

УДК 622.772

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КИСЛОТ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

**В. А. Чантурия, В. Г. Миненко, Е. В. Копорулина,
М. В. Рязанцева, А. Л. Самусев**

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
E-mail: Andrey63vzm@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Исследовано влияние азотной, серной и соляной кислот на морфологию, элементный состав, структурно-химические преобразования поверхности минералов и эффективность процесса выщелачивания эвдиалитового концентрата с использованием комплекса современных методов анализа. Выявлены специфические особенности в характере и степени разрушения эвдиалита при воздействии различных кислот, влияющие на интенсивность выноса основных катионов Al, Na, Ca, Mg, K, Ti, Mn, Fe, Sr, Zr с поверхности минерала. Изучен процесс и закономерности формирования силикатного геля и вторичных фаз, образующихся при растворении эвдиалитового концентрата. Серная кислота, обеспечивая наиболее высокое извлечение в продуктивный раствор Zr и редкоземельных металлов, способствует образованию максимального количества силикатного геля, значительного количества гипса и нерастворимых сульфатов, что приводит к высоким потерям Zr и редкоземельных металлов. Использование азотной и соляной кислот сокращает потери Zr и редкоземельных металлов в 2–5 раз.

Кислотное выщелачивание, эвдиалитовый концентрат, цирконий, редкоземельные металлы, силикатный гель, потери ценных компонентов

DOI: 10.15372/FTPRPI20190614

Обеспечение экономики России редкими и редкоземельными металлами имеет важное значение для развития и модернизации высокотехнологичных отраслей промышленности. Уровень потребления их свидетельствует о развитии научно-технического прогресса в стране, так как создание современных электронных приборов, интеллектуальных систем управления, новых и возобновляемых источников энергии, ракетно-космической и транспортной техники нового поколения, оптоэлектроники невозможно без использования этих металлов. Характерная особенность мирового рынка редкоземельных металлов — их быстрый рост: с 1964 по 1997 г. он увеличился в 17 раз, с 1997 по 2007 г. — в 20.5 раза [1].

Перспективным источником для производства редких и редкоземельных металлов в России служат эвдиалитовые руды Ловозерского месторождения (Кольский полуостров). В эвдиалитовых луавритах эвдиалит является порообразующим минералом и представляет собой сложный силикат натрия, кальция, циркония. Запасы эвдиалитовых руд Ловозерского массива считаются

практически неограниченными (оксида циркония — 300 млн т, оксидов редкоземельных металлов — 60–70 млн т) и поэтому имеют возможность стать основными источниками ряда редких (цирконий, гафний, ниобий, тантал и др.) и редкоземельных металлов. В составе оксидов редкоземельных металлов, хотя и в незначительных концентрациях, доминируют наиболее ценные из них — иттрий, церий, европий и др. [2–4].

Опытная добыча руд, проведенная в 1989–1990 гг. Кольским научным центром РАН совместно с АО “Севредмет” на месторождении Аллуайв, показала возможность экономически рентабельного получения гидрометаллургическим способом (по экстракционной технологии) высокочистого циркония и редкоземельных металлов при годовой производительности карьера 1 млн т руды и ~200 тыс. т эвдиалитового концентрата [2].

Гидрометаллургические методы переработки эвдиалитовых концентратов основаны на многостадийном разложении концентрированными кислотами и щелочами [5–13]. Основная проблема гидрометаллургической переработки эвдиалита обусловлена присутствием в составе значительного количества кремния, который, переходя в раствор в виде кремниевой кислоты, подвергается дальнейшей поликонденсации и образует различные по составу и строению силикатные гели. Формирование гелей способствует уменьшению степени извлечения ценных компонентов, снижению производительности фильтрации, затрудняет переработку продуктивных растворов методами экстракции и сорбции.

Цель настоящей работы — изучение влияния азотной, серной и соляной кислот на морфологию, структурно-химические преобразования поверхности минералов эвдиалитового концентрата, процессы и количественные характеристики формирования силикатного геля, абсорбцию им ценных компонентов из продуктивных растворов и обоснование на основе комплекса полученных данных оптимальных условий извлечения Zr и редкоземельных металлов при минимальных потерях с силикатным гелем.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследовании использовали эвдиалитовый концентрат Ловозерского ГОКа крупностью – 630 + 63 мкм (97.8 %), с содержанием оксида циркония 11.5 %, суммы оксидов редкоземельных металлов (РЗМ) — 2.5 % (табл. 1). Выщелачивание концентрата проводили на оригинальной стендовой установке, обеспечивающей возможность использования электрохимических и ультразвуковых воздействий на минеральную суспензию [14]. Условия выщелачивания: температура — 80 °С, продолжительность — 1 ч, соотношение Т : Ж — 1 : 20, интенсивность перемешивания — 550 мин⁻¹, концентрация серной и азотной кислот — 450 г/дм³, соляной — 430 г/дм³. Отделение силикатного геля осуществляли центрифугированием при относительном центробежном ускорении (RCF) лабораторной центрифуги не менее 500g в течение 10 мин.

ТАБЛИЦА 1. Химический состав эвдиалитового концентрата, %

Компонент	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Содержание	10.14	0.18	6.90	44.96	1.37	5.42	3.29	1.660	5.20
Компонент	Cl	SO ₃	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Rb ₂ O	SrO	Ba	U	Th
Содержание	0.97	0.20	0.14	0.81	0.01	2.63	0.09	0.004	<0.02
Компонент	ZrO ₂	Ta ₂ O ₅	As	CeO ₂	Y ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Прочие оксиды РЗМ	ППП
Содержание	11.50	0.05	0.03	0.68	0.46	0.32	0.29	0.750	1.97

Примечание. ППП — потери при прокаливании

Элементный состав продуктивных растворов выщелачивания и кека (нерастворенного осадка) определяли методом масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) (ICPE-9000, Shimadzu) и рентгенофлуоресцентного анализа (ARL ADVANT'X "Thermo Scientific", USA).

Рентгенофазовый анализ кека выполняли на дифрактометре АДП-2 (НПО "Буревестник"), $\text{CoK}\alpha$ -излучение. Идентификацию фаз проводили путем сравнения экспериментальных спектров минералов с теоретическими, с помощью кристаллографической базы данных неорганических соединений ICSD. Морфологию и элементный анализ поверхности минералов концентрата исследовали методом аналитической растровой электронной микроскопии (микроскоп LEO 1420VP с энергодисперсионным микроанализатором Oxford INCA Energy, Великобритания).

Для регистрации ИК-спектров минеральных частиц эвдиалита в диапазоне обратных длин волн $4000-400\text{ см}^{-1}$ (спектральное разрешение 4 см^{-1}) применяли Фурье-спектрометр IR-Affinity (Shimadzu, Япония) и приставку диффузного отражения DiffuseIR (Pike Technologies, Великобритания). Для каждого образца записывали не менее пяти спектральных кривых, число сканов для каждого спектра — 50. Методика эксперимента заключалась в следующем: навеску минерала массой 0.5 г помещали в камеру лабораторной флотационной машины ($V=20$ мл), заполненную исследуемым раствором кислоты с pH 4, и агитировали 3 мин, после чего твердая фаза отделялась фильтрацией, высушивалась на воздухе и подвергалась спектроскопическим исследованиям.

Изменения элементного состава поверхности частиц эвдиалита в условиях взаимодействия с растворами исследуемых минеральных кислот оценивали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Спектры поверхности частиц эвдиалита регистрировали с помощью спектрометра Versa Probe II (ULVAC-PHI, США) с использованием монохроматического $\text{AlK}\alpha$ -излучения с энергией 1486.6 эВ. Запись спектров проводили при постоянной энергии пропускания анализатора 160 эВ для записи обзорных спектров и 29.35 эВ — для линии Si 2p. Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ, спектры высокого разрешения отдельных линий — с шагом 0.1 эВ.

Полученные спектры калибровали по энергии связи низкоэнергетической компоненты в спектре $1s$ электронов атомов углерода (линия C 1s) углеводов, адсорбированных на поверхности образца; энергию связи данной компоненты принимали равной 285.0 эВ. Для получения качественной и количественной информации о составе поверхности минералов спектры индивидуальных линий элементов обрабатывали по стандартным процедурам программы Casa XPS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и элементный состав поверхности минералов эвдиалитового концентрата. На основании данных электронной микроскопии установлены морфологические особенности частиц основных минералов эвдиалитового концентрата после взаимодействия с растворами исследуемых кислот. Степень разрушения зерен эвдиалита, нефелина и лампрофиллита различна в зависимости от типа выщелачивающего агента, в то время как частицы калиевого полевого шпата, лопарита и эгирина морфологически практически не изменены. Выявленная неравномерность растворения минералов подтверждает ранее полученные данные о составе не растворившегося в ходе азотнокислотного выщелачивания материала [15].

Специфическая особенность зерен эвдиалита после взаимодействия с раствором соляной кислоты — наличие серий глубоких, вертикальных, параллельно ориентированных трещин (рис. 1а), которые после контакта минерала с растворами серной и азотной кислот проявлены гораздо реже или полностью отсутствуют (рис. 1б, в). Ярко выраженная анизотропия растворения эвдиалита в серной кислоте способствуют более активному взаимодействию с растворителем всего объема частицы, а не только ее поверхности. При использовании растворов серной и соляной кислот скорости растворения эвдиалита по различным кристаллографическим направлениям, по-видимому, отличаются не столь значительно, что выражается в более сглаженном облике растворяющихся частиц.

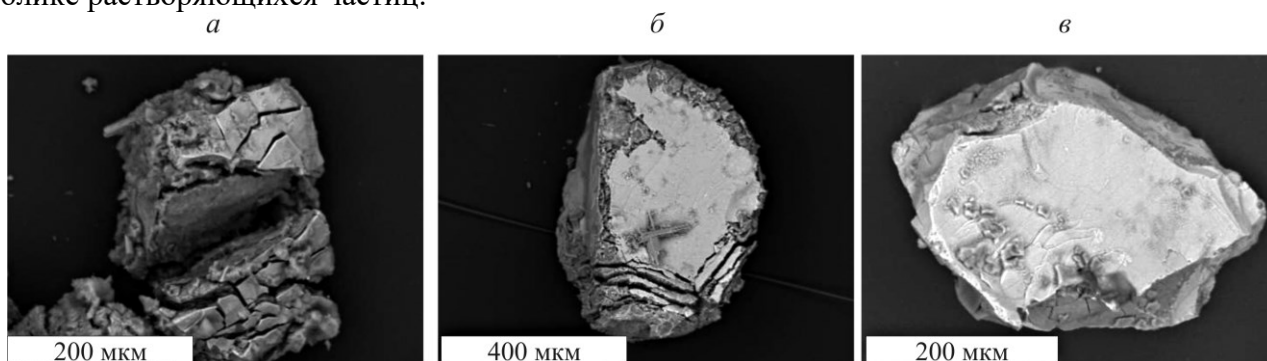


Рис. 1. Различная степень разрушения зерен эвдиалита при растворении в соляной (а), серной (б) и азотной (в) кислотах

Результаты рентгенофазового анализа не показали значительного содержания каких-либо вторичных фаз в нерастворившемся осадке концентрата после взаимодействия с растворами всех используемых кислот. По данным растровой электронной микроскопии, среди материала после взаимодействия концентрата с раствором серной кислоты отмечены отдельные новообразованные сростки кристаллов гипса и более мелкие, удлиненные кристаллы целестина, плотно покрывающие нерастворившиеся минеральные зерна (рис. 2).

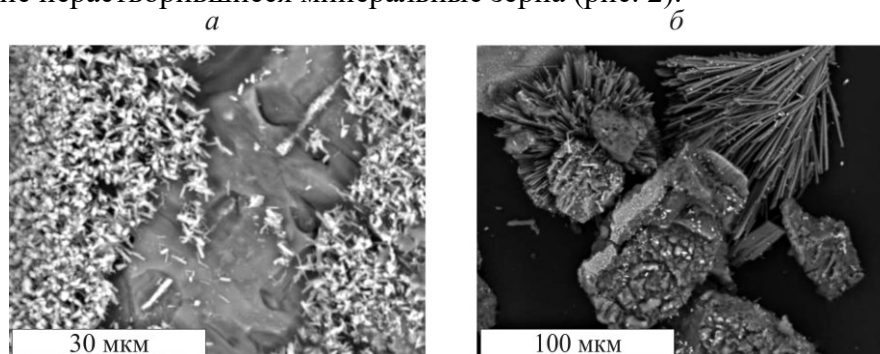


Рис. 2. Вторичные фазы: целестин SrSO_4 (а) и гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б), образующиеся в продуктах выщелачивания эвдиалитового концентрата серной кислотой

Методом ИК-спектроскопии исследовано влияние различных неорганических кислот на поверхность частиц эвдиалита. ИК-спектры эвдиалита в исходном состоянии и после контакта с растворами соляной, серной и азотной кислот приведены на рис. 3.

Анализ полученных спектральных данных позволяет утверждать следующее: максимальное модифицирующее воздействие на структурно-химические свойства поверхности эвдиалита оказывает раствор соляной кислоты, что проявляется в изменении и развитии

профиля спектральной кривой в области валентных колебаний связей Si – O – Si в структуре минерала ($800 - 1350 \text{ см}^{-1}$). Для образца, подвергнутого взаимодействию с раствором соляной кислоты, диагностируется изменение симметрии полосы с ее явным уширением: плечо при 1130 см^{-1} , идентифицируемое в спектре исходного образца, трансформируется в отчетливую полосу при 1140 см^{-1} , кроме того, исчезают максимумы 975 и 1020 см^{-1} , появляется широкая полоса при 1000 см^{-1} .

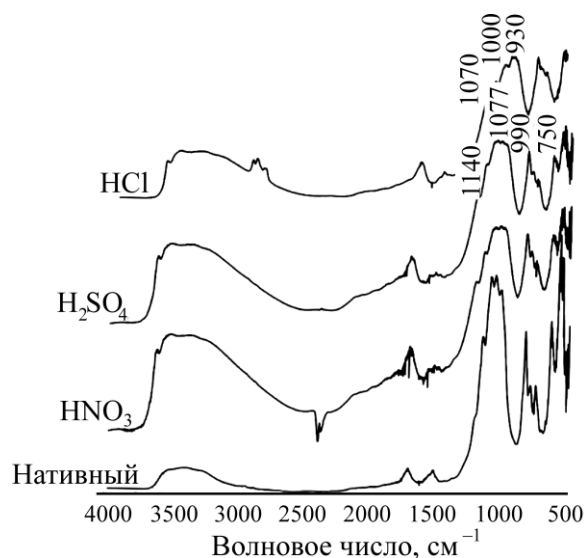


Рис. 3. ИК-спектры эвдиалита в исходном состоянии и после контакта с кислотами

Кроме того, наблюдается снижение интегральной интенсивности рассматриваемой полосы в 4.4 раза: для образца сравнения численное значение интегральной интенсивности составило 584.5 отн. ед., для образцов, обработанных раствором соляной кислоты, — 132.4 отн. ед. Как видно из приведенных спектров, действие водных растворов серной и азотной кислот на эвдиалит в меньшей степени изменяет его поверхность: спектральная кривая валентных колебаний связи Si – O – Si сохраняет свою симметрию, площадь под кривой поглощения в интервале валентных колебаний связи Si – O – Si ($800 - 1350 \text{ см}^{-1}$) снижается примерно в 1.6, с 584.5 (образец сравнения) до 354.2 и 349.39 отн. ед. соответственно. Максимальное разрушающее воздействие на поверхность эвдиалита оказывают растворы соляной и серной кислот.

Сопоставимые результаты получены при изучении методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии процессов разрушения поверхности эвдиалита с одновременным выносом катионов в продуктивный раствор. Результаты исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии элементного состава поверхности частиц эвдиалита в условиях взаимодействия с растворами азотной, серной кислотами и концентрированной соляной кислотой представлены в табл. 2. Видно, что с поверхности эвдиалита наблюдается интенсивный вынос составляющих его основных катионов: Al, Na, Ca, Mg, K, Ti, Mn, Fe, Sr, Zr. В ряду “исходный образец” → HNO_3 → H_2SO_4 → HCl идентифицировано последовательное снижение концентрации (% ат.): Al в 2–28 раз, Na в 3.6–61 раз, Ca, Mg и Mn — в 2.5–5 раз, Ti в 3–9, Zr в 3–12 раз. При использовании азотной кислоты идентифицировано максимальное соотношение $\Sigma\text{Me}/\text{Si}$ в поверхностном слое исследуемых частиц эвдиалита, равное 0.42, в условиях применения соляной — минимальное 0.05, что частично подтверждает более активное действие анизотропного растворителя HCl .

ТАБЛИЦА 2. Элементный состав поверхностного слоя частиц исходного эвдиалита и после взаимодействия с минеральными кислотами по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Кислота	Элементный состав, ат. %															ΣMe/Si
	N	O	S	F	Na	Mg	Ca	Al	Si	K	Ti	Mn	Fe	Sr	Zr	
Без обработки	0.6	60.0	Н. о	0.6	12.2	0.5	0.5	2.8	14.8	0.4	0.9	0.5	0.7	0.4	1.2	1.36
HNO ₃	1.9	66.2	Н. о	0.1	3.4	0.2	0.2	1.4	19.2	0.2	0.6	0.2	0.5	0.2	1.2	0.42
H ₂ SO ₄	0.3	69.2	2.2	<0.1	0.9	0.1	0.1	0.1	23.1	0.1	0.3	0.2	0.2	0.5	0.1	0.11
HCl	0.2	70.2	Н. о	0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	24.6	Н. о	0.1	<0.1	0.1	Н. о	0.4	0.05

Примечание. ΣMe/Si — отношение суммы содержаний металлов (Na, Mg, Ca, Al, K, Ti, Mn, Fe, Sr и Zr) к содержанию Si; Н. о — не определено

Анализ элементного состава исходного эвдиалитового концентрата и кеков после его кислотного выщелачивания методом рентгенофлуоресцентного анализа также подтвердил, что наиболее интенсивное выщелачивание металлов из эвдиалитового концентрата наблюдается при использовании в качестве растворителя соляной кислоты: соотношение ΣMe/Si в кеке, в сравнении с исходным концентратом, снижается с 1.68 до 0.20, т. е. в 8.4 раза (табл. 3). При использовании в качестве растворителя растворов азотной и серной кислот: соотношение ΣMe/Si в кеке, в сравнении с исходным концентратом, снижается в равной степени с 1.68 до 0.33 и 0.36, т. е. в 5.1 и 4.7 раза соответственно.

ТАБЛИЦА 3. Элементный состав исходного эвдиалитового концентрата и продуктов его кислотного выщелачивания по данным рентгенофлуоресцентного анализа

Кислота	Химический состав, ат. %																ΣMeO/SiO ₂ (ΣMe/Si)
	SO ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂ (Si)	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO	ZrO ₂	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
Без обработки	0.20	10.1	0.18	5.42	6.9	44.96 (21.00)	1.37	3.29	1.66	5.2	2.6	11.5	0.67	0.29	0.32	0.46	1.14 (1.68)
HNO ₃	<0.02	1.6	0.08	1.60	1.6	64.61 (30.20)	0.99	2.39	0.45	3.0	1.6	5.9	0.35	0.18	0.14	0.12	0.33 (0.47)
H ₂ SO ₄	2.39	2.0	0.07	2.54	1.7	63.62 (29.70)	1.06	2.96	0.51	3.2	2.7	4.1	0.60	0.30	0.22	0.17	0.36 (0.53)
HCl	0.02	0.8	0.04	1.11	1.1	70.57 (33.00)	0.72	2.05	0.27	2.4	1.0	3.7	0.27	0.12	0.10	0.08	0.20 (0.30)

Примечание. ΣMeO/SiO₂ — отношение суммы содержаний оксидов металлов (Na, Mg, Ca, Al, K, Ti, Mn, Fe, Sr, Zr, Ce, La, Nd и Y) к содержанию SiO₂, ΣMe/Si — в пересчете на металлы

В кеках, по сравнению с исходным концентратом, отмечается неравномерное, зависящее от типа кислоты, повышение содержания SiO₂: 44.96–64.61 % (HNO₃), 63.62 % (H₂SO₄) и 70.57 % (HCl). Полученные значения коррелируют с объемами геля в соответствующих продуктивных растворах (табл. 4).

Силикатный гель. В табл. 4 представлены результаты изучения влияния исследуемых кислот на процентное содержание силикатного геля в продуктивных растворах. Использование серной кислоты обуславливает формирование максимального количества силикатного геля: после 5 сут отстаивания объемный процент его составил ~ 63 %, в случае азотной ~ 49, соляной ~ 48. Центрифугирование продуктивных растворов обеспечивает уплотнение геля в ~ 1.8 раза для всех исследованных кислот.

ТАБЛИЦА 4. Количество образованного в продуктивных растворах силикатного геля в зависимости от типа кислоты

Кислота	Объем геля, % об.		Плотность геля после центрифугирования ρ , г/см ³
	в продуктивном растворе V_1	после центрифугирования V_2	
HNO ₃	49.0	26.5	1.16
HNO ₃ (УЗ)	46.8	21.5	1.08
H ₂ SO ₄	62.9	38.7	1.11
HCl	47.7	21.9	1.10

Примечание. УЗ — ультразвуковые воздействия на пульпу в процессе выщелачивания

Согласно исследованию [16], гелеобразование обусловлено поликонденсацией кремниевой кислоты (реакция 1), образующейся в процессе выщелачивания эвдиалитового концентрата:



В процессах кислотного выщелачивания силикатов [17–19] показана возможность взаимодействия молекул кремниевой кислоты с сульфат-ионами через водородные связи и с ионами металлов, например Al³⁺ (рис. 4). Указанные реакции предполагают образование большого объема силикагеля при минимальных потерях Zr при использовании серной кислоты (рис. 4а), а также более высокие потери Zr и других высокозарядных катионов, характеризующихся высоким отношением заряда к ионному радиусу, при использовании азотной кислоты (рис. 4б) [18].

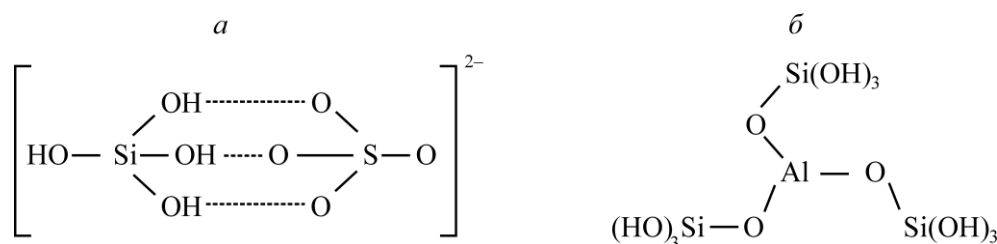


Рис. 4. Возможные взаимодействия молекул кремниевой кислоты с сульфат-ионами: а — через водородные связи; б — с ионами металлов (например, Al³⁺)

Малое количество силикатного геля и низкие потери Zr и редкоземельных металлов при использовании соляной кислоты, вероятно, обусловлено эффективным выщелачиваем катионов Ti, взаимодействующих с молекулами кремниевой кислоты, что подтверждается более высокой концентрацией Ti в силикатном геле, полученном при солянокислотном выщелачивании (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа силикатных гелей, полученных при выщелачивании эвдиалитового концентрата растворами кислот, % (ат.)

Кислота	Соединения													
	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	∑РЗМ*	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	SrO	SO ₃	Cl	ППП
HNO ₃	9.73	0.83	1.20	33.79	1.71	3.46	4.06	2.28	1.23	0.03	1.64	0.06	0.10	34.86
H ₂ SO ₄	1.21	0.12	0.55	6.55	0.73	0.84	1.91	0.45	0.06	<0.02	0.81	18.40	<0.02	66.54
HCl	3.19	0.58	0.48	36.47	7.58	2.85	1.73	1.57	0.33	0.03	0.61	0.40	8.80	32.19

*По четырем компонентам: CeO₂, La₂O₃, Nd₂O₃, Y₂O₃

При сернокислотном выщелачивании основные потери редкоземельных металлов и Ti обусловлены их осаждением из продуктивного раствора в виде сульфатов. Пластинчатые ромбические кристаллы, предположительно REE₂(SO₄)₃, присутствуют преимущественно в виде сростков (рис. 5), а двойные сульфаты кальция и титана CaTi(SO₄)₃ образуют хорошо ограниченные индивиды кубического или псевдокубического габитуса (рис. 6).

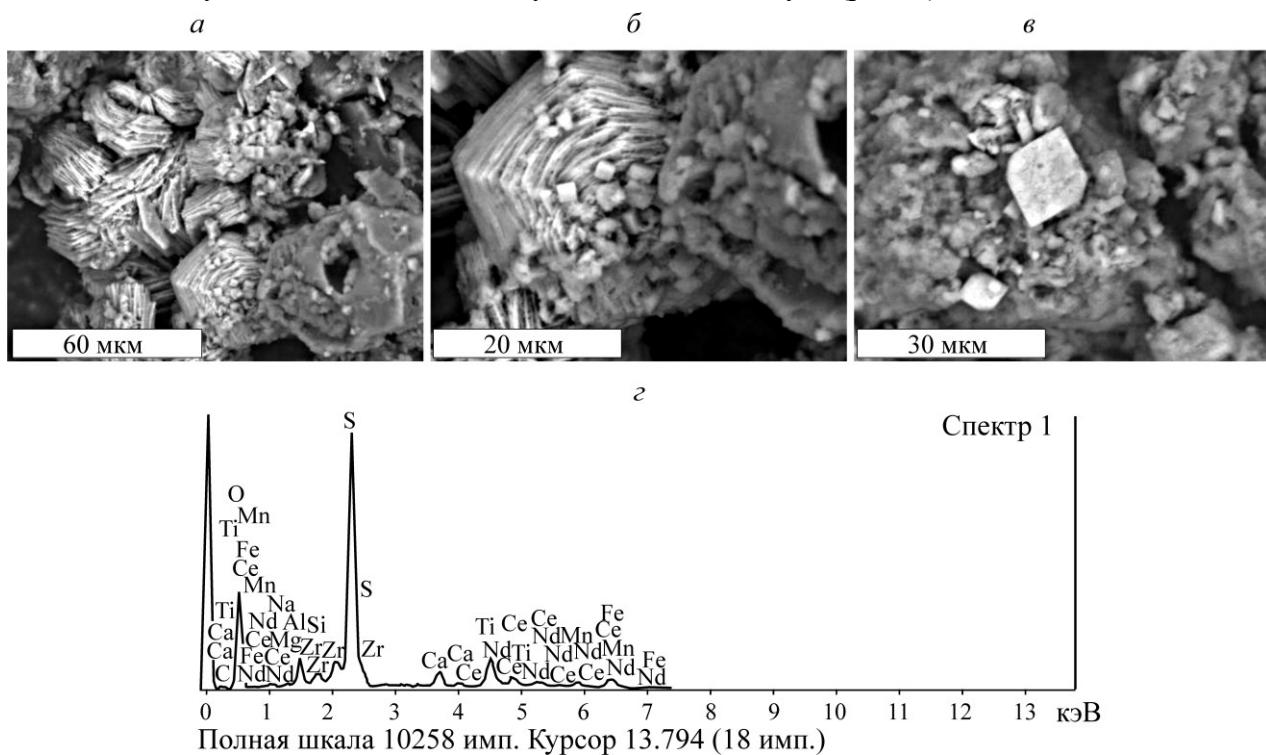


Рис. 5. Одиночные кристаллы (а) и сростки (б, в), предположительно REE₂(SO₄)₃, и их энерго-дисперсионный спектр (г)

Ввиду малого размера, эти фазы преимущественно захватываются силикатным гелем. Среди кристаллических фаз, присутствующих в геле, установлены наночастицы основных минералов концентрата, а также ряд новообразованных фаз, формирующихся в результате взаимодействия компонентов растворяющихся минералов с растворителями и не образующих хорошо выраженных кристаллов: нитрат натрия (выщелачивающий агент — HNO₃); хлорид натрия (выщелачивающий агент — HCl); гипс, (выщелачивающий агент — H₂SO₄) (рис. 7).

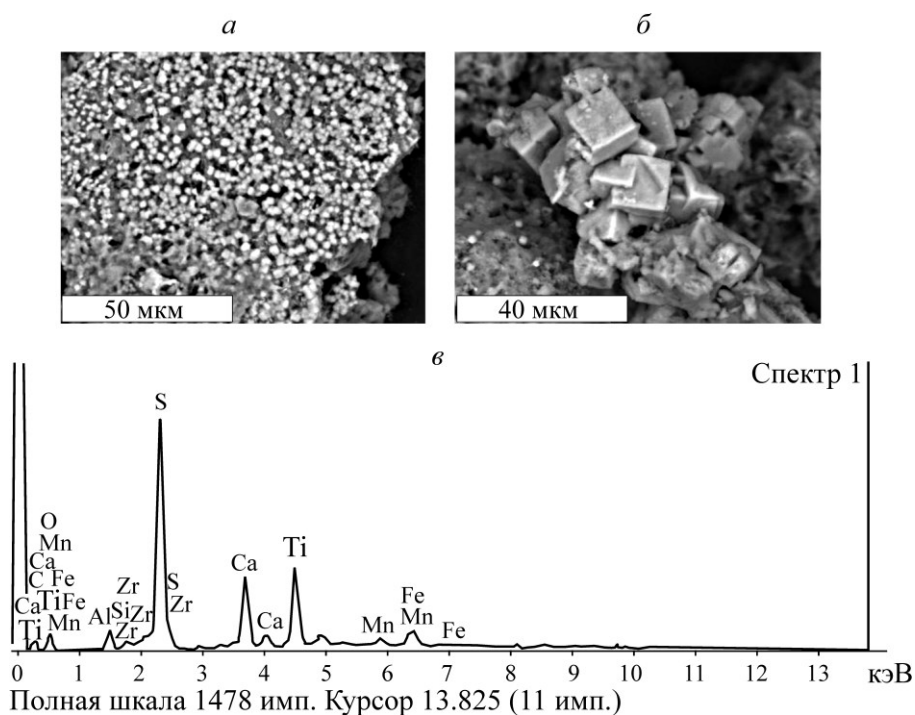


Рис. 6. Кристаллы (а, б) и энергодисперсионный спектр $\text{CaTi}(\text{SO}_4)_3$ (в)

Использование серной кислоты обеспечивает наиболее интенсивное растворение эвдиалитового концентрата (76% от исходной массы) и максимальное извлечение Zr (91.5%) и редкоземельных металлов (82.4%) в продуктивный раствор, в сравнении с азотной и соляной кислотами, применение которых гарантирует растворение 56 и 46% концентрата при извлечении Zr 76.9 и 83.91%, редкоземельных металлов — 79.6 и 83.6% соответственно (рис. 8).

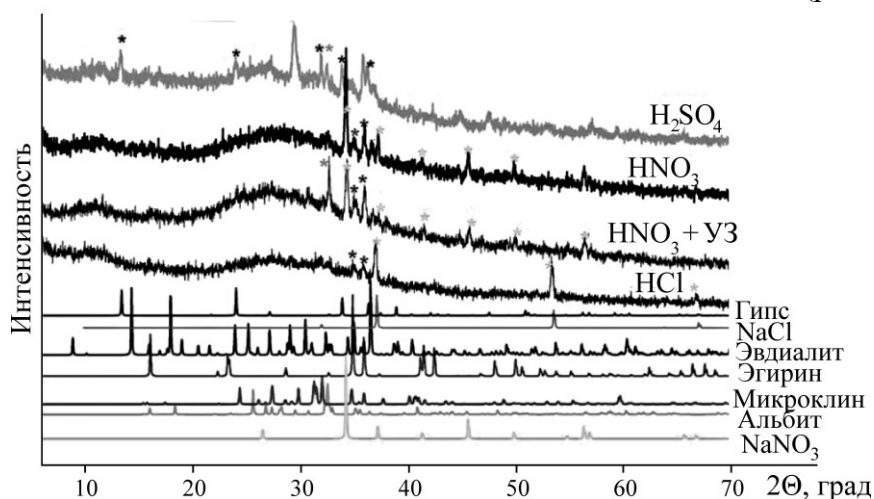


Рис. 7. Рентгенограмма образцов силикатного геля, образовавшегося при выщелачивании эвдиалитового концентрата растворами H_2SO_4 , HCl и HNO_3

При сернокислотном выщелачивании потери Zr и редкоземельных металлов с силикатным гелем составляют ~29.4 и 85.1%, а при использовании азотной и соляной кислот — 53.4, 55.6 и 9.9, 22.5% соответственно (табл. 6). Концентрирование редкоземельных металлов в нерастворимый остаток при сернокислотном выщелачивании эвдиалитового концентрата показано в [21], где предложено в дальнейшем выделять их промывкой водой и осаждением Na_2CO_3 .

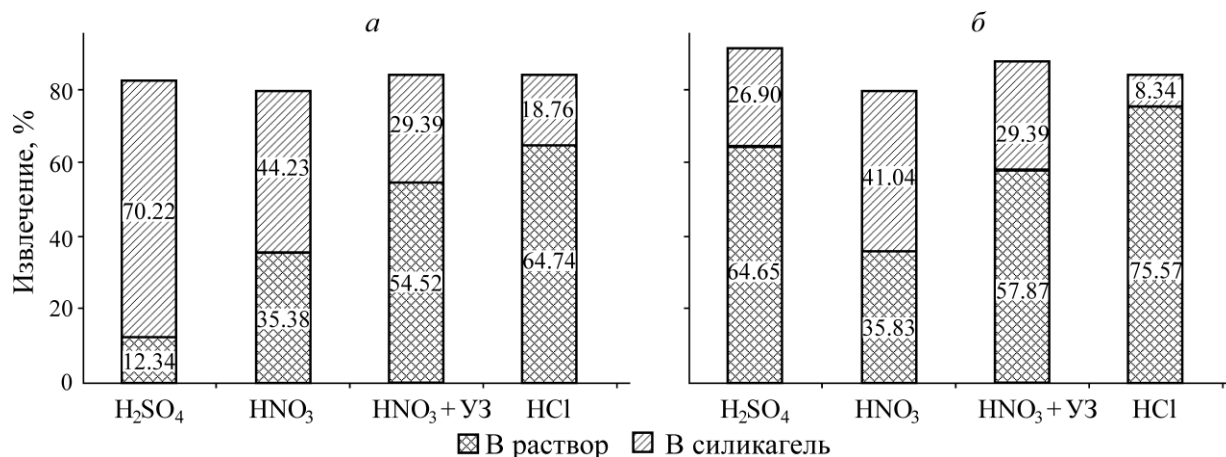


Рис. 8. Извлечение редкоземельных металлов (а) и Zr (б) в продуктивный раствор и в силикатный гель в процессе выщелачивания эвдиалитового концентрата в серной, соляной и азотной кислотах

Для снижения потерь Zr и редкоземельных металлов при выщелачивании эвдиалитового концентрата азотной кислотой рекомендуется ультразвуковое воздействие, которое позволяет повысить извлечение Zr на 8.5 %, редкоземельных металлов — на 4.3 % и концентрации в продуктивном растворе в 1.3 раза при снижении их потерь с силикатным гелем примерно на 21 % (рис. 7, табл. 6).

ТАБЛИЦА 6. Потери Zr и редкоземельных металлов с силикатным гелем при использовании различных кислот в процессе выщелачивания эвдиалитового концентрата и их концентрации в продуктивных растворах после удаления геля методом центрифугирования

Кислота	Потери с гелем, %		Концентрация, г/дм ³	
	Zr	ΣРЗМ	Zr	ΣРЗМ
H ₂ SO ₄	29.38	85.05	4.59	0.222
HCl	9.94	22.47	5.04	0.999
HNO ₃	53.39	55.56	2.35	0.494
HNO ₃ (УЗ)	32.25	35.03	3.12	0.637

ВЫВОДЫ

При взаимодействии эвдиалита с соляной и серной кислотами поверхность минерала характеризуется наличием серий глубоких, вертикальных, параллельно ориентированных трещин, обусловленных преобладанием нормальной скорости растворения. При взаимодействии с азотной кислотой доминирует тангенциальный (послойный) механизм растворения поверхности эвдиалита.

Специфические особенности в характере и степени растворения эвдиалита оказывают влияние на скорость выноса основных катионов с поверхности минерала. В ряду “азотная–серная–соляная кислота” идентифицировано последовательное снижение содержаний на поверхности: Al в 2–28 раз, Na в 3.6–61 раз, Ca, Mg и Mn — в 2.5–5 раз, Ti в 3–9, Zr в 3–12 раз. В кеках, по сравнению с исходным концентратом, отмечается повышение содержания SiO₂ в ряду “азотная–серная–соляная кислота”: 44.96–64.61, 63.62 и 70.57 % соответственно.

Серная кислота обеспечивает наиболее интенсивное растворение эвдиалитового концентрата (76 % от исходной массы) и максимальное извлечение Zr (91.5 %) и редкоземельных металлов (82.4 %) в продуктивный раствор в сравнении с азотной и соляной кислотами. Использование серной кислоты приводит к формированию максимального количества силикатного геля (63 % об.), обуславливая высокие потери редкоземельных металлов (85.1 %) осаждающимися в продуктивном растворе фазами сульфатов. Применение азотной и соляной кислот позволяет значительно сократить потери редкоземельных металлов в 1.5–3.8 раз до 55.6 и 22.5 % соответственно. Дополнительное ультразвуковое воздействие при выщелачивании эвдиалитового концентрата азотной кислотой повышает извлечение Zr на 8.5 %, редкоземельные металлы — на 4.3 % при снижении их потерь с силикатным гелем примерно на 21 %.

Наиболее перспективными для выщелачивания эвдиалитового концентрата являются азотная и соляная кислоты, которые обеспечивают сопоставимые качественно-количественные показатели процесса. Поскольку соляная кислота характеризуется повышенной агрессивностью к титану, нержавеющей стали, алюминию, никелю и другим металлам с выделением хлористого водорода, а также склонностью к испарению, ее можно рекомендовать для промышленной реализации процесса выщелачивания эвдиалитового концентрата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Наумов А. В.** Обзор мирового рынка редкоземельных металлов // Цв. металлургия. — 2008. — № 1. — С. 22–31.
2. **Savel'eva I. L.** The rare-earth metals industry of Russia: Present status, resource conditions of development, Geography and Natural Resources, 2011, Vol. 32, No. 1. — P. 65–71. doi.org/ 10.1134/S1875372811010112.
3. **Самонов А. Е., Мелентьев Г. Б.** Эвдиалит: переоценка промышленной значимости. <http://www.newcemi.ru/letter.php?nid=382>.
4. **Кулешевич Л. В., Дмитриева А. В.** Редкоземельная минерализация в щелочных и умеренно щелочных комплексах Карелии, связанных с ними метасоматитах и рудах // Горн. журн. — 2019. — № 3. doi 10.17580/gzh.2019.03.09.
5. **Захаров В. И., Скиба Г. С., Соловьев А. В., Лебедев В. Н., Майоров Д. В.** Некоторые аспекты кислотной переработки эвдиалита // Цв. металлы. — 2011. — № 11. — С. 25–29.
6. **Лебедев В. Н.** Сернокислотная технология эвдиалитового концентрата // Журн. прикл. химии. — 2003. — Т. 76. — № 10. — С. 1601–1605.
7. **Лебедев В. Н., Щур Т. Е., Майоров Д. В., Попова Л. А., Серкова Р. П.** Особенности кислотного разложения эвдиалита и некоторых редкометалльных концентратов Кольского полуострова // Журн. прикл. химии. — 2003. — Т. 76. — № 8. — С. 1233–1237.
8. **Захаров В. И., Воскобойников Н. Б., Скиба Г. С., Соловьев А. В., Майоров Д. В., Матвеев В. А.** Разработка солянокислотной технологии комплексной переработки эвдиалита // Зап. Горн. института. — 2005. — Т. 165. — С. 83–85.
9. **Davris P., Stopic S., Balomenos E., Panias D., Paspaliaris I., and Friedrich B.** Leaching of rare earth elements from eudialyte concentrate by suppressing silica gel formation, J. Min. Eng., 2017, Vol. 108. — P. 115–122.
10. **Богатырева Е. В., Чуб А. В., Ермилов А. Г., Хохлова О. В.** Эффективность щелочно-кислотного способа комплексного выщелачивания эвдиалитового концентрата. Ч. 1 // Цв. металлы. — 2018. — № 7. — С. 57–61.

11. **Jha M. K., Kumari A., Panda R., Kumar J. R., Yoo K., and Lee J. Y.** Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, *Hydrometallurgy*, 2016, Vol. 165. — P. 2–26.
12. **Ma Y., Stopic S., Gronen L., and Friedrich B.** Recovery of Zr, Hf, Nb from eudialyte residue by sulfuric acid dry digestion and water leaching with H₂O₂ as a promoter, *Hydrometallurgy*, 2018, Vol. 181. — P. 206–214.
13. **Ma Y., Stopic S., Gronen L., Milivojevic M., Obradovic S., and Friedrich B.** Neural network modeling for the extraction of rare earth elements from eudialyte concentrate by dry digestion and leaching, *Metals*, 2018, Vol. 8, Issue 4. — P. 267.
14. **Пат. 2674183 РФ**, МПК C22B 3/02, C22B 3/04. Устройство для выщелачивания концентратов цветных, редких и редкоземельных металлов / В. А. Чантурия, Е. Л. Чантурия, В. Г. Миненко, А. Л. Самусев // Опубл. в БИ. — 2018. — № 34.
15. **Chanturia V. A., Chanturia E. L., Minenko V. G., and Samusev A. L.** Acid leaching process intensification for eudialyte concentrate based on energy effects, *Obogashchenie Rud*, 2019, No. 3. — P. 29–36. doi: 10.17580/or.2019.03.05.
16. **Vaccarezza V. and Anderson C.** Beneficiation and leaching study of norra kärr eudialyte mineral. In: Kim H. et al. (eds) *Rare Metal Technology 2018*. TMS 2018. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. doi.org/10.1007/978-3-319-72350-1_4.
17. **Balinski P. A., Atanasova O., Wiche et al.** Recovery of REEs, Zr(Hf), Mn and Nb by H₂SO₄ leaching of eudialyte concentrate, *Hydrometallurgy*, 2019, Vol. 186 — P. 176–186. doi:10.1016/j.hydromet.2019.04.007
18. **Bansal N. P.** Influence of several metal ions on the gelation activation energy of silicon tetraethoxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, Vol. 73, No. 9. — P. 2647–2652.
19. **Marshall W. L. and Chen C.-T. A.** Amorphous silica solubilities, VI. Postulated sulfatesilicic acid solution complex, *Geochim, Cosmochim, Acta*, 1982, Vol. 46, No. 3. — P. 367–370.
20. **Matveev V. A., Mayorov D. V., and Solovev A. V.** Integrated technology of sulfuric acid treatment for eudialyte concentrate, *Tsvetnye Metally*, 2018, No. 1. — P. 20–27. doi: 10.17580/tsm.2018.01.02.

Поступила в редакцию 11/X 2019

После доработки 22/XI 2019

Принята к публикации 27/XI 2019