанием в неразлагающемся лопарите.

4. При оптимальных условиях азотнокислотного процесса (концентрация кислоты 2 мас.% HNO_3 , температура 80 °С, длительность 10 ч) достигается максимальное извлечение в сорбент как циркония, так и ниобия, а также марганца. В сернокислотном процессе может быть достигнуто более высокое извлечение ниобия, но в условиях, при которых значительно снижается извлечение циркония.

5. Судя по зависимости распределения титана между продуктами от условий проведения процесса, из разлагающихся минералов эвдиалитового концентрата наиболее устойчив лампрофиллит.

6. Азотнокислотное разложение методом сорбционной конверсии обеспечивает повышенную эффективность отделения ценных компонентов от кремнеземной составляющей эвдиалитового концентрата по сравнению не только с традиционным методом азотнокислотного разложения, но и с процессами серно- и солянокислотной конверсии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Локшин, Э.П. Сорбционная конверсия эвдиалитового концентрата в азотнокислом растворе / Э.П. Локшин, О.А. Тареева // *Металлы*. 2020. №5. С.39—45. — (Lokshin E.P., Tareeva O.A. «Decomposition of an eudialyte concentrate with nitric acid by sorption conversion». *Russian Metallurgy (Metally)*, 2020. №9. P.964—970. DOI : 10/1134/S0036029520090086.)
2. Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. — М. : Атомиздат, 1979. 192 с.
3. Курбатов, Д.Н. О растворимости гидроокиси ниобия в минеральных кислотах / Д.Н. Курбатов, Н.В. Деменов // *ЖПХ*. 1956. Т.29. №6. С.944, 945.
4. Локшин, Э.П. О потерях редких элементов при кислотной переработке эвдиалитового концентрата / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, И.Р. Елизарова // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. №2. С.167—173. DOI : 10.15372/KhUR20180207.
5. Лапицкий, А.В. Исследование растворяющего действия воды и минеральных кислот на пентокиси ниобия и тантала / А.В. Лапицкий, Л.А. Поспелова, Е.П. Артамонова // *ЖНХ*. 1956. Т.1. №4. С.650—659.
6. Локшин, Э.П. Сорбционная конверсия эвдиалитового концентрата в сернокислой среде / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, С.В. Дрогобужская // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022. Т.30. №3. С.274—280. DOI : 10.15372/KhUR2022381.