

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Э. П. Локшин, О. А. Тареева

ПЕРЕРАБОТКА ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ СОРБЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
ИМЕНИ И.В. ТАНАНАЕВА

Э. П. Локшин, О. А. Тарева

**ПЕРЕРАБОТКА
ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА
МЕТОДОМ СОРБЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ**

Апатиты
Издательство ФИЦ КНЦ РАН
2023

УДК 57.044:614.75/.76
Л73

Печатается по решению Редакционного совета по книжным изданиям ФИЦ КНЦ РАН.

Рецензенты:

Дьяченко А. Н. — д-р техн. наук, заведующий кафедрой химии и технологии редких элементов МИРЭА — Российского технологического университета (МИТХТ);
Рязанцева М. В. — канд. техн. наук, старший научный сотрудник Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова

Локшин, Эфроим Пинхусович

Л73 Переработка эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии : монография / Э. П. Локшин, О. А. Тареева. — Апатиты : Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2023. — 108 с. : ил.

ISBN 978-5-91137-476-1

Представлены результаты исследований по переработке эвдиалитового концентрата с применением метода сорбционной конверсии, в котором концентрат разлагается разбавленными растворами минеральных кислот в присутствии сульфокатионита с получением насыщенного металлами сорбента и кремнезёмсодержащих кислотных растворов.

Определены оптимальные составы используемых для разложения концентрата кислотных растворов и условия разложения, обеспечивающие высокое извлечение в сорбент редких металлов. Предложена схема переработки сорбентов с получением отдельных нерадиоактивных концентратов редких элементов: РЗЭ, циркония (гафния) и ниобия. Предложены методы утилизации кремнезёмсодержащих кислотных растворов, позволяющие использовать для получения товарной продукции значительной части нередкометалльных компонентов концентрата, в особенности кремнезёма и щелочных металлов, регенерировать для повторного использования растворы минеральных кислот. Исследовано поведение радионуклидов эвдиалитового концентрата. Обсуждаются преимущества изученной технологии.

Монография адресована инженерно-техническим работникам химической и металлургической промышленности, научным работникам, предпринимателям, интересующимся проблемами получения редких металлов из минерального сырья. Она может оказаться полезной для обучающихся по соответствующим направлениям студентов высших учебных заведений.

УДК 57.044:614.75/.76

Фото на обложке — Жиганов В. Ю.

Научное издание
Редактор С.А. Шарам
Технический редактор В.Ю. Жиганов
Корректор С.А. Шарам
Подписано в печать 15.05.2023. Формат бумаги 70×108 1/16.
Усл. печ. л. 9,54. Заказ № 74. Тираж 500 экз.

ISBN 978-5-91137-476-1
DOI:10.37614/978.5.91137.476.1

© Локшин Э. П., Тареева О. А., 2023
© Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, 2023
© ФИЦ КНЦ РАН, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список принятых обозначений.....	4
Введение.....	5
1. Состояние исследований по переработке эвдиалитового концентрата.....	8
1.1. Сернокислотные методы.....	8
1.2. Азотнокислотные методы.....	14
1.3. Солянокислотные методы.....	17
1.4. Щелочные методы.....	21
1.5. Пирометаллургические методы.....	22
1.6. Заключение.....	25
2. Характеристика эвдиалитового концентрата.....	27
3. Исследования по переработке эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии.....	31
3.1. Методика эксперимента.....	31
3.2. Поведение металлов в низко концентрированных азотно- и сернокислых растворах.....	34
3.3. Сорбция циркония сульфокатионитом из азотно- и сернокислых растворов.....	37
3.4. Разложение эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии в растворах серной, азотной и хлороводородной кислот.....	42
3.5. Пути образования и снижения потерь редких элементов при кислотном разложении эвдиалитового концентрата.....	58
3.5.1. Причины образования потерь редких элементов.....	58
3.5.2. Извлечение редких элементов из кремнегелей.....	60
3.5.3. Извлечение редких элементов из кремнезолой.....	62
3.6. Десорбция из сорбентов, насыщавшихся при сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата.....	63
3.7. Переработка элюатов.....	68
3.8. Поведение радионуклидов при переработке эвдиалитового концентрата.....	68
3.9. Переработка кремнезолой и кремнегелей.....	69
3.9.1. Концентрирование кремнезёма кремнезолой замораживанием-размораживанием.....	71
3.9.2. Получение из кремнезолой волластонита.....	73
4. Обсуждение результатов.....	75
Выводы.....	78
Библиографический список.....	80
Приложение 1.....	89
Приложение 2.....	92
Приложение 3.....	95
Приложение 4.....	98
Приложение 5.....	99
Приложение 6.....	103
Приложение 7.....	107

СПИСОК ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

РЗЭ — редкоземельные элементы (здесь иттрий и лантаноиды)

СОЕ — сорбционная обменная емкость сульфокатионита

Ж:Т — отношение объема жидкой фазы (дм^3) к массе твердого (кг)

Н. а. — не анализировали

$A_{\text{эфф}}$ — удельная эффективная радиоактивность, $\text{кБк} \cdot \text{кг}^{-1}$

α — расход кислоты от необходимого по стехиометрии, %

β — расход сорбента от необходимого по стехиометрии для сорбции катионов

γ — степень заполнения СОЕ сульфокатионита, %

ε_A — извлечение вещества A , отн. %

$\Sigma\text{Tг}_2\text{O}_3$ — сумма оксидов редкоземельных элементов (III)

C_A — концентрация вещества A

K_d — коэффициент распределения при сорбции

$K_{\text{дес}}$ — коэффициент распределения при десорбции

m_p и m_c — масса компонентов в равновесных жидкой фазе и сорбенте

Δm — убыль массы

t — температура, $^{\circ}\text{C}$

V_p — объем раствора

V_c — объем набухшего сорбента

ВВЕДЕНИЕ

Цирконий и содержащие его материалы имеют большое промышленное значение. Сплавы на его основе используются в атомной энергетике для производства корпусов тепловыделяющих элементов. Порошки циркония являются важным компонентом многих используемых в военной технике пиротехнических изделий. В металлургии цирконий в качестве легирующего компонента значительно улучшает свойства сталей и многих сплавов цветных металлов. Оксид циркония — незаменимый компонент многих керамических материалов, в том числе огнеупорных, входит в состав качественных глазурей, используется в качестве полировального порошка (циркониевый корунд). Ценными техническими материалами являются борид, нитрид циркония, сегнетоэлектрический цирконат стронция и многие другие производные циркония [1].

В настоящее время производство циркониевой продукции основано главным образом на использовании цирконового концентрата. Постепенно уменьшающиеся количества производимого в России (Ковдорское месторождение) и Южной Африке (месторождение Palaborwa) бадделеитового концентрата лишь в малой степени покрывают потребность в цирконии. Основное количество цирконовых концентратов производится при обогащении песков прибрежно-морских россыпей Австралии, Индии, Бразилии, Соединенных Штатов Америки, Китая, ЮАР [2].

В России основные запасы «активного» циркония связаны с погребенными россыпями и коренными месторождениями [3], поэтому его извлечение из них встречает трудности, связанные с обеспечением экологической безопасности при добыче и обогащении содержащих циркон песков. Кроме того, содержание тория в опытных партиях концентратов было, как правило, не менее 0,1 мас. %. Цирконовый концентрат из коренных месторождений значительно дороже, чем из песков прибрежно-морских россыпей. Поэтому возрастает интерес к эвдиалиту, содержащему кроме циркония и гафния заметные концентрации РЗЭ, ниобия и тантала. Месторождения эвдиалита имеются на Кольском полуострове (Ловозерские тундры), в Туве, Гренландии (Илимаусак), Швеции (щелочной комплекс Norra Kärr Alkaline Complex), Австралии, Канаде, на острове Мадагаскар. В 1985 г. открыто месторождение эвдиалита в штате Нью-Мексико (США) [4].

В Ловозерском массиве Мурманской области эвдиалит является порообразующим минералом комплекса эвдиалитовых луювритов. Эвдиалитовые руды могут содержать различные, иногда достаточно значимые количества лопарита [3], хотя при обогащении возможно выделение основной части лопарита в отдельный концентрат [5], в получавшихся эвдиалитовых концентратах лопарит присутствует в виде акцессорного минерала. Очень крупные запасы эвдиалитовых руд и их залегание в освоенном районе, относительная простота добычи и получения из них эвдиалитового концентрата, возможность дополнительного получения лопаритового концентрата определяют интерес к разработке методов их переработки.

Эвдиалитовый концентрат — полиметаллическое сырье, содержащее в качестве ценных компонентов элементы III (РЗЭ), IV (цирконий, гафний, титан) и V (ниобий, тантал) групп Периодической системы, однако суммарное

содержание редких элементов не превышает 14 мас. %. Высокие концентрации в эвдиалите «балластных» элементов (прежде всего кремнезёма и щелочных элементов), наличие ряда сопутствующих минералов — лампрофиллита, лопарита, нефелина, полевых шпатов, эгирина, а также тория и урана — усложняют разработку эффективной комплексной технологии его переработки, так она должна предусматривать минимизацию расхода реагентов и количества образующихся твердых и жидких отходов. При этом особое внимание должно уделяться утилизации главных примесных компонентов — кремнезёма и щелочных металлов, в противном случае количество образующихся отходов будет сопоставимо с количеством перерабатываемого концентрата.

Исследования по разработке технологий переработки эвдиалитового концентрата были начаты в 1930-х гг. [6]. Позднее значительный объем работ выполнен в Кольском филиале АН СССР (Апатиты) — сначала Д. Л. Мотовым с сотрудниками, позднее В. А. Маслобоевым, В. Н. Лебедевым, В. Н. Захаровым, Н. Б. Воскобойниковым с сотрудниками, в Институте стали и сплавов (Москва) М. А. Коленковой с сотрудниками, в Институте тонкой химической технологии им. Д.И. Менделеева (Москва) А. М. Чекмарёвым с сотрудниками, в Гиредмете (Москва) А. В. Елютиным, Л. Б. Чистовым, Е. Б. Михлиным, в Горном институте (Санкт-Петербург) И. А. Дибровым, Д. Э. Чиркстом, Т. Е. Литвиновой.

В последние годы интерес к эвдиалиту усилился в значительной степени из-за того, что сумма содержащихся РЗЭ обогащена иттрием и среднетяжелыми лантаноидами. Как показывает проведенный ниже анализ состояния исследований, пока ни одна из предложенных технологий не пригодна для практического использования. Наиболее перспективны гидрохимические методы, основанные на кислотном разложении эвдиалита и последующем извлечении редких элементов из получающихся растворов. Поведение радионуклидов при их разработке не изучалось, так как ошибочно полагали, что радионуклиды эвдиалитового концентрата количественно связаны только с лопаритом, который при исследовавшихся методах переработки обычно не разлагался. Их общим недостатком является значительный расход кислот и, как следствие, ряда других реагентов, что, в свою очередь, приводит к значительному возрастанию объема требующих утилизации жидких солевых отходов. Появившаяся недавно информация о разработке технологий производства гренландского (месторождение Tanbreez) и шведского (месторождение Norra Kärr) эвдиалитовых концентратов не меняет представления о состоянии разработок по этому направлению.

В настоящей работе обобщены материалы оригинальных исследований авторов по разработке научных основ технологии комплексной переработки российского эвдиалитового концентрата, полученного в опытно-промышленном порядке на Ловозерском горно-обогатительном комбинате из руды месторождения Аллуайв.

Представленные ниже результаты могут быть применены и для разработки технологий переработки зарубежных эвдиалитовых концентратов, качество которых уступает качеству российского.

Результаты получены в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии

наук» при выполнении государственного задания «Разработка эффективных методов получения функциональных материалов на основе соединений редких металлов».

Авторы признательны коллективу лаборатории химических и оптических методов анализа (зав. лабораторией канд. техн. наук Г. С. Скиба) за выполнение химико-аналитических исследований, ст. науч. сотр. М. П. Рыскиной за выполнение кристаллохимических исследований.

Книга предназначена для инженерно-технических работников химической и металлургической промышленности, научных работников, предпринимателей, интересующихся проблемами получения РЗЭ из минерального сырья. Она может оказаться полезной для обучающихся по соответствующим направлениям студентов высших учебных заведений.

Авторы благодарят рецензентов: д-ра техн. наук А. Н. Дьяченко, заведующего кафедрой химии и технологии редких элементов МИРЭА — Российского технологического университета (МИТХТ) и канд. техн. наук М. В. Рязанцеву, ст. науч. сотр. ИПКОН РАН им. академика Н.В. Мельникова, положительно оценивших нашу работу и рекомендовавших ее к публикации.

1. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Эвдиалит — минерал подкласса кольцевых силикатов, цирконосиликат, которому приписывается формула $\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Y})\text{ZrSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{Cl})_2$ [7]. Сингония тригональная. Кристаллическая структура субкаркасная и субслоистая. В ее основе два типа кремнекислородных колец: $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ и $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$, окружающих «сердечник» из изолированных $[\text{ZrO}_6]$ -октаэдров и соединяющихся катионными полиэдрами в каркас. Чередование в каркасе этажей различных конфигураций обуславливает субслоистый мотив структуры эвдиалита. Спайности обычно нет. Хрупкий, твердость — 5–6, плотность — 2740–3070 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$ [8].

По разработанной Горным институтом КНЦ РАН технологии на Ловозерском горно-обогатительном комбинате были произведены опытные партии эвдиалитового концентрата, с использованием которых в России выполнен значительный объем исследований по разработке различных технологий его переработки.

До проведения специальных исследований [9] полагали, что эвдиалит нерадиоактивен, а радиоактивность эвдиалитового концентрата определяется присутствием лопарита, который в использовавшихся методах гидрохимической переработки не разлагается. Оказалось, что основная часть содержащихся в концентрате радионуклидов с лопаритом не связана и легко переходит в технологические растворы, это существенно затрудняет оценку публиковавшихся результатов.

Из представленной выше формулы видно, что содержание в эвдиалите кремнезёма и ряда других малоценных компонентов велико, что должно затруднять разработку экономически эффективной технологии его переработки. Как показывают приведенные ниже оценки (раздел 2), концентрация примесных минералов в эвдиалитовом концентрате, многие из которых не содержат ценных компонентов, может достигать 20 мас. %, что может создавать дополнительные трудности при разработке методов его переработки, в том числе при изыскании путей использования попутных продуктов и утилизации образующихся отходов.

При разработке технологий переработки эвдиалитового концентрата усилия были преимущественно направлены на исследование гидрохимических методов с использованием, главным образом, кислотного разложения, так как эвдиалит легко вскрывается минеральными кислотами.

В последнее время начато исследование пирометаллургических методов, в которых применяется восстановительная плавка с получением металлической и шлаковой фаз.

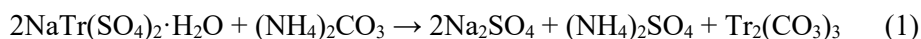
1.1. Сернокислотные методы

С позиции реализации технологии на Кольском полуострове наиболее перспективно использование наименее дорогой серной кислоты, выпускаемой предприятиями Мурманской области. Кроме того, она имеет преимущества с точки зрения создания экологически безопасного производства, так как не летуча, и природоохранное законодательство допускает достаточно высокое содержание сульфат-иона в сточных водах.

Обработку эвдиалитового концентрата предложено проводить 30 %-й H_2SO_4 , взятой с 20 %-м избытком к стехиометрически необходимому количеству, либо

смесью 30 %-й H_2SO_4 , взятой с 28 %-м избытком к стехиометрически необходимому количеству, и сульфата аммония (0,46 кг на 1 кг эвдиалитового концентрата). Образующийся при разложении концентрата гель высушивали при температуре 170–200 °С и выщелачивали водой с переводом в раствор циркония, алюминия, железа, марганца и натрия, далее отделяли раствор от содержащего РЗЭ нерастворимого остатка, промывали остаток, выделяли из раствора алюминий в виде алюмо-железо-аммонийных квасцов путем вымораживания при температуре –5...–7 °С, после чего раствор нейтрализовали 23 %-м раствором аммиаком с выделением из него циркония и части РЗЭ. В раствор переходило 71,3–84,4 % циркония и 15,1–23,7 % редкоземельных элементов, но основная часть РЗЭ и 97,5 % ниобия оставались в нерастворимом остатке. Снижение извлечения циркония объясняли недостаточной полнотой разложения эвдиалита вследствие блокировки его зерен образующейся кремнекислотой [10].

Показана возможность извлечения РЗЭ из кремнезёмного остатка обработкой его раствором карбоната аммония с переводом этих элементов из двойных сульфатов с натрием в карбонаты:



и последующим кислотным выщелачиванием карбонатов РЗЭ [11].

С целью повышения извлечения циркония при одновременном снижении расхода кислоты предлагалось использовать содержащий свободную H_2SO_4 производственный раствор для разложения новой загрузки эвдиалитового концентрата. Для удержания РЗЭ в кальций-кремнезёмном осадке в раствор выщелачивания вводили сульфат натрия, а их извлечение из осадка проводилось обработкой его растворами нитрата или хлорида кальция. Возможность использовать кремнезёмный осадок после выделения из него РЗЭ не обсуждалась.

Извлечение циркония возрастало до 88,6 % лишь при введении в раствор выщелачивания фторид-иона в количестве 2 моля фтора на 1 моль циркония, при этом требовалось промежуточное упаривание сульфатного раствора [12].

Термодинамическая оценка взаимодействия эвдиалитового концентрата с 30 мас. % H_2SO_4 при соотношении Ж:Т, равном 5, и температурах 298 и 363 К показала [13], что эвдиалит растворяется инконгруэнтно с образованием в твердой фазе кремнезёма и циркона ZrSiO_4 . Образование циркона приводит к снижению извлечения циркония в раствор. По расчетам, его извлечение в раствор при температуре 363 К равно 61 %, 298 К — значительно ниже.

При расходе H_2SO_4 120 % от стехиометрически необходимого количества эффективность перехода в сернокислый раствор циркония, РЗЭ, ниобия и кремнезёма сильно зависит от концентрации серной кислоты (рис. 1). Минимум извлечения циркония и ниобия при концентрации $\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 25$ мас. % объяснен коагуляцией кремнекислоты, которая завершалась примерно через 10 мин после начала процесса, с образованием кремнегеля, блокирующего дальнейшее разложение эвдиалита. При высоком извлечении циркония основная часть РЗЭ (90–93 отн. %) оставалась в кремнезёмном остатке. Переход кремнекислоты в раствор при концентрации H_2SO_4 не менее 25 мас. % был незначительным, а наиболее полное извлечение циркония достигалось при сульфатизации 50 мас. % H_2SO_4 , однако при этом в раствор переходило только 46 % ниобия и 7–9 % РЗЭ. После выдержки при температуре 230 °С в течение 120 мин или при 180 °С в течение 240 мин извлечение ниобия в раствор

выщелачивания достигало 97 %. Уменьшение извлечения при концентрации $H_2SO_4 > 60$ мас. %, по мнению авторов, определялось снижением концентрации сульфат-ионов в растворе [14].

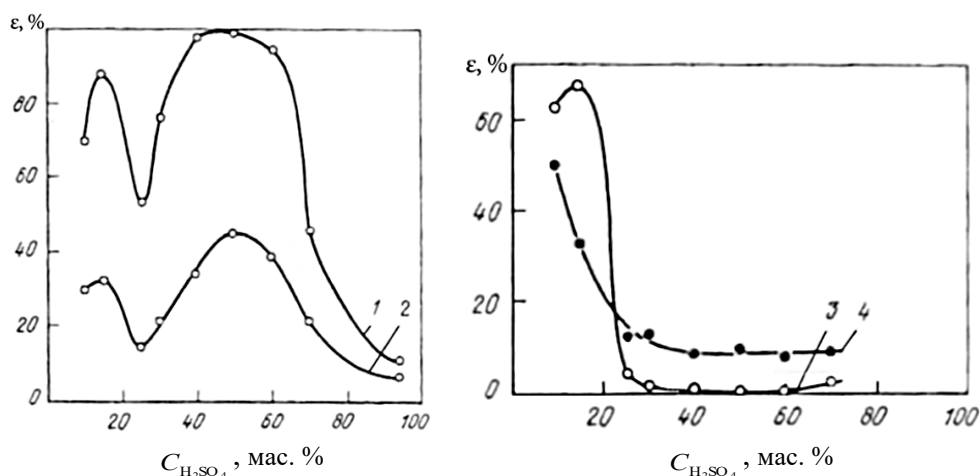


Рис. 1. Влияние концентрации серной кислоты $C_{H_2SO_4}$ на извлечение в раствор ϵ :
1 — цирконий; 2 — ниобий; 3 — SiO_2 ; 4 — P3Э

Чтобы повысить извлечение циркония, в кислотный раствор предложено вводить фторид-ион, при этом термодинамический расчет показал, что для полного извлечения циркония должно быть $F:Zr \geq 3$. Полагали, что в сернокислом растворе преобладает комплекс $Zr(SO_4)_2^0$ и при введении фторид-иона протекает реакция:



и образование фторидных комплексов вызывает смещение равновесия в сторону растворения циркона. При этом переход более устойчивых сульфатных комплексов во фторидные затрудняется с повышением температуры и при 363 К, даже при мольном отношении $F:Zr$, равном 5, еще 1,2 % циркония находится в растворе в виде сульфатных комплексов.

Положительное влияние введения фтора на эффективность выщелачивания циркония подтверждено экспериментально. В нагретую до 90 °С содержащую добавки NaF 30 мас. % H_2SO_4 при величине Ж:Т = 5–10 постепенно вводили эвдиалитовый концентрат, пульпу 20–40 мин перемешивали и отделяли кремнезёмный остаток. Максимальное извлечение циркония в раствор — 96 % было достигнуто уже при $F:Zr = 3$, и при увеличении расхода фтор-иона до $F:Zr = 10$ не менялось. Введение фтора до $F:Zr = 14$, на извлечение P3Э, составившее 85 ± 3 %, не влияло. Поведение ниобия, тантала и радионуклидов не исследовалось [15]. Судя по приведенным данным, расход H_2SO_4 превышал стехиометрически необходимый в 2–4 раза.

Из раствора выщелачивания раствором сульфата триалкилбензиламмония (ТАБАС) в ксилоле сначала экстрагировали цирконий, после чего рафинат нейтрализовали сначала до pH 1,65–2,0 и экстрагировали P3Э цериевой группы, затем до pH 2,5–3,0 и экстрагировали P3Э иттриевой группы [16].

Последующее изучение подтвердило основные полученные результаты. Обработка эвдиалитового концентрата в течение 30 мин при температуре 90 °С 30 мас. % раствором H₂SO₄, содержащим 125 кг фтора на 1 т концентрата в виде NaF (мольное отношение F:Zr = 6:1), при Ж:Т = 10 обеспечила 98 %-е извлечение в раствор циркония и РЗЭ [17]. В остатке кроме аморфного кремнезёма обнаружены лопарит, роговая обманка, плагиоклаз, микроклин, сфен, кремниевое рентгеноаморфное стекло, торит (ThSiO₄), циркон и неразложившиеся остатки эвдиалита. Расход серной кислоты почти в 4 раза превышал стехиометрически необходимый. Приведенные выше экспериментальные данные были положены в основу использующей сернокислотное разложение технологии переработки эвдиалитового концентрата [18, 19].

Технология предусматривает разложение эвдиалитового концентрата серной кислотой, в которую вводится NaF в количестве, обеспечивающем мольное отношение F:Zr = 3:1, с получением сернокислого раствора и кремнезёмистого остатка. Последний фракционируют гравитационным методом на три фракции: 1) легкую, содержащую 93–94 мас. % SiO₂, по составу удовлетворяющую требованиям ГОСТ 18307-78 (сажа белая БС-30 с величиной удельной поверхности 55 м²·г⁻¹); 2) среднюю, представляющую собой содержащий сульфаты легких РЗЭ гипс; 3) обогащенную лопаритом наиболее тяжелую фракцию.

Утверждается, что в средней фракции присутствуют сульфаты РЗЭ, а не их двойные сульфаты с натрием. Каким образом распределяются образующиеся при сернокислотном разложении эвдиалитового концентрата малорастворимые сульфаты кальция и стронция, не обсуждается, хотя их масса может составлять в кремнезёмистом остатке более 30 мас. % относительно массы SiO₂.

Из средней фракции РЗЭ цериевой группы переводят в раствор обработкой раствором Ca(NO₃)₂, взятого с «небольшим» избытком. Утверждается, что в раствор переходит 99,9 % РЗЭ, что противоречит многочисленным данным о конверсии сульфатов РЗЭ и их двойных сульфатов с натрием, где даже при переработке значительно более богатых продуктов извлечение РЗЭ в раствор не превышало 85–88–92 % [20, 21]. Из нитратного раствора осаждают карбонаты РЗЭ содой, получая после прокалки концентрат оксидов РЗЭ, содержащий 85,7 мас. % ΣTr₂O₃ и 14,3 мас. % CaO.

В содержащий цирконий и РЗЭ средней и иттриевой групп сульфатный раствор вводят дополнительно NaF в количестве, обеспечивающем мольное отношение F:Zr = 6:1. Из полученного раствора хлоридом четвертичных аммониевых оснований сорбируют цирконий, гафний, алюминий, железо и марганец. Из органической фазы алюминий, железо и марганец отмывают водой, затем цирконий и гафний десорбируют раствором соляной кислоты и осаждают содой, осадок промывают и прокачивают, получая смесь оксидов циркония и гафния. Из рафината экстрагируют «тяжелые» РЗЭ, которые также десорбируют раствором HCl, из десорбата осаждают содой карбонаты, прокачивают с получением концентрата оксидов РЗЭ средней и иттриевой группы. Концентраты оксидов РЗЭ разделяют на индивидуальные оксиды.

Утверждается [18], что технология имеет высокую экономическую и экологическую эффективность, является малоотходной и суммарный объем сбросов в пересчете на твердые продукты при переработке 23 тыс. т эвдиалитового концентрата составляет 210 т (9,1 кг на 1 т концентрата). Однако эти выводы не соответствуют приведенным в работе данным. Эффективность

технологии при проведении экономической оценки значительно завышена. Так, при оценке выручки цена на оксид циркония (≈ 15 тыс. долл. США за 1 т) принята в 5 раз выше рыночной. Также принято допущение, что РЗЭ реализуются полностью в виде индивидуальных оксидов, при этом их количество, получаемое в качестве товарного продукта, превосходит их же содержание в перерабатываемом эвдиалитовом концентрате, хотя часть редкоземельных выделяется в отдельный продукт — лопаритовый концентрат, есть и другие элементов статьи потерь. Следовательно, и выручка от реализации редкоземельной продукции завышена. Наконец, расход H_2SO_4 принят равным 0,4 т на 1 т эвдиалитового концентрата, что почти в 2 раза меньше стехиометрически необходимого. Поэтому можно предполагать, что значительно занижен и расход используемой для нейтрализации соды.

Сопоставление количества поступающего сырья и материалов с количеством получаемых товарных продуктов (учли улетающий углекислый газ соды и образующую воду гидроксильную группу натриевой щелочи) показало, что отходы (в пересчете на 100 % твердых продуктов) составляют свыше 14 тыс. т (610 кг на 1 т эвдиалитового концентрата), то есть в 67 раз больше. При этом в отходы только фтора попадает 104 т. Образование большого количества жидких солесодержащих отходов является одной из главных трудностей организации гидрохимической переработки эвдиалитового концентрата.

Эвдиалитовый концентрат предложено разлагать 30–40 %-й H_2SO_4 при температуре 80–120 °С и расходе кислоты 125–200 % по отношению к стехиометрии путем постепенной загрузки концентрата в кислоту в течение 3–5 часов. Перед разложением эвдиалитового концентрата в кислоту рекомендуется вводить затравку, содержащую аморфный диоксид кремния, в количестве 10–20 % от массы концентрата. Из кремнезёмсодержащего остатка сначала выщелачивали цирконий с расходом воды 2,5–3,5 л на 1 кг концентрата, затем РЗЭ с расходом воды 10–20 л на 1 кг концентрата. Из раствора цирконий извлекали либо экстракцией смесью, содержащей 28–32 мас. % триоктиламина, 18–21 мас. % н-октанола, остальное — керосин, при О:В = 0,9–1,1 : 1, либо кристаллизацией упаренного раствора с добавлением концентрированной серной кислоты до ее концентрации в упаренном растворе 30–40 %. Диоксид кремния выделяли из кремнезёмсодержащего остатка. Извлечение циркония в соответствующие продукты достигало 84,3 %, РЗЭ — 56,2 % [22].

Здесь не приведено информации о поведении радионуклидов, ниобия тантала и щелочноземельных элементов. Поскольку сульфаты кальция и стронция должны попадать в остаток сернокислотного разложения, качество выделяемого диоксида кремния должно быть низким.

Австралийской фирмой Alkane Resources Ltd. разработано предложение по организации на базе месторождения, расположенного на юго-востоке Австралии, производства диоксида циркония чистотой более 99 %, феррониобия с содержанием 65 мас. % ниобия, оксидов РЗЭ [23]. Руда, установленные запасы которой равны 73,2 млн т, а прогнозные — дополнительно 35,9 млн т, содержит, мас. %: ZrO_2 — 1,94; HfO_2 — 0,04; Nb_2O_5 — 0,46; Ta_2O_5 — 0,03; Y_2O_3 — 0,14; ΣTr_2O_3 — 0,9. Минералогический состав руды не приводится.

Предлагаемая принципиальная аппаратурно-технологическая схема переработки [23] представлена на рис. 2.

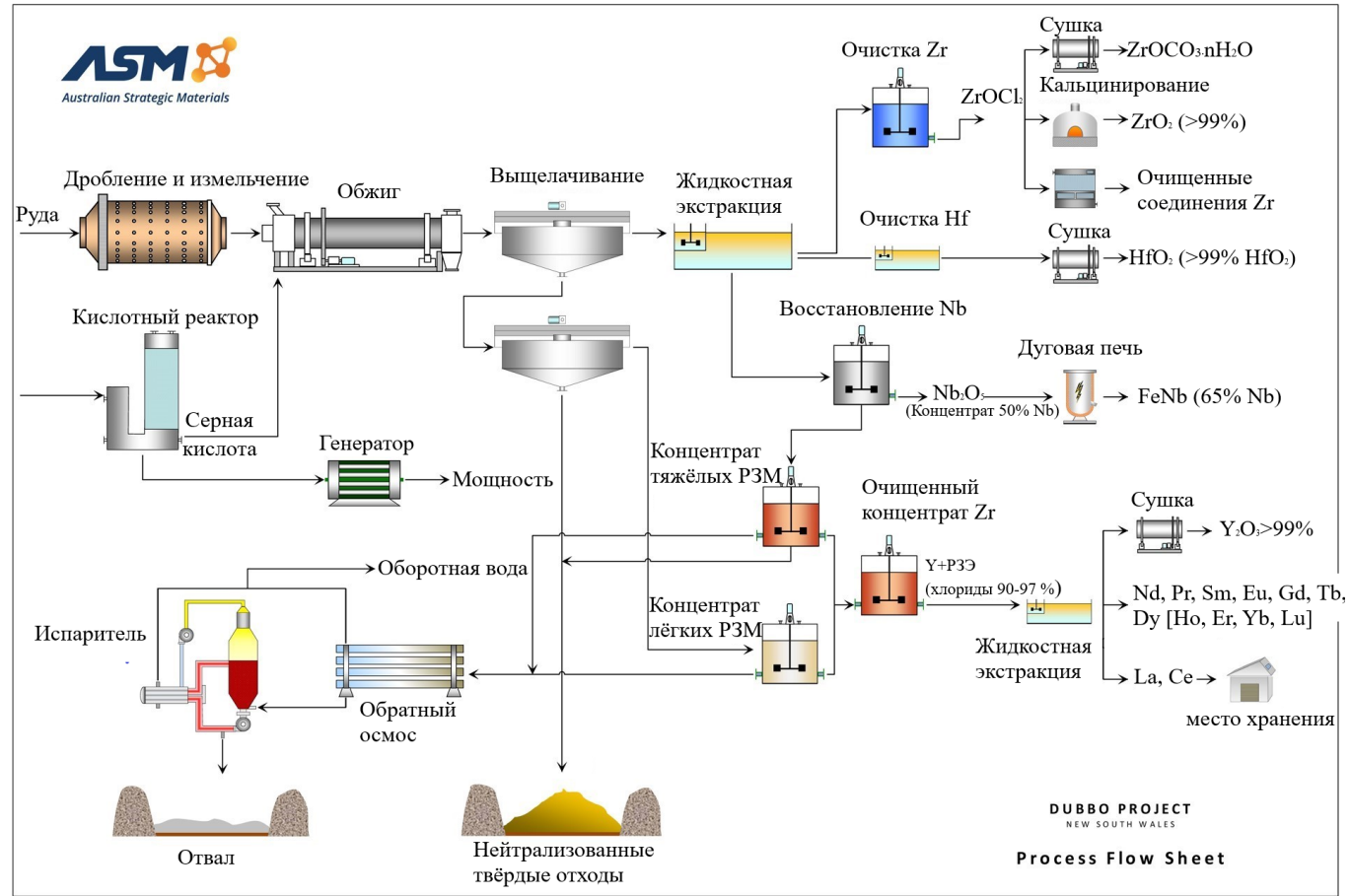


Рис. 2. Принципиальная аппаратно-технологическая схема сернокислотной переработки эвдиалитовой руды фирмой Alkane Resources Ltd [23]

Предусматривается добывать руду с использованием карьера, ее дробить, измельчать, обжигать, выщелачивать серной кислотой, производимой на месте сжиганием серы. Из раствора выщелачивания цирконий, ниобий, редкоземельные элементы цериевой и иттриевой групп извлекаются экстракцией, соединения ниобия перерабатываются в феррониобий. Твердые отходы после нейтрализации складировать, жидкие перед нейтрализацией и складированием концентрируют методом обратного осмоса, а получаемая при этом деминерализованная вода используется в обороте. Более подробные данные о технологии и достигаемых показателях, в том числе о количестве и составе отходов, не приводятся. Нет объяснения, почему ниобий оказывается в растворе, а не в кремнезёмном остатке. Кроме того, использование для гидрохимической обработки руды вместо концентрата должно еще более увеличить и расход реагентов, и количество образующихся отходов. Информация о состоянии реализации проекта не известна.

Таким образом, сернокислотное разложение эвдиалитового концентрата при повышенной температуре может обеспечить высокое извлечение циркония при относительно небольшом избытке (120 % от стехиометрически необходимого) концентрированной (50 мас. %) H_2SO_4 . Повышенная температура может быть достигнута без дополнительного нагрева — за счет выделяющегося при реакции тепла, при этом обеспечивается получение хорошо фильтрующегося кремнезёмного осадка и низкое содержание кремнезёма в растворах [24].

Сходный результат можно получить при использовании для разложения эвдиалитового концентрата четырехкратного избытка 30 мас. % H_2SO_4 , при нагреве до температуры 90 °С и при введении фторид-иона в количестве, обеспечивающем мольное отношение $\text{F}:\text{Zr} \approx 3$ [18].

Методы сернокислотной переработки эвдиалитового концентрата имеют ряд серьезных недостатков:

- трудность выделения РЗЭ из-за их «размазывания» между раствором и кремнезёмным остатком;
- щелочные элементы, алюминий, железо, титан концентрата либо остаются в подлежащих захоронению маточных растворах, либо алюминий, железо, титан выделяются в виде кеков, но при этом в подлежащих утилизации растворах увеличивается концентрация сульфата натрия;
- извлечение из получающегося этим методом кремнезёмного осадка лопарита, отделение других неразложившихся минералов проблематично;
- маловероятно использование кремнезёмного продукта, количество которого составляет почти половину от исходного концентрата из-за загрязнения сульфатами кальция, стронция и бария и из-за попадания в него тория;
- отсутствует или искажена информация о распределении радионуклидов, расходе воды, количестве и составе сбросных растворов, методах их утилизации;
- для экстракционного извлечения циркония при использовании добавок фторид-иона требуется увеличивать мольное отношение $\text{F}:\text{Zr}$ до 6, заметная часть фтора будет попадать в сбросные растворы, что еще больше затруднит их утилизацию.

1.2. Азотнокислотные методы

Перевод циркония и редкоземельных элементов в производственный раствор возможен при использовании для разложения эвдиалитового концентрата азотной или соляной кислоты. Одной из возникающих здесь проблем является

образование кремнезёмного геля, приводящего к желатинизации продуктов реакции. Как следствие, возникает трудность отделения содержащего цирконий и РЗЭ производного раствора от кремнезёма и его последующей переработки.

Найдено, что желатинизация может быть предотвращена при медленной загрузке эвдиалитового концентрата в нагретую HNO_3 определенной концентрации в присутствии затравки аморфного кремнезёма. Скорость фильтрации значительно увеличивалась при повышении расхода и концентрации кислоты, температуры процесса [25]. При увеличении расхода кислоты снижалась концентрация выщелоченных элементов и, следовательно, вязкость раствора, кроме того, уменьшалось обводнение кремнезёмного остатка.

С целью нахождения условий азотнокислотного разложения эвдиалитового концентрата, обеспечивающих максимальное извлечение ценных компонентов концентрата в устойчивый, не подверженный гелированию раствор, исследовали влияние концентрации и расхода HNO_3 , температуры процесса и величины Ж:Т [26]. Эффективность разложения оценивали по величине извлечения циркония в раствор. Полагают, что процесс азотнокислотного разложения эвдиалитового концентрата азотной кислотой определяется диффузионной кинетикой.

Найдено, что повышение концентрации HNO_3 (C_{HNO_3}) и температуры способствовало увеличению извлечения циркония: при использовании 12 М раствора оно составило 99,3 %. Желатинизация не происходила при использовании растворов с $C_{\text{HNO}_3} > 4-5$ М, с уменьшением концентрации кислоты время начала желатинизации росло, составляя при $C_{\text{HNO}_3} = 0,5$ и 4 М соответственно 30 и 2 часа.

Высокую степень извлечения циркония и хорошо фильтруемые пульпы получали выщелачиванием дополнительно измельченного концентрата (10 % остатка на сите 0,05 мм) при $C_{\text{HNO}_3} \geq 6$ М, Ж:Т ≥ 20 , температуре 110 °С, продолжительности процесса 6 часов, при этом расход HNO_3 был не менее 750 % от стехиометрически необходимого. Раствор содержал 0,05–0,1 г·л⁻¹ SiO_2 , что облегчало его последующую переработку, в него переходили также основная часть щелочных и щелочноземельных элементов, РЗЭ, титана, железа, алюминия, марганца и лишь 3–5 % ниобия и тантала.

Раствор, полученный при разложении концентрата HNO_3 , взятой в количестве 200 % от стехиометрически необходимого, упаривали, при этом температура постепенно увеличивалась в интервале 112–123 °С и около 77 % избытка HNO_3 перешло в конденсат, содержащий 35–36 мас. % HNO_3 .

Предложено проводить разложение эвдиалитового концентрата 35–60 %-й HNO_3 , при ее расходе 90–110 % от стехиометрического количества, с получением геля, который подвергают термической обработке в автоклавных условиях при температуре 175–250 °С в течение 1–4 часов с одновременным переходом в раствор части кислоты в результате термогидролиза хлоридов циркония и полуторных оксидов. Гель выщелачивают водой с получением содержащего свободную кислоту раствора РЗЭ, а соединение циркония выделяют из нерастворимого остатка путем мокрого гравитационного сепарирования, осуществляемого суспендированием нерастворимого остатка в воде при Т:Ж, равном 1:5–6, отстаивания суспензии в течение 3–5 мин, декантации осветленной части суспензии, содержащей в твердой фазе соединение циркония, и ее фильтрации [27]. Извлечение циркония составило 71,3–72,3 %, содержание примесей в циркониевом продукте не приводится, но извлечение РЗЭ в раствор достигло 97,3–98,8 %, указывая на то, что в процессе автоклавной обработки эвдиалитового

концентрата разлагался и лопарит. Из азотнокислого раствора РЗЭ могут быть извлечены экстракцией рядом экстрагентов.

Возможно извлечение из нитратного раствора свободной HNO_3 сорбцией на анионите АН-17 в нитратной форме [28]. Для этого пространство между зернами анионита заполняли деканолом и пропускаемыми через колонну водой или водными растворами, образующими вторую жидкую фазу, не смешивающуюся с органической жидкостью. При пропускании через колонну разделяемого раствора первым выходил раствор солей металлов, в том числе циркония и РЗЭ, в виде слабокислого или нейтрального раствора, так как кислота сильнее удерживается на ионите. Концентрация кислоты в выходящем растворе начинала расти только тогда, когда концентрации большинства металлов практически достигнут содержания в исходном растворе.

Десорбцию проводили водой. Металлы десорбируются быстрее кислоты, что позволяет получать фракцию кислоты, практически не содержащую примесей.

Найдено, что целевые компоненты ведут себя различно. Поведение иттрия и циркония аналогично остальным металлам: их выходные кривые характеризуются резкими фронтами. Сорбция и десорбция лантана и церия, хотя и начинается одновременно с остальными металлами, но проходит медленнее, поэтому фронты имеют более пологий вид. Неодим занимает промежуточное положение между этими двумя группами. Вместе с тем эффективного разделения циркония и РЗЭ (а также самих РЗЭ) не достигалось.

Метод позволяет отделить соли металлов от кислоты с возвращением последней в голову процесса.

После выделения РЗЭ из нитратного раствора принципиально могут быть получены находящие практическое применение продукты на основе нитратов щелочных и щелочноземельных металлов различного качества.

При проведении автоклавной обработки раствора алюминий, железо, марганец либо попадают в кремнезёмный остаток, либо возможно их предварительное осаждение.

Термодинамическое и экспериментальное исследование азотнокислотного разложения эвдиалитового концентрата раствором 30 мас. % HNO_3 при $J : T$, равном 5, и температурах 298 и 363 К показало, что в присутствии фторид-иона цирконий в нитратных растворах значительно эффективнее образует фторидные комплексы, чем в сульфатных [13]. Введение в азотнокислый раствор выщелачивания фтора в мольном отношении $F:Zr \geq 3$ обеспечивало извлечение примерно 96 % циркония и 85 ± 3 % РЗЭ, причем даже при $F:Zr$, равном 14, извлечение последних не снижалось. Получавшийся кремнезёмный остаток легко отфильтровывался.

Сообщается, что в отличие от сернокислотного вскрытия, где фтор может вводиться только в виде фторид-иона, при азотнокислотном вскрытии пригодны как фториды, так и кремнефториды, что заметно снизит стоимость фторсодержащей добавки [18].

Азотнокислотные методы разложения эвдиалитового концентрата позволяют эффективно извлекать цирконий и РЗЭ в растворы сложного состава. Из азотнокислых растворов выщелачивания предложено извлекать РЗЭ и цирконий методами жидкостной экстракции либо осаждать цирконий в виде

фосфатов. Утверждается, что из кремнезёмного остатка ниобий может быть выщелочен серной кислотой, но показатели этого процесса не приведены [29].

В зависимости от используемого решения лопарит может разлагаться либо попадать в кремнезёмный остаток, с которым ниобий теряется практически полностью. Переработка растворов на целевые продукты затруднена. Хотя распределение радионуклидов не изучалось, но вероятность того, что в эти растворы попадают также торий и уран, очень высока. В растворы попадает значительная часть содержащихся в концентрате щелочных и щелочноземельных элементов, алюминия, железа, марганца, что исключает возможность их использования в обороте и затрудняет утилизацию. Как и при исследовании методов сернокислотной переработки, информация о распределении радионуклидов, расходе воды, количестве и составе сбросных растворов, методах их утилизации отсутствует. Требуется разработки методы утилизации кремнезёмного остатка. Следует также учитывать, что азотная кислота дороже серной, а предельно допустимое содержание нитрат-иона в стоках значительно меньше, чем сульфат-иона, что дополнительно осложняет осуществление азотнокислотной технологии.

Разложение эвдиалитового концентрата предложено проводить азотной кислотой с получением геля, а высушивать гель при температуре 180–200 °С. Из высушенного геля водой сначала выщелачивают РЗЭ, затем из остатка водного выщелачивания азотной кислотой — цирконий, предварительно введя фторсодержащее соединение (NaF , KF , K_2SiF_6) в количестве от 4,0 до 4,5 моль фтора на 1 моль циркония. Содержащий цирконий азотнокислый раствор нейтрализуют в две стадии: сначала до pH 5–6 — для отделения осадка соединений циркония, а затем до pH 9–11 — для отделения гидроксида марганца. Осадок соединений циркония растворяют в азотной кислоте и направляют на экстракционное разделение циркония и гафния. Судя по приведенным примерам, в исследованиях эвдиалитовый концентрат, содержащий (мас. %) 6,4 Zr ($8,65 \text{ ZrO}_2$) и 1,09 РЗЭ ($1,28 \sum \text{Tr}_2\text{O}_3$), разлагали 30 мас. % HNO_3 , извлечение в соответствующие растворы составляло (отн. %) Zr 93,5–95,1, РЗЭ 95,1–95,8 [30].

Полученные извлечения циркония и РЗЭ достаточно высоки. Однако анализ предлагаемого технического решения показывает, что целесообразность его реализации не ясна. Так, не сообщается об извлечении ниобия и тантала — ценных компонентов эвдиалитового концентрата. Расход азотной кислоты и нейтрализующих реагентов значителен, при этом образуются азотнокислые и азотнокислотно-фторидные растворы, утилизация которых затруднена. Не предусматривается использование образующегося кремнезёмного остатка, масса которого составляет примерно половину массы перерабатываемого концентрата. Радиоактивность этого остатка из-за попадания лопарита затруднит его использование во многих перспективных областях, например, для производства строительных материалов.

1.3. Солянокислотные методы

При выборе для исследований солянокислотной технологии разложения эвдиалитового концентрата разработчики учитывали вероятность перевода в раствор ниобия и тантала, трудно выщелачивавшихся азотнокислыми растворами, а также возможность получения соляной кислоты взаимодействием хлорида натрия с H_2SO_4 .

Найдено [31], что при расходе HCl 300 % от стехиометрически необходимого увеличение концентрации кислоты от 20 до 37 мас. %, температуры процесса

с 80 до 105 °С, продолжительности с 2 до 5 часов способствовало возрастанию извлечения циркония в раствор, которое, однако, не превышало 76 %.

Как и в случае использования азотной кислоты, желатинизацию можно предотвратить путем постепенной загрузки концентрата в нагретую кислоту определенной концентрации в присутствии аморфного кремнезёма.

Оптимальные условия ведения процесса: концентрация кислоты — 24–32 мас. %; расход кислоты — 250–350 % от стехиометрически необходимого; температура — ≥ 70 °С; продолжительность — 2,5–3,5 часа [32].

Растворы выщелачивания содержат цирконий (гафний), РЗЭ, ниобий (тантал), щелочные и щелочноземельные элементы, алюминий, титан, марганец, железо. Извлечение редких элементов из таких растворов сложно.

Цирконий в виде фосфата $ZrO(H_2PO_4)_2$ может быть осажден введением H_3PO_4 в количестве 200 % от стехиометрически необходимого. Фосфаты циркония предлагалось либо использовать без переработки в качестве катионообменных сорбентов [33], либо перерабатывать растворением на холоде смеси фосфата циркония и NaOH, взятых в массовом отношении 1:1, с последующим разбавлением водой и осаждением гидроксида циркония [34].

Показано, что экстракция циркония октанолом требует значительного повышения концентрации HCl в растворе [35].

Полагают, что для выделения основной части циркония более перспективно осаждение смеси $ZrOCl_2$ и NaCl насыщением раствора газообразным HCl [36]. При этом, в зависимости от концентрации HCl, самопроизвольно может частично кристаллизоваться NaCl [37].

После термообработки смеси при температуре 300 °С выделяющийся при гидролизе $ZrOCl_2$ хлористый водород улавливается и используется в обороте, а NaCl и основная часть хлоридов примесных металлов выщелачиваются водой [38]. Потери циркония с промывными растворами составляли 11 %, для их снижения предполагалось направлять данные растворы на экстракционное выделение циркония.

Предполагается образующийся в процессе раствор NaCl разлагать электролизом с получением оборотной соляной кислоты и раствора NaOH, который может быть использован для получения жидкого стекла из получаемой гидросепарацией тяжелой фракции кремнезёмного остатка. При гидросепарации получают также аморфный кремнезём, который пригоден в качестве наполнителя в производстве резин и пластмасс.

Остающиеся в растворе после выделения основной части циркония компоненты могут быть разделены на две группы (Ti-Nb-Fe и Zr-РЗЭ) экстракцией смесью октанола и керосина (1:1) с использованием в качестве промывного раствора 8М HCl, реэкстракцию раствора проводят 1 М HCl. Рафинат направляли на экстракцию циркония и выделение РЗЭ, а из реэкстракта гидролитически осаждали титан-ниобиевый кек, оставляя железо в растворе [39].

Для извлечения РЗЭ из раствора исследованы варианты:

- последовательная нейтрализация карбонатом натрия до pH 5–5,5 и затем бикарбонатом натрия до pH 7,5, при этом осаждалось 97,9 % РЗЭ [40];
- осаждение оксалатов РЗЭ, при этом осаждалось 92 % РЗЭ при расходе $H_2C_2O_4$ 400 % от стехиометрически необходимого [40];
- 39,2 % РЗЭ соосаждалось с сульфатами кальция и стронция, образующимися при введении H_2SO_4 , взятой в стехиометрическом количестве на содержавшиеся в растворе кальций и стронций [40];

- 95,2–98,4 % осаждалось в виде двойных сульфатов с натрием и твердых растворов с сульфатами кальция и стронция при введении Na_2SO_4 300–500 % от стехиометрически необходимого [40];

- возможно экстракционное выделение РЗЭ из раствора солянокислотного разложения эвдиалитового концентрата раствором трибутилфосфата (ТБФ) в додекане с предварительным введением в хлоридный раствор нитрат-ионов [41]; из смеси кислот азотная кислота может быть затем экстрагирована ТБФ [42].

Предлагается разделять кремнезёмистый остаток гидросепарацией на легкую фракцию с повышенным содержанием кремнезёма, которая может быть использована в качестве товарного продукта, и тяжелую фракцию. Тяжелая фракция перерабатывается в жидкое стекло обработкой раствором NaOH при температуре 85–95 °С в течение 2,5 часов. О силикатном модуле полученного продукта и других его свойствах не сообщается. После щелочной обработки получали остаток, в котором содержалось более половины циркония и около 50 % ниобия, не переходивших в раствор при кислотном разложении эвдиалитового концентрата [43].

Полагают, что радиоактивность эвдиалитового концентрата определяется содержащимися в нем лопаритом, эгирином и полевыми шпатами. В случае солянокислотной переработки как у промежуточных, так и конечных (диоксид циркония, кремнезёмный остаток) продуктов удельная радиоактивность в 1,8–4,6 раза меньше, чем у исходного концентрата, но концентрирования радиоактивности с выделением в отдельный продукт не происходит. Данные о содержании радионуклидов в концентрате РЗЭ не сообщаются, хотя именно в этом продукте наиболее вероятно их концентрирование [44].

Разработанная на основе результатов укрупненных испытаний принципиальная схема предлагаемой солянокислотной технологии переработки эвдиалитового концентрата [45, 46] приведена на рис. 3. В качестве товарных продуктов предусматривается получение ZrO_2 , легкой и средней фракций SiO_2 , карбонатов РЗЭ, титан-ниобиевого продукта, лопаритового концентрата, жидкого стекла, MnO_2 , SrCO_3 , CaCl_2 , NaOH , нитратных солей. Приведено экономическое обоснование предлагаемой технологии, в соответствии с которым при переработке 100 тыс. т эвдиалитового концентрата ожидается годовой чистый дисконтируемый доход 23,5 млн долл. США.

При проведении экономической оценки допущен ряд неточностей, которые ставят под сомнение вывод об эффективности предлагаемой технологии, главными из них являются следующие:

- учтены средства на создание горно-обогатительного комплекса для производства эвдиалитового концентрата, но не учтены расходы на создание химико-металлургического комплекса;

- не ясно, каким нормативным требованиям будет соответствовать реально получаемая многочисленная продукция, какими техническими решениями и с какими расходами она будет доводиться до соответствия этим требованиям;

- допущение, что при взаимодействии NaCl с H_2SO_4 образуется только Na_2SO_4 , неточно, так как продуктом реакции будет и NaHSO_4 [47], расход H_2SO_4 будет превосходить стехиометрически необходимый, а NaHSO_4 при утилизации потребует нейтрализовать;

- если верить представленной технологической схеме (рис. 3), имеется единственный отход — смесь сульфатов натрия и кальция, однако отсутствие

баланса по хлору (на 1 т эвдиалитового концентрата с NaCl поступает 377,3 кг хлора, а выводится с CaCl₂ лишь 0,125 кг) указывает на существование значительного количества других отходов.

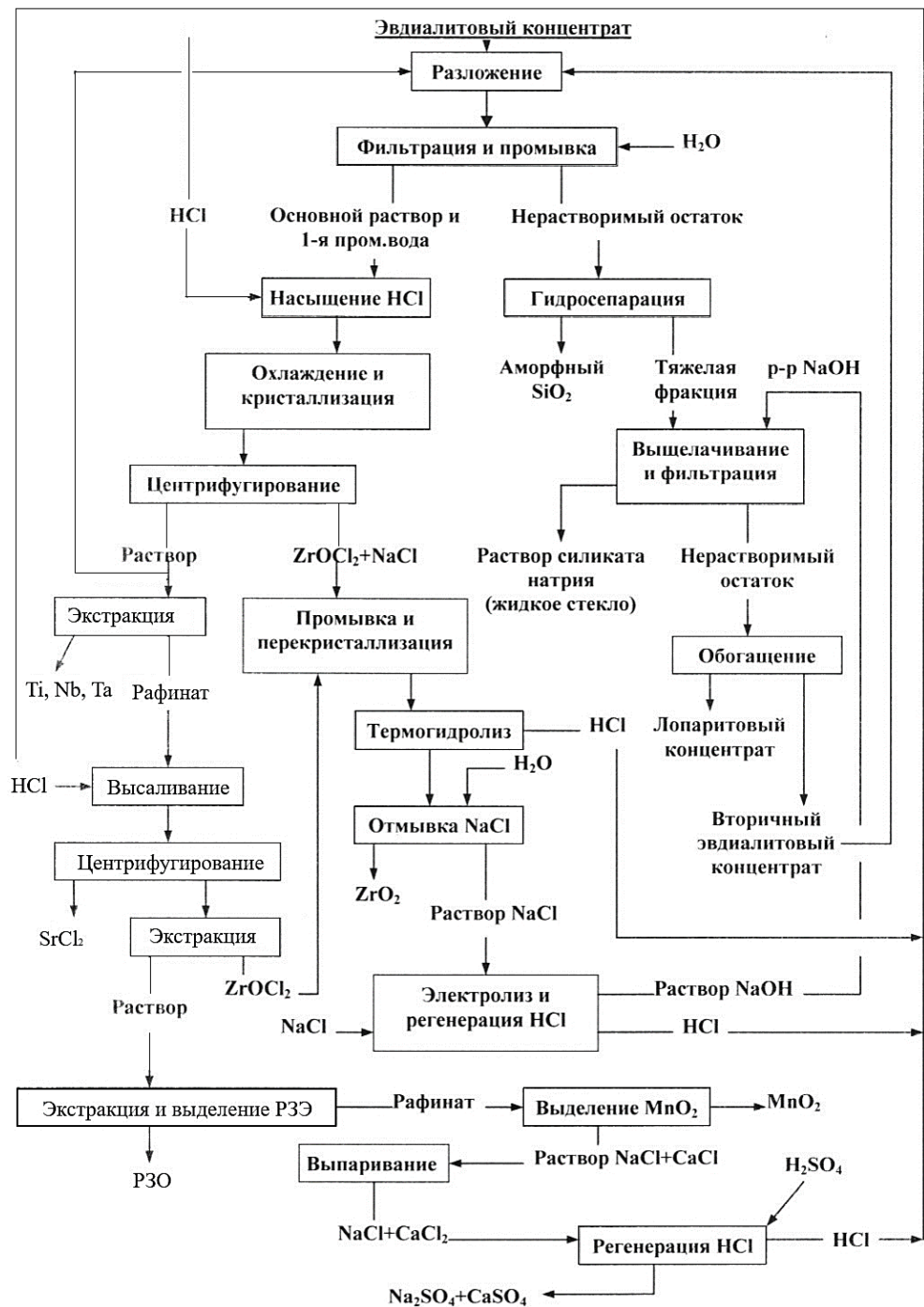


Рис. 3. Принципиальная схема одного из вариантов солянокислотной переработки эвдиалитового концентрата [45, 46]

Высокий расход реагентов, пониженное извлечение РЗЭ определяли целесообразность поиска более эффективных режимов солянокислотной технологии эвдиалитового концентрата. Предложена технология, в соответствии с которой эвдиалитовый концентрат обрабатывают стехиометрическим количеством 6–8 моль·л⁻¹ (20–26 мас. %) HCl в течение 10–20 мин при расходе 100 % от стехиометрически необходимого для взаимодействия с кислоторастворимыми компонентами. Гель сушат при температуре 130–170 °С в течение 1,0–1,5 часов и выщелачивают водой в течение 15–20 мин при комнатной температуре, при этом в фильтрат переходят хлориды марганца, кальция, натрия, алюминия, калия и РЗЭ. В этих условиях кремниевая кислота переходит в хорошо фильтруемую форму. Нерастворимый остаток промывают водой и направляют на дальнейшую переработку для извлечения циркония. Часть соляной кислоты может быть регенерирована отгонкой, но часть, расходуемая на образование хлоридов марганца, кальция, натрия, алюминия, калия и РЗЭ, не регенерируется. Из кремнезёмного остатка цирконий может быть выщелочен снова соляной кислотой. Данные о степени извлечения циркония из кремнезёмного остатка не приводятся [48].

Близкое решение предложено в патенте [27]: разложение эвдиалитового концентрата ведут 25–37 мас. % HCl при ее расходе 90–110 % от стехиометрического количества с получением геля. Гель подвергают термической обработке в автоклавных условиях при температуре 175–250 °С в течение 1–4 часов с одновременным переходом в раствор части кислоты, связанной с цирконием и полуторными оксидами в результате термогидролиза их хлоридов. Затем продукт выщелачивают водой с получением раствора РЗЭ, содержащего свободную HCl, а соединение циркония выделяют из нерастворимого остатка путем мокрой гравитационной сепарации, осуществляемой суспендированием нерастворимого остатка в воде при Т:Ж = 1:5–6 с последующим отстаиванием суспензии в течение 3–5 мин, декантацией осветленной части суспензии, содержащей в твердой фазе соединение циркония, и ее фильтрацией.

Высокое извлечение в раствор РЗЭ (97,3–98,8 %) указывает на то, что в процессе обработки эвдиалитового концентрата разлагался и лопарит. Извлечение циркония составило 71,3–72,3 %, содержание примесей в продукте не приведено.

По мнению авторов, метод имеет повышенную эффективность за счет сокращения числа операций при одновременном упрощении аппаратного оформления и улучшении условий труда.

Использование для разложения эвдиалитового концентрата солянокислых растворов при повышенной температуре определяет использование герметичной аппаратуры и в основном имеет те же недостатки, что и при азотнокислотной обработке. Осложняется извлечение циркония из раствора выщелачивания, в котором он присутствует в виде хлоридных комплексов. Некоторым преимуществом может стать более высокая предельно допустимая концентрация в сточных водах хлорид-иона по сравнению с нитрат-ионом.

1.4. Щелочные методы

Предлагалось концентрировать редкие элементы обработкой эвдиалитового концентрата растворами щелочей.

При выщелачивании растворами NaOH или KOH концентрацией 30–50 мас. % за 6 часов при температуре 150 °С и Ж:Т = 20:1 максимальное извлечение SiO₂

в раствор составило 32,8 %. Максимальная концентрация SiO_2 в растворе $29,6 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ была получена при Ж:Т = 3,3:1 и концентрации NaOH 50 мас. %. Извлечение SiO_2 в щелочной раствор равнялось лишь 19,4 %. Качественное жидкое стекло не было получено. Твердые остатки имели структуру эвдиалита [49].

Извлечение SiO_2 в раствор до 70 отн. % достигнуто после предварительной интенсивной механохимической обработки выщелачиванием в течение 8 часов при температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 40 %-м раствором NaOH при Ж:Т = 10:1 [50]. Расчет показал, что при этом максимальное значение силикатного модуля полученного раствора равнялось 0,068, при этом норма по ГОСТ 13078-81 к жидкому стеклу составляет не менее 2,3.

Вероятно, что выщелачивался кремнезём лишь «внешних» $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ кремнекислородных колец, а кремнезём «внутренних» кремнекислородных колец $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ в исследованных условиях не выщелачивался.

Таким образом, эффективного выщелачивания кремнезёма не обеспечивают ни механохимическая обработка эвдиалита, ни проведение процесса в автоклаве.

1.5. Пирометаллургические методы

Сложность разрабатывавшихся гидрохимических методов, низкая степень использования компонентов эвдиалитового концентрата и, как следствие, большое количество твердых и жидких отходов определяют необходимость поиска более эффективных методов его переработки. В качестве альтернативных могут рассматриваться пирометаллургические методы, которые успешно используются для переработки цирконового концентрата.

Для циркона известны способы отделения кремнезёма в плазме [51], нагреванием в вакууме смеси циркона и угля при температуре $1100\text{--}1400 \text{ }^\circ\text{C}$ и соотношении $\text{C}:\text{SiO}_2 = 0,6\text{--}1,7$ с последующим окислением кислородом воздуха получаемого в процессе восстановления оксида циркония переменного состава до ZrO_2 при температуре $600\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ [52], а также нагревом смеси циркона и углеродсодержащего восстановителя в атмосфере паров серы или сероводорода при температуре $1130\text{--}1600 \text{ }^\circ\text{C}$ с доокислением циркония кислородом воздуха при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [53].

Заявлен способ получения огнеупоров плавкой при температуре $1750\text{--}1950 \text{ }^\circ\text{C}$ содержащих эвдиалит шихт в восстановительной атмосфере, создаваемой за счет сгорания содержащих уголь электродов в присутствии содержащего железо компонента (магнетита, титаномагнетитового концентрата) [54]. Кроме огнеупоров были получены ферросилиций и ферросплав, содержащий тугоплавкие элементы, в том числе, мас. %: Nb — 0,3–3,0; Ta — 0,05–0,3; Zr — 0,7–2,0; $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ — 0,1–0,5.

Исследовали поведение эвдиалитового концентрата в высокотемпературных восстановительных процессах. В качестве восстановителя использовали углерод, так как он дешев и доступен и, в отличие, например, от алюминия, не будет увеличивать количество шлака [55]. Предполагалось, что в восстановительном процессе будут возгоняться соединения щелочных металлов в виде содопоташной смеси, образовываться содержащий железо, марганец, ниобий и тантал ферросилиций, а также содержащий оксиды циркония, РЗЭ, титана, алюминия и щелочноземельных элементов шлак.

Известно, что присутствие железа, связывающего восстановленный кремний, снижает температуру восстановления кремнезёма. Как видно из табл. 1, при восстановлении кремнезёма углеродом получение низкокремнистого ферросилиция возможно уже при температуре 1300–1500 °С [56, 57].

Таблица 1

Расчетная температура начала восстановления кремнезёма
в зависимости от содержания кремния в сплаве

Содержание Si, мас. %	10	18	20	25	45	75	100	Источник
Температура начала восстановления, °С	1225	–	1275	–	1400	1510	1579	[128]
	–	1439	–	1493	1601	1657	1667	[129]

При температуре восстановления 1450–1600 °С ферросилиций не образовывался. Металлическая фаза, присутствовавшая в виде вкраплений крупностью до 1 мм, содержала до 3,1 мас. % ниобия и 2,2–2,4 мас. % марганца. При температуре 1450–1500 °С в шлаковой фазе содержание Na₂O снизилось до 6,1–6,2, Nb₂O₅ до 0,34–0,40 мас. % при содержании в эвдиалитовом концентрате 15 и 0,68 мас. %, соответственно.

При температуре 1700 °С в металлической фазе рентгенофазовым анализом были найдены фазы FeSi, Fe₂Si и Fe₃Si, а содержание Na₂O в шлаковой фазе составило 4,0 мас. % и наблюдалась возгонка SiO.

Предварительное кислотное выщелачивание щелочей и последующее углетермическое восстановление кремнезёмного остатка при 1450 °С не привели к получению ферросилиция — металлическая фаза представляла собой сплав углерода и железа.

При температуре 1400–1450 °С ферросилиций был получен при введении в шихту железа в виде сульфидов — пирита или пирротина. Полученные продукты содержали металлическую и оксидную фазы, сульфидная фаза не образовывалась. Масса твердых продуктов реакции была на 25–30 % меньше массы исходной шихты из-за образования оксидов углерода, возгонки серы и сульфидов (FeS, SiS). В металлической фазе содержание кремния составило 43–45 мас. % и присутствовали FeSi и FeSi₂, который не был получен при введении в шихту оксидов железа. В этом случае металлическая фаза обогащалась ниобием и в меньшей степени марганцем. Окисный продукт был неоднороден по составу. В одной из выделенных из него фаз содержание ZrO₂ составило 90 % при извлечении около 20 %. РЗЭ количественно переходили в окисную фракцию, и их концентрация увеличивалась с 2,4 до 4,0–4,2 мас. %.

Таким образом, была показана принципиальная возможность пирометаллургической переработки эвдиалитового концентрата с одновременным получением обогащенного ниобием ферросилиция, по содержанию кремния соответствующего сорту ФС-45 (ГОСТ 1415-93), и обогащенного цирконием и РЗЭ оксидного продукта с пониженным содержанием щелочей.

Термодинамическое моделирование углетермического восстановления предварительно обработанного азотной кислотой эвдиалитового концентрата (состав, мас. %: 3,65Na₂O, 0,73K₂O, 9,69Fe₂O₃, 3,67MnO, 0,15MgO, 3,62CaO, 0,68SrO, 2,06Al₂O₃, 0,76Nb₂O₅, 0,11Ta₂O₅, 17,34ZrO₂, 5,24TiO₂, 49,81SiO₂, 0,14S, 0,31Cl, 0,2Y₂O₃, 0,35La₂O₃, 0,82CeO₂, 0,15Pr₆O₁₁, 0,29Nd₂O₃, 0,18Sm₂O₃, 0,28HfO₂) показало, что при температурах до 1600 °С может осуществляться восстановление

оксидных соединений с получением сплава Fe-Mn-Nb-Ti-Si-C, перспективного для использования в ферросплавной промышленности. Незначительное образование ZrC возможно только при температурах выше 1500 °С. Разделение металлической и содержащей основную часть циркония, РЗЭ и урана шлаковой части может быть достигнуто при введении в шихту флюсующей добавки — CaO [58].

Исследовали алюминотермическое восстановление при температурах 1400–1450 °С эвдиалитового концентрата, содержавшего, мас. %: ZrO₂ — 10–12; Σ Tr₂O₃ — 1,5–2,5; Nb₂O₅ + Ta₂O₅ — 0,5–1; SrO — 1,5–2; MnO — 2–2,5; Na₂O — 11–13; K₂O — 0,7–1,2; CaO — 5–7; TiO₂ — 2–3; SiO₂ — 48–51; примеси (Al₂O₃, Fe₂O₃ и др.) — на уровне 3–5. Шихта содержала смесь порошкообразных (крупность менее 1 мм) компонентов: эвдиалитового концентрата, CaO, Fe₂O₃, Al. Были получены сплавы, мас. %: Fe — 30–35; Si — 30–35; Mn — 4,6–5,1; Zr — 18–25; Ti — 5,6–6,5; Nb — 1,5–2,3; Al — 0,6–1,3. Шлаки содержали, мас. %: Fe — 0,1–0,4; Si — 10,4–12,5; Mn — 0,02–0,1; Zr — 1,4–2,1; Ti — 0,04–0,1; Nb — 0,01–0,05; Al — 20–23; Ca — 15–20. Извлечение в сплав ниобия и титана составило более 95 %, циркония — около 80 %. Более 99 % стронция попадало в шлак. Поведение щелочных элементов и РЗЭ не контролировалось, но вероятно, что значительная часть щелочных элементов возгонялась [59].

Чтобы уменьшить количество щелочных металлов в концентрате, поступающем на плавку, предложено предварительно его обрабатывать 1,5–2 мас. % раствором минеральной кислоты при расходе 8–10 % от количества, необходимого для разложения эвдиалитового концентрата [60].

Предварительно обработанный азотной кислотой эвдиалитовый концентрат восстанавливали алюминием при температурах 1500–1600 °С [61]. Сравнение составов обработанного продукта и исходного эвдиалитового концентрата показало, что содержание Na уменьшилось в 3–3,5 раза, кальция — в 1,4–1,9 раза, а циркония, марганца выросло в 1,4–1,7 раза. Судя по содержанию РЗЭ в выщелоченном продукте, при выщелачивании имел место переход части РЗЭ в раствор выщелачивания.

Шихта состояла из выщелоченного концентрата, CaO, CaF₂ и Al. Фазы хорошо расслаивались, что, по-видимому, связано с введением в шихту CaF₂. Выход металлической и шлаковой фаз не приводится. Извлечение циркония в шлак превышало 80 %, титана — 90 %. Сведения о составе сплава и шлака приведены в табл. 2.

Полагают, что полученный сплав перспективен для производства специальных сталей. Содержание циркония в шлаке не превышает 2 мас. %. Требуется проверки возможность и целесообразность извлечения РЗЭ из шлака известными методами, при этом следует учесть, что в шлаке содержание U+Th относительно Σ Tr равно 1,19 мас. %.

Таблица 2

Типичный состав сплава и шлака, полученных при алюминотермическом восстановлении предварительно обработанного азотной кислотой эвдиалитового концентрата

Продукт	Zr	Ti	Fe	Mn	Nb	Si	Al	Sr	Ca	Σ Tr	U+Th
Сплав	21,0	6,0	30,2	5,3	2,1	34,0	1,1	—	—	—	—
Шлак	1,9	0,1	0,3	0,1	0,05	13,0	21,9	0,5	18,3	1,01	0,012

1.6. Заключение

При разработке гидрохимических технологий, основанных на разложении эвдиалитового концентрата минеральными кислотами (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), были достигнуты значительные успехи:

- найдены решения, обеспечивающие получение хорошо фильтрующихся кремнезёмных остатков;
- предложены методы переработки растворов выщелачивания с извлечением циркония (гафния), РЗЭ, а в некоторых случаях и ниобия (тантала);
- по возможности минимизированы расходы минеральных кислот, которые, однако, всегда не меньше стехиометрически необходимых для выщелачивания кислоторастворимых компонентов концентрата;
- предложены в разной степени эффективные методы утилизации кремнезёмного остатка, извлечения примесных компонентов (щелочных и щелочноземельных металлов, марганца, железа, алюминия и др.).

Однако из вышеприведенного анализа также видно, что:

- 1) проверка предлагаемых технических решений не доводилась до получения продуктов с регламентируемыми характеристиками;
- 2) отсутствуют достоверные данные об извлечении в товарные продукты ценных компонентов;
- 3) не проводилась реальная оценка материальных потоков, расхода воды, энергозатрат;
- 4) отсутствуют или искажаются сведения о количестве и составе образующихся отходов, в том числе сбросных растворов, о методах их утилизации, при этом нередко либо сообщаются многократно заниженные количества отходов, либо декларируется их практическое отсутствие;
- 5) оценка экономической эффективности разработок в тех случаях, когда она делалась, выполнена с грубыми ошибками.

Таким образом, пока ни одна из предложенных гидрохимических технологий не пригодна для практического использования. Судя по опубликованным результатам, маловероятно, что исследованные подходы позволят обеспечить экономически эффективную переработку эвдиалитового концентрата.

Их общим недостатком являются также многооперационность, что определит высокие капитальные и эксплуатационные затраты, значительный расход кислот и, как следствие, ряда других реагентов, что, в свою очередь, приводит к значительному возрастанию требующих утилизации солевых отходов.

Кроме того, практически не исследовалось поведение природных радионуклидов. Удельная эффективная радиоактивность $A_{эфф}$ эвдиалитового концентрата составляет около $1 \text{ кБк} \cdot \text{кг}^{-1}$, то есть он является материалом, относящимся ко II классу материалов с природными радионуклидами [62]. Часто бездоказательно утверждают, что радиоактивность эвдиалитового концентрата определяется присутствием тория, который количественно связан с имеющимся в концентрате лопаритом, и удаление лопарита обеспечит низкую радиоактивность продукции. Проведенные нами исследования (см. далее) показали: если в концентрате содержание (мас. %) ThO_2 и UO_2 равнялось 0,01 и 0,009 соответственно, то в выделенной мономинеральной фракции эвдиалита содержалось 0,0062 ThO_2 и 0,0043 UO_2 . Таким образом, во-первых, вклад урана в общую эффективную радиоактивность превосходит вклад тория и, во-вторых,

радиоактивность эвдиалитового концентрата в большей степени определяется радионуклидами, содержащимися непосредственно в эвдиалите. Поскольку в гидрохимических технологиях поведение тория и РЗЭ близко, можно полагать, что если не принимать необходимых мер, он будет накапливаться в товарной продукции РЗЭ. Полагая концентрацию оксидов редкоземельных элементов в эвдиалитовом концентрате равной 2 мас. %, легко можем подсчитать, что концентрация ThO_2 относительно $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ может достигать 0,31 мас. %, что соответствует эффективной удельной радиоактивности $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ — 9,75 кБк·кг⁻¹! Исследования также требуют поведение урана.

С целью преодоления некоторых существующих проблем начаты исследования сольвометаллургического метода переработки эвдиалитового концентрата [63, 64], по которому проводят непосредственное взаимодействие концентрата с насыщенным концентрированной HNO_3 экстрагентом — 100 % ТБФ. Найдено, что предварительная кратковременная механоактивация концентрата в режимах, обеспечивающих сохранение основного структурного мотива минерала, позволяет повысить извлечение циркония и РЗЭ в органическую фазу. Основные минералы — компоненты эвдиалитового концентрата — разлагаются при экстракционном выщелачивании, и захват органической фазы продуктами разложения коррелирует с растворимостью силикатов, а твердый остаток — с гранулометрическим составом концентрата (дисперсностью частиц и способностью их к агрегированию). Захват увеличивается при наличии на поверхности частиц флотореагента. Информации об извлечении циркония и РЗЭ, величине потерь и методах переработки органической фазы нет. Однако исключение использования воды на стадии разложения концентрата в перспективе позволяет надеяться на возможность сокращения объемов сбросных растворов.

Уровень результатов по пирометаллургическим методам переработки эвдиалитового концентрата следует оценить как поисковый.

Таким образом, несмотря на многолетние усилия, приемлемая для практики технология переработки эвдиалитового концентрата не разработана.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Нормативных документов, регламентирующих качество эвдиалитового концентрата, пока не разработано.

Основная ценность эвдиалитового концентрата определяется содержащимися в нем цирконием, гафнием, РЗЭ, ниобием и танталом. Из данных табл. 3, в которой сопоставлено соотношение РЗЭ в их сумме эвдиалитового, лопаритового и хибинского апатитового концентрата, а также в продуктах сернокислотной переработки хибинского апатитового концентрата, видно, что в РЗЭ эвдиалитового концентрата содержание трудно реализуемых лантана и церия минимально, а востребованных промышленностью России гадолиния, диспрозия и, особенно, эрбия наиболее велико.

Таблица 3

Содержание индивидуальных Tr_2O_3 в $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ различных концентратов, %

Концентрат	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3
Эвдиалитовый	23,62	14,16	26,97	3,14	12,81	3,62	1,08
Лопаритовый	0,05	25,86	53,42	5,54	14,16	0,70	0,06
Апатитовый	3,95	27,44	43,12	4,14	14,38	2,02	0,564
Из ФПГ	2,32	15,50	56,17	8,26	13,20	2,39	0,49
Сульфатный из ЭФК	1,54	16,76	38,46	7,08	25,90	4,15	1,08
Фторидный из ЭФК	10,96	20,32	35,26	4,47	17,38	3,05	0,96
Концентрат	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3
Эвдиалитовый	3,84	0,70	4,00	0,81	2,49	2,16	0,27
Лопаритовый	0,16	0,01	0,04	—	—	—	—
Апатитовый	2,50	0,204	0,97	0,134	0,322	0,030	0,014
Из ФПГ	1,10	0,20	0,21	0,03	0,11	0,01	$\leq 0,016$
Сульфатный из ЭФК	3,74	0,24	0,77	0,09	0,14	0,05	—
Фторидный из ЭФК	3,59	0,41	1,93	0,30	0,81	0,51	Н. о.

В табл. 4 приведено содержание основных компонентов и наиболее значимых примесей в произведенной на Ловозерском ГОКе промышленной партии эвдиалитового концентрата.

Основные минералы эвдиалитового концентрата: эвдиалит $\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Y})\text{ZrSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{Cl})_2$, лопарит $(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, нефелин $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSiO}_4$, лампрофиллит $\text{Na}_2(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Ti}_3(\text{SiO}_4)_4(\text{OH}, \text{F})$, альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, эгирин $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ (рис. 4). Химический состав минералов приведен по [7]. Соотношение минералов в концентрате зависит от эффективности используемой технологии обогащения. Возможно также присутствие очень небольших концентраций других содержащих РЗЭ и радионуклиды акцессорных минералов (мурманита, беловита).

Гранулометрический состав полученного для работы эвдиалитового концентрата, мас. %: фракция +0,4 мм — 10; фракция +0,2...–0,4 мм — 40; фракция –0,2 мм — 50.

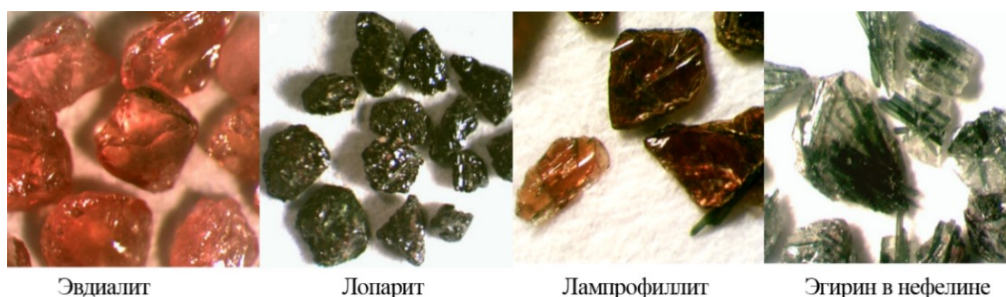


Рис. 4. Основные минералы эвдиалитового концентрата

Таблица 4

Содержание основных компонентов и наиболее значимых примесей
в произведенной на Ловозерском ГОКе промышленной партии
эвдиалитового концентрата

Содержание, мас. %							
Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
12,96	1,32	0,98	3,95	2,02	3,69	2,06	41,83
Fe ₂ O ₃	MnO	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
3,95	1,96	9,32	0,25	0,61	0,03	0,010	0,009
Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
0,437	0,262	0,499	0,058	0,237	0,067	0,020	0,071
Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	∑Tr ₂ O ₃
0,013	0,074	0,015	0,046	0,006	0,040	0,005	1,85
Содержание катионов, г-экв·кг ⁻¹							
Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Ti ⁴⁺	Всего
4,18	0,28	0,49	1,41	0,39	2,17	1,03	14,47
Fe ³⁺	Mn ²⁺	Zr ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Tr ³⁺			
0,38	0,55	3,02	0,23	0,34			

Удельная эффективная радиоактивность исследовавшейся партии эвдиалитового концентрата равнялась 1,2 кБк·кг⁻¹, то есть он относится ко II классу материалов с природными радионуклидами [62]. В отличие от широко распространенных представлений о том, что радиоактивность эвдиалитового концентрата связана с лопаритом, содержащим торий, большая часть $A_{эфф}$ определяется ураном, хотя вклад тория в общую величину радиоактивности также существенен.

Химический состав основных мономинеральных фракций эвдиалитового концентрата, а также лопарита из лопаритовых жил Карнасуртского рудника приведен в табл. 5. Как видно из ее данных, в эвдиалитовом концентрате цирконий и основное количество иттрия, лантаноидов средней и иттриевой групп концентрируется в эвдиалите. При этом в лопарите из эвдиалитового пласта содержание урана, суммы РЗЭ и относительное содержание иттрия и лантаноидов средней и иттриевой групп меньше, чем в лопарите из лопаритовых пластов месторождения Карнасурт.

Таблица 5

Содержание основных компонентов в некоторых минералах —
компонентах эвдиалитового концентрата (1 — эвдиалит,
2 — лампрофиллит, 3 — лопарит из эвдиалитового пласта)
и лопарите из лопаритового пласта месторождения Карнасурт (4)

Содержание, мас. %								
Минерал	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
1	13,85	0,22	0,14	3,91	1,70	0,68	0,68	56,0
2	15,00	0,62	0,91	0,09	2,80	2,71	27,2	30,9
3	12,10	0,001	0,21	3,83	4,24	0,17	27,5	Н. а.
4	9,37	0,056	0,06	7,01	3,41	1,02	43,4	Н. а.
Минерал	Fe ₂ O ₃ *	MnO	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂	∑Tr ₂ O ₃
1	3,23	Н. а.	12,0	0,61	Н. а.	0,0062	0,0043	2,22
2	4,83	Н. а.	—	0,16	Н. а.	0,0012	0,0016	0,12
3	2,92	0,066	0,098	11,64	0,76	0,50	0,028	21,35
4	0,69	0,047	0,166	7,89	Н. а.	0,50	0,048	29,80
Содержание РЗЭ в их сумме, мас. %								
Минерал	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
1	22,53	12,06	26,40	3,22	13,01	3,74	1,23	4,33
2	4,05	47,69	34,14	2,27	5,52	1,06	0,75	1,37
3	0,026	27,89	50,69	5,01	14,23	0,847	0,116	0,974
4	0,053	26,64	50,81	5,37	14,36	0,971	0,167	1,364
Минерал	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	∑Tr ₂ O ₃
1	0,80	4,60	0,96	2,88	0,41	3,49	0,34	100,00
2	0,17	1,00	0,18	0,92	0,10	0,67	0,10	99,99
3	0,054	0,134	0,0030	0,0047	0,00031	0,00361	0,00028	99,99
4	0,069	0,162	0,0061	0,0071	0,00051	0,00494	0,00085	99,99

* Сумма закисного и окисного железа в пересчете на Fe₂O₃.

Состав РЗЭ лампрофиллита сильно отличается от состава РЗЭ и эвдиалита, и лопарита. Особенно следует отметить, что в РЗЭ лампрофиллита намного больше лантана и мало неодима. Относительное содержание церия в лампрофиллите больше, чем в эвдиалите, но меньше, чем в лопарите, а содержание остальных РЗЭ меньше, чем в эвдиалите, но значительно выше, чем в лопарите.

Сравнение данных таблиц 4 и 5 позволяет заключить, что в концентрате содержание циркония, иттрия и РЗЭ иттриевой группы в основном определяется эвдиалитом, ниобия — эвдиалитом и лопаритом, тория — эвдиалитом и лопаритом, титана — лампрофиллитом, эвдиалитом и лопаритом.

Из сопоставления содержания циркония в мономинеральном эвдиалите и эвдиалитовом концентрате следует, что содержание эвдиалита в концентрате составляло $9,32 \cdot 100 : 12 = 77,7$ %.

Поскольку ниобий входит только в эвдиалит и лопарит, а содержание эвдиалита в концентрате составляет 77,7 %, из данных таблиц 4 и 5 следует, что содержание лопарита в концентрате равно 1,05 мас. %. При этом с ним связано лишь примерно 0,01 % содержащегося в эвдиалитовом концентрате циркония.

Аналогичные расчеты, основанные на распределении титана, показали, что содержание лампрофиллита составляло примерно 4,4 мас. %.

Из анализа твердых остатков (их составы приведены ниже в приложении 6) заключили следующее:

1) если железо в твердом остатке связано с эгирином и лопаритом, а состав эгирина точно соответствует приведенной выше формуле, содержание эгирина в исследовавшейся партии эвдиалитового концентрата составляет 2,8 мас. %;

2) если алюминий в твердом остатке связан с альбитом и его состав точно соответствует приведенной выше формуле, то в исследовавшейся партии эвдиалитового концентрата содержание альбита составляет 6,9 мас. %.

В табл. 6 приведено распределение редких элементов между основными редкометалльными минералами эвдиалитового концентрата, рассчитанное с учетом состава минералов (см. табл. 5) и их содержания в концентрате.

Таблица 6

Распределение редких элементов (отн. %) между основными редкометалльными минералами эвдиалитового концентрата

Минерал	Zr	Σ Tr	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

Данные табл. 6 позволяют реалистично оценивать экспериментальные результаты по переработке эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии.

3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ СОРБЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ

Переработка минерального сырья методом сорбционной конверсии предусматривает следующие операции [65]:

1) разложение минерального сырья растворами низкой кислотности в присутствии сульфокатионита, в результате которого катионы накапливаются в сульфокатионите, а анионы — в маточной жидкой фазе;

2) отделение сорбента от пульпы, разделение пульпы на неразложившийся остаток и маточный раствор;

3) десорбцию сорбированных катионов с получением элюата и регенерацией сорбента;

4) переработку элюата с выделением сорбированных катионов металлов в целевые продукты и регенерацией используемого для десорбции раствора;

5) при необходимости конверсию сорбента в используемую для кислотного разложения минералов катионную форму;

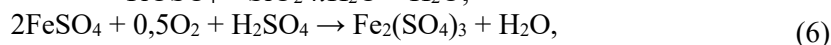
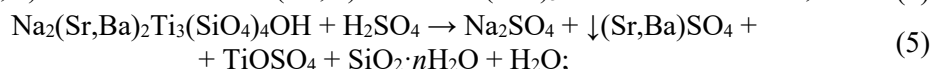
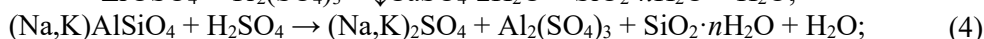
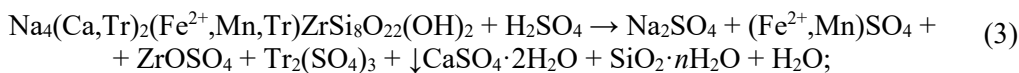
6) переработку получаемого при переработке концентрата маточного раствора для использования в обороте или его утилизацию при невозможности использования в обороте.

При постановке исследований полагали, что эвдиалит будет достаточно эффективно разлагаться кислотными растворами низких концентраций и не будет проблем с сорбцией переходящих в раствор элементов I–III групп Периодической системы. Прежде для выделения циркония (гафния) из получающихся при переработке эвдиалита кислотных растворов сложного состава предлагались методы гидролитического осаждения [66, 67], осаждения в виде малорастворимых соединений [68, 69], жидкостной экстракции [70]. Использование сорбционных методов для извлечения элементов IV–V групп Периодической системы не рассматривалось, так как существовали опасения, что в низкоконтрированных кислотных растворах катионы этих элементов сильно гидролизуются и это может значительно затруднить их сорбцию сульфокатионитом.

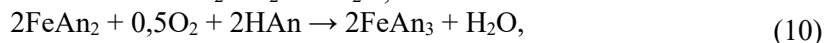
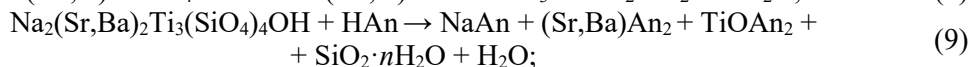
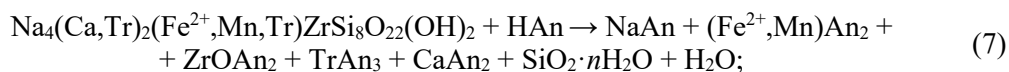
3.1. Методика эксперимента

Исследовали возможность применения метода сорбционной конверсии для переработки эвдиалитового концентрата.

При расчете теоретически необходимого количества кислот α полагали, что эвдиалит, нефелин и лампрофиллит могут взаимодействовать с серной кислотой по реакциям:



а с азотной и соляной кислотами по реакциям:



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

В исследовавшихся условиях лопарит, альбит, эгирин разлагаться не будут.

Хотя в сернокислых растворах образуются малорастворимые двойные сульфаты многих РЗЭ и натрия $\text{NaTr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, прежде было найдено [71, 72], что их растворимость все же достаточна, чтобы достигалось поглощение РЗЭ сульфокатионитом.

Опыты проводили следующим образом. Навеску эвдиалитового концентрата и заданное количество гелевого сорбента КУ-2-8чС (ГОСТ 20298-74) помещали в растворы, приготовленные разбавлением дистиллированной водой до заданных концентраций кислот: H_2SO_4 (марка «хч», ГОСТ 4204-77), HNO_3 (марка «хч», ГОСТ 4461-77) или HCl (марка «хч», ГОСТ 3118-77). При постоянном перемешивании пульпу выдерживали определенное время при заданной температуре. Учитывали, что, если измельченный концентрат залить кислотным раствором, не перемешивая пульпу, происходит «слипание» частиц эвдиалита из-за образования на их поверхности кремнегеля с получением конгломератов. Выщелачивание металлов из таких конгломератов сильно затруднено.

Расход сорбента оценивали в процентах от теоретически необходимого для сорбции в предположении, что катионы концентрата сорбируются в виде Me^{n+} . Отношение объема кислотного раствора (мл) и массы эвдиалитового концентрата (г) изменялось в пределах от 5 до 35.

После взаимодействия на сетчатом фильтре из пульпы сначала отделяли содержащий сорбированные катионы металлов сорбент, затем осаждали центрифугированием твердый остаток. 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, представлявший собой обогащенный кремнезёмом аморфный продукт. Отнесение его к остатку неразложившихся минералов или кремнегелю нередко было достаточно условным.

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

Анализировали составы твердого остатка, раствора и кремнегеля. Перед анализом твердый остаток и кремнегель сушили при температуре 80°C , взвешивали (кремнегель взвешивали и до сушки), после чего полностью растворяли.

Растворы и твердые продукты анализировали на содержание катионов аттестованным* масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (масс-спектрометр ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer)). Концентрацию фтора и свободных ионов водорода (рН) определяли потенциометрически (иономер лабораторный И-160МИ с измерительным фторид-селективным электродом СИ-6728 производства PASCО scientific и измерительным электродом рН-201). Концентрацию SiO₂ определяли фотоколориметрическим методом.

Радиометрические измерения выполнены с использованием аппаратуры:

- дозиметр ДКС-АТ1123 (зав. № 55761, свидетельство о поверке № С-ВД-06-12-2021/116559545, выдано 06.12.21 ФБУ «Мурманский ЦСМ»; срок действия до 05.12.22);

- радиологический комплекс «Прогресс-АрБГ» (зав. № 0326, свидетельство о поверке № С-ВГ/15-12-2021/118355136, выдано 15.12.2021 ФБУ «Мурманский ЦСМ»; срок действия до 14.12.2022).

Фазовый состав определяли рентгенофазовым методом (рентгеновский дифрактометр SmartLab Studio II RIGAKU, Япония).

Количество поглощенных сорбентом металлов рассчитывали по разности их количества в исходном концентрате и суммарного количества в твердом остатке, растворе и кремнегеле (если он получался). Затем рассчитывали γ сорбента при допущении, что металлы сорбировались в виде катионов Meⁿ⁺. Реально γ была меньше, так как элементы IV–V групп и, возможно, частично III группы сорбировались в виде катионов с меньшей величиной заряда. В табл. 7 приведены рассчитанные по величинам констант диссоциации концентрации свободных ионов водорода (ионов гидроксония) в использовавшихся для проведения экспериментов исходных кислотных растворах при 25 °С. В азотнокислых растворах при увеличении температуры [H⁺] практически не меняется, а в сернокислых растворах снижается из-за уменьшения константы диссоциации серной кислоты на второй ступени [73].

Таблица 7

Концентрация свободных ионов водорода [H⁺] при 25 °С
в использовавшихся для проведения экспериментов кислотных растворах

Кислота	H ₂ SO ₄			HNO ₃				HCl	
	С, мас. %	1,5	2,0	3,0	1,5	2,0	2,5	3,0	1,14
[H ⁺], г-ион·л ⁻¹	0,170	0,226	0,343	0,240	0,320	0,402	0,483	0,312	0,386
рН	0,77	0,64	0,46	0,62	0,49	0,40	0,32	0,50	0,41

Как правило, расход кислот α был значительно меньше, чем необходимо для протекания реакций (3)–(10), при этом высокая степень разложения минералов могла достигаться, поскольку попадающие в раствор катионы металлов в значительной степени сорбировались сульфокатионитом, и в раствор из сорбента переходило эквивалентное количество ионов водорода.

* Свидетельство об аттестации методики измерений № 537/242-(01.00250)-2014 «Методика определения содержания редкоземельных элементов (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), натрия, калия, магния, кальция, алюминия, титана, железа, тория и урана методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой».

По мере протекания процесса кислотность растворов постепенно снижалась, так как часть попадавших в раствор катионов не сорбируется. Так, при использовании 2 мас. % раствора HNO_3 , взятого в количестве 22 % от стехиометрически необходимого, рН жидкой фазы увеличилась с 0,49 при 80 °С до 0,84, при 40 °С — до 0,74, при 20 °С — до 0,54. При использовании 2 мас. % раствора H_2SO_4 , взятого в количестве 42 % от стехиометрически необходимого, при 80 °С рН жидкой фазы увеличилась с 0,49 до 0,92.

3.2. Поведение металлов в низкоконцентрированных кислотных растворах

Для разложения эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии исследовались растворы серной и азотной кислот концентрацией 2–3 мас. %, соляной кислоты концентрацией 1,12–1,4 мас. %. Начальная величина рН таких растворов составляет (см. табл. 7) 0,46–0,77, 0,32–0,62 и 0,41–0,50 соответственно.

Величины ионных потенциалов катионов, определяемые как отношение заряда к ионному радиусу, определяют эффективность их сорбции. Ионные потенциалы негидратированных катионов эвдиалитового концентрата приведены в табл. 8.

Таблица 8

Величины ионных потенциалов $z_{\text{Me}^{n+}} / r_{\text{Me}^{n+}}$ (нм^{-1}) ряда катионов
($z_{\text{Me}^{n+}}$ — заряд катиона Me^{n+} ; $r_{\text{Me}^{n+}}$ — катионный радиус, нм)

Катион	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Mn^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Y^{3+}
$z_{\text{Me}^{n+}} / r_{\text{Me}^{n+}}$	10,2	7,5	25,6	18,8	15,8	14,0	22,0	52,5	44,7	28,8
Катион	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}
$z_{\text{Me}^{n+}} / r_{\text{Me}^{n+}}$	24,6	25,4	25,9	26,1	26,5	26,5	27,0	27,5	28,0	28,6
Катион	Er^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}	Ti^{4+}	Zr^{4+}	Hf^{4+}	Th^{4+}	U^{4+}	Nb^{5+}	Ta^{5+}
$z_{\text{Me}^{n+}} / r_{\text{Me}^{n+}}$	28,8	30,0	30,3	62,4	48,8	48,8	36,4	38,0	78,1	78,1

Необходимо учитывать, что, во-первых, все катионы в водном растворе гидратированы, а, во-вторых, катионы полизарядных металлов могут содержать лиганды. Поэтому реальные величины ионных потенциалов существенно отличаются от приведенных в табл. 1 величин. Однако данные табл. 1 полезны для ориентировочной оценки возможной эффективности сорбции, особенно элементов I–III групп Периодической системы. Из этих данных видно, что РЗЭ должны сорбироваться лучше щелочноземельных, а щелочноземельные — лучше щелочных, которые существуют в растворах в виде гидратированных катионов Me^+ .

Щелочноземельные металлы и марганец в растворах могут присутствовать в виде катионов Me^{2+} и MeLig^+ , где $\text{Lig} = \text{HSO}_4^-$, NO_3^- или Cl^- .

Использование для разложения сырья растворов с низкой кислотностью определяет условия протекания гидролиза переходящих в раствор катионов, особенно металлов III–V групп Периодической системы. Изменение концентрации

кислоты, как видно из приведенных ниже данных, приводит к изменению катионного состава и, как следствие, эффективности их сорбции сульфокатионитом.

В сульфатных растворах присутствуют как катионные, так и анионные комплексы РЗЭ [74–79].

Сульфаты РЗЭ при растворении в воде диссоциируют по схеме:



При подкислении раствора содержащие РЗЭ анионы начинают распадаться:



что приводит к снижению концентрации ионов $\text{Tr}(\text{SO}_4)_2^-$ в растворе и, как следствие, увеличению растворимости сульфатов и двойных сульфатов РЗЭ и щелочных металлов при повышении содержания серной кислоты [71, 72, 80].

Диссоциация иона TrSO_4^+ проходит в малой степени. Действительно, для большинства РЗЭ при низкой ионной силе раствора константа равновесия реакции



равна $(2,3-2,4) \cdot 10^{-4}$, лишь для YSO_4^+ составляя $3,4 \cdot 10^{-4}$, для CeSO_4^+ — $4 \cdot 10^{-4}$ [77]. Как показывают расчеты, в водном растворе доля катионов Tr^{3+} составляет более 50 %, но в растворах 0,5–4 мас. % серной кислоты доля катионов Tr^{3+} снижается до 0,3–0,04 %. Следовательно, сорбция РЗЭ из сернокислых растворов разложения эвдиалитового концентрата принципиально возможна либо в виде катионов Tr^{3+} , либо в виде катионов TrSO_4^+ .

В низкоконцентрированных азотно- и солянокислых растворах РЗЭ, по-видимому, могут присутствовать в виде катионов Tr^{3+} , TrAn^{2+} и TrAn_2^+ , соотношение которых должно зависеть от концентрации кислот и температуры.

Хотя в сырье часть железа находится в двухвалентном состоянии, при проведении процесса в воздушной атмосфере при перемешивании в растворе двухвалентное железо быстро окисляется кислородом воздуха. Поскольку гидролиз алюминия и железа (III) начинается лишь при $\text{pH} \geq 2,5$ [82], можно полагать, что состав их катионов сходен с составом катионов, образуемых РЗЭ.

Информация об ионных формах металлов IV–V групп Периодической системы в таких растворах крайне ограничена. При сорбции из низкоконцентрированных кислотных растворов наиболее вероятно, что большинство элементов IV–V групп Периодической системы, если сорбируются сульфокатионитом, то не в виде Me^{n+} , а в виде комплексов с меньшей валентностью, содержащих в качестве лигандов гидроксильный или кислотный анион. Действительно, как следует из рис. 5–7 [82], в низкоконцентрированных кислотных растворах содержание титана, циркония, гафния в виде ионов Me^{4+} очень мало.

Из серно- и солянокислых растворов титан (IV) в отсутствие других комплексообразователей при $\text{pH} < 1,3$ сорбируется в виде катионов (TiO^{2+} $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$), а при $\text{pH} 1,35-1,6$ — гидроксокомплексов $\text{TiO}(\text{OH})^+$ ($\text{Ti}(\text{OH})_3^+$) [83]. Таким образом для его сорбции требуется не четыре функциональных группы

сорбента, а не более двух. Можно ожидать сходное поведение при сорбции циркония и гафния.

Торий, судя по данным рис. 8 [82], более устойчив к гидролизу и в получаемых технологических растворах преимущественно присутствует в виде катиона Th^{4+} . Для урана характерен катион UO_2^{2+} , который к гидролизу достаточно устойчив, как видно из рис. 9.

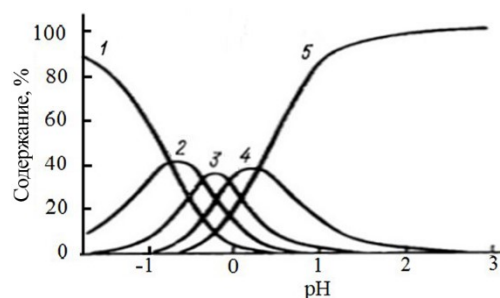


Рис. 5. Диаграмма распределения гидроксокомплексов Ti (IV) в зависимости от величины рН ($\mu = 1,0$):
1 — Ti^{4+} ; 2 — TiOH^{3+} ; 3 — $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$;
4 — $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$; 5 — $\text{Ti}(\text{OH})_4$

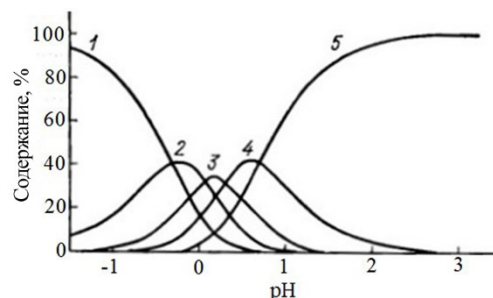


Рис. 6. Диаграмма распределения гидроксокомплексов Zr (IV) в зависимости от величины рН ($\mu = 1,0$):
1 — Zr^{4+} ; 2 — ZrOH^{3+} ; 3 — $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$;
4 — $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$; 5 — $\text{Zr}(\text{OH})_4$

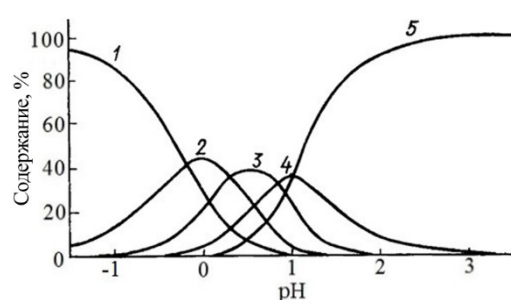


Рис. 7. Диаграмма распределения гидроксокомплексов Hf (IV) в зависимости от величины рН ($\mu = 1,0$):
1 — Hf^{4+} ; 2 — HfOH^{3+} ; 3 — $\text{Hf}(\text{OH})_2^{2+}$;
4 — $\text{Hf}(\text{OH})_3^+$; 5 — $\text{Hf}(\text{OH})_4$

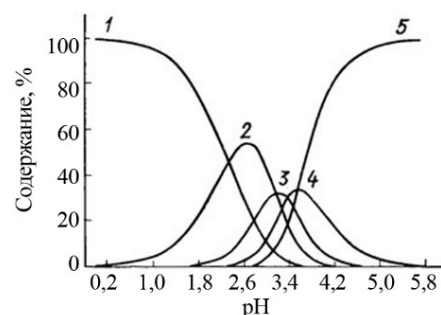


Рис. 8. Диаграмма распределения гидроксокомплексов Th (IV) в зависимости от величины рН ($\mu = 1,0$):
1 — Th^{4+} ; 2 — ThOH^{3+} ; 3 — $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$;
4 — $\text{Th}(\text{OH})_3^+$; 5 — $\text{Th}(\text{OH})_4$

Поведение ниобия и тантала в слабокислых растворах мало изучено. Сообщалось, что катионы ниобия и тантала в разбавленных кислотах не образуют устойчивых растворов, сорбция на катионитах этих элементов нехарактерна. Растворимость Nb_2O_5 найдена равной в 4,9 мас. % H_2SO_4 при 20 °С 0,02 мас. %, в 15,6 мас. % H_2SO_4 при 100 °С 0,01 мас. % [84]. Данных по растворимости тантала в низкоконцентрированных растворах H_2SO_4 не найдено.

Аква(оксо)гидроксокомплексы ниобия (V) проявляют более кислотные свойства по сравнению с аква(оксо)гидроксокомплексами тантала (V) [85]. Сульфатные комплексы ниобия гидролизуются легче титановых: из сернокислых растворов, содержавших $0,6645 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Nb}_2\text{O}_5$ и 4,9–25 мас. % H_2SO_4 , ниобий

осаждался гидроксидом натрия при $\text{pH} = 0,27\text{--}0,30$, а четырехвалентный титан при pH , равном 1,5 [86].

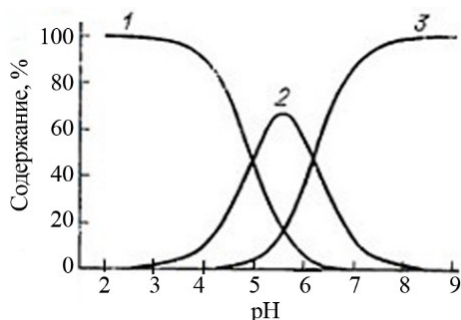


Рис. 9. Диаграмма распределения гидроксокомплексов U (VI) в зависимости от величины pH : 1 — UO_2^{2+} ; 2 — UO_2OH^+ ; 3 — $\text{UO}_2(\text{OH})_2$

Информация об ионных формах ниобия и тантала практически отсутствует. Утверждалось, что ниобий в низкоконцентрированных сернокислых растворах содержится в виде катиона NbO^{3+} [87]. Также утверждалось, что ниобий входит в состав нейтральных комплексов и аниона $\text{NbO}(\text{SO}_4)_2^-$ [85].

Сообщалось, помимо того, и о коллоидных формах ниобия, концентрация которых уменьшается с повышением концентрации серной кислоты [88]. Существует мнение, что в растворах с $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 3,9–7,5 мас. %

образуется устойчивый золь основного сульфата ниобия [89].

При температуре 20 °С свежесозаженный гидроксид ниобия слабо растворим в азотной и хлороводородной кислотах (в пересчете на Nb_2O_5 0,071–0,075 г·л⁻¹ при C_{HNO_3} 13,5–44,5 мас. % и 0,072 г·л⁻¹ при C_{HCl} 6,5 мас. %) [90].

Тантал в азотнокислых растворах существует в виде гидролизированных ионов или коллоидных частиц с неизвестным зарядом [91].

Сорбция ниобия и тантала может также осложняться из-за образования ими собственных полимеров [92] и полиядерных комплексов с титаном [93–95].

Таким образом, возможность поглощения сорбентом ниобия и тантала при сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата представлялась проблематичной.

3.3. Сорбция циркония сульфокатионитом из серно- и азотнокислых растворов

Цирконий и РЗЭ относятся к наиболее ценным компонентам эвдиалитового концентрата. Сорбция РЗЭ из низкоконцентрированных кислотных растворов проходит эффективно [96, 97]. Перспективность выделения циркония сорбцией исследована в значительно меньшей степени.

Сульфатные соединения циркония (возможное исключение $\text{Zr}_5\text{O}_8(\text{SO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) рассматриваются как сульфатные производные гипотетической метациркониевой кислоты H_2ZrO_3 , в которой одна, две, три или четыре связи с гидроксидом или оксогруппой замещены на сульфат-ион: моносульфатоциркониевая кислота HSO_4ZrOOH (сульфат цирконила $\text{ZrOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); дисульфатоциркониевая кислота $(\text{HSO}_4)_2\text{ZrO}$ (сульфат циркония $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); трисульфатоциркониевая кислота $(\text{HSO}_4)_3\text{ZrOH}$ и тетрасульфатоциркониевая кислота $(\text{HSO}_4)_4\text{Zr}$. Связь сульфат-иона и циркония характеризуется большой прочностью. Поскольку сродство атома циркония к сульфат-иону больше, чем к воде, эта связь сохраняется

в водных растворах. Полагают, что в водных растворах цирконий входит в состав анионных комплексов, например, вследствие протекания реакции [98]:



Это, в частности, подтверждается тем, что при электролизе $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на катоде выделялся водород, а содержащий сульфатную группу и цирконий комплекс перемещался к аноду [99].

Методом радиоактивных индикаторов исследовали сорбцию циркония из серно- и азотнокислых растворов, в том числе содержащих значительные концентрации соответствующих солей натрия (суммарная концентрация сульфатного или нитратного иона 2 моль·л⁻¹). Концентрация циркония в исследовавшихся растворах составляла 10⁻¹⁴ моль. О сорбции циркония судили по изменению его концентрации в растворе. Заключение, что цирконий в серно- и азотнокислых растворах одновременно присутствует в катионной и анионной форме, а в нитратных растворах частично может находиться в виде нейтральных комплексов [100]. Однако при использовавшихся в опытах мизерных концентрациях циркония наблюдавшееся снижение концентрации могло быть связано не с сорбцией ионитами, а, например, определяться адсорбцией циркония на стенках стеклянных емкостей, в которых выдерживался раствор.

Имеющиеся литературные данные не позволяют получить достоверные представления об ионных формах, которые образуются цирконием в низкоконцентрированных серноокислых растворах, а следовательно, и судить о перспективности его сорбции из таких растворов катионитами. Полагают, что при низких концентрациях H_2SO_4 ($\mu = 2$ или ≈ 10 мас. % H_2SO_4) и индикаторных концентрациях циркония в растворах существуют $[\text{ZrSO}_4]^{2+}$, $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_2]^0$ и $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$, а в растворах ($\approx 0,5$ мас. %) H_2SO_4 преобладают анионные комплексы. В тех же условиях гафний, более основный, чем цирконий, образует комплексы $[\text{HfSO}_4]^{2+}$ и $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_2]^0$. В растворе с макроконцентрацией металлов в зависимости от кислотности существуют гидролизованные и, как правило, полимеризованные анионные комплексы [101].

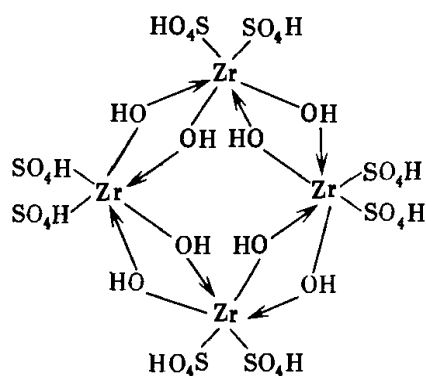


Рис. 10. Схема строения тетрамера дисульфата циркония

Полагают также, что в сульфатных растворах цирконий существует в виде тетрамеров (рис. 10), в которых атомы циркония (гафния) связаны между собой гидроксомостиками [102, 103]. Кислотные свойства дисульфата циркония обусловлены гидросульфатными группами. В этом случае цирконий должен входить в состав аниона и, следовательно, не должен сорбироваться сульфокатионитом. Образование тетрамерно-планарных комплексов циркония в водных растворах его оксихлорида, оксинитрата и сульфата подтверждено методом XAFS-спектроскопии [104].

При гидролизе сульфатных растворов осаждаются основные сульфаты циркония, состав которых колеблется в широких пределах. Начало образования, состав, скорость и полнота выпадения осадков основных сульфатов зависят от концентрации раствора, кислотности,

концентрации ионов SO_4^{2-} , температуры. Скорость гидролиза увеличивается с разбавлением растворов и повышением температуры. Из разбавленных растворов осаждение начинается при $\text{pH} \approx 2$ [101].

Присутствие сульфата аммония (0,5–2 М) или сульфата натрия (0,5–1 М) не оказывает существенного влияния на гидролитическое равновесие нормального и основного сульфатов циркония ($10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ циркония) в водных растворах [105].

Из достаточно концентрированных растворов в системе $\text{ZrO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ может быть осажден ряд соединений, которые авторами рассматривались как двойные соли: $(\text{NH}_4)_4\text{Zr}(\text{SO}_4)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_4\text{Zr}_4\text{O}_5(\text{SO}_4)_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [106]. Полагают, их следует считать аммонийными солями сульфатоциркониевых кислот, при гидролизе которых цирконий будет входить в состав анионных комплексов.

Показано, что цирконий может сорбироваться из сернокислых растворов сульфокатионитом КУ-2. При сорбции из растворов дополнительно подкисленного H_2SO_4 сульфата циркония, содержавших $15 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ZrO_2 , с увеличением концентрации H_2SO_4 от 0,5 до 0,9 М коэффициент распределения K_d уменьшался от 6,5 до 3 (рис. 11) и был значительно меньше K_d гафния [107]. Введение в растворы, содержавшие $15\text{--}30 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ZrO_2 и, по-видимому, природную концентрацию гафния (2,7 мас. % от циркония), фтор-иона в мольном отношении $\text{F}:\text{Zr} = 0,25\text{--}2$ (рис. 12) мало влияло на значение K_d циркония, но увеличивало K_d гафния [107].

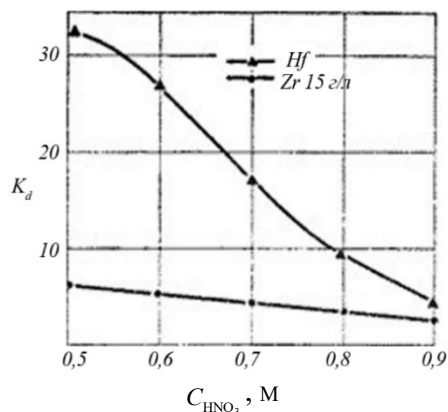


Рис. 11. Зависимость K_d циркония и гафния от концентрации серной кислоты при сорбции сульфокатионитом КУ-2

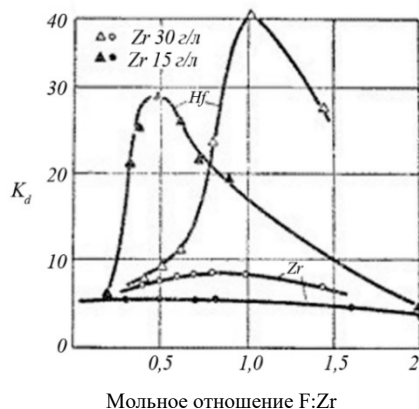
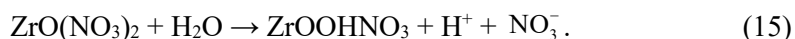


Рис. 12. Влияние концентрации фтор-иона на K_d циркония и гафния при сорбции из раствора, содержащего $0,65 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

В растворах низкоконцентрированной HNO_3 цирконий присутствует в виде нитрата цирконила, так как нитрат циркония $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{ZrO}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ может быть получен лишь в концентрированных азотнокислых растворах, а при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и $C_{\text{HNO}_3} \leq 52,47 \text{ мас. \%}$ равновесной твердой фазой является $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [108]. Нитрат цирконила, судя по данным криоскопического исследования [98], в растворе распадается на три частицы по предполагаемой схеме:



Катионит Амберлит IR-100 и анионит Амберлит IR-4 из водного раствора нитрата циркониила поглощали лишь 2 % исходного количества циркониила. Это объяснено тем, что цирконий в растворе почти целиком образует недиссоциированную молекулу [98].

Сообщалось о принципиальной возможности сорбции сульфокатионитом циркониила и гафния из 2 М азотной (≈ 12 мас. %) или хлороводородной (≈ 7 мас. %), а также 0,4–0,6 М серной (3,9–5,9 мас. %) кислот, содержавших 0,01 М $ZrOCl_2$, при этом количественные данные об эффективности сорбции не приводятся. Одновременно предложено цирконий десорбировать растворами 0,4–0,6 М серной кислоты, следовательно, сорбция циркониила, по крайней мере из сернокислого раствора, была малоэффективна [109, 110].

Таким образом, известные данные указывают на малую перспективность сорбционного извлечения циркониила катионитом из азотнокислых растворов.

Информация о влиянии катионов аммония или натрия на ионные формы циркониила в азотнокислых растворах не найдена, но маловероятно, что они могут способствовать образованию катионных форм циркониила.

Исследовали сорбцию циркониила сульфокатионитом из нитратных и сульфатных растворов, в том числе содержащих дополнительно катион аммония, и последующую десорбцию циркониила концентрированными растворами солей аммония (нитрата, сульфата). Необходимость исследования влияния катиона аммония определялась тем, что при десорбции солями аммония может получаться сульфокатионит в NH_4^+ -форме и использование его без предварительной регенерации в H^+ -форму будет приводить к попаданию катиона аммония в технологические растворы.

В работе использовали сернокислые растворы циркониила, полученные растворением сульфата циркониила («чда», ТУ 6-09-3986-75) в воде, а также азотнокислые растворы, приготовленные растворением гидроксида циркониила (ТУ 6-09-03-431-76) в азотной кислоте или нитрата циркониила («чда», ТУ 6-09-1406-76) в воде, аммоний сернокислый («хч», ГОСТ 3769-78) и азотнокислый («хч», ГОСТ 22867-77), сульфокатионит КУ-2-8чС (ГОСТ 20298-74).

Содержание циркониила в растворах (в пересчете на ZrO_2) определяли гравиметрическим методом: пробу раствора нейтрализовали раствором гидроксида аммония до $pH = 10$, осадок прокачивали до ZrO_2 и взвешивали. Количество поглощенного сорбентом циркониила рассчитывали по разнице его содержания в растворе до и после сорбции. По количеству поглощенного ZrO_2 и объему использовавшегося сорбента рассчитывали содержание циркониила в фазе сорбента и степень заполнения СОВ при допущении, что цирконий сорбировался в виде катиона Zr^{4+} . Относительное изменение содержания циркониила в растворе использовалось для расчета сорбции, при этом учитывали, что в процессе сорбции объем раствора не менялся.

Условия проведения и результаты опытов по исследованию статической сорбции циркониила из сульфатных и нитратных сред, в том числе содержащих соответствующие соли аммония, приведены в табл. 9, в которой C — концентрация ионов NO_3^- или SO_4^{2-} (моль). Из данных табл. 9 видно, что сорбция циркониила возможна из сульфатных и нитратных растворов сульфокатионитом как в водородной, так и в аммонийной форме.

Сорбция из нитратных растворов в исследовавшихся условиях оказалась значительно менее эффективной, чем из сульфатных. Это кажется неожиданным из-за более высокой прочности связи циркониила с сульфат-ионом, но определяется,

по-видимому, низкой концентрацией катионных комплексов циркония в нитратных растворах. Следствием этого являлось более высокое содержание циркония в сорбентах, насыщавшихся из сульфатных растворов, содержавших равную начальную концентрацию циркония.

Таблица 9

Результаты опытов по сорбции циркония

Номер опыта	$V_p:V_c$	Форма сорбента	τ , час	t , °C	Концентрация в исходном растворе, моль·л ⁻¹		C_{ZrO_2} , моль·л ⁻¹		Сорбция, %	K_d	Конечное C/C_{ZrO_2}	Заполнено СОЕ сорбента, %
					C	C_{ZrO_2}	в конечном растворе	в сорбенте				
Азотнокислые растворы												
1	4,0	NH ₄ ⁺	2	20	0,28	0,08	0,0634	0,0604	18,8	0,95	–	13,4
2	1,5	NH ₄ ⁺	4	20	0,264	0,132	0,0934	0,0541	27,2	0,58	–	12,0
3	2,0	H ⁺	4	20	0,264	0,132	0,0863	0,0868	32,7	1,01	3,0	19,3
4*	2,0	H ⁺	2	20	0,162	0,081	0,0672	0,0224	13,9	0,33	2,3	5,0
5**	2,0	H ⁺	2	20	0,16	0,08	0,0671	0,0206	13,0	0,31	2,3	4,6
Сульфатные растворы												
6	5,0	H ⁺	2	20	0,070	0,031	0,0033	0,138	89,3	41,8	18,7	30,7
7*	2,0	H ⁺	2	20	0,162	0,081	0,0371	0,0873	54,0	2,35	4,4	19,4
8	2,5	H ⁺	4	80	0,151	0,075	0,0126	0,157	83,3	12,5	12,0	34,8
9***	2,5	H ⁺	4	80	0,28	0,075	0,0109	0,161	85,6	14,8	25,8	35,8

* В раствор введена соль аммония в мольном соотношении Zr: NH₄⁺ = 1:1.

** В раствор введена соль аммония в мольном соотношении Zr: NH₄⁺ = 1:1 и HNO₃ в мольном соотношении Zr:HNO₃ = 1:2.

*** В раствор введено 2 мас. % H₂SO₄.

Переходивший из сорбента в раствор катион аммония не влиял на кислотность раствора, а при использовании сорбента в водородной форме кислотность раствора и отношение концентрации кислоты к концентрации циркония в растворе в процессе сорбции постепенно увеличивались. Дополнительное подкисление растворов (сравни опыты 4 и 5, а также 8 и 9) не оказывало заметного влияния на эффективность сорбции, а присутствие в растворах солей аммония эффективность сорбции циркония снижало (см. опыты 2 и 3, 6 и 7).

Полученные результаты показывают, что и в азотнокислых и, особенно, в сернокислых растворах, по крайней мере, часть циркония присутствует в катионной форме, при этом неясны составы поглощаемых сорбентом содержащих цирконий катионов.

При температуре 80 °С подкисление раствора на эффективность сорбции циркония из сульфатных растворов практически не влияло (опыты 8, 9). Введение иона NH_4^+ в сульфатные растворы приводило к значительному снижению эффективности сорбции (опыты 6, 7). Эффективность заполнения СОЕ сорбента даже при продолжительности сорбции 4 часа была небольшой.

Наконец, при сорбции из модельного раствора $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержавшего $0,31 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ZrO}_2$, имевшего $\text{pH} \approx 0,85$, что достаточно близко условиям, имеющим место при разложении эвдиалитового концентрата при его сорбционной конверсии в азотнокислой среде, цирконий не сорбировался как из свежеприготовленных растворов, так и из предварительно выдержанных в течение недели.

Таким образом, исследования с использованием модельных растворов показали, что цирконий из сульфатных сред сорбируется сульфокатионитом. Сорбция циркония из азотнокислых растворов, получающихся при сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата, является проблематичной.

Дополнительным препятствием для сорбционного извлечения могло стать высокое содержание кремнекислоты в получающихся растворах, которая затрудняет проведение процесса жидкостной экстракции [111, 112]

3.4. Разложение эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии в растворах серной, азотной и хлороводородной кислот

Взаимодействие эвдиалита с разбавленными кислотами прежде практически не изучалось. Полагали [113], что при Ж:Т = 50 процесс взаимодействия эвдиалита с растворами 1–3 мас. % H_2SO_4 проходит в кинетическом режиме. Найдено, что при температуре 20–100 °С со временем концентрации в растворе натрия, циркония, марганца постоянно возрастали. Концентрация титана проходила через максимум. Ее снижение было объяснено гидролизом и полимеризацией. Концентрация кремнезёма сначала возрастала симбатно концентрациям натрия, циркония, марганца, затем резко снижалась, после чего оставалась постоянной. Для полного разложения 1 г эвдиалита по реакции (3) необходимо 15,65 мг-экв кислоты, но при использовавшихся в исследованиях $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1\text{--}3 \text{ мас. \%}$ и величине Ж:Т = 50 исходные растворы содержали 10,2–30,6 мг-экв H_2SO_4 . Таким образом, только при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2\text{--}3 \text{ мас. \%}$ расход кислоты достаточен для полного разложения эвдиалита, и принципиально процесс может

проходить в кинетическом режиме, при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ мас. % для полного разложения эвдиалита кислоты не хватало. При полном растворении эвдиалита содержание кремнезёма в жидкой фазе $C_{\text{SiO}_2}^{\text{ж}}$ должно было составить $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, однако после достижения $6 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ оно снижалось до $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Таким образом, при исследовавшихся условиях значительная часть кремнезёма сначала переходила в раствор, а затем кремнекислота, коагулируя, выпадала в осадок, при этом растворение эвдиалита становилось невозможным. Поэтому маловероятно, что процесс проходил только в кинетическом режиме.

Изучалось выщелачивание РЗЭ и циркония сернокислым раствором с $\text{pH} = 1,0$ ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx 0,65$ мас. %) из немагнитной фракции, полученной из эвдиалитовой руды месторождения Norre Kärg (Швеция). О расходе кислоты не сообщалось. При оптимальных условиях (температура — $50 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность обработки — 4 часа) извлечение РЗЭ достигло приблизительно 86 %, циркония — 51 %. Хотя при температуре $75 \text{ }^\circ\text{C}$ извлечение РЗЭ и циркония в жидкую фазу возрастало, получался, по мнению авторов, непригодный для дальнейшей переработки кремнегель [114].

Исследовали перспективность переработки эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии. Первоначальной целью являлось достижение эффективного отделения катионов металлов от кремнезёмной составляющей эвдиалитового концентрата. Состав использовавшегося в работе эвдиалитового концентрата был приведен ранее (см. табл. 4), условия проведения экспериментов и их некоторые результаты представлены в табл. 10.

Как правило, расход кислот α (см. табл. 10) был значительно меньше, чем необходимо для протекания реакций (3)–(10). При этом достигалась высокая степень разложения минералов, поскольку попадающие в раствор катионы металлов в значительной степени сорбировались сульфокатионитом, и из сорбента в раствор переходило эквивалентное количество ионов водорода:



По мере протекания процесса кислотность растворов постепенно снижалась, так как часть попадавших в раствор катионов не сорбируется, при увеличении же температуры процесса из-за возрастания степени разложения концентрата это снижение усиливалось. Так, при использовании 2 мас. % раствора HNO_3 , взятого в количестве 22 % от стехиометрически необходимого, величина pH жидкой фазы, равная для исходного раствора 0,49, увеличивалась при температуре: $20 \text{ }^\circ\text{C}$ — до 0,54; $40 \text{ }^\circ\text{C}$ — до 0,74; $80 \text{ }^\circ\text{C}$ — до 0,84.

Экспериментальные результаты, отражающие зависимость от условий проведения сорбционной конверсии извлечения основных компонентов эвдиалитового концентрата в сорбент, жидкую фазу и остаток невоскрытых минералов и кремнегели, приведены в приложениях 1–4 соответственно. Содержание металлов в маточных растворах, высушенных при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$, в остатках невоскрытых минералов и кремнегелях дано в приложениях 5–7.

В табл. 11 представлены величины K_d , рассчитанные по экспериментальным данным согласно уравнению

$$K_d = \frac{m_c \cdot V_p}{m_p \cdot V_c} \quad (17)$$

Таблица 10

Зависимость убыли массы, степени заполнения сорбционной емкости сорбента и природы образующейся жидкой фазы от условий проведения процесса

Номер опыта	$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{кислоты}}, \text{мас. \%}$	Время, час	Ж:Г	$\alpha, \%$	$\beta, \%$	$\Delta m, \%$	$\gamma, \%$	Жидкая фаза
Конверсия в сернокислрой среде									
1	20	2,0	4	15	39	69	54,5	72,3	Кз
2	20	2,0	6	35	65	92	60,1	43,1	Кз + КГ
3	20	2,0	10	15	39	115	68,2	56,5	Кз
4	20	2,0	10	35	65	115	70,6	54,3	Кз
5	20	3,0	4	15	59	69	59,6	86,3	Кз
6	20	3,0	12	5	13	100	78,8	72,4	КГ
7	30	2,0	4	15	39	69	64,0	87,7	Кз
8	40	2,0	4	15	39	69	66,2	90,8	Кз
9	40	2,0	10	20	52	115	80,7	46,7	Кз
10	40	2,0	10	20	52	115	78,4	58,4	Кз
11	60	1,5	4	15	29	69	31,2	64,6	Кз
12	60	2,0	4	15	39	69	80,2	103	Кз
13	80	2,0	4	15	39	69	84,4	85,4	КГ + Кз
14	80	2,0	10	15	39	115	89,6	63,3	Кз + КГ
15	80	2,0	6	35	65	92	62,6	40	Кз
16	80	3,0	10	35	136	115	80,1	51	Кз
17	80	3,0	12	5	13	100	72,3	68,4	КГ + Кз
18	100	2,0	6	35	65	92	79,1	68,8	Кз
Конверсия в азотнокислой среде									
19	20	1,5	6	35	58	92	29,4	42,2	Кз
20	20	2,0	6	35	77	92	40,0	68	Кз
21	20	2,5	4	15	41	92	45,0	48	Кз
22	40	2,0	10	20	44	115	59,1	49,2	Кз

Номер опыта	$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{кислоты}}, \text{мас. \%}$	Время, час	Ж:Т	$\alpha, \%$	$\beta, \%$	$\Delta t, \%$	$\gamma, \%$	Жидкая фаза
23	40	2,5	4	15	41	92	39,8	41	Кз
24	40	3,0	4	15	50	92	43,6	44	Кз
25	60	2,0	10	15	33	115	82,4	57,3	Кз + Кг
26	80	2,0	4	10	22	80	44,0	84,5	Кз + Кг
27	80	2,0	4	15	33	69	75,6	95	Кг + Кз
28	80	2,0	6	35	77	92	80,1	67,9	Кз
29	80	2,0	4	35	77	115	72,9	57,3	Кз
30	80	2,0	10	35	77	115	80,8	64,5	Кз
31	100	2,0	6	35	77	92	80,1	59,5	Кз
Конверсия в хлороводороднокислой среде									
32	40	1,14	10	20	43	115	60,5	48,9	Кз
33	80	1,14	10	15	32	115	86,0	66,1	Кг+ Кз.
34	80	1,14	10	35	75	115	76,5	51,6	Кз
35	80	1,4	10	15	40	115	84,8	66,6	Кг + Кз

Примечание. Кз — кремнезоль; Кг — кремнегель.

* В опыте 9 концентрат загрузили в сернокислый раствор при комнатной температуре, смесь нагрели до заданной температуры и затем загрузили сорбент.

Коэффициенты распределения K_d при сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата

Номер опыта	$t, ^\circ\text{C}$	ΣTr	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U
Конверсия в серноокислых растворах									
1	2,0	646	112	65,6	702	55,4	41,9	918	1160
2	2,0	625	14,5	23,1	85,0	3,3	274	307	572
3	2,0	346	11,0	6,3	38,6	6,8	4,4	156	52,7
4	2,0	447	0,4	5,6	19,7	3,0	0,02	53	17,5
5	3,0	623	0,6	15,4	19,2	0,8	0	140	67
6	3,0	382	136	15,6	12,5	2,4	1,7	314	15
7	2,0	613	0,5	14,9	10,1	23,4	0,01	205	103
8	2,0	448	2,4	43,5	97,4	80,8	90,2	264	116
9	2,0	582	6,0	0	Н. а.	0,1	0,8	26	86
10	2,0	311	11,8	7,5	14,7	0,67	0,24	37,8	33,8
11	1,5	381	32,5	27,0	58,8	3,9	4,0	192	153
12	2,0	562	15,4	5,8	19,5	22,3	42,3	156	48,7
13	2,0	1404	9,4	7,2	20,1	0,6	0	429	161
14	2,0	5330	11,2	304	464	30,8	12,9	2160	240
15	2,0	1773	3,4	46,9	46,0	5,3	0,30	158	281
16	3,0	1060	0,7	10,6	19,0	0,6	2,7	1294	138
17	3,0	442	5,0	1,6	7,1	0,5	7,3	656	7,9
18	2,0	441	11,8	9,2	20,1	4,0	1,2	1093	177
Конверсия в азотноокислых растворах									
19	1,5	674	134	288	493	9,0	4,6	683	854
20	2,0	247	39,2	518	438	8,8	3,5	214	289
21	2,5	230	21,8	61,6	61,7	3,8	1,5	97,5	201
22	2,0	405	35,6	52,9	42,8	0,7	0,2	892	188
23	2,5	384	58,0	55,6	72,9	5,5	3,9	94,6	160
24	3,0	225	10,3	53,9	60,1	4,9	4,0	147	112

Номер опыта	$t, ^\circ\text{C}$	ΣTr	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U
25	2,0	1890	11,6	41,4	28,9	3,6	1,2	3180	285
26	2,0	1085	65,1	161	98,9	11,4	Н. а.	1389	464
27	2,0	1848	42,4	74,4	41,0	7,1	Н. а.	2808	346
28	2,0	1416	11,4	46,5	36,2	5,7	0,7	3049	221
29	2,0	794	0,13	68,7	40,0	3,2	0,035	1113	371
30	2,0	1147	9,7	63,9	45,0	8,0	0,3	1536	347
31	2,0	4108	50,5	23,5	58,1	17	1,2	3392	144
Конверсия в хлороводороднокислых растворах									
32	1,14	809	21,6	60,1	34,6	1,3	0,1	663	203
33	1,14	1977	10,1	50,6	35,8	3,4	1,0	1758	280
34	1,14	1807	7,2	43,1	285	1,7	1,0	5010	268
35	1,4	2350	15,5	113	70,7	6,6	1,4	5355	279
Номер опыта	$t, ^\circ\text{C}$	Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Al	Fe
Конверсия в сернокислых растворах									
1	2,0	35,8	190	1573	155	567	260	4038	322
2	2,0	8,0	26,2	955	55,2	233	69,7	354	65,4
3	2,0	4,3	13,5	127	11,1	35	23,0	72	254
4	2,0	2,4	7,6	90	9,9	35	18,8	81,6	20,6
5	3,0	19,9	24,0	226	60,4	173	72,2	250	44,4
6	3,0	69,6	20,8	76	132	760	301	836	217
7	2,0	13,3	19,0	271	67,4	186	77,1	305	43,7
8	2,0	31,4	33,6	368	88	428	193	364	120
9	2,0	6,4	74	230	20,9	187	77,5	101	39,4
10	2,0	6,5	23,4	115	75,7	153	52,7	182	55,6
11	1,5	23,6	47,1	20,7	67,2	297	197	90,4	74,8
12	2,0	11,7	38,9	252	60,5	225	79,6	230	73,1
13	2,0	4,2	39,7	505	82,5	114	100	755	116

Окончание таблицы 11

Номер опыта	$t, ^\circ\text{C}$	Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Al	Fe
14	2,0	7,4	18,1	7,3	5,6	5,6	158	12,1	519
15	2,0	6,1	3,2	216	17,6	89,5	50,3	364	143
16	3,0	3,8	10	248	20,5	95,6	48,3	264	43,3
17	3,0	8,9	12,5	59	8,2	171	662	373	89,3
18	2,0	5,8	16,3	42,3	51,1	190	84,8	446	3192
Конверсия в азотнокислых растворах									
19	1,5	32,5	28,8	476	101	404	379	742	74,6
20	2,0	13,5	29,4	153	57,9	471	113	269	79,3
21	2,5	16,5	33,4	422	33,7	198	123	293	93,0
22	2,0	7,4	20,1	126	42,3	119	64	407	106
23	2,5	11,2	22,1	415	43,7	279	131	227	75,7
24	3,0	7,7	10,0	253	25,7	99,7	57,5	168	129
25	2,0	4,0	9,0	302	24,9	92,5	50,7	339	157
26	2,0	6,90	32,3	427	43,8	216	110	522	1846
27	2,0	4,0	43,0	502	51,3	46,2	65,3	704	1246
28	2,0	5,5	10,4	186	21,2	74,8	39,0	272	210
29	2,0	4,9	21,6	244	22,7	71	59,2	541	7126
30	2,0	4,9	11,5	174	16,4	26,8	37,8	232	436
31	2,0	7,8	22,7	1720	64,2	197	87,2	2956	178
Конверсия в хлороводороднокислых растворах									
32	1,14	7,2	19,3	153	15,3	192	64,4	268	63,5
33	1,14	3,5	13,5	232	18,9	85	40,2	568	54,1
34	1,14	4,9	11,7	166	19,1	110	43	414	39,4
35	1,4	3,9	24,4	307	21,0	58,6	42,9	3300	61,2

Цвет минерального остатка закономерно отличался от цвета исходного концентрата из-за накопления в нем темноцветных эгирина и лопарита (рис. 13).

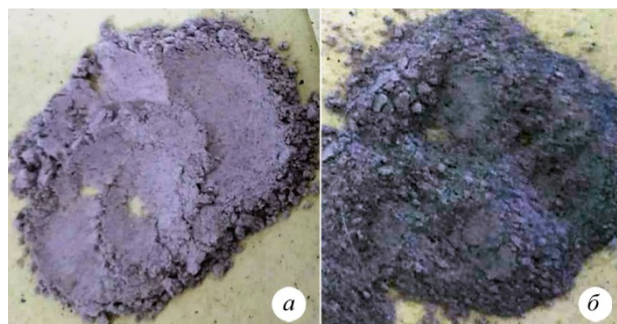


Рис. 13. Эвдиалитовый концентрат:
a — исходный; *б* — минеральный остаток после 4 часов обработки 2 мас. % HNO_3 при 80 °С

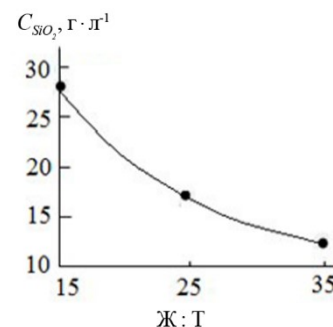


Рис. 14. Расчетная зависимость содержания кремнезёма в жидкой фазе от величины Ж:Т

Поскольку растворимость кремнекислоты в использовавшихся кислотных растворах невелика, убыль массы зависела прежде всего от отношения Ж:Т. Также на убыль массы влияли температура и продолжительность кислотной обработки.

На рис. 14 представлена зависимость концентрации кремнезёма в жидкой фазе от величины Ж:Т, рассчитанная при допущении, что кремнезём полностью растворялся в кислотном растворе. Поскольку в процессе сорбционной конверсии полевые шпаты и эгирин не разлагаются, теоретически возможное содержание кремнезёма несколько меньше. Сравнение данных рис. 14 и фактических содержаний кремнезёма в жидкой фазе (см. приложение 5) показывает, что высокая степень растворения эвдиалита принципиально возможна при $\text{Ж:Т} \geq 25$.

Как отмечалось ранее (подраздел 3.1), в зависимости от условий проведения процесса получающаяся жидкая фаза представляла собой либо кремнезоль, либо смесь кремнезоля и кремнегеля, либо в основном кремнегель. В свою очередь, кремнегель образовывался двумя путями: либо полимеризацией перешедшей в раствор кремнекислоты, либо как продукт диффузионного выщелачивания катионов металлов из кремнезёмной матрицы эвдиалита и, возможно, лампрофиллита. При прочих равных условиях увеличение Ж:Т определяло возможность получения кремнезоля и повышение полноты растворения эвдиалита. Увеличение продолжительности и температуры процесса способствовало повышению степени растворения концентрата и, следовательно, количеству переходящей в жидкую фазу кремнекислоты. Как правило, полимеризация кремнекислоты проходила постепенно, при длительном хранении кремнезольей. Но в опытах, когда при Ж:Т, равном 10–15, и температуре 60–80 °С достигалась высокая степень разложения концентрата, из-за значительного повышения концентрации кремнекислоты ее полимеризация наблюдалась непосредственно в процессе разложения.

Кроме кремнекислоты кремнегели содержали значительные количества металлов (приложение 7). При этом концентрация ниобия и тантала относительно кремнезёма в кремнегелях могла быть даже больше, чем в исходном эвдиалите. Как будет показано ниже (параграф 3.5.2), металлы в кремнегелях лишь частично

связаны с дисперсионной жидкостью, а их значительная часть образует полимерные соединения с кремнекислотной матрицей. Поэтому извлечение металлов из кремнегелей затруднено. При сорбционной конверсии в азотно- и хлороводороднокислой средах при сопоставимой кислотности растворов (опыты 27 и 33) концентрация в кремнегелях большинства металлов практически не отличалась. Исключением являлись алюминий и железо: их концентрации в «хлороводороднокислотном» кремнегеле были в 2–3 раза больше, чем в «азотнокислотном».

Образование полимеров перешедшими в раствор гидролизованными катионами металлов определяло снижение их сорбции. Тем не менее полимеризация катионов металлов и кремнекислоты, хотя и в меньшей степени, имела место и в кремнезолях, являясь причиной снижения извлечения ряда элементов в сорбент. Образование металлами полимеров определяло снижение величин их K_d , что следует учитывать при оценке данных табл. 11.

В условиях, при которых невозможно полное растворение эвдиалита, убыль массы определяется как его растворением, так и выщелачиванием металлов из нерастворившегося эвдиалита. Поэтому величина суммарного извлечения в сорбент и раствор некоторых компонентов могла превышать величину убыли массы. Это имело место при пониженном значении Ж:Т, когда жидкая фаза насыщается кремнекислотой и часть эвдиалита раствориться не может, но из него частично проходит диффузионное выщелачивание входящих катионов, например, в случае сернокислотной конверсии при Ж:Т = 15, в растворе с $C_{H_2SO_4}$ (1,5 мас. %) убыль массы при температуре 60 °С составила лишь 31,2 % (опыт 11), а суммарное извлечение циркония в сорбент и раствор — 44,6 %.

Величина убыли массы зависела от вида и концентрации кислоты, Ж:Т, температуры и продолжительности процесса. При использовании 2,0 мас. % H_2SO_4 при температуре 20 °С убыль массы была больше, чем при использовании 2 мас. % азотной кислоты (сравни опыты 2 и 20). Она немного повышалась при температуре 40 °С и резко возрастала при 60–80 °С или увеличении продолжительности процесса до 10 часов, достигая 80,7–89,6 %.

При температуре 20 °С увеличение концентрации HNO_3 с 1,5 до 2,5 мас. % повысило убыль массы с 29,4 до 45 %. Убыль массы значительно выросла при температуре процесса 80 °С. При $C_{HNO_3} = 2$ мас. %, и температуре 80 °С увеличение продолжительности процесса с 4 до 10 часов и отношения Ж:Т с 15:1 до 35:1 привело к повышению убыли массы с 75,6 до 80,1–80,4 %. Дополнительное измельчение концентрата до крупности –0,07 мм величину убыли массы не изменило (опыт 29).

В исследовавшейся партии эвдиалитового концентрата содержание неразлагавшихся и труднорастворившихся в процессе минералов составляло приблизительно 15–20 мас. %. Сопоставление данных табл. 6, величин убыли массы и распределения титана между получившимися продуктами (см. далее табл. 14) позволяет предположить, что из разлагавшихся минералов наиболее устойчив лампрофиллит. Наличие в остатках лопарита, микроклина (возможно, ортоклаза) и эгирина подтверждается кристаллооптическим анализом.

При сернокислотном процессе цирконий и гафний выщелачивались достаточно эффективно (табл. 12). Суммарное извлечение в сорбент и раствор циркония и гафния превышало величину убыли массы.

Таблица 12

Распределение циркония и гафния между продуктами (1 — сорбент, 2 — жидкая фаза, 3 — кремнегель, 4 — твердый остаток)

Конверсия в сернокислй среде									Конверсия в азотнокислой среде								
Номер опыта	Извлечение Zr, %				Извлечение Hf, %				Номер опыта	Извлечение Zr, %				Извлечение Hf, %			
	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	19	31,0	0,47	–	68,5	40,6	0,36	–	59,1
2	58,8	11,2	1,7	28,4	70,8	3,6	1,6	24,0	20	35,5	0,30	–	64,2	48,0	0,48	–	50,6
3	65,6	15,7	–	18,7	73,0	2,8	–	24,2	21	32,0	1,30	–	66,7	43,5	1,76	–	54,8
4	66,2	17,6	–	16,1	81,8	6,2	–	12,0	22	69,1	2,6	–	28,3	73,7	3,4	–	22,9
5	68,9	11,2	–	19,9	71,0	9,2	–	19,8	23	22,0	0,99	–	77,0	40,8	1,40	–	57,8
6	76,3	2,8	8,5	12,3	69,0	3,2	11,0	16,9	24	30,8	1,43	–	67,7	44,2	1,84	–	53,9
7	71,5	12,0	–	16,5	67,5	16,7	–	15,8	25	84,2	3,1	7,3	5,4	81,8	4,2	9,1	4,9
8	75,3	4,3	–	20,4	77,9	2,0	–	20,1	26	69,7	0,6	20,7	9,0	69,3	1,0	24,2	5,6
9	0	90,7	–	9,7	Н. а.	Н. а.	–	Н. а.	27	72,2	2,5	14,0	11,3	71,1	4,5	17,0	7,4
10	73,9	19,7	–	6,4	83,4	11,4	–	5,2	28	78,9	7,4	–	13,7	84,1	10,2	–	5,8
11	40,8	3,8	–	55,4	56,3	2,39	–	41,4	29	76,6	3,9	–	19,5	78,9	6,9	–	14,2
12	59,9	25,6	–	14,5	80,4	10,3	–	9,3	30	85,8	4,7	–	9,5	86,3	6,7	–	7,0
13	52,5	18,3	22,5	6,6	62,1	7,7	24,9	5,2	31	59,4	2,5	–	38,1	65,9	5,0	–	29,1
14	85,1	0,4	11,9	2,6	83,4	0,3	14,4	1,9	Конверсия в хлороводороднокислой среде								
15	62,9	5,9	–	31,3	79,8	7,59	–	12,6	32	69,1	2,3	–	28,6	72,6	4,2	–	23,2
16	71,3	23,6	–	5,1	80,4	14,8	–	4,8	33	80,9	2,4	9,7	7,0	80,7	3,4	10,7	5,2
17	50,8	18,9	18,8	11,5	58,6	4,7	15,2	21,4	34	78,9	6,4	2,4	12,3	76,6	9,5	2,6	11,3
18	62,6	29,9	–	7,5	77,4	16,8	–	5,8	35	78,3	1,0	14,2	6,5	75,4	1,6	16,9	6,1

Примечание. В кислоту при температуре 20 °С загружен концентрат, пульпа нагрета, и в нее введен сорбент.

Поскольку кислотность серноокислых растворов была меньше, чем азотноокислых (см. табл. 7), то более эффективное выщелачивание циркония и гафния серноокислыми растворами (по сравнению с азотноокислым) и определяется большей прочностью содержащих бидентантный сульфат-анион сульфатных комплексов циркония (гафния) по сравнению с содержащими монодентантный нитрат-анион нитратными комплексами.

При низких температурах (20–40 °С) и $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2\text{--}3$ мас. % извлечение циркония в сорбент было выше — 68,9–71,5 %, чем при использовании азотноокислых растворов, но при увеличении температуры до 60–100 °С и продолжительности процесса 4–6 часов оно снижалось до 59,9–62,9 и 52,5 % при образовании золя или геля соответственно. Цирконий при этом накапливался в растворе: концентрация в пересчете на ZrO_2 увеличилась с 222 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ при 20 °С до 1589–1764 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ при 60–80 °С и Ж:Т = 15 и до 796 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ при 100 °С и Ж:Т = 35. Однако при увеличении продолжительности процесса с 4 до 10 часов (см. опыты 13 и 14) и расхода сорбента с 69 до 115 % при 80 °С и Ж:Т = 15 сорбентом поглощено 85,1 % циркония и 83,4 % гафния, в этом случае концентрация циркония в маточном растворе составила лишь 25,8 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$.

Уменьшение эффективности сорбции при повышении температуры указывало на изменение состава ионных форм циркония и гафния в растворе с увеличением доли трудносорбирующихся ионов. Вероятно, что сорбция циркония ухудшается при образовании кремнециркониевых полимеров: в кремнезолях опытов 3, 4, 12, 13, 18 наблюдались одновременно повышенные концентрации кремнезёма и циркония (см. приложение 5) и пониженные величины K_d (табл. 11).

Образование кремнециркониевых полимеров ярко подтверждается опытом 9. В этом опыте концентрат загрузили в серноокислый раствор при комнатной температуре, смесь нагрели до заданной температуры и затем загрузили сорбент. Хотя разложение эвдиалита прошло эффективно (в жидкую фазу перешло 90,7 % циркония), цирконий не сорбировался совсем.

Возможно также, что затруднение сорбции циркония связано с усилением образования им при повышенных температурах несорбирующихся тетрамерных ассоциатов [104]. Хотя утверждается, что подобные ассоциаты образуются и в растворах оксинитрата циркония, высокая эффективность сорбции циркония из азотноокислых растворов этого не подтверждает.

При сорбционной конверсии в азотноокислых растворах поведение циркония значительно отличалось от поведения в серноокислых растворах. В среде 2,0–3,0 мас. % HNO_3 при температуре 20–40 °С цирконий выщелачивался настолько хуже других компонентов, прежде всего натрия и алюминия, что его содержание в остатках нескрытых минералов достигало 9,8–11,92 мас. %, то есть становилось больше, чем в исходном концентрате (см. приложение 6).

Гафний выщелачивался также трудно, но несколько лучше, чем цирконий. Извлечение циркония было меньше, а гафния сопоставимо или немного больше величины убыли массы.

В растворе 2,0 мас. % HNO_3 при температуре 80 °С и продолжительности обработки 4–6 часов показатели извлечения в сорбент циркония и гафния были достаточно высоки ($\varepsilon_{\text{Zr}} = 74,7\text{--}78,9$ %, $\varepsilon_{\text{Hf}} = 74,1\text{--}84,1$ %) и отличались мало, хорошо коррелируя с величиной убыли массы. Высокое извлечение циркония (84,2 %) наблюдалось не только при обеспечившем получение кремнезоля отношении Ж:Т = 35 и относительно большом расходе кислоты ($\alpha = 77$ %),

но и при $J:T = 15$ и $\alpha = 33\%$ с получением жидкой фазы в виде смеси кремнезоля и кремнегеля (опыт 25). Повышение продолжительности обработки до 10 часов привело к увеличению извлечения циркония до 85,8 % и гафния до 86,3 % (опыт 30). Основные потери циркония и гафния определялись трудностью их выщелачивания, в то время как высокие значения величин K_d (см. табл. 11) показывают, что сорбция циркония и гафния из азотнокислых растворов проходила эффективно. В маточных азотнокислых 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 хлороводороднокислыми растворами проходило несколько труднее, чем азотнокислыми (опыты 30 и 34). Невыщелоченные цирконий и гафний обычно распределялись между кремнегелем и твердым остатком (опыты 33 и 35), состоявшим из устойчивых в кислых растворах минералов. Судя по величинам K_d , сорбция циркония и гафния из серноокислых растворов проходит достаточно эффективно. Извлечение циркония в сорбент, достигавшее 80,9 %, немного превосходило извлечение гафния и, вероятно, возрастет при увеличении продолжительности процесса.

Таким образом, повышение температуры до 80 °С и продолжительности процесса до 10 часов обеспечивало достаточно высокое извлечение в сорбент циркония (> 85 %) и гафния (83,4–86,3 %). При этих условиях основные потери циркония и гафния определялись трудностью их выщелачивания из попадавшей в твердый остаток нерастворенной части эвдиалита, в то время как высокие значения величин K_d показывают, что сорбция циркония и гафния проходила эффективно. Снижение температуры до 20–60 °С и ее повышение до 100 °С, а также $C_{H_2SO_4}$ до 3 мас. % резко увеличивало долю удерживаемых серноокислыми растворами циркония и гафния (см. табл. 12).

Из-за наличия в концентрате лопарита извлечение в сорбент РЗЭ цериевой группы меньше, а в твердый остаток больше, чем РЗЭ средней и иттриевой групп (приложения 1 и 3). Поскольку иттрий и элементы иттриевой группы в концентрате в основном связаны с эвдиалитом (лампрофиллита и лопарита в концентрате мало и, как видно из данных табл. 5, содержание иттрия в лампрофиллите в 5 раз меньше, чем в эвдиалите, а в лопарите совсем мало), то, судя по суммарному извлечению этих РЗЭ в сорбент и маточный раствор, разложение эвдиалита при оптимальных условиях в серноокислой среде достигало 94,5 %, в азотнокислой и хлороводороднокислой средах — 92 %. Повышенное извлечение РЗЭ (94 %) в опыте 31 указывало на начало разложения лопарита в азотнокислой среде при температуре 100 °С.

В серноокислых растворах (1,5–2 мас. %) извлечение РЗЭ в сорбент было больше или равно убыли массы (см. табл. 10 и 13), то есть выщелачивание РЗЭ проходило в большей степени, чем растворение концентрата. При концентрации 1,5 мас. % даже при температуре 60 °С извлечение РЗЭ в сорбент составило 45,8 %, а в 2 мас. % H_2SO_4 при температуре 20–40 °С — 56,5–75,9 %. Высокое извлечение РЗЭ в сорбент (85,6–87,6 %) достигалось при температуре 60–100 °С и концентрации H_2SO_4 2 мас. %, хотя при «классическом» серноокислотном разложении эвдиалита значительная их часть теряется с кремнезёмным остатком из-за образования малорастворимых двойных сульфатов РЗЭ цериевой и средней групп с натрием, изоморфно сокристаллизующихся с попадающим в остаток гипсом.

Распределение РЗЭ и ниобия между продуктами (1 — сорбент; 2 — жидкая фаза; 3 — кремнегель; 4 — твердый остаток)

Конверсия в серноокислой среде									Конверсия в азотнокислой среде								
Номер опыта	Извлечение Σ Tr, %				Извлечение Nb, %				Номер опыта	Извлечение Σ Tr, %				Извлечение Nb, %			
	1	2	3	4	1	2	3	4		1	2	3	4	1	2	3	4
1	60,7	1,41	–	37,8	41,4	11,2	–	47,4	19	30,8	0,20	–	69,0	9,4	4,54	–	86,1
2	72,9	0,51	1,5	25,0	36,0	47,3	1,6	15,2	20	39,0	0,69	–	60,3	23,6	11,4	–	65,0
3	71,5	0,31	–	28,2	39,4	8,7	–	51,9	21	49,8	0,54	–	49,6	14,6	9,5	–	75,9
4	74,1	0,58	–	25,3	42,0	21,1	–	36,9	22	62,8	0,31	–	36,9	13,4	37,3	–	49,3
5	64,8	0,26	–	34,9	14,3	43,1	–	42,6	23	32,3	0,21	–	67,5	16,4	7,6	–	76,0
6	81,4	0,12	3,7	14,7	39,2	9,4	25,5	25,8	24	48,7	0,54	–	51,8	18,2	9,2	–	72,6
7	73,6	0,23	–	26,1	56,6	6,1	–	37,3	25	80,4	0,06	7,1	12,5	38,4	16,1	24,1	21,4
8	77,1	0,43	–	22,4	61,7	1,9	–	36,4	26	83,6	0,11	5,0	11,3	16,8	2,1	58,8	22,3
9	87,2	0,30	–	12,5	3,6	78,9	–	15,5	27	80,4	0,11	4,8	14,6	26,3	12,0	43,0	18,6
10	84,1	0,54	–	15,4	20,4	60,7	–	18,9	28	84,2	0,26	–	15,6	45,2	34,5	–	20,3
11	45,8	0,30	–	53,9	12,6	8,1	–	79,3	29	77,2	0,34	–	22,5	23,8	26,4	–	49,8
12	87,6	0,39	–	12,0	72,5	8,1	–	19,4	30	80,3	0,24	–	19,5	44,8	19,7	–	35,5
13	85,7	0,15	5,8	8,4	7,4	30,8	49,3	12,5	31	93,9	0,1	–	6,0	33,8	8,7	–	57,5
14	85,3	0,024	7,0	7,7	24,0	1,17	49,9	24,9	Конверсия в хлороводородноокислой среде								
15	72,9	0,18	–	26,9	37,6	31,0	–	31,5	32	64,7	0,16	–	35,1	22,1	34,3	–	43,6
16	85,0	0,28	–	14,7	12,0	66,8	–	21,2	33	79,1	0,06	9,7	11,1	31,5	13,7	30,4	24,4
17	80,9	0,11	3,4	15,6	20,9	22,4	30,5	26,2	34	83,5	0,17	2,2	14,1	17,7	37,4	6,7	38,2
18	85,6	0,85	–	13,5	38,3	42,1	–	19,6	35	78,5	0,05	10,6	10,8	22,4	5,1	47,0	25,5

Таблица 14

Распределение титана и марганца между продуктами (1 — сорбент; 2 — жидкая фаза; 3 — кремнегель; 4 — твердый остаток)

Конверсия в сернокислрой среде									Конверсия в азотнокислрой среде								
Номер опыта	Извлечение Ti, %				Извлечение Mn, %				Номер опыта	Извлечение Ti, %				Извлечение Mn, %			
	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	19	10,4	0,34	–	89,2	37,2	0,43	–	62,4
2	13,9	4,2	4,4	77,5	62,8	3,9	2,1	31,2	20	12,2	1,4	–	86,4	31,4	1,2	–	67,4
3	5,6	0,8	–	93,6	68,9	4,5	–	26,7	21	7,3	0,84	–	91,8	51,1	1,0	–	47,8
4	2,1	7,6	–	90,3	68,4	5,4	–	26,2	22	38,6	2,2	–	59,2	61,5	1,9	–	36,6
5	0,8	3,4	–	95,7	72,4	2,5	–	25,0	23	19,9	0,86	–	79,2	42,5	0,81	–	56,7
6	45,3	0,2	6,2	48,3	82,9	0,2	3,0	13,9	24	7,8	1,9	–	90,4	51,0	2,2	–	46,7
7	0,9	4,7	–	94,4	73,7	2,4	–	23,9	25	25,6	3,3	13,4	57,7	81,8	2,4	5,6	10,2
8	1,7	1,7	–	96,6	77,0	1,0	–	22,0	26	52,4	1,2	12,8	33,6	82,9	1,1	5,5	10,5
9	49,3	16,4	–	34,3	89,1	2,3	–	8,6	27	56,0	3,4	11,4	29,2	78,4	3,0	5,3	13,2
10	35,2	6,0	–	58,8	85,6	3,2	–	11,2	28	27,4	10,5	–	62,1	73,8	8,3	–	17,9
11	18,7	1,4	–	79,8	60,0	0,76	–	39,3	29	0,1	2,7	–	97,2	69,2	4,1	–	26,7
12	45,1	7,3	–	47,6	86,9	27,0	–	10,3	30	30,8	11,1	–	58,1	79,9	7,4	–	12,7
13	27,6	7,3	24,9	40,2	82,4	2,1	5,4	10,1	31	49,4	4,3	–	46,3	56,0	2,8	–	42,2
14	32,8	4,4	14,7	48,1	88,3	0,8	5,6	5,3	Конверсия в хлороводороднокислрой среде								
15	4,7	6,0	–	89,3	57,8	5,0	–	37,1	32	24,1	2,2	–	73,7	63,0	2,0	–	35,0
16	4,8	22,4	–	72,8	83,5	6,1	–	10,4	33	32,3	4,7	13,4	49,6	80,7	3,0	6,6	9,7
17	57,8	6,7	7,9	27,6	87,5	0,77	3,0	87,0	34	16,2	7,9	2,8	73,1	72,8	5,9	1,9	19,3
18	49,0	18,2	–	32,8	87,0	4,5	–	8,5	35	45,4	4,4	18,5	31,7	82,9	2,9	7,6	6,6

В 3 мас. % H_2SO_4 при температуре 20 °С извлечение РЗЭ в сорбент было значительно меньше убыли массы. Судя по остаточному содержанию РЗЭ в маточном растворе и величине K_d , это не было вызвано проблемой с сорбцией, а определялось затруднением их выщелачивания.

При использовании 1,5–3,0 мас. % растворов HNO_3 при низких температурах (20–40 °С) извлечение РЗЭ мало (30,8–49,6 %), коррелирует с величиной убыли массы, что указывает на трудность выщелачивания РЗЭ из эвдиалита при этих условиях. При температуре 80 °С и использовании 2 мас. % раствора HNO_3 извлечение РЗЭ возрастало до 81,3–84,2 %, то есть из эвдиалита они практически полностью извлекались.

Высокое извлечение РЗЭ в сорбент при очень малых потерях с маточными растворами достигалось и при хлороводороднокислотной конверсии.

В маточных растворах, как правило, оставалось менее 1 % РЗЭ, часто — не более 0,3 % РЗЭ (см. табл. 13), а основная часть не поглощенных сорбентом РЗЭ попадала в твердые остатки.

При оценке распределения ниобия между продуктами сорбционной конверсии необходимо учитывать, что максимально возможное извлечение ниобия приблизительно 80 %, так как примерно 20 % его входит в состав не разлагающегося при сорбционной конверсии лопарита (см. табл. 6). Извлечение ниобия в сорбент было всегда значительно меньше величины убыли массы.

Выщелачивание ниобия серноокислыми растворами проходило лучше, чем азотно- и хлороводороднокислыми. При конверсии 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. При исследованных концентрациях кислот это могло определяться его более высокой растворимостью в серноокислых растворах [87] по сравнению с растворимостью в азотнокислых растворах, равной приблизительно $1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Nb}_2\text{O}_5$ [85].

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 72,5 %, получено при серноокислотной конверсии в следующих условиях: температура — 60 °С, Ж:Т — 15, расход сорбента — 69 % от стехиометрически необходимого (опыт 12).

При температуре 80–100 °С резко возрастала доля несорбированного ниобия, она была особенно низкой, если образовывался гель. Условия проведения процесса значительно влияли на величину K_d и ниобия, и тантала (см. табл. 11). Их низкие значения указывают на образование полимеров с кремнекислотой, усиливающееся при повышении температуры до 80–100 °С.

В среде 1,5–3,0 мас. % HNO_3 при температуре 20–40 °С основная часть ниобия (62,2–86,1 %) попадала в твердые остатки, а извлечение в сорбент составляло лишь 14,6–23,6 %. Увеличение Ж:Т от 10 до 35, расхода кислоты от 22 до 77 % и сорбента от 60 до 95 % от стехиометрически необходимых не обеспечивало высокого извлечения ниобия в сорбент. Наибольшая эффективность выщелачивания (79,7–83,4 %) наблюдалась при температуре 80 °С (2,0 мас. % HNO_3), однако извлечение ниобия в сорбент было лишь 33,8–45,2 %, так как значительная его часть — 34,5–55,0 % не сорбировалась. Относительно небольшие величины K_d указывали на затруднение сорбции ниобия из азотнокислых растворов.

Достаточно эффективное выщелачивание не гарантировало поглощения ниобия сорбентом. При температуре 20–60 °С сорбция проходила достаточно эффективно. При температуре 80–100 °С, независимо от использовавшейся кислоты, резко возрастала доля несорбированного ниобия, что, по-видимому, объясняется усилением его гидролиза. Она была особенно низкой, если образовывался гель.

Ранее показано (см. табл. 6), что основная часть титана входит в состав аксессуарных минералов, поэтому корреляция между его извлечением и убылью массы невозможна. Кроме того, использование в экспериментах относительно небольших навесок могло приводить к различной доле лампрофиллита в опытах, что также затрудняет проведение достоверной оценки связи распределения титана между продуктами сорбционной конверсии и условиями проведения процесса.

Обычно бóльшая часть титана не выщелачивалась (см. табл. 14). Это указывает на то, что лампрофиллит разлагается труднее эвдиалита. Повышение температуры до 80–100 °С способствовало его разложению.

Сорбция титана из растворов, как правило, проходила хорошо (см. табл. 11). В случае образования гелей значительная часть перешедшего в жидкую фазу титана не сорбировалась (опыты 13 и 27). Более высокое извлечение титана в сорбент наблюдалось при температуре 60–80 °С (опыты 12, 27, 35) при разложении эвдиалитового концентрата растворами 2 мас. % H_2SO_4 , 2 мас. % HNO_3 и 1,4 мас. % HCl .

Снижение концентрации H_2SO_4 (опыт 11), повышение температуры процесса (опыт 12) приводили к снижению поглощения титана сорбентом. Очень низкие величины K_d в некоторых опытах (табл. 11) указывают на образование титаном несорбируемых форм, по-видимому, полимеров с гидратированным кремнезёмом.

Содержание марганца в мономинеральных эвдиалите, лампрофиллите и эгирине не определялось, что затрудняет оценку его поведения при сорбционной конверсии. Извлечение марганца в сорбент в отдельных опытах было больше, а в отдельных опытах и меньше убыли массы. Основная часть не поглощенного сорбентом марганца присутствовала в нерастворимых остатках. Сорбция марганца проходила достаточно эффективно. Удержание марганца жидкой фазой резко возрастало при температуре 80–100 °С как при использовании азотнокислых, так и сернокислых растворов, в которых оставалось 8,3 и 4,5–7,5 % исходного марганца соответственно. Тем не менее, поскольку повышение температуры увеличивало полноту разложения эвдиалита, поглощение сорбентом при повышенных температурах было достаточно велико — до 87 % в сернокислотном и 74–78,4 % в азотнокислотном процессе. Увеличение концентрации кислот в пределах 2–3 мас. % не оказывало значительного влияния на удержание марганца жидкой фазой.

Остатки нескрытых минералов (приложение 6) обогащены не только кремнезёмом, но часто также железом, титаном, ниобием, танталом, торием из-за накопления в них эгирина, лампрофиллита и лопарита. Концентрации натрия, магния, марганца, урана всегда меньше, чем в исходном концентрате. Таким образом, значительная часть урана не входит в состав лопарита, а связана либо с эвдиалитом, либо с аксессуарными минералами, легко разлагаемыми кислотами. Значительные колебания концентраций ряда примесных элементов

определяются как различной степенью разложения эвдиалита и аксессуарных минералов концентрата, так и, возможно, с различием содержания аксессуарных минералов в использовавшихся для опытов относительно небольших навесках.

Величина γ в табл. 10 рассчитана из предположения, что сорбируются катионы Me^{n+} . При сорбционной конверсии, особенно в сернокислой среде, степень заполнения СОВ обычно была высока.

Снижение концентрации кислот и повышение температуры процесса способствует усилению гидролиза катионов входящих в состав эвдиалита полизарядных металлов, особенно III–V групп Периодической системы, и, как следствие, образованию содержащих редкие элементы полимеров на основе кремнекислоты, препятствующих сорбции редких элементов.

Итак, при сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата в низкоконтрированных кислотных растворах имеет место:

- растворение эвдиалита и некоторых сопутствующих минералов, сопровождающееся накоплением в растворе кремнекислоты [113];
- после насыщения кислотного раствора кремнезёмом диффузионное выщелачивание компонентов из кристаллов эвдиалита и сопутствующих минералов;
- сорбция катионов сульфокатионитом с вытеснением из сорбента в жидкую фазу эквивалентного количества катионов водорода;
- полимеризация перешедшей в раствор кремнекислоты с захватом гидролизованных катионов выщелоченных компонентов.

3.5. Пути образования и снижения потерь редких элементов при кислотном разложении эвдиалитового концентрата

3.5.1. Причины образования потерь редких элементов

Наиболее ценным компонентом эвдиалитового концентрата является цирконий. Предлагались разные объяснения причин недостаточного извлечения циркония в растворы при кислотном выщелачивании эвдиалита. Так, полагали, что это связано с образованием при сернокислотном разложении вторичных силикатов циркония типа циркопала [10] или циркона [15].

Высказано предположение о том, что снижение извлечения циркония определяется неравномерным распределением титана и ниобия в структуре эвдиалита, повышенное содержание которых затрудняет разложение минерала. Увеличение эффективности разложения при введении фторид-иона объяснили усилением разрушения кристаллической решетки вследствие связывания во фторидные комплексы титана, ниобия, тантала и перехода их в раствор. Утверждалось, что эвдиалитовый концентрат, содержащий 1,9 мас. % TiO_2 , на 65–70 % разлагался хлороводородной кислотой, а содержащий 1,1 % TiO_2 — на 95–97 % [115].

Высказано также предположение о том, что кремнезём в эвдиалите содержится в трех формах: кислоторастворимой, нерастворимой в кислотах, но растворимой в растворах едкой щелочи, и в виде кремний-циркониевых комплексов, нерастворимых ни в кислотах, ни в щелочах. Присутствие последних и определяет потери циркония в процессе кислотного разложения [116].

Среди возможных причин недостаточного извлечения циркония при кислотном разложении эвдиалитового концентрата также предполагалось:

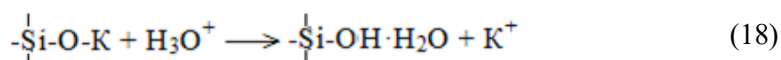
блокирование крупных зерен эвдиалита слоем гидратированного кремнезёма, препятствующего диффузии кислоты к зернам эвдиалита [10]; попадание в кремнезёмный остаток кислотоустойчивых циркониевых минералов — вадеита $(K,Na)_2ZrSi_3O_9$ и видоизмененного эвдиалита, образующихся в результате гидротермального изменения обычного эвдиалита. Утверждалось, что видоизмененный эвдиалит не вскрывается серной и хлороводородной кислотой даже при жестких условиях обработки, но вскрывается плавиковой кислотой или спеканием со щелочами или известью, поскольку «цирконий в видоизмененном эвдиалите прикрыт плотными слоями кремнезёма, совершенно непроницаемыми для кислот» [117].

Как обсуждалось выше, в зависимости от условий проведения процесса сорбционной конверсии значительные потери циркония и других редких элементов могут быть вызваны:

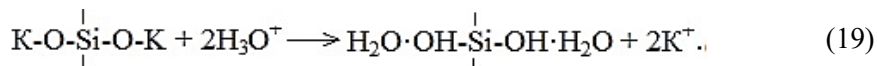
- неполным разложением эвдиалита, имеющим место при низких температурах и пониженной концентрации кислот;
- попаданием редких металлов в кремнегели; в свою очередь, кремнегель может образовываться как продукт неполного растворения содержащегося в эвдиалите кремнезёма, либо при полимеризации перешедшего в раствор кремнезёма;
- удержанием кремнезольем, особенно значимым при сернокислотном процессе и связанным с образованием цирконием полядерных комплексов либо полимеров с кремнекислотой.

Механизм удержания циркония и других элементов кремнегелем, представляющим собой кремнезёмный остаток разложения эвдиалита, может быть объяснен следующим образом [118]. В молекуле эвдиалита 22 атома кислорода частично образуют связи O-Si-O-Si-O, а частично связи -O-Si-O-K (K-катион металла), общее количество связей — 44. Учитывая, что группы OH⁻ и Cl⁻ связаны с одним из катионов, из формулы эвдиалита следует, что количество связей второго вида от 13 до 16 (29,5–36,4 % общего количества связей кремний-кислород).

При пониженных величинах Ж:Т после достижения в растворе предельной величины C_{SO_2} переход кремнезёма в раствор прекращается. В дальнейшем из эвдиалита кислотным раствором выщелачиваются катионы металлов, замещаясь катионами гидроксония по реакциям:



или



Отщепление молекул воды с образованием «свободных» гидроксильных групп приводит к образованию гидратированного кремнезёма. В процессе диффузионного замещения катионов металлов катионами гидроксония существуют условия для образования гидрокомплексов легкогидролизующихся титана, циркония, гафния, ниобия, тантала. При этом происходит полимеризация гидратированного кремнезёма и гидроксидов этих элементов с образованием соединенных гидроксильными (оляция) или кислородными (оксоляция)

мостиками соединений. Этот механизм потерь существует как при выщелачивании концентрированными кислотами, так и при сорбционной конверсии эвдиалита.

При сорбционной конверсии, где используются низкоконцентрированные кислотные растворы, в связи с чем возможен гидролиз переходящих в раствор редких элементов с образованием ими гидроксидных анионных комплексов, по сходному механизму оляции-оксоляции в жидкой фазе может проходить взаимодействие этих комплексов и кремнекислоты с образованием полимеров. На возможность образования таких полимеров указывается в работе [119, с. 405]. Сорбция сульфокатионитом редких элементов из таких полимеров сильно затруднена. Поэтому целесообразны такие условия проведения сорбционной конверсии, которые обеспечивают получение кремнезелей, предотвращение гидролиза переходящих в раствор полизарядных легкогидролизующихся металлов, в особенности титана, циркония, гафния, ниобия и тантала, высокая степень разложения эвдиалита, эффективная сорбция редких элементов сульфокатионитом.

Известно, что в кислых растворах силикатные кислоты полимеризуются очень быстро, причем скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации ионов водорода [120]. Полимеризация кремнекислоты в разбавленных растворах при высоких значениях pH обратима, а при $pH \leq 7$ необратима. Это объясняется образованием в кислых растворах прочной силоксановой связи Si-O-Si [119, с. 186].

Закономерности коагуляции кремнекислоты в растворах с $pH \leq 1$, содержащих другие полизарядные катионы, не изучены. Здесь увеличение кислотности раствора, с одной стороны, может усиливать полимеризацию кремниевой кислоты, с другой стороны, снижает гидролиз полизарядных катионов, затрудняя их связывание образующимся кремнегелем. Увеличение концентрации кислоты в растворе улучшает выщелачивание металлов из труднорастворимой кремнезёмной матрицы эвдиалита, но затрудняет сорбцию катионов сорбентом. Снижение температуры затрудняет выщелачивание металлов из эвдиалита, уменьшает эффективность сорбента, а также гидролиз полизарядных катионов.

Таким образом, условия проведения процесса сорбционной конверсии сложным и нередко противоречивым образом влияют на результаты и характер процесса. Отличие кислотно-основных свойств ценных компонентов определяет, в свою очередь, различие условий, при которых может быть достигнуто их оптимальное извлечение в сорбент.

3.5.2. Извлечение редких элементов из кремнегелей

Исследовали возможность дополнительного извлечения редких элементов из кремнегелей, полученных при серно- и азотнокислотной конверсии эвдиалитового концентрата, кислотным выщелачиванием в присутствии сульфокатионита. Содержание оксидов металлов в продуктах, высушенных при температуре 80 °С до постоянной массы, приведено в табл. 15, из которой видно, что составы использованных в исследовании кремнегелей были достаточно близки. Потеря массы при сушке при температуре 80 °С составила 87,9 % для первого и 93 % для второго.

Для выщелачивания использовали ту же кислоту, в среде которой получали кремнегели. В 50 мл 2 мас. % раствора кислот вводили 20 мл сорбента и кремнегели:

либо 12 г влажного (1,45 г сухого), полученного при сернокислотной конверсии, либо 15,75 г влажного (1,1 г сухого), полученного при азотнокислотной конверсии эвдиалитового концентрата. После 4-часового перемешивания нагретой до 80 °С смеси сначала отделяли сорбент на сетчатом фильтре, а затем раствор и кремнегель отстаиванием и декантацией. Анализировали два последних продукта. По разнице количества компонента в исходном кремнегеле и сумме количеств в выщелоченном кремнегеле и растворе определяли степень перехода компонентов в сульфокатионит. Полученные данные обобщены в табл. 16, а в табл. 17 приведены рассчитанные значения коэффициентов распределения.

Таблица 15

Содержание оксидов металлов (мас. %) в кремнегелях, высушенных при температуре 80 °С

Номер опыта	Среда	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
13	H ₂ SO ₄	0,227	1,01	4,48	0,13	0,64	0,046	0,0034	0,0012
27	HNO ₃	0,228	0,60	3,32	0,11	0,67	0,044	0,0024	0,0013
Номер опыта	Среда	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
13	H ₂ SO ₄	2,99	0,16	0,095	0,73	0,39	0,23	0,48	1,33
27	HNO ₃	3,15	0,52	0,075	0,78	0,42	0,27	0,42	1,24

Таблица 16

Извлечение компонентов в сорбент, раствор и остаточный кремнегель при обработке кремнегелей

Номер опыта	Продукт	Среда	β, %	Извлечение в продукт, отн. %							
				ΣTr	Si	Ti	Zr	Hf	Nb	Th	U
13	Сорбент	H ₂ SO ₄	550	44,4	–	70,5	47,7	33,5	4,3	58,3	49,0
	Раствор			1,1	5,3	1,5	0,6	3,3	2,6	2,0	1,0
	Остаток			54,5	94,7	28,0	51,7	63,2	93,1	39,7	50,0
27	Сорбент	HNO ₃	800	56,6	–	57,3	49,8	37,2	27,4	55,2	57,2
	Раствор			0,2	7,4	2,1	0,8	1,6	2,0	0,09	0,56
	Остаток			43,2	92,6	40,6	49,4	61,2	70,6	44,7	42,2
Номер опыта	Продукт	Среда	β, %	Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Al	Fe
13	Сорбент	H ₂ SO ₄	550	63,2	47,1	51,4	53,7	58,4	52,4	52,2	48,8
	Раствор			15,0	5,2	0,2	4,3	1,4	0,4	0,3	0,01
	Остаток			21,8	47,7	48,4	42,0	40,2	47,2	47,5	51,2
27	Сорбент	HNO ₃	800	59,6	70,0	48,3	67,9	70,3	67,3	56,7	56,2
	Раствор			24,0	12,4	3,1	0,8	0,7	0,8	0,8	0,01
	Остаток			16,4	17,6	48,6	31,3	29,0	31,9	42,5	43,8

Из данных табл. 16 видно, что частичное извлечение редких элементов из кремнегелей возможно, но недостаточно эффективно. Сорбентом было поглощено, 2,95 и 3,33 мг-экв катионов, то есть заполнено лишь 8,2 и 9,25 % СОЕ. При этом

значения K_d для большинства катионов велики. Следовательно, извлечение редких элементов из кремнегеля лимитируется трудностью выщелачивания.

Полученные результаты позволяют заключить следующее: что частичное извлечение редких элементов из кремнегелей хотя и возможно, но при сорбционной конверсии более целесообразно образование кремнегелей исключить.

Таблица 17

Коэффициент распределения K_d при обработке кремнегелей

Номер опыта	Среда	ΣTr	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U
13	H ₂ SO ₄	101	115	189	25,2	4,1	Н. а.	72,9	104
27	HNO ₃	708	67,2	156	58,1	35,1	Н. а.	1533	255
Номер опыта	Среда	Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Al	Fe
13	H ₂ SO ₄	10,5	28	584	31,3	103	312	483	12 200
27	HNO ₃	6,2	14,1	38,6	202	241	205	184	14 050

3.5.3. Извлечение редких элементов из кремнезоль

Исследовали возможность сорбции сульфокатионитом содержащихся в кремнезоль металлов. Содержание оксидов металлов в исследованных кремнезоль приведено в табл. 18. В кремнезоль вводили сорбент, перемешивали 1 час при температуре 80 °С, раствор отделяли от сорбента и анализировали. Снижение концентрации компонентов в кремнезоль позволяло рассчитать величину их сорбции.

Таблица 18

Содержание оксидов металлов в кремнезоль, мг·л⁻¹
(номера опытов соответствуют табл. 7)

Номер опыта	Среда	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
4	H ₂ SO ₄	9260	44,5	469	4,4	36,5	5,37	0,035	0,17
15	H ₂ SO ₄	4286	11,4	232	1,22	54,1	3,89	0,018	0,10
28	HNO ₃	5890	35,4	156	5,42	53,6	4,60	0,020	0,03
Номер опыта	Среда	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
4	H ₂ SO ₄	1131	24,8	3,7	106	9,84	3,74	12,4	40,8
15	H ₂ SO ₄	1130	58,1	4,34	128,1	14,1	28,1	7,55	12,5
28	HNO ₃	1430	62,6	5,43	161,3	23,4	46,3	12,7	13,8

Из данных табл. 18 следует, что доля натрия в общем количестве миллиграммов-эквивалентов содержащихся в кремнезоль катионов составляла 58,8, 52,3 и 68,3 %. Полагали, что при недостатке сорбента прежде всего должны сорбироваться имеющие более высокие ионные потенциалы (см. табл. 8) полизарядные катионы, а основная часть натрия останется в растворе. В табл. 19 приведены данные по эффективности сорбции, в табл. 20 — коэффициенты распределения.

Как видно из данных табл. 19, заметно сорбировались редкоземельные элементы, щелочноземельные металлы, торий, алюминий, марганец, несколько

труднее — цирконий, а натрий при выбранном расходе сорбента практически не сорбировался. Хотя сорбцию проводили при одинаковой температуре, из полученного в процессе сернокислотного разложения при 20 °С кремнезоля (опыт 4) титан и ниобий сорбировались намного хуже, чем из кремнезолей, полученных при 80 °С (опыты 15 и 28).

Таблица 19

Сорбция из кремнезолей

Номер опыта	Среда	$V_p:V_c$	β , %	Извлечение в сорбент, отн. %							
				ΣTr	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U
4	H ₂ SO ₄	66,7	55	88,4	5,2	47,2	33,6	0,2	14,6	87,8	34,7
15	H ₂ SO ₄	33,3	58	90,8	70,3	46,0	24,7	23,5	3,9	63,6	69,7
28	HNO ₃	25	59	86,9	58,6	50,0	29,9	34,7	16,1	53,6	45,6
Номер опыта	Среда	$V_p:V_c$	β , %	Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Al	Fe
4	H ₂ SO ₄	66,7	55	0,8	50,2	82,0	89,5	62,2	41,0	64,3	43,8
15	H ₂ SO ₄	33,3	58	0,9	49,9	65,7	69,9	88,7	82,2	75,4	31,4
28	HNO ₃	25	59	0,7	39,5	66,3	69,4	76,4	66,7	86,0	29,9

Таблица 20

Коэффициент распределения K_d при сорбции из кремнезолей

Номер опыта	Среда	ΣTr	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U
4	H ₂ SO ₄	508	3,6	59,6	33,7	0,13	11,4	480	35,4
15	H ₂ SO ₄	158	78,9	28,4	16,9	10,2	1,4	58,2	76,7
28	HNO ₃	166	35,4	25,0	10,7	13,3	48	28,9	21,0
Номер опыта	Среда	Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Al	Fe
4	H ₂ SO ₄	0,5	67,2	304	568	110	46	120	51,4
15	H ₂ SO ₄	0,3	33,2	63,8	77,4	262	154	102	15,3
28	HNO ₃	0,2	16,3	49,2	56,7	81	50	154	10,7

Степень заполнения СОЭ сорбента составила 18, 26,3 и 16,1 %. При сорбции катионов Me^{n+} из 2 мас. % растворов возможно достижение более высокой степени использования СОЭ. Следовательно, и в кремнезолях значительная часть компонентов присутствует не в виде катионов Me^{n+} , а в виде трудносорбируемых форм, вероятно, полимеров с кремнекислотой.

3.6. Десорбция металлов из сорбентов, насыщавшихся при сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата

Сорбенты, получающиеся при сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата, содержат широкий спектр элементов. Если десорбция из сульфокатионита щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов, алюминия, железа, радиоактивных элементов (тория, урана) достаточно изучена, то информация о десорбции элементов IV–V групп очень ограничена.

Для десорбции циркония и гафния из сульфокатионита Дауекс-50 предлагались растворы 6 М хлороводородной кислоты, смеси 0,5 М азотной и 0,1 М лимонной кислот [121, 122], 0,7–1 М серной кислоты [109]. Показана возможность последовательной десорбции из сульфокатионита Дауекс-50

сначала титана раствором 25 мас. % HClO₄, затем циркония раствором 1 % HClO₄ + 0,1 М NH₄F [123]. Использование этих методов целесообразно в аналитических, но не технологических целях.

Цирконий может быть десорбирован концентрированным раствором сульфата аммония [124]. Использование раствора нитрата аммония оказалось малоэффективным. Подкисление элюата на основе сульфата аммония повышало эффективность десорбции циркония, однако при использовании для десорбции сульфата аммония затрудняется десорбция образующих малорастворимые сульфаты щелочноземельных металлов (кроме магния) и будет получаться сорбент в NH₄⁺-форме, что усложнит его повторное использование.

Информация о десорбции из сульфокатионита ниобия и тантала не найдена. Показана возможность экстракционной десорбции ниобия из анионита серной кислотой, содержащей трибутилфосфат, при этом сам тантал практически не десорбировался. Последний десорбировался только концентрированными растворами фторсодержащих реагентов. Введение трибутилфосфата в систему анионит — раствор серной кислоты значительно повышало эффективность десорбции тантала [125].

В опытах по изучению десорбции использовали промытые водой сорбенты, насыщавшиеся при азотно- (сорбент 1) и сернокислотной конверсии (сорбент 2). Содержание в сорбентах контролировавшихся металлов (в пересчете на оксиды) приведено в табл. 21.

Таблица 21

Содержание металлов в сорбентах, г·л⁻¹

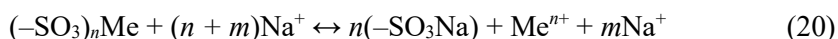
Сорбент	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	12,6	1,04	1,26	3,98	2,36	2,32	4,04	3,64
2	9,6	1,85	1,47	5,18	3,04	2,73	4,73	4,53
Сорбент	∑Tr ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
1	2,21	1,54	9,28	0,25	0,145	0,005	0,008	0,011
2	2,68	1,17	9,06	0,29	0,203	0,01	0,012	0,013

Степень заполнения функциональных групп при допущении, что металлы сорбировались в виде катионов Meⁿ⁺, составляла 86 и 87,8 %. Удельная эффективная радиоактивность A_{эфф} сорбентов не превышала 0,21 кБк·кг⁻¹.

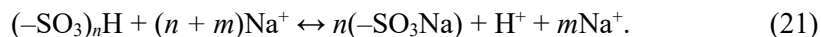
Применение солей аммония сильно осложнит технологию переработки эвдиалита, поэтому исследовали возможность использования солей натрия, показавшего высокую эффективность при десорбции многих металлов, содержащего однозарядный лиганд хлорида [126] и смесь одно- HSO₄⁻ и двухзарядного SO₄²⁻ лигандов сульфата.

Результаты десорбции раствором 5 М NaCl (20 °С, V_р:V_с = 4:1, 2 часа) из сорбентов 1 и 2 приведены в табл. 22. Величина pH исходного раствора составила 6,7, конечного — 0,17.

Подкисление раствора происходило вследствие замены в нем катионов натрия десорбируемыми катионами меньшей основности по уравнению



и замещения натрия катиона водорода не прореагировавших в процессе сорбции функциональных групп сорбента по уравнению



В десорбатах нитрат- и сульфат-ионы не обнаружены. Таким образом, нитрат- и, возможно, сульфат-ионы отсутствовали как в сорбированных комплексах, так и в дисперсионных растворах гелевого сорбента.

Таблица 22

Эффективность десорбции (%) 5 М раствором NaCl при температуре 20 °С

Mg	Ca	Sr	Al	∑Tr	Ti	Fe	Zr	Hf	Nb	Ta	Mn	Th	U
Сорбент 1													
8,4	99,6	70,7	62,9	96,1	72,2	63,2	9,7	4,0	0,3	2,4	80,6	8,4	14,9
Сорбент 2													
5,0	75,5	50,0	51,1	87,2	48,8	50,1	5,9	2,8	0,04	–	68,3	3,3	9,0

Из табл. 22 видно, что из исследованных сорбентов 5 М раствором NaCl легко десорбировались РЗЭ и кальций, несколько труднее — стронций, марганец, титан, алюминий, железо, слабо — магний, цирконий, гафний, ниобий, тантал, торий и уран. Эти результаты в основном коррелировали с полученными при десорбции из сульфокатионита, насыщавшегося из фосфорнокислых растворов [126].

В табл. 23 приведены коэффициенты распределения при десорбции $K_{\text{дес}}$, рассчитанные по уравнению

$$K_{\text{дес}} = \frac{m_p \cdot V_c}{m_c \cdot V_p}. \quad (22)$$

Из данных табл. 23 видно, что десорбция из сорбента, насыщавшегося в процессе азотнокислотной конверсии, проходит эффективнее, чем из сорбента, насыщавшегося в процессе сернокислотной конверсии.

Таблица 23

Коэффициенты распределения при десорбции $K_{\text{дес}}$
5 М раствором NaCl при температуре 20 °С

Сорбент	Mg	Ca	Sr	Al	∑Tr	Ti	Fe
1	0,023	62,2	0,60	0,42	6,2	0,65	0,43
2	0,013	0,77	0,25	0,26	1,7	0,24	0,25
Сорбент	Zr	Hf	Nb	Ta	Mn	Th	U
1	0,027	0,010	0,0007	0,006	1,0	0,023	0,044
2	0,016	0,007	0	0	0,54	0,008	0,025

Попытка десорбировать редкие и радиоактивные элементы из предварительно обработанных 5 М раствором NaCl сорбентов 1,87 М раствором Na₂SO₄ (рН исходного раствора — 2,32, конечного — 1,05–1,24, температура — 40 °С, $V_p:V_c$ — 4:1, продолжительность — 2 часа) оказалась неуспешной (табл. 24).

Предположили, что это связано с недостаточной кислотностью полученного элюата и, как следствие, низкой растворимостью гидролизованных форм редких металлов. Действительно, хотя, например, и сообщалось, что из хлороводороднокислых растворов, содержавших $0,39-1,8 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ циркония или гафния, цирконий осаждался в интервале рН 1,88–2,29 [122], нами с использованием эффекта Тиндаля показано, что из раствора оксихлорида циркония (исходная величина рН равна 0,4) осаждение циркония наблюдается уже при рН, равном 1,1.

Поэтому десорбцию исследовали подкисленными H_2SO_4 растворами Na_2SO_4 (табл. 25). Десорбцию проводили в статических условиях в течение 2 часов при $V_p:V_c = 3,87:1$ и температурах 20 и 80 °С растворами 20,4 мас. % $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2,4$ мас. % H_2SO_4 ($\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{NaHSO}_4 \approx 1:0,41$) с начальной величиной рН 1,0 (опыт 1) и 19 мас. % $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4,4$ мас. % H_2SO_4 ($\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{NaHSO}_4 \approx 1:1,05$) с начальной величиной рН 0,5 (опыты 2 и 3). В процессе десорбции в опыте 1 конечная величина рН — 0,80, в опытах 2 и 3 рН — 0,53.

Из табл. 25 видно, что подкисление способствовало десорбции титана, циркония, гафния, алюминия, железа, марганца, тория и урана. Максимальная десорбция циркония и гафния достигнута раствором с рН, равным 0,5, при температуре 20 °С, однако при исследованных условиях ниобий и тантал практически не десорбировались.

Таблица 24

Эффективность десорбции раствором 1,87 М Na_2SO_4 , %

Сорбент 1						Сорбент 2					
Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U	Zr	Hf	Nb	Ta	Th	U
1,0	0,6	0,0	0,0	8,4	20,9	1,0	0,5	0,0	0,0	5,5	16,2

Таблица 25

Эффективность десорбции растворами на основе сульфата натрия, отн. %

Номер опыта	$t, ^\circ\text{C}$	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al_2O_3	Fe_2O_3
1	80	—	75,4	7,1	76,2	15,3	57,7	82,5	68,1
2	20	—	50,1	5,8	96,0	85,8	51,7	71,7	58,4
3	80	—	50,6	5,1	69,3	14,9	44,8	67,1	53,3
Номер опыта	$t, ^\circ\text{C}$	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	TiO_2	ZrO_2	HfO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	ThO_2	UO_2
1	80	54,2	36,8	36,6	25,8	1,5	3,4	12,5	38,1
2	20	87,2	30,8	52,6	51,6	1,3	4,6	42,7	29,3
3	80	65,9	38,8	51,0	36,6	1,4	8,4	9,2	26,5

Исследована (табл. 26) десорбция подкисленными HCl растворами на основе 5 М NaCl , содержащими фтор-ион (NaF) в количестве 0,9–1,1 мг-экв. на 1 мг-экв. содержащихся в сорбенте фторакцепторов (Al , Fe , Ti , Zr , Hf , Nb и Ta). Условия десорбции: $V_p:V_c = 4:1$, температура — 20 °С, продолжительность — 2 часа. Введение в десорбат фтор-иона заметно улучшило элюирование тантала, в меньшей степени титана, циркония и гафния, но десорбция большинства других металлов снизилась. Увеличение расхода фтора повышало десорбцию тантала, титана, циркония и гафния. Малоэффективным оказалось использование для десорбции ниобия 1 М раствора KF .

Таблица 26

Эффективность десорбции (%) содержащими фтор-ион растворами
на основе 5 М NaCl + 0,3 М HCl от расхода фтор-иона

Расход фтор-иона	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
0,9	–	31,4	6,2	86,2	67,3	16,2	27,4	15,9
1,1	–	40,0	3,8	54,1	16,3	19,7	32,1	19,8
Расход фтор-иона	∑Tr ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
0,9	44,2	49,5	13,4	9,9	0,7	28,8	1,8	1,2
1,1	48,2	96,7	28,6	17,0	0,6	39,1	6,6	0,34

Исследовали десорбцию циркония и ниобия содержащими двухдентатный анион оксалатными растворами. Предварительно из сорбентов 5 М раствором NaCl десорбировали основное количество щелочно- и редкоземельных элементов, образующих малорастворимые оксалаты.

Условия десорбции: $V_p:V_c = 4:1$, температура — 20 °С, продолжительность — 2 часа. Содержание металлов в сорбентах, использовавшихся для десорбции содержащими оксалат-ион растворами, составляло, мг·л⁻¹: CaO — 215–458; Al₂O₃ — 362–534; Fe₂O₃ — 497–754; TiO₂ — 127–171; ZrO₂ — 7320–7416; Nb₂O₅ — 224–259, ThO₂ — до 0,42 и UO₂ — 0,332.

В табл. 27 приведены данные по эффективности десорбции, в табл. 28 — рассчитанные по уравнению (22) значения коэффициентов распределения при десорбции этими растворами.

Из данных табл. 27 и 28 следует, что эффективная десорбция циркония и ниобия может осуществляться раствором 1 М H₂C₂O₄.

Таблица 27

Эффективность десорбции оксалатными растворами, отн. %

Элюат	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
0,3 М Na ₂ C ₂ O ₄	0,15	15,5	9,7	4,7	39,2	4,6	Н. а.	Н. а.
0,5 М H ₂ C ₂ O ₄	8,2	14,9	8,8	9,8	71,2	7,4	Н. а.	Н. а.
1 М H ₂ C ₂ O ₄	16,0	74,2	30,5	93,3	84,7	79,9	7,4	13,4

Таблица 28

Коэффициенты распределения при десорбции $K_{дес}$ оксалатными растворами

Элюат	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
0,3 М Na ₂ C ₂ O ₄	< 0,001	0,046	0,027	0,012	0,16	0,012	–	–
0,5 М H ₂ C ₂ O ₄	0,022	0,044	0,024	0,027	0,62	0,020	–	–
1 М H ₂ C ₂ O ₄	0,043	1,24	0,092	2,50	1,51	0,53	0,02	0,04

Таким образом, для извлечения металлов из сорбентов, насыщавшихся в процессе сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата, может быть рекомендована двухстадийная десорбция: сначала щелочно- и редкоземельных металлов, алюминия, железа и некоторых других примесных металлов раствором 5 М NaCl, а затем циркония (гафния) и ниобия (тантала) раствором 1 М H₂C₂O₄.

Следует отметить, что при использовании раствора 1 М H₂C₂O₄ одновременно с десорбцией проходит конверсия сорбента в H⁺-форму.

3.7. Переработка элюатов

Как показано в подразделе 3.6, целесообразно проводить двухстадийную десорбцию: сначала раствором 5 М хлорида натрия с получением элюата, в который попадают основные количества щелочно- и редкоземельных металлов, алюминия, титана, марганца и железа, затем раствором 1 М щавелевой кислоты с получением элюата, куда попадают основные количества циркония (гафния) и ниобия (тантала).

Получение нерадиоактивного редкоземельного концентрата из первого элюата и его регенерация осуществимы дробным гидролитическим осаждением [127].

Таблица 29

Влияние концентрации фосфорной кислоты на эффективность осаждения циркония и ниобия из элюата на основе 1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Компонент	Концентрация в растворе, г·л ⁻¹			
H_3PO_4	0	15,2	52,1	128,0
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	90,0	89,0	86,4	81,8
ZrO_2	6,308	5,363	3,645	0,392
Nb_2O_5	0,172	0,172	0,157	Н. а.
TiO_2	0,160	0,160	0,158	Н. а.

Сообщалось, что из кислых растворов цирконий может быть эффективно осажден в виде фосфата [29]. Исследовали влияние расхода фосфат-иона (вводили в виде 85 мас. % H_3PO_4) на полноту осаждения циркония и ниобия из щавелевокислотного элюата (табл. 29). Как видно из данных табл. 29, метод неэффективен, так как ниобий и титан практически не осаждались,

а достаточно высокая степень осаждения циркония достигалась лишь при расходе H_3PO_4 , многократно превышающем стехиометрически необходимый. Это не позволит повторно использовать щавелевокислый раствор в качестве десорбента.

При нейтрализации элюата на основе 1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ гидроксидом натрия до pH 10 осаждались цирконий на 95,5 %, ниобий на 90,7 %. Из контролировавшихся примесей практически полностью в осадок перешел кальций, содержание которого в пересчете на CaO уменьшилось с 90,9 до 0,66 мг·л⁻¹, в растворе остались алюминий, титан и железо.

Проведены поисковые исследования регенерации нейтрализованного щавелевокислого раствора методом электродиализа, для чего использовался двухкамерный электродиализатор с платиновым анодом и титановым катодом, мембраной МК-40 с функциональной группой SO_3H . *Параметры проведения электродиализа:* объемы анодной и катодной камер одинаковы, плотность тока — 800 А·м⁻², напряжение — 12–14 В. Из раствора оксалата натрия, содержавшего 10,9 г·л⁻¹ натрия, в катодит с выходом по току 44 % за 2 часа извлечено 95 % натрия, что позволит использовать полученный щавелевокислый раствор для десорбции повторно.

3.8. Поведение радионуклидов при переработке эвдиалитового концентрата

Ранее сообщалось, что $A_{\text{эфф}}$ исследовавшегося эвдиалитового концентрата равнялась 1,2 кБк·кг⁻¹, то есть он относится к II классу материалов с повышенным содержанием природных радионуклидов [62]. Большая часть $A_{\text{эфф}}$ эвдиалитового концентрата (≈ 74 %) определяется ураном. Торий распределяется примерно поровну между эвдиалитом и лопаритом, при этом с лопаритом связано примерно 3 % содержащегося в концентрате урана. В эвдиалит входит 38,2 % урана, а остальное количество (48,7 %) содержится в легко разлагающихся в процессе сорбционной конверсии акцессорных минералах [9].

В эвдиалитовом концентрате содержание оксида тория относительно $\Sigma\text{Tl}_2\text{O}_3$ составляет 0,54 мас. %, урана — 0,49 мас. %. Поскольку в процессах переработки минерального сырья радионуклиды и РЗЭ обычно распределяются между продуктами симбатно, принципиально возможно получение продуктов с очень высокой радиоактивностью. Это повышает необходимость изучения поведения радионуклидов при переработке эвдиалитового концентрата.

При оптимальных температурах кислотного разложения эвдиалитового концентрата (60–80 °С) значительная часть тория и основная часть урана поглощается сорбентом (табл. 30). При этом $A_{\text{эфф}}$ насыщенных сорбентов не превышает 0,205 и 0,135 кБк·кг⁻¹ при $\beta = 69$ и 115 % соответственно, то есть работа с сорбентами может проводиться без ограничений. Еще менее радиоактивны получаемые кислотные растворы.

Радиоактивность остатков нескрытых минералов в основном связана с неразложившимся лопаритом, поэтому содержание тория в них обычно значительно больше, чем урана. При увеличении убыли массы концентрация лопарита в них увеличивается и, как правило, радиоактивность этих продуктов, $A_{\text{эфф}}$ может превышать 0,740 кБк·кг⁻¹. Такой продукт относится ко II классу материалов с повышенным содержанием природных радионуклидов, однако если вести процесс в условиях, где убыль массы приблизительно 80 %, то есть не допускать разложение лампрофиллита, $A_{\text{эфф}}$ остатка нескрытых минералов будет ≤ 740 кБк·кг⁻¹.

Как показано ранее (подраздел 3.6), при температуре 20 °С десорбция РЗЭ и радионуклидов 5 М раствором NaCl проходит с разной эффективностью: $K_{\text{дес}}$ для РЗЭ составил 1,7–6,2, для тория — 0,008–0,023, для урана — 0,025–0,044. Поэтому уже на стадии десорбции вероятность получения редкоземельного концентрата с повышенной радиоактивностью резко уменьшается.

Если же радионуклиды из элюата попадут в редкоземельный концентрат, то его $A_{\text{эфф}}$ может превышать 740 кБк·кг⁻¹. Найдены условия гидролитического осаждения из таких элюатов сначала подлежащего захоронению радиоактивного кека, затем нерадиоактивного концентрата РЗЭ [127].

Также недостаточно эффективно проходит десорбция тория и урана 1 М раствором H₂C₂O₄ (см. табл. 27, хотя, как отмечалось выше, насыщенный сорбент нерадиоактивен, при его многократном использовании в обороте из-за низкой степени десорбции урана его радиоактивность может возрастать. Поэтому необходимы дополнительные исследования, которые определят, есть ли необходимость разработки более совершенного метода отделения урана.

3.9. Переработка кремнезелей и кремнегелей

В эвдиалитовом концентрате содержание кремнезёма превышает 40 мас. %, и в процессе кислотного разложения его основная часть попадает в кремнезоли или кремнегели. В процессе разложения эвдиалитового концентрата возможно получение как кремнезелей, так и кремнегелей.

В зависимости от содержания кремнезёма в жидкой фазе кремнезоли могли быть устойчивыми или при длительной выдержке переходить в кремнегели. Эффективная технология переработки эвдиалитового концентрата невозможна, если не обеспечить эффективное использование перешедшего в жидкую фазу кремнезёма.

Распределение тория и урана между продуктами
(1 — сорбент; 2 — жидкая фаза; 3 — кремнегель; 4 — твердый остаток)

Номер опыта	Конверсия в серноокислой среде								Номер опыта	Конверсия в азотнокислой среде							
	Извлечение Th, %				Извлечение U, %					Извлечение Th, %				Извлечение U, %			
	1	2	3	4	1	2	3	4		1	2	3	4	1	2	3	4
1	55,0	0,90	—	44,0	77,5	2,50	—	20,0	19	21,9	0,14	—	78,0	68,3	0,35	—	31,3
2	54,1	0,57	4,8	40,4	57,5	2,66	2,2	39,6	20	29,4	0,6	—	70,0	33,7	0,51	—	65,8
3	62,2	0,60	—	37,2	78,0	2,20	—	19,8	21	23,4	0,60	—	76,0	49,9	0,62	—	49,5
4	42,4	1,20	—	56,4	78,0	6,70	—	15,3	22	35,7	0,08	—	64,0	77,0	0,82	—	22,2
5	41,8	0,74	—	57,4	77,9	2,90	—	19,2	23	26,5	0,70	—	72,8	45,3	0,71	—	54,0
6	70,0	0,18	5,7	24,1	72,0	5,00	6,0	17,0	24	43,3	0,74	—	56,0	48,8	1,09	—	51,1
7	77,8	0,95	—	21,2	82,7	2,00	—	15,3	25	63,6	0,03	16,6	19,8	83,7	0,44	6,4	8,44
8	63,4	0,60	—	36,0	82,7	1,78	—	15,6	26	58,4	0,08	15,5	26,1	81,1	0,25	7,0	11,6
9	54,5	4,20	—	41,2	91,2	2,10	—	6,7	27	65,8	0,06	9,1	25,1	87,4	6,44	5,8	6,1
10	45,4	2,40	—	52,2	86,4	5,11	—	8,5	28	68,3	0,10	—	31,6	90,4	1,79	—	7,8
11	53,3	0,68	—	46,0	65,6	1,07	—	33,3	29	58,1	0,06	—	41,8	95,3	0,9	—	3,8
12	59,8	0,96	—	39,2	86,4	4,44	—	9,1	30	87,8	0,2	—	12,0	88,0	0,9	—	11,1
13	66,8	0,39	15,3	17,4	87,4	1,36	6,4	4,8	31	58,1	0,06	—	41,8	81,7	0,54	—	17,8
14	57,6	0,04	20,2	22,2	84,7	0,50	7,1	7,6	Конверсия в хлороводороднокислой среде								
15	25,3	0,70	—	74,0	85,3	1,33	—	13,3	32	19,9	0,06	—	80,0	77,0	0,76	—	22,2
16	92,4	0,25	—	7,4	89,5	2,26	—	8,2	33	46,9	0,04	23,2	29,8	82,0	0,4	8,2	9,3
17	72,6	0,07	2,2	25,1	32,6	2,38	51,5	13,5	34	85,9	0,09	4,0	10,0	83,4	1,09	2,2	13,3
18	50,0	0,02	—	50,0	89,9	2,22	—	8,9	35	71,4	0,02	14,0	14,0	81,8	0,44	8,9	8,9

Как видно из данных табл. 12–14 и приложения 7, в кремнегели, а в ряде случаев и в кремнезоли, попадает значительное количество редких элементов — циркония, ниобия и др. Их частичное извлечение возможно (см. параграфы 3.5.1 и 3.5.2), но и в этом случае остаточное содержание может быть достаточно велико.

Таким образом, необходимо найти решения по использованию этих промпродуктов, содержащих, кроме кремнекислоты, также заметные количества использованных минеральных кислот (серной, азотной или хлороводородной), а также ряда металлов, особенно натрия.

Для обескремнивания растворов, содержащих кремнекислоту, а также до 1 моль·л⁻¹ циркония и 1–6 моль·л⁻¹ HNO₃ или HCl, предлагалось коагулировать кремнезём введением:

- «твердых флокулянтов» — кремнийорганических соединений на макропористом кремнийсодержащем носителе [128];
- водных или водно-спиртовых растворов органосиликонатов или металлоорганосиликонатов щелочных металлов или их смесей [129, 130].

При добавлении 0,7–1,5 об. % метилсиликоната натрия и 0,7–2,5 об. % изопропилового спирта содержание SiO₂ в растворе снижалось с 0,9–1,2 до 0,01–0,012 г·л⁻¹. Осадки отфильтровывали со скоростью фильтрации 0,102–0,255 м³·м⁻²·час⁻¹. О влажности осадка, количестве попавшего в осадок циркония не сообщается. Возможность использовать этот метод для обескремнивания получающихся при сорбционной конверсии растворов, содержащих повышенные концентрации кремнезёма, в особенности натрия, проблематична.

3.9.1. Концентрирование кремнезёма кремнезольей замораживанием-размораживанием

При замораживании и последующем размораживании кремнезоли распадались на обогащенный кремнезёмом кремнегель и обедненный кремнезёмом раствор. Исследовали эффективность концентрирования содержащегося в кремнезольях кремнезёма. Для проведения опытов использовали кремнезоли, полученные при разложении эвдиалитового концентрата растворами 2 мас. % H₂SO₄ (кремнезоль 1), 2 мас. % HNO₃ (кремнезоль 2) и 1,14 мас. % HCl (кремнезоль 3). Концентрация H⁺ в исходных растворах составляла 0,314–0,343 г-ион·л⁻¹ (см. табл. 7).

Кремнезоли затвердевали при охлаждении до температуры –2 °С. Их нагревали до комнатной температуры, получившиеся эмульсии центрифугировали, после чего разделяли декантированием образовавшиеся обедненный кремнезёмом раствор и обогащенный кремнезёмом кремнегель. При повторном замораживании кремнегелей дополнительно раствор не выделялся. Измеряли объемы и анализировали состав полученных растворов и кремнегелей, определяли массу кремнегелей.

Состав исходных кремнезольей и полученных в результате их обработки обедненных кремнезёмом растворов приведен в табл. 31, состав прокаленных при температуре 800 °С кремнегелей и их некоторые характеристики — в табл. 32 и 33. Извлечение SiO₂ в кремнегель, как следует из данных табл. 33, составляло 96,4–98,9 %. Кремнегели содержали до 33,0 г·л⁻¹ SiO₂.

Концентрация металлов в обезвоженных прокалкой при температуре 800 °С кремнегелях различного генезиса была сопоставимой (см. табл. 32). Кремнегели представляли собой нерадиоактивные продукты (см. табл. 33). Показано, что они являются перспективным сырьем для производства высокоэффективных теплоизоляционных пеносиликатных материалов [131].

Таблица 31

Содержание металлов (мг·л⁻¹, в пересчете на оксиды)
в исходных кремнезольях и полученных кислотных растворах

Жидкая фаза	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SrO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	∑Tr ₂ O ₃	SiO ₂
Кремнезоль 1	1590	45	147	16,1	9,3	53,8	1,49	8800
Раствор	1658	28,1	120,5	14,6	10,3	10,1	0,42	140
Кремнезоль 2	880	20,2	66,7	10,1	3,4	0,24	1,27	5350
Раствор	999	24,9	50,9	11,9	3,4	0,07	1,03	236
Кремнезоль 3	1270	36	142	13,8	5,9	47,3	0,89	8400
Раствор	1504	15,9	74,8	13,1	1,0	39,2	0,64	131
Жидкая фаза	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	MnO	ThO ₂	UO ₂
Кремнезоль 1	132	629	10,6	115,6	4,16	33,8	0,0070	0,058
Раствор	140	684	3,4	70,0	0,18	30,4	0,002	0,017
Кремнезоль 2	11,1	72,6	3,4	32,0	3,9	16,0	0,0057	0,016
Раствор	10,7	50,1	1,9	30,1	0,32	17,2	0,01	0,022
Кремнезоль 3	46,3	170,8	6,8	64,7	4,6	33,1	0,0027	0,028
Раствор	41,6	28,4	0,45	20,3	0,04	33,0	0,001	0,019

Таблица 32

Состав прокаленных при температуре 800 °С кремнегелей,
полученных в процессе замораживания-размораживания кремнезольей

Кремнезоль	Содержание, мас. %							
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SrO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	∑Tr ₂ O ₃	SiO ₂
1	3,42	0,30	0,50	0,05	0,01	0,54	0,016	91,8
2	2,86	0,32	0,58	0,015	0,04	0,008	0,014	95,0
3	3,98	0,25	0,86	0,05	0,05	0,24	0,012	91,8
Кремнезоль	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	MnO	ThO ₂	UO ₂
1	0,35	1,93	0,12	0,78	0,047	0,10	0,0001	0,0005
2	0,08	0,87	0,04	0,13	0,042	0,04	0,0001	0,00005
3	0,18	1,80	0,085	0,49	0,050	0,11	0,00009	0,00016

Объем полученных в процессе кислотных растворов составлял 72,5–81,2 % от объема исходных кремнезольей. Он уменьшался при увеличении концентрации SiO₂ в кремнезольях. Между раствором и кремнегелем происходило распределение не только кремния, но и других содержащихся в кремнезольях металлов (табл. 34).

Таблица 33

Характеристики полученных кремнегелей

Объемная доля, отн. %		C_{SiO_2} , г·л ⁻¹	Влажность, %	Извлечение SiO ₂ , %	$A_{\text{эфф}}$ прокаленного кремнегеля, Бк·кг ⁻¹
раствор	кремнегель				
Кремнезоль 1					
73,6	26,4	33,0	95,3	98,8	52
Кремнезоль 2					
81,2	18,8	27,4	97,3	96,4	8
Кремнезоль 3					
72,5	27,5	30,2	95,7	98,9	18

Таблица 34

Извлечение компонентов в кислотные растворы,
полученные в процессе замораживания-размораживания кремнезольей, %

Кремнезоль	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	SrO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	∑Tr ₂ O ₃	SiO ₂
1	76,7	46,0	60,3	66,7	81,5	13,8	20,8	1,2
2	92,2	100	62,0	95,7	81,2	23,0	65,8	3,6
3	85,8	32,0	38,2	68,8	12,3	60,1	52,1	1,1
Кремнезоль	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	MnO	ThO ₂	UO ₂
1	77,9	80,0	23,7	44,6	3,2	66,2	21,0	21,6
2	78,3	56,0	45,1	76,4	6,6	87,3	100	100
3	65,1	12,0	4,8	22,7	0,6	72,3	26,9	49,2

Доля перешедших в раствор металлов зависела от их вида, а для некоторых металлов — от образующей кремнезоль кислоты. Значительное уменьшение доли перешедших из кремнезольей в кислотный раствор некоторых металлов (табл. 34) указывало на протекающие в кремнезольях процессы:

- образование малорастворимых двойных сульфатов РЗЭ и натрия в кремнезолье сернокислотного разложения;
- образование полимеров отдельных металлов с кремнекислотой во всех кремнезольях, особенно усиливающееся в солянокислой среде.

Судя по концентрациям металлов в растворах (табл. 31), содержащиеся в них кислоты нейтрализованы лишь на ≤ 12–15 %. Учитывая также низкие концентрации кремнекислоты в них, можем полагать, что после укрепления растворы пригодны для проведения сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата. При этом возможна сорбция из них значительной части редких металлов (см. параграф 3.5.3) и, как следствие, снижение потерь циркония и ниобия.

3.9.2. Получение из кремнезольей волластонита

Предположили, что содержащийся в получающихся кремнезольях кремнезём перспективен для синтеза волластонита, широко используемого в различных областях техники. В кремнезоль, полученный при азотнокислотном разложении эвдиалитового концентрата, ввели CaCO₃ в количестве, стехиометрически необходимом для синтеза CaSiO₃. Полученный раствор нейтрализовали содой до pH 6, при постоянном перемешивании прогрели при 80 °С в течение 2 часов.

Образовавшийся осадок отфильтровали, прокалили при 800 °С. Полученный продукт, по данным РФА (рис. 15), являлся волластонитом.

Состав исходного и маточного растворов приведен в табл. 35, из данных которой видно, что в осадок перешла основная часть содержащихся в исходном растворе металлических компонентов, за исключением натрия. Относительно высокое остаточное содержание в маточном растворе кремнезёма определялось, вероятно, недостатком CaCO_3 .

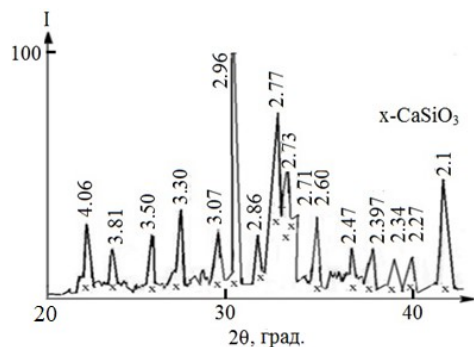


Рис. 15. РФА волластонита, полученного из кремнезоля азотнокислотного разложения эвдиалитового концентрата

Маточный раствор обработали сорбентом КУ-2-8ЧС ($V_p:V_c = 5$, 20 °С, 0,5 часа) при перемешивании. Содержание в полученном растворе снизилось, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$: Na_2O — до 2270; K_2O — до 20; CaO — до 0; Al_2O_3 — до 9,9; TiO_2 — до 23,0.

Для натрия K_d равнялся 17,4. Таким образом, кислотный раствор может быть легко регенерирован. Содержание Na_2O в сорбенте $(7890-2270)\cdot 0,01:0,002 = 28,1 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, оно может быть увеличено при проведении процесса сорбции в колонном режиме, при этом остаточное содержание натрия в растворе, характеризующее

степень регенерации азотной кислоты, напротив, будет снижаться.

Кремнезоли, полученные при сернокислотном разложении эвдиалитового концентрата, также могут быть использованы для синтеза волластонита, однако из-за образования в качестве промежуточного продукта малорастворимого сульфата кальция в этом случае необходимо использование автоклавного оборудования [132]. Надо отметить, что при использовании кремнезольей для синтеза волластонита содержащиеся в них редкие металлы полностью теряются.

Таблица 35

Содержание металлов в исходном (1) и маточном (2) растворах, $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$

Раствор	Y_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3
1	0,420	0,142	0,295	0,037	0,186	0,056	0,018	0,048
2	0,00051	0,0019	0,0027	0,00027	0,0010	$< 1\cdot 10^{-5}$	$< 1\cdot 10^{-5}$	$< 1\cdot 10^{-5}$
Раствор	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$
1	0,010	0,070	0,013	0,041	0,0060	0,041	0,0051	1,380
2	$< 1\cdot 10^{-5}$	$< 1\cdot 10^{-5}$	$< 1\cdot 10^{-5}$	$< 1\cdot 10^{-5}$	$< 1\cdot 10^{-5}$	$< 1\cdot 10^{-5}$	$< 1\cdot 10^{-5}$	0,0060
Раствор	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	SrO	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2
1	1430	62,6	5,4	161,3	23,4	12,7	62,0	7660
2	7890	29,3	2,3	26,1	0,51	15,5	33,6	320
Раствор	Fe_2O_3	Nb_2O_5	Ta_2O_5	ZrO_2	HfO_2	MnO	ThO_2	UO_2
1	13,8	59,7	5,84	197,7	7,23	46,3	0,0028	0,046
2	$< 0,001$	0,033	0,0036	0,031	0,001	0,22	0,00017	0,0042

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разложение эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии низкоконцентрированными кислотными растворами является сложным, многофакторным процессом, в ходе которого постоянно меняется состав жидкой фазы: накапливается кремнекислота, снижается кислотность из-за постепенного накопления металлов, главным образом натрия. Кремнезём распределяется между жидкой фазой, куда попадает его основная часть, и твердым остатком. В оптимальных условиях проведения процесса кремнезём твердого остатка связан с неразлагающимися в процессе полевыми шпатами и эгирином.

Поскольку кремнекислота ограниченно растворима, то количество попадающего в жидкую фазу кремнезёма зависит в основном от величины Ж:Т и продолжительности процесса. При низких значениях Ж:Т после насыщения жидкой фазы кремнекислотой растворение части эвдиалита и лампрофиллита невозможно, однако выщелачивание металлов из эвдиалита продолжается, при этом образуется аморфный, содержащий гидратированный кремнезём остаток, представляющий собой кремнегель с пониженным содержанием воды, а величина извлечения многих металлов в сорбент может превышать величину убыли массы. При высоких значениях Ж:Т возможно полное растворение эвдиалита, нефелина и лампрофиллита, при этом кремнезём этих минералов полностью переходит в жидкую фазу в виде кремнезоля. Разложение лампрофиллита, если судить по распределению титана, проходит труднее эвдиалита, возрастая при увеличении температуры и продолжительности процесса. При снижении величины Ж:Т жидкая фаза представляет собой смесь кремнегеля и кремнезоля. Перешедший в жидкую фазу в виде кремнезоля кремнезём постепенно гелируется.

В перспективных условиях, когда достигались приемлемые извлечения циркония в сорбент, концентрация кремнекислоты в растворах в пересчете на SiO_2 не превышала $16,76 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ (см. приложение 4). Поэтому, если пренебречь кремнезёмом полевых шпатов и эгирина, полное разложение силикатных минералов возможно при $\text{Ж:Т} \geq 418,3:16,76 = 25$ ($418,3$ — масса содержащегося в 1 кг SiO_2).

Используемые в процессе сорбционной конверсии растворы имеют низкую кислотность, поэтому катионы металлов III–V групп Периодической системы гидролизуются. Это определяет возможность образования ими полимеров с кремнекислотой в результате протекания реакций оляции-оксоляции. Данные полимеры, хотя и в разной степени, существуют не только в кремнегелях, но и в кремнезолях.

Сорбция катионов металлов из кислотных растворов исследовавшихся концентраций проходит достаточно эффективно, но металлы, образовавшие полимеры с кремнекислотой, не сорбируются. Возможно, еще одной причиной снижения эффективности поглощения некоторых металлов является образование ими собственных несорбируемых полимеров, например, тетрамеров циркония в сульфатных растворах. Наиболее вероятно, что именно этим объясняются обычно большие потери с жидкой фазой циркония в сернокислотном процессе.

Стойкость к гидролизу комплексов циркония, гафния, ниобия, тантала зависит от вида входящих в их состав лигандов, уменьшаясь в ряду $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. Поэтому при сопоставимой кислотности поглощение сорбентом, например,

циркония при использовании хлороводороднокислых растворов несколько меньше ($\leq 80,9\%$), чем при использовании серно- и азотнокислых растворов, где в оптимальных условиях оно достигало 85,1–85,8 %. Это подтверждается также данными табл. 34, из которой видно: гель, полученный в процессе замораживания-размораживания солянокислого кремнезоля, удерживает значительно больше алюминия, циркония, гафния ниобия и тантала по сравнению с кремнегелями, полученными при аналогичной переработке серно- и азотнокислотного кремнезолей.

Увеличение Ж:Т способствовало возрастанию потерь этих элементов с жидкой фазой. При Ж:Т, равном 10–15 и температуре 60–80 °С увеличение продолжительности обработки 2 мас. % растворами до 10 часов способствовало увеличению извлечения в сорбент циркония и ниобия.

Из низкоконцентрированных кислотных растворов возможна, в отличие от существующих представлений [133], достаточно эффективная сорбция ниобия (тантала) сульфокатионитом.

По экономической целесообразности извлечения содержащихся в эвдиалитовом концентрате компонентов они образуют ряд $Zr > PЗЭ > Nb$. Получение их в виде товарных продуктов включает операции перевода в сорбент, десорбции из сорбента с переводом металлов в элюат, выделения из полученного элюата. Кроме того, при выборе оптимального технического решения необходимо предусматривать утилизацию образующихся отходов.

Один из возможных вариантов принципиальной технологической схемы комплексной переработки эвдиалитового концентрата, которая основана на его разложении методом сорбционной конверсии, представлен на рис. 16.

Таблица 36
Оптимальные условия разложения
эвдиалитового концентрата

Номер опыта	$t, ^\circ\text{C}$	Ж:Т	$\alpha, \%$	$\beta, \%$
2 мас. % H_2SO_4				
14	80	15	39	115
2 мас. % HNO_3				
25	60	15	33	115
30	80	35	77	115

Максимальное извлечение циркония в сорбент достигалось при 10-часовом взаимодействии концентрата с кислотными растворами в представленных в табл. 36 условиях.

В опытах 14, 25 и 30 извлечение в сорбент составляло соответственно, %: циркония — 85,1, 84,2 и 85,8; РЗЭ — 85,3, 80,4 и 80,3; ниобия — 24,0, 38,4 и 44; марганца — 88,3, 81,8 и 79,9.

При оценке результатов следует учитывать, что значительная часть РЗЭ (11,5 %) и ниобия (20,2 %) входит в состав неразлагающегося лопарита, содержание которого в остатке неразложившихся минералов при убыли массы 80 % возрастает приблизительно до 5 мас. %. Это объясняет значительное отличие величин извлечения отдельных РЗЭ (см. приложение 1). При сернокислотном процессе достигнуто несколько более высокое извлечение РЗЭ и марганца, но значительно уменьшилось извлечение ниобия.

Расход кислот на разложение эвдиалитового концентрата составлял 33–77 % от стехиометрически необходимого. Он может быть практически исключен при организации переработки кремнезолей. Таким образом, при переработке эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии исключается образование жидких отходов, что значительно упрощает организацию производства.

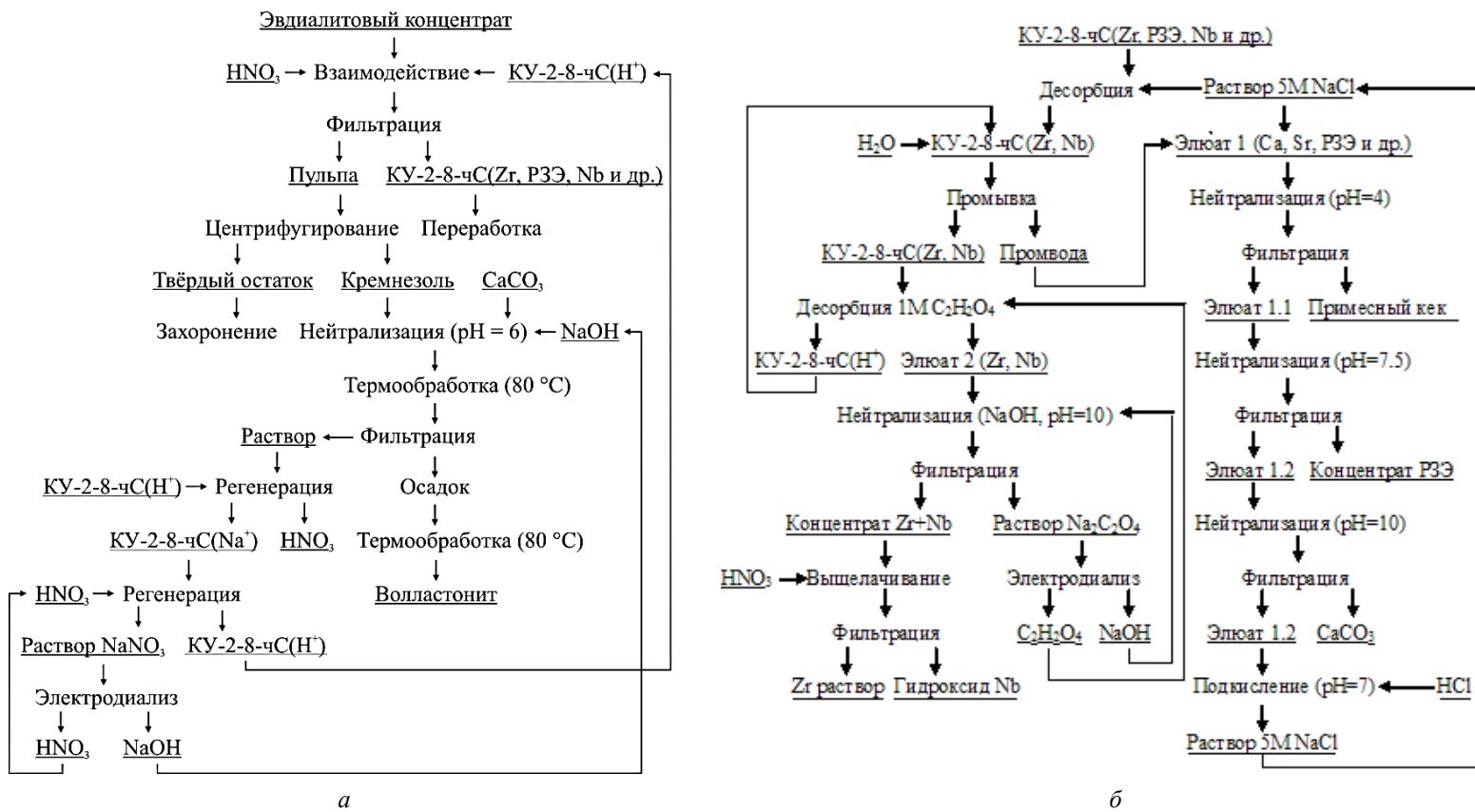


Рис. 16. Принципиальные технологические схемы разложения эвдиалитового концентрата (*а*) и переработки насыщенного металлами сульфокатионита (*б*)

ВЫВОДЫ

1. Исследованы химический состав основных минералов эвдиалитового концентрата и определено распределение редких и радиоактивных элементов между входящими в состав эвдиалитового концентрата минералами.

2. Исследована закономерность разложения эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии низкоконцентрированными растворами минеральных кислот (серной, азотной, соляной) и извлечения редких металлов в сорбент в зависимости от концентрации кислот, Ж:Т, продолжительности и температуры процесса. Найдено, что параметры сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата в кислотных растворах сложным и нередко противоречивым образом влияют на результаты и характер процесса. Показано, что из разлагающихся в исследованных условиях минералов эвдиалитового концентрата наиболее устойчив лампрофиллит.

3. Установлено, что оптимальная концентрация растворов серной и азотной кислот составляет 2 мас. %. При использовании 2,0 мас. % H_2SO_4 убыль массы немного повышается при температуре 40 °С и резко возрастает при 60–80 °С или при увеличении продолжительности процесса до 10–12 часов. В условиях одинаковой кислотности разложение эвдиалита в азотнокислых растворах проходит не так эффективно, как в сернокислых, хотя и немного эффективнее, чем в хлороводороднокислых растворах. В азотнокислотном процессе извлечение циркония в сорбент больше, оно достигает 83,6–85,8 %, из-за значительно меньшего образования несорбируемых полимеров циркония с кремнекислотой и, как следствие, снижения потерь с жидкой фазой.

4. В зависимости от условий проведения процесса сорбционной конверсии, прежде всего от величины Ж:Т, образуются кремнезоли или кремнегели. При больших величинах Ж:Т и продолжительности процесса достигается высокая степень растворения эвдиалита и некоторых сопутствующих минералов. В этом случае получаются кремнезоли, однако при длительной выдержке они могут переходить в кремнегели. При меньших величинах Ж:Т вначале эвдиалит также растворяется, после насыщения раствора кремнекислотой растворение эвдиалита становится невозможным и его разложение протекает путем диффузионного выщелачивания металлов из кристаллов эвдиалита с получением кремнегеля на основе гидратированных кремнезёмных каркасов эвдиалита и лампрофиллита.

5. Найдено, что высокая степень разложения эвдиалита не гарантирует высокого извлечения в сорбент металлов IV–V групп, так как полимеризация кремнекислоты в жидкой фазе сопровождается химическим связыванием склонных к гидролизу выщелоченных металлов. Сорбция металлов из образовавшихся полимеров сильно затруднена, что главным образом определяет потери редких металлов с жидкой фазой.

6. Максимальное извлечение циркония в сорбент, составлявшее 84,2–85,8 %, достигалось при 10-часовом взаимодействии концентрата с кислотными растворами в следующих условиях:

- 2 мас. % H_2SO_4 , температура 80 °С, Ж:Т = 15;
- 2 мас. % HNO_3 , температура 60 °С, Ж:Т = 15;
- 2 мас. % HNO_3 , температура 80 °С, Ж:Т = 35.

7. Эффективное извлечение в сорбент устойчивых к гидролизу в условиях экспериментов РЗЭ, марганца, урана и тория проходит в широком интервале параметров. Извлечение в сорбент РЗЭ эвдиалита высоко и не зависит от вида кислоты. Основные потери РЗЭ определяются невозможностью их извлечения из неразлагающегося в процессе лопарита.

8. Наиболее высокое извлечение в сорбент ниобия достигалось в сернокислотном процессе, но в условиях, при которых значительно снижается извлечение циркония.

9. Максимум извлечения в сорбент циркония (гафния), ниобия (тантала) и титана имеет место в разных условиях. 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 кремнекислотой. Степень гидролиза и, как следствие, образование металлами полимеров с кремнекислотой зависит от кислотности раствора, температуры процесса, порядка введения реагентов.

10. Показана возможность переработки получающихся при разложении эвдиалитового концентрата кремнезелей замораживанием-размораживанием с получением обогащенного кремнезёмом кремнегеля, являющегося перспективным сырьем для производства вспененных теплоизоляционных материалов, и кислотного раствора, который после сорбционной регенерации может использоваться повторно для разложения эвдиалитового концентрата. Это позволяет практически полностью исключить расход кислот и образование жидких отходов.

11. При сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата принципиально невозможно обеспечить максимальное извлечение всех ценных компонентов одновременно, поэтому выбор оптимальных условий проведения процесса должен определяться экономической целесообразностью.

12. Найдены решения, позволяющие использовать значительную часть содержащегося в эвдиалитовом концентрате кремнезёма для получения перспективной товарной продукции.

13. Проведенные исследования позволили предложить и обосновать контуры основанной на применении метода сорбционной конверсии принципиальной технологической схемы переработки эвдиалитового концентрата, предусматривающей:

- разложение концентрата с одновременным отделением катионов металлов от кремнезёмной составляющей;
- получение отдельных нерадиоактивных концентратов РЗЭ, циркония (гафния) и ниобия;
- использование для получения товарной продукции значительной части нередкометалльных компонентов концентрата, в особенности кремнезёма и щелочных металлов;
 - минимальный расход реагентов;
 - как следствие, исключение образования жидких отходов, значительное снижение количества образующихся твердых отходов, представляющих собой неразлагающиеся в процессе минералы (лопарит, полевые шпаты, эгирин) и содержащий торий примесный кек на основе гидроксидов железа, алюминия и титана.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Зубков, Л. Б.* Металл златоцветного камня / Л. Б. Зубков. Москва : Наука, 1989. 160 с.
2. Цирконий // Минеральные ресурсы мира на начало 1997 г. : справочник / ФГУНПП Аэрогеология. Москва, 1997. С. 629–641.
3. *Быховский, Л. З.* Цирконий России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы / Л. З. Быховский, Л. Б. Зубков, Е. Д. Осокин // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. Москва : ВИМС, 1998. № 2. 120 с.
4. Apache land is yttrium-rich // *Ceram. Ind. (USA)*. 1990. Vol. 134, No. 3. P. 9.
5. *Захарова, И. Б.* Комплексное использование ресурсного потенциала эвдиалитовых луавритов / И. Б. Захарова, В. И. Белобородов, Г. П. Андронов // Экологическая стратегия развития горнодобывающей отрасли — формирование нового мировоззрения в освоении природных ресурсов. Санкт-Петербург, 2014. Т. 1. С. 202–208.
6. *Тищенко, В. Б.* Получение циркония из Хибинских эвдиалитов / В. Б. Тищенко, А. Н. Сидоркина // ЖПХ. 1936. Т. 8, вып. 7. С. 1117–1120.
7. *Флейшер, М.* Словарь минеральных видов / М. Флейшер. Москва : Мир, 1990. 206 с.
8. Кристалл // Горная энциклопедия : [сайт]. URL: <http://www.mining-enc.ru/k/kristall/> (дата обращения: 28.10.2022).
9. О составе эвдиалитового концентрата / Э. П. Локшин, И. Р. Елизарова, М. П. Рыскина, О. А. Тареева // Цв. металлы. 2018. № 2. С. 1–14.
10. *Мотов, Д. Л.* Изучение процесса сернокислотного разложения эвдиалитового концентрата / Д. Л. Мотов, Т. Г. Лештаева // Химическая технология редкоземельного сырья : сборник статей. Москва ; Ленинград : Наука, 1966. С. 5–15.
11. Изучение процесса извлечения редкоземельных элементов из кремнезёмного остатка эвдиалитового концентрата / О. М. Яшникова, В. Н. Шуменко, М. А. Коленкова, Г. И. Ануфриева // Известия вузов. Цветная металлургия. 1983. № 6. С. 111–112.
12. *Лебедев, В. Н.* Сернокислотная технология эвдиалитового концентрата / В. Н. Лебедев // ЖПХ. 2003. Т. 76, № 10. С. 1601–1605.
13. *Дибров, И. А.* Термодинамическое исследование кислотного вскрытия эвдиалитового концентрата / И. А. Дибров, Д. Э. Чиркст, Т. Е. Литвинова // ЖПХ. 1996. Т. 69, № 5. С. 727–730.
14. Исследования по извлечению циркония, ниобия и РЗЭ из эвдиалитового концентрата / О. М. Яшникова, М. А. Коленкова, В. А. Сажина, Т. И. Романцева // Известия вузов. Цв. металлургия. 1982. № 1. С. 118–119.
15. *Дибров, И. А.* Термодинамическое исследование кислотного вскрытия эвдиалитового концентрата / И. А. Дибров, Д. Э. Чиркст, Т. Е. Литвинова // ЖПХ. 1996. Т. 69. № 5. С. 727–730.
16. *Чиркст, Д. Э.* Изучение термодинамики и кинетики гетерогенных процессов извлечения редких и радиоактивных металлов из бедных руд и почвогрунтов / Д. Э. Чиркст // Наука в СПГТИ. 1997. № 1. С. 358–363.

17. *Дибров, И. А.* Распределение элементов при сернокислотной переработке эвдиалитового концентрата / И. А. Дибров, Д. Э. Чиркст, Т. Е. Литвинова // Цв. металлы. 2002. № 12. С. 38–41.
18. *Литвинова, Т. Е.* Получение соединений индивидуальных РЗМ и попутной продукции при переработке низкокачественного редкометалльного сырья : специальность 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Литвинова Татьяна Евгеньевна ; Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». Санкт-Петербург, 2014. 318 с.
19. Патент № 2626121 Российская Федерация, МПК C22B59/00, C22B34/14, C22B3/08. Способ повышения фильтруемости пульпы при сернокислотной переработке эвдиалитового концентрата : заявл. 16.12.2015 : опубл. 21.07.2017 / Луцкий Д. С., Литвинова Т. Е., Сагдиев В. Н., Черемисина О. В. Бюл. № 21.
20. Конверсия двойных сульфатов редкоземельных элементов в хлориды и нитраты / В. И. Белокосков, Е. А. Иванова, А. В. Руденко, Г. И. Уклеин // Химическая технология, электрохимия и металлургия редких металлов и сплавов. Апатиты : КФАН СССР, 1977. С. 19–25.
21. *Локшин, Э. П.* О десульфуризации редкоземельных концентратов / Э. П. Локшин, О. А. Тареева, Т. Г. Кашулина // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 4. С. 546–550.
22. Патент № 2649606 Российская Федерация, МПК C22B59, C01B33/12, C22B3/08, C22B34/14 (2009). Способ переработки эвдиалитового концентрата : заявл. 27.02.2017 : опубл. 04.04.2018 / Майоров Д. В., Матвеев В. А. Бюл. № 10.
23. Alkane Resources Ltd : [website]. URL: <http://www.alkane.com.au> (accessed 28.10.2022).
24. *Балашова, О. М.* Термохимический анализ разложения эвдиалитового концентрата серной кислотой / О. М. Балашова // Известия вузов. Цв. металлургия. 1997. № 6. С. 20–23.
25. Исследование азотнокислотного вскрытия эвдиалита / В. В. Кислых [и др.] // Химическая технология комплексной переработки редкометалльного сырья. Апатиты : КНЦ РАН, 1988. С. 3–5.
26. Вскрытие эвдиалитового концентрата азотной кислотой / В. И. Захаров [и др.] // Химия и технология редких элементов и минерального сырья. Апатиты : КНЦ РАН, 1986. С. 5–7.
27. Патент № 2522074 Российская Федерация, МПК C22B 59/00, C22B 34/14, C22B 3/06 (2006.01). Способ переработки эвдиалитового концентрата : № 2013121267/02 : заявл. 07.05.2013 : опубл. 10.07.2014 / Матвеев В. А., Калинин В. Т., Майоров Д. В., Красиков С. А. ; ИХТРЭМС КНЦ РАН. Бюл. № 20.
28. Новый метод сорбционного извлечения редких металлов из многокомпонентных растворов выщелачивания рудных концентратов комплексных редкометалльных месторождений / А. Н. Груздева [и др.] // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции : материалы II Российской конф. с междунар. участием. Ч. 1. Апатиты, 2013. С. 137–139.
29. *Маслобоев, В. А.* Редкоземельное сырье Кольского полуострова и проблемы его комплексной переработки / В. А. Маслобоев, В. Н. Лебедев. Апатиты : КНЦ АН СССР, 1991. 151 с.

30. Патент № 2742330 Российская Федерация, МПК C22B 59/00. Способ переработки эвдиалитового концентрата : заявл. 18.08.2020 : опубл. 04.02.2021 / Штуца М. Г. [и др.]. Бюл. № 4.
31. *Коровин, В. Н.* Влияние условий вскрытия эвдиалита соляной кислотой на извлечение циркония / В. Н. Коровин, Г. С. Скиба, Н. Б. Воскобойников // Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы : сборник трудов науч. конф. (Апатиты, 1 апреля 2003 г.). Апатиты, 2003. С. 27–28.
32. Осаждение и отделение кремнезёма при солянокислотном разложении эвдиалита / Д. В. Майоров, В. И. Захаров, В. А. Матвеев, А. Р. Алишкин // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр : материалы II междунар. конф. (Москва, 15–18 сентября 2003 г.). Москва, 2003. С. 244–245.
33. *Матвеев, В. А.* Переработка растворов солянокислотного разложения эвдиалита с получением Zr-Ti-сорбентов радионуклидов и тяжелых металлов / В. А. Матвеев, Д. В. Майоров // Хим. технологии. 2015. № 8. С. 494–500.
34. *Скиба, Г. С.* Осаждение фосфата циркония из растворов солянокислотного вскрытия эвдиалита / Г. С. Скиба, Д. В. Зерщикова // Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы : сборник трудов науч. конф. (Апатиты, 1 апреля 2003 г.) Апатиты, 2003. С. 29–30.
35. *Скиба, Г. С.* Экстракция циркония, титана, ниобия и железа октанолом из солянокислых растворов вскрытия эвдиалита / Г. С. Скиба, Н. Б. Воскобойников // Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы : сборник трудов науч. конф. (Апатиты, 1 апреля 2003 г.). Апатиты, 2003. С. 26–27.
36. Комплексная солянокислотная технология переработки эвдиалита / В. И. Захаров [и др.] // Всероссийские научные чтения с международным участием, посвященные 70-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М. В. Мохосоева (Улан-Уде, 27–30 июня, 2002 г.) : тезисы докладов. Улан-Уде, 2002. С. 130–131.
37. *Безымянова, Ю. А.* Кристаллизационное разделение хлоридов натрия и циркония в солянокислотной технологии эвдиалита / Ю. А. Безымянова // Глубокая переработка минеральных ресурсов : сборник материалов IV школы молодых ученых и специалистов «Сбалансированное природопользование» (Апатиты, 6–8 ноября, 2007 г.). Апатиты, 2008. С. 120–124.
38. *Скиба, Г. С.* Переработка смеси хлоридов натрия и циркония / Г. С. Скиба, Н. Б. Воскобойников, В. И. Захаров // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр : материалы II Междунар. конф. (Москва, 15–18 сентября 2003 г.). Москва, 2003. С. 248.
39. *Соловьёв, А. В.* Извлечение титана, ниобия и железа из растворов солянокислотного выщелачивания эвдиалитового концентрата / А. В. Соловьёв, Н. Б. Воскобойников, Г. С. Скиба // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр : материалы II Междунар. конф. (Москва, 15–18 сентября 2003 г.). Москва, 2003. С. 249.
40. *Лебедев, В. Н.* Выделение редкоземельных элементов при солянокислотном разложении эвдиалита / В. Н. Лебедев, А. В. Руденко // Хим. технология. 2003. № 1. С. 26–29.

41. *Лебедев, В. Н.* Выделение редкоземельных элементов в кислотных технологиях эвдиалитового концентрата / В. Н. Лебедев, В. А. Маслобоев, В. И. Захаров // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 80–83.
42. *Лебедев, В. Н.* Экстракция азотной кислоты из хлоридно-нитратных растворов / В. Н. Лебедев // ЖПХ. 2005. Т. 78, вып. 11. С. 1806–1808.
43. Переработка тяжелой фракции нерастворимого остатка от солянокислотного разложения эвдиалитового концентрата / В. А. Матвеев, В. И. Захаров, И. Б. Захарова, А. Р. Алишкин // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр : материалы II Международ. конф. (Москва, 15–18 сентября 2003 г.). Москва, 2003. С. 242–243.
44. *Мельник, Н. А.* Распределение радиоактивных элементов в солянокислотной технологии эвдиалита / Н. А. Мельник, Г. С. Скиба, В. И. Захаров // Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы : сборник трудов науч. конф. (Апатиты, 1 апреля 2003 г.). Апатиты, 2003. С. 23–25.
45. Укрупненные испытания солянокислотного вскрытия эвдиалита / Г. С. Скиба [и др.] // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов : материалы науч.-техн. конф. Апатиты : КНЦ РАН, 2008. Ч. 1. С. 172–174.
46. Эвдиалит Кольского полуострова — перспективное редкоземельное сырье для химико-технологического комплекса Мурманской области : доклад / В. Т. Калинин [и др.] // II Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов». Апатиты, 2015. (не опубликован).
47. Исследование процесса конверсии хлорида калия серной кислотой / Г. Р. Гайнанова, О. Г. Стефанцова, В. А. Рупчева, В. З. Пойлов // Вестник Пермского НИПУ. Хим. технол. и биотехнол. 2015. № 2. С. 52–63.
48. Патент № 2040568 Российская Федерация, МКИ⁶ С 22 В 59/00, 34/14. Способ переработки эвдиалитового концентрата : № 93008059/02 : заявл. 10.02.93 : опубл. 27.07.95 / Чекмарёв А. М. [и др.] ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. Бюл. № 21.
49. *Говорухина, О. А.* Взаимодействие эвдиалита с растворами NaOH и КОН в гидротермальных условиях / О. А. Говорухина, В. А. Маслобоев // Химико-металлургическая переработка минерального и техногенного сырья Кольского полуострова. Апатиты : КФАН СССР, 1988. С. 29–30.
50. Патент № 2677571 Российская Федерация, МПК С22В 59/00, С22В 3/08, С22В 34/00(2006.01). Способ вскрытия эвдиалитового концентрата : заявл. 14.05.2018 : опубл. 17.01.2019 / Богатырева Е. В., Ермилов А. Г., Чуб А. В., Викторова О. В. Бюл. № 2.
51. Zirconia production steppedup. Plasma chemistry a commercial proposition // Tafa Stramics. 1974. No. 2. P. 30–32.
52. Патент № 62-72526 Япония, МКИ С01G 25/00. Получение тонкодисперсных частиц диоксида циркония : заявл. 27.09.85 : опубл. 03.04.87 / Каньити У., Иосихару У., Сейтцу К. // Химия. 1988. 16Л98П.
53. Патент 62-252322 Япония, МКИ С01G 25/02. Получение диоксида циркония сухим способом : заявл. 24.04.1986 : опубл. 04.11.1987 / Ватахиро Т., Кадзухиса М. // Химия. 1988. 24Л219П.
54. А. с. 1333670 СССР, МКИ С04И 35/60. Способ получения плавящихся огнеупоров : заявл. 04.11.1985 : опубл. 30.08.1987 / М. Е. Кононов, А. Н. Кулаков, Я. А. Пахомовский, В. А. Маслобоев. Бюл. № 32.

55. Разработка и оптимизация технологических схем выделения редких и редкоземельных элементов из природного и техногенного сырья : отчет о НИР / Локшин Э. П., Лебедев В. Н. ; ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева КНЦ РАН. Апатиты, 1997. 201 с. № ГР 01.9.50 003625.
56. Рысс, М. А. Производство ферросплавов / М. А. Рысс. Москва : Metallurgia, 1975. 335 с.
57. Срывагин, И. Т. Применение квазихимического метода к жидким кремниевым сплавам / И. Т. Срывагин, О. А. Есин // Известия вузов. Черная металлургия. 1963. № 5. С. 4–8.
58. Фазообразование при карботермическом восстановлении эвдиалитового концентрата / А. Г. Уполовникова [и др.] // Металлы. 2013. № 4. С. 8–12.
59. Пиро-гидрометаллургическая переработка эвдиалитовых концентратов / С. Н. Агафонов [и др.] // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий : материалы 6-й Межрегион. молодеж. науч.-техн. конф. (Апатиты, 11–13 апреля, 2012 г.). Апатиты, 2012. С. 6–8.
60. Химическая очистка эвдиалитового концентрата / В. А. Матвеев, В. И. Захаров, А. Р. Алишкин, В. Н. Коровин // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр : материалы II Международ. конф. (Москва, 15–18 сентября 2003 г.). Москва, 2003. С. 243–244.
61. Использование алюминотермического восстановления при переработке эвдиалитового концентрата / С. А. Красиков [и др.] // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции : материалы II Российской науч. конф. Апатиты, 2013. Ч. 1. С. 80–81.
62. Обращение с минеральным сырьем и материалами с повышенным содержанием природных радионуклидов. Санитарные правила и нормы СП-2.6.1.798-99 / Минздрав России. Москва, 2000. 11 с.
63. Аноприенко, Т. В. Экстракционное выщелачивание — перспективный метод переработки высококремнистого редкометалльного сырья / Т. В. Аноприенко, С. В. Чижевская, О. М. Клименко // Успехи в химии и химической технологии. 2002. № 5. С. 51–52.
64. О проблеме захвата органической фазы при сольвометаллургической переработке эвдиалитового концентрата / С. Ю. Савельева, С. В. Чижевская, О. М. Клименко, А. М. Чекмарёв // Успехи в химии и химической технологии. 2006. № 8. С. 59–62.
65. Локшин, Э. П. Сорбционная конверсия — перспективный метод переработки редкоземельного сырья / Э. П. Локшин // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 2. Ч. 1. 2018. № 1(9). С. 154–159. DOI:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.154-159.
66. Коленкова, М. А. Разделение циркония и ниобия из серноокислых растворов методом фракционного осаждения гидроксидов / М. А. Коленкова, О. М. Яшникова, В. Н. Перцева // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 10, № 15. С. 640–642.
67. Селективное осаждение циркония и редкоземельных элементов из кислых продуктивных растворов выщелачивания эвдиалитового концентрата / В. А. Чантурия [и др.] // Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения — 2020) : материалы междунар. конф. (21–26 сентября 2020 г.). Апатиты : ФИЦ КНЦ РАН, 2020. С. 219.

68. *Башилов, И. Я.* Получение фосфата и окиси циркония из Ловозерской эвдиалитовой руды / И. Я. Башилов, С. Л. Юзько Москва : ГИРЕДМЕТ, 1938. 211 с.
69. *Матвеев, В. А.* Переработка растворов солянокислотного разложения эвдиалита с получением Zr-Ti-сорбентов радионуклидов и тяжелых металлов / В. А. Матвеев, Д. В. Майоров // Хим. технология. 2015. № 8. С. 494–500.
70. Исследования по экстракционному извлечению циркония из растворов сернокислотного вскрытия эвдиалитового концентрата / А. В. Соловьев, В. А. Матвеев, Д. В. Майоров, Т. В. Кондратенко // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 2. Ч. 1. 2018. № 1 (9). С. 366–370. DOI:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.366-370.
71. Исследование растворимости двойных сульфатов натрия и калия с лантаном и церием / Э. П. Локшин, К. Г. Ивлев, О. А. Тареева, Т. Г. Кашулина // ЖПХ. 2005. Т. 78, № 7. С. 1080–1084. DOI:1070-4272/05/7807-1058.
72. *Локшин, Э. П.* Исследование растворимости сульфатов иттрия, празеодима, неодима и гадолиния в присутствии натрия и калия в серно-фосфорнокислых растворах при 20 °С / Э. П. Локшин, О. А. Тареева, Т. Г. Кашулина // ЖПХ. 2007. Т. 80, № 8. С. 1237–1242.
73. Справочник химика : в 7 томах. Т. 3. Москва ; Ленинград : Химия, Ленингр. отд-ние, 1965. 1008 с.
74. Franaeus S. An ion exchange study of the Cerous sulfate system // Sven. kem. tidskr. 1952. Vol. 64 (12), No. 2. P. 317–324.
75. *Коренман, И. М.* Производство растворимости оксалатов некоторых редкоземельных элементов и константы нестойкости их комплексных сульфатов / И. М. Коренман // ЖОХ. 1954. Т. 24, № 11. С. 1910–1916.
76. *Spedding, F. H.* Conductances, solubilities and ionization constants of some rare-earth sulfates in aqueous solutions at 25° / F. H. Spedding, S. Jaffe // J. Amer. Chim. Soc. 1954. Vol. 76, No. 3. P. 882–884.
77. *Яцимирский, К. Б.* Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / К. Б. Яцимирский. Киев : Наукова думка, 1966. 494 с.
78. *Крумхольц, П.* Химия растворов / П. Крумхольц // Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов. Москва : Металлургия, 1970. С. 137–173.
79. *Кравцов, В. И.* Исследование сульфатных комплексов церия (III) в растворах серной кислоты / В. И. Кравцов, Г. К. Столяров, О. А. Ижак // ЖНХ. 1979. Т. 24, № 12. С. 3254–3259.
80. *Bilal, B.* Complex formation of trace elements in geochemical systems — IV. Study on the distribution of sulfatocomplexes of rare earth elements in fluorite bearing model system / B. Bilal, V. Koß // J. Inorganic and Nuclear Chemistry. 1980. Vol. 42, No. 7. P. 1064–1065.
81. *Wirth, F.* Beitrage zur Chemie und Technik des Thors und der seltenen Erde. II. Die Loslichkeit der Sulfate des Thors und der seltenen Erde in Schwefelsaure / F. Wirth // Zeitschr. anorg. Chemie. 1912. Bd. 76. S. 174–180.
82. *Назаренко, В. А.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. Москва : Атомиздат, 1979. 192 с.
83. *Набиванец, Б. И.* Электромиграция ионов титана (IV) в среде азотной, соляной и серной кислот / Б. И. Набиванец // ЖНХ. 1962. Т. 7, № 2. С. 412–416.

84. *Горощенко, Я. Г.* Химия ниобия и тантала / Я. Г. Горощенко. Киев : Наукова думка, 1965. 483 с.
85. *Бабко, А. К.* Растворимость и кислотно-основные свойства гидратов окисей тантала и ниобия / А. К. Бабко, В. В. Лукачина, Б. И. Набиванец // ЖНХ. 1963. Т. 8, № 8. С. 1839–1845.
86. *Клименко, Н. Г.* Определение рН начала осаждения гидроокисей ниобия и титана / Н. Г. Клименко, Б. С. Сырокомский // Заводская лаборатория. 1947. Т. 13, № 9. С. 1029–1034.
87. *Лапицкий, А. В.* Исследование растворяющего действия воды и минеральных кислот на пятиокиси ниобия и тантала / А. В. Лапицкий, Л. А. Пospelова, Е. П. Артамонова // ЖНХ. 1956. Т. 1, № 4. С. 650–659.
88. *Парамонова, П. И.* Применение ионного обмена к изучению состояния вещества в растворе 3. Изучение состояния ниобия в растворах серной и хлорной кислот / П. И. Парамонова, С. Л. Бартенев // ЖНХ. 1958. Т. 3, № 1. С. 74–81.
89. *Мамбетов, А. А.* Кинетика образования и коагуляция золя пятиокиси ниобия в зависимости от кислотности среды / А. А. Мамбетов // Азербайджанский хим. журн. 1959. № 2. С. 93–103.
90. *Курбатов, Д. Н.* О растворимости гидроокиси ниобия в минеральных кислотах / Д. Н. Курбатов, Н. В. Деменов // ЖПХ. 1956. Т. 29, № 6. С. 944–945.
91. *Старик, И. Е.* Основы радиохимии / И. Е. Старик. Ленинград : Наука, 1969. 647 с.
92. Исследование полимеризации Nb (V) в сернокислых растворах при температуре 70 °С потенциометрическим методом / В. И. Иваненко, Г. И. Кадырова, А. Э. Кириченко, В. И. Кравцов ; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КФАН СССР. Апатиты, 1987. Деп. в ВИНИТИ, № 2093-В87.
93. *Горощенко, Я. Г.* К вопросу устойчивости сульфатно-аммонийных растворов ниобия и тантала в присутствии титана / Я. Г. Горощенко, М. И. Андреева // Известия Карельского и Кольского фил. АН СССР. 1959. № 3. С. 115–126.
94. *Горощенко, Я. Г.* О взаимодействии титана с ниобием в сернокислых растворах / Я. Г. Горощенко, Л. Солиев, С. Г. Пилипенко // ЖНХ. 1972. Т. 17, № 2. С. 399–401.
95. *Бабко, А. К.* Смешанные соединения ниобия и титана в сернокислых растворах / А. К. Бабко, Г. И. Гридчина // ЖНХ. 1961. Т. 14, № 7. С. 1817–1821.
96. *Локшин, Э. П.* Переработка анкилитсодержащего сырья методом сорбционной конверсии / Э. П. Локшин, О. А. Тареева // Хим. технология. 2022. Т. 23, № 7. С. 317–324. DOI:10.31044/1684-5811-2022-23-7-317-324
97. *Локшин, Э. П.* Применение метода сорбционной конверсии для переработки фосфатного, фторидного, фтор-фосфатного природного и техногенного редкоземельного сырья / Э. П. Локшин, О. А. Тареева. Апатиты : ФИЦ КНЦ РАН, 2020. 80 с. DOI:10.37614/978.5.91137.426.6.
98. *Блюменталь, У. Б.* Химия циркония / У. Б. Блюменталь. Москва : Изд-во иностран. лит., 1963. 345 с.
99. *Некрасов, Б. В.* Основы общей химии : в 2 томах. Т. 2 / Б. В. Некрасов. Москва : Химия, 1967. 399 с.

100. *Парамонова В. И.*, Изучение состояния циркония в серноокислых и азотноокислых растворах методом ионного обмена / В. И. Парамонова, А. С. Воеводский // ЖНХ. 1956. Т. 1, № 8. С. 1905–1911.
101. Химия и технология редких и рассеянных элементов : в 2 томах. Т. 2 / под ред. К. А. Большакова. Москва : Высш. шк., 1976. 360 с.
102. *Атанов, И. Г.* О дисульфате циркония / И. Г. Атанов, Л. М. Зайцев // ЖНХ. 1965. Т. 10, № 10. С. 2215–2219.
103. *Бочкарёв, Г. С.* Сульфатные соединения циркония / Г. С. Бочкарёв, И. Г. Атанов, Л. М. Зайцев // ЖНХ. 1966. Т. 11, № 8. С. 1798–1806.
104. Structure of zirconium complexes in aqueous solutions / V. V. Kanazhevskii [et al.] // Mendeleev Commun. 2001. P. 211–212.
105. *Духота, В. Ф.* Гидролиз и комплексообразование сульфата циркония в растворах некоторых солей / В. Ф. Духота, М. П. Котов // Известия вузов. Легкая пром-сть. 1965. № 3. С. 43–56.
106. *Мотов, Д. Л.* Система $ZrO_2-H_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ при 25 °С / Д. Л. Мотов, М. И. Риттер // ЖНХ. 1989. Т. 14, № 9. С. 2523–2529.
107. Сорбционные методы разделения бария и радия, алюминия и галлия, циркония и гафния / Б. Н. Ласкорин [и др.] // Атомная энергия. 1959. № 8. С. 110–116.
108. Системы $ZrO_2-HNO_3-H_2O$ при 20 и 100 °С / О. А. Говорухина [и др.] // ЖНХ. 1989. Т. 34, № 12. С. 3159–3163.
109. *Lister, B. A. J.* Разделение циркония и гафния методом ионного обмена / B. Lister, J. Duncan, J. Hutcheon // J. Chem. Soc. 1954. Vol. 71. P. 3123–3128.
110. *Lister, B. A. J.* Zirconium and hafnium division by ionic exchange method / B. Lister, J. Duncan, J. Hutcheon : [заявка № 2759792, США : опубл. 21.08.1956] // Гафний : сборник переводов. Москва : Инлитиздат, 1955. 155 с.
111. Основы жидкостной экстракции / Г. А. Ягодин [и др.]. Москва : Химия, 1981. 400 с.
112. Влияние кремниевой кислоты при экстракции неорганических кислот и нитрата циркония в ТБФ / О. А. Синегрибова, С. В. Чижевская, Ю. И. Глаголенко, О. М. Клименко // ЖНХ. 1996. Т. 41, № 11. С. 1898–1900.
113. Кинетика взаимодействия эвдиалита с разбавленной серной кислотой / Н. Ф. Челищев, Д. Л. Мотов, С. Т. Бучко // ЖПХ. 1982. № 3. С. 1840–1842.
114. Vaccarezza V., Anderson C. Beneficiation and Leaching Study of Norre Kärr Eudialyte Mineral // Rare Metal Technology. 2018. P. 39–51.
115. Особенности кислотного разложения эвдиалита и некоторых редкометалльных концентратов Кольского полуострова / В. Н. Лебедев, Т. Е. Щур, Д. В. Майоров, Л. А. Попова // ЖПХ. 2003. Т. 76, № 3. С. 1233–1237.
116. Некоторые особенности процесса кислотного разложения эвдиалита / В. И. Захаров, Д. В. Майоров, А. Р. Алишкин, В. А. Матвеев // Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов : материалы науч. конф. (Апатиты, 27–30 ноября 2010 г.). Апатиты, 2010. С. 37–38.
117. О причинах недоизвлечения циркония при кислотной переработке ловозерского эвдиалитового концентрата / В. И. Захаров, Д. В. Майоров, А. Р. Алишкин, В. А. Матвеев // Известия вузов. Цв. металлургия. 2011. № 5. С. 26–31.

118. 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.
119. Айлер Р. Химия кремнезёма : в 2 частях. Ч. 1. Москва : Мир, 1982. 416 с.
120. *Неймарк, И. Е.* Силикагель, его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Штейнфайн. Киев : Наукова думка, 1973. 214 с.
121. *Street, K.* The ion separation of zirconium and hafnium / K. Street, G. Seaborg // J. Amer. Chem. Soc. 1948. Vol. 70, No. 12. P. 4268–4269.
122. *Ларсен, Э.* Успехи в области химии циркония и гафния / Э. Ларсен // Успехи химии. 1952. Т. 21, № 7. С. 824–835.
123. Dosch R. G., Conrad F. J. Cation Exchange Separation of Titanium and Zirconium Using Perchloric Acid // Anal. Chem. 1964. Vol. 36. P. 2306–2308.
124. *Локшин, Э. П.* Сорбция циркония из нитратных и сульфатных растворов / Э. П. Локшин, О. А. Тареева // Хим. технология. 2018. Т. 19, № 1. С. 21–26.
125. *Рузин, Л. И.* Разделение тантала и ниобия методом экстракционной десорбции / Л. И. Рузин, Б. Н. Ласкорин, Л. И. Водолазов // Металлургия XXI века: шаг в будущее : тезисы докладов междунар. науч. конф. Красноярск, 1998. С. 298–299.
126. *Локшин, Э. П.* Десорбция металлов из сульфокатионита концентрированными растворами солей натрия / Э. П. Локшин, О. А. Тареева, И. Р. Елизарова // Химическая промышленность сегодня. 2018. № 2. С. 31–36.
127. *Локшин, Э. П.* Гидролитическое осаждение редкоземельных металлов из растворов сложного состава / Э. П. Локшин, О. А. Тареева // Хим. технология. 2021. Т. 22, № 4. С. 168–175. DOI:10.31044/1684-5811-2021-22-4-168-175.
128. Патент № 2034797 Российская Федерация, C02F1/60. Способ очистки кислых растворов от кремния : заявл. 31.01.1991 : опубл. 10.05.1995 / Чекмарев А. М. [и др.]. Бюл. № 13.
129. Патент № 2077506 Российская Федерация, C02F1/60. Способ очистки кислых растворов от кремния : заявл. 29.09.1995 : опубл. 20.04.1997 / Чижевская С. В., Чекмарев А. М., Демидов И. В., Шапатин А. С. Бюл. № 11.
130. Патент № 2526546 Российская Федерация, МПК C02F 1/60(2006.01). Способ обескремнивания кислых растворов : заявл. 18.10.2012 : опубл. 27.08.2014 / Копарулина Е. С. [и др.]. Бюл. № 24.
131. *Манакова, Н. К.* Горнопромышленные отходы Мурманской области для получения блочных пеносиликатов / Н. К. Манакова, О. В. Суворова // Труды Ферсмановской научной сессии Геологического института КНЦ РАН. 2017. № 14. С. 243–245.
132. *Акатьева Л. В.* Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композитных материалов : специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Акатьева Лидия Викторовна ; ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН. Москва, 2014. 286 с.
133. *Парамонова, В. И.* Применение ионного обмена к изучению состояния вещества в растворе. Изучение форм существования ниобия в растворах серной и хлорной кислот / В. И. Парамонова, С. А. Бартенев // ЖНХ. 1958. Т. III, № 1. С. 74–80.

**Зависимость извлечения компонентов эвдиалитового концентрата
в сорбент от условий проведения (см. табл. 10) сорбционной конверсии**

Номер опыта	Извлечение, %							
	Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Al	Fe
Конверсия в сернокислой среде								
1	43,1	57,9	91,2	48,4	59,4	63,4	56,5	56,5
2	48,9	35,0	78,6	71,1	53,8	62,8	62,3	36,3
3	59,4	37,8	72,2	59,1	34,8	68,9	64,5	51,7
4	49,7	33,2	80,3	62,3	39,7	68,4	63,6	49,7
5	68,5	38,9	82,2	58,3	37,3	72,4	70,9	45,2
6	83,8	51,2	46,0	81,7	65,4	82,9	71,9	67,3
7	65,5	36,8	85,6	60,9	40,3	73,7	69,5	47,0
8	76,9	23,5	78,1	72,3	58,2	77,0	49,5	38,3
9	68,6	42,2	85,3	78,3	86,8	89,1	61,4	57,7
10	69,5	44,4	72,4	76,8	70,5	85,6	65,7	61,7
11	58,4	45,6	53,9	61,5	46,3	59,7	36,2	20,0
12	75,4	59,0	88,7	85,5	78,3	86,9	75,5	66,1
13	47,6	82,6	86,7	72,2	88,7	82,4	72,5	64,8
14	73,2	48,7	83,0	86,5	78,6	88,3	Н,а	65,8
15	42,2	11,3	76,6	45,8	49,9	57,8	59,9	36,4
16	46,7	34,1	86,5	76,2	75,6	83,6	65,8	59,1
17	78,7	31,4	57,3	80,6	83,8	87,5	68,1	66,4
18	52,5	35,3	87,0	79,7	84,3	87,0	67,2	65,7
Конверсия в азотнокислой среде								
19	43,7	34,9	82,6	31,4	35,1	37,2	64,5	25,0
20	37,4	34,9	64,5	43,9	50,6	31,4	59,6	16,9
21	54,6	45,8	79,3	48,6	43,6	51,1	59,8	29,0
22	59,0	36,2	80,4	44,4	45,1	61,4	64,0	40,4
23	43,8	31,7	78,0	45,2	42,4	42,5	59,9	21,5
24	47,1	20,2	77,9	46,8	43,9	51,0	53,4	28,9
25	61,1	35,1	84,4	79,6	74,0	81,9	63,3	54,5
26	62,1	55,3	89,7	70,6	81,8	82,9	76,7	64,6
27	47,1	20,2	77,9	46,8	43,9	51,0	53,4	28,9
28	46,4	66,1	91,9	71,3	70,1	78,4	83,6	72,6
29	47,4	46,9	83,6	54,5	50,7	69,2	71,1	61,2
30	51,5	35,4	84,4	69,3	69,6	79,9	66,2	64,7
31	44,6	34,8	86,5	51,7	74,8	56,0	67,6	42,7
Конверсия в солянокислой среде								
32	59,3	37,5	81,2	42,6	55,6	63,1	62,9	43,5
33	59,6	45,8	86,6	65,6	75,9	80,7	73,1	59,9
34	48,4	31,8	87,1	68,7	75,3	72,8	66,2	47,2
35	60,2	39,1	79,8	74,2	80,1	82,9	71,5	55,1

Продолжение приложения I

Номер опыта	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Конверсия в серноокислой среде								
1	71,2	60,2	53,8	57,8	57,2	58,4	59,6	60,0
2	77,9	65,3	73,3	74,7	68,6	71,4	71,8	71,9
3	85,3	61,9	62,2	66,9	64,0	76,4	78,7	74,2
4	84,6	60,8	70,0	69,0	69,4	77,7	79,1	76,4
5	76,8	52,3	56,9	59,4	59,8	72,6	72,7	71,7
6	90,4	72,7	75,3	77,9	82,0	87,9	88,6	87,0
7	79,5	67,4	71,4	65,2	70,4	76,7	75,9	76,9
8	89,7	68,5	66,4	70,9	75,2	83,6	84,2	82,3
9	94,9	80,9	80,4	83,5	86,5	92,4	92,8	92,0
10	94,1	75,7	75,0	79,1	83,9	90,2	90,7	89,6
11	44,1	31,7	33,3	36,4	51,0	69,3	70,7	70,9
12	94,0	82,0	82,4	82,7	86,8	91,4	91,9	91,9
13	92,0	79,8	79,8	84,2	86,5	88,0	90,1	90,3
14	93,6	76,0	77,1	77,9	78,4	88,1	89,6	87,2
15	73,2	69,0	70,1	65,0	71,7	80,3	79,8	81,5
16	95,8	76,6	78,8	73,0	79,3	90,6	92,2	89,3
17	90,9	70,5	73,6	77,6	81,7	89,5	90,5	88,9
18	93,2	93,6	93,7	94,3	93,4	94,3	93,8	85,6
Конверсия в азотноокислой среде								
19	33,6	28,1	30,9	30,4	31,3	29,4	26,7	31,9
20	41,7	38,7	39,4	31,0	36,6	36,4	34,5	37,1
21	61,2	44,2	41,0	43,8	45,4	53,0	51,4	55,9
22	74,2	56,1	58,7	63,0	52,0	63,9	63,0	62,8
23	47,4	26,6	22,3	23,6	25,1	34,9	34,3	36,2
24	60,2	40,3	38,0	40,3	43,2	52,3	50,5	54,0
25	91,9	74,1	72,1	70,4	75,7	85,3	87,0	84,7
26	91,5	77,0	77,0	79,9	82,4	88,1	88,2	87,8
27	86,8	74,6	73,5	79,5	81,0	84,4	85,7	87,1
28	88,3	77,8	80,9	76,5	82,2	89,7	90,2	90,0
29	82,2	75,0	76,1	72,6	74,3	72,7	74,8	71,2
30	87,3	73,7	79,1	77,4	66,4	84,8	86,7	83,1
31	94,2	85,0	85,9	89,7	90,2	91,5	91,3	91,5
Конверсия в соляноокислой среде								
32	73,2	64,9	61,7	50,2	57,6	64,4	63,8	63,8
33	89,4	74,5	70,2	74,2	73,8	84,4	85,4	83,9
34	91,96	79,54	76,65	79,02	81,29	86,49	87,04	85,81
35	90,3	65,2	69,8	72,8	77,8	86,3	86,6	86,0

Номер опыта	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTr
Конверсия в серноокислой среде								
1	61,9	59,8	61,5	63,6	62,2	63,4	62,9	60,7
2	73,8	76,4	74,4	77,5	73,7	77,6	76,8	72,9
3	82,5	83,8	83,1	85,1	84,0	85,2	84,2	71,5
4	82,0	83,3	81,9	84,1	82,8	84,4	83,0	74,1
5	75,6	76,2	76,6	76,9	76,3	77,6	76,2	64,8
6	90,7	90,1	90,7	90,8	89,9	89,8	90,1	81,4
7	78,3	78,1	78,4	79,1	78,2	79,4	78,4	73,6
8	86,0	87,0	86,4	87,6	87,0	87,1	88,2	77,1
9	94,1	94,1	94,5	94,5	94,4	94,6	94,3	87,2
10	92,1	92,6	92,7	93,0	92,7	93,0	93,2	84,1
11	63,8	76,7	76,3	77,9	75,7	77,2	76,8	45,8
12	93,0	93,3	93,3	93,6	93,2	93,6	93,2	87,6
13	90,8	91,0	91,0	91,4	91,1	90,5	91,6	85,7
14	91,5	92,7	92,2	93,4	92,6	93,3	92,7	85,3
15	82,9	80,8	82,4	83,3	83,1	82,2	82,7	72,9
16	93,6	94,7	94,7	95,1	94,8	94,6	95,0	85,0
17	92,9	91,3	92,8	92,7	92,8	92,5	92,5	80,9
18	93,2	93,6	93,7	94,3	93,4	94,3	93,8	85,6
Конверсия в азотноокислой среде								
19	29,8	28,9	29,7	27,2	29,3	28,3	29,4	30,8
20	35,6	38,5	34,0	40,7	31,6	41,8	40,2	39,0
21	55,4	55,5	54,2	56,8	52,9	56,6	54,3	49,6
22	67,9	67,1	68,0	68,4	66,7	64,7	67,7	62,8
23	38,8	39,8	37,8	41,3	36,5	41,7	37,8	32,3
24	50,1	54,6	53,2	56,0	52,8	55,6	53,4	48,7
25	88,6	89,6	89,2	90,4	90,2	83,8	84,7	80,4
26	89,1	89,5	90,0	90,6	89,9	90,6	91,1	83,6
27	87,3	87,0	87,7	87,6	87,7	86,4	88,0	80,2
28	91,6	91,1	92,0	92,2	91,6	91,7	92,0	84,2
29	82,2	7,0	76,1	72,6	74,3	72,7	74,8	71,2
30	89,0	90,6	90,4	91,5	89,8	91,2	90,7	80,3
31	92,0	92,0	91,7	92,8	92,5	93,0	92,9	93,9
Конверсия в солянокислой среде								
32	67,5	65,9	66,5	67,6	66,5	66,8	67,8	64,7
33	87,5	88,2	87,5	89,1	88,6	89,4	88,0	79,1
34	88,5	89,2	88,8	90,0	89,6	89,4	90,0	83,5
35	88,6	89,2	88,5	90,0	89,3	90,1	89,1	78,3

**Зависимость извлечения компонентов эвдиалитового концентрата
в жидкую фазу от условий проведения (см. табл. 10) сорбционной конверсии**

Номер опыта	Извлечение, %								
	Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Al	Fe	Si
Конверсия в сернокислй среде									
1	18,1	4,56	0,87	4,69	1,57	3,66	0,21	2,63	Н. а.
2	28,2	10,9	1,83	7,14	3,50	5,99	3,88	7,24	52,8
3	20,6	4,2	0,85	8,0	1,5	4,5	1,34	3,05	72,0
4	30,5	6,6	1,3	9,4	1,7	5,4	1,6	3,6	77,5
5	8,62	4,09	0,91	2,41	0,54	2,51	0,71	2,54	57,5
6	0,70	1,43	0,35	0,36	0,05	0,16	0,05	0,18	16,2
7	12,4	4,83	0,79	2,26	0,54	2,39	0,57	2,69	39,2
8	6,13	1,73	0,53	2,05	0,34	1,00	0,34	0,80	43,6
9	21,4	1,14	0,74	7,49	0,93	2,3	1,22	2,9	76,8
10	21,4	3,80	12,6	2,03	0,92	3,25	0,72	2,22	76,8
11	6,18	2,42	0,65	2,29	0,39	1,03	1,00	0,67	21,2
12	16,1	3,79	0,88	3,53	0,87	2,73	0,82	2,26	73,6
13	41,2	10,8	5,0	11,0	4,0	7,5	6,3	17,2	85,1
14	13,4	0,7	0,4	0,9	0,3	5,3	Н. а	0,2	5,1
15	30,5	15,4	1,55	11,4	2,44	5,03	39,4	62,5	49,3
16	43,0	12,0	1,22	13,0	2,77	6,06	0,87	4,77	73,6
17	5,13	1,46	0,56	5,69	0,29	0,77	0,11	0,43	1,7
18	39,4	9,44	9,00	6,82	1,94	4,49	0,66	0,09	70,1
Конверсия в азотнокислй среде									
19	5,89	5,30	0,76	1,36	0,38	0,43	0,38	1,47	12,9
20	12,2	5,20	1,84	3,32	0,47	1,22	0,97	0,93	20,1
21	8,27	3,42	0,47	3,61	0,55	1,04	0,51	0,78	41,0
22	15,9	3,6	1,27	2,1	0,76	1,92	0,31	0,76	56,9
23	9,76	3,58	0,47	2,58	0,38	0,81	0,66	0,71	31,5
24	15,1	5,05	0,77	4,55	1,10	2,22	1,26	0,56	30,8
25	23,1	5,82	0,42	4,80	1,20	2,42	0,28	0,52	33,4
26	12,9	2,45	0,30	2,30	0,54	1,08	0,21	0,05	Н. а.
27	41,9	19,5	3,46	11,3	12,1	8,37	4,81	12,4	75,3
28	38,6	16,6	1,94	14,3	4,06	8,29	1,20	1,22	64,1
29	33,9	7,6	1,2	8,4	2,5	4,1	0,46	0,03	Н. а.
30	36,9	10,8	1,7	14,8	9,1	7,4	1,0	0,5	Н. а.
31	25,1	6,7	0,22	3,52	1,66	2,81	0,10	1,05	40,8
Конверсия в солянокислй среде									
32	16,5	3,88	1,06	5,2	0,58	1,96	0,47	1,37	46,4
33	25,7	5,1	0,6	5,2	1,3	3,0	0,19	1,7	46,2
34	34,3	9,5	1,8	12,6	2,4	5,9	0,56	4,2	70,3
35	23,0	2,4	0,4	5,3	2,0	2,9	0,03	1,4	Н. а.

Номер опыта	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Конверсия в сернокислой среде								
1	1,66	1,44	1,39	1,22	1,29	1,28	1,35	1,14
2	1,33	2,72	2,67	2,18	1,57	1,92	2,44	1,81
3	0,40	0,30	0,25	0,28	0,28	0,28	0,31	0,32
4	0,66	0,62	0,55	0,52	0,51	0,51	0,58	0,61
5	0,31	0,16	0,14	0,16	0,17	0,19	0,20	0,19
6	0,13	0,30	0,07	0,07	0,09	0,09	0,10	0,10
7	0,26	0,28	0,15	0,20	0,16	0,18	0,17	0,21
8	0,16	1,02	0,59	0,38	0,34	0,21	0,20	0,20
9	0,28	0,42	0,36	0,31	0,27	0,26	0,25	0,20
10	0,38	0,72	0,65	0,59	0,62	0,54	0,53	0,42
11	0,22	0,31	0,33	0,24	0,23	0,77	0,56	0,31
12	0,58	0,28	0,29	0,31	0,34	0,38	0,40	0,28
13	3,74	7,58	7,67	6,88	7,16	5,43	4,45	4,52
14	0,014	0,056	0,026	0,017	0,017	0,018	0,018	0,018
15	0,22	0,11	0,14	0,17	0,19	0,21	0,20	0,17
16	0,42	0,21	0,25	0,26	0,25	0,22	0,24	0,20
17	0,10	0,15	0,12	0,10	0,08	0,10	0,11	0,10
18	0,25	3,21	0,98	0,19	0,18	0,18	0,19	0,19
Конверсия в азотнокислой среде								
19	0,20	0,19	0,21	0,22	0,21	0,20	0,23	0,20
20	0,13	1,40	1,19	0,89	0,62	0,24	0,23	0,24
21	0,50	0,44	0,53	0,56	0,56	0,59	0,66	0,52
22	0,27	0,23	0,15	0,26	0,28	0,33	0,33	0,30
23	0,15	0,26	0,27	0,23	0,21	0,18	0,13	0,12
24	0,42	0,90	0,50	0,42	0,42	0,50	0,50	0,40
25	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,13	0,06
26	0,07	0,14	0,14	0,13	0,17	0,10	0,08	0,08
27	3,89	5,15	5,63	5,47	5,26	5,28	5,02	4,51
28	0,34	0,19	0,21	0,22	0,28	0,29	0,32	0,24
29	0,21	0,57	0,38	0,34	0,33	0,31	0,29	0,32
30	0,24	0,23	0,24	0,24	0,27	0,27	0,27	0,25
31	0,11	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12	0,10	0,11
Конверсия в солянокислой среде								
32	0,14	0,28	0,12	0,25	0,15	0,14	0,15	0,15
33	0,06	0,07	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,06
34	0,15	0,23	0,14	0,13	0,24	0,13	0,13	0,13
35	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,06	0,05

Окончание приложения 2

Номер опыта	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTr
Конверсия в серноокислой среде								
1	1,15	1,26	1,20	1,14	1,17	1,09	1,12	1,41
2	1,85	1,77	1,86	1,69	1,90	1,60	1,68	2,05
3	0,29	0,32	0,29	0,27	0,28	0,26	0,25	0,31
4	0,58	0,66	0,63	0,59	0,62	0,60	0,56	0,58
5	0,23	0,29	0,23	0,27	0,23	0,26	0,41	0,26
6	0,09	0,12	0,10	0,11	0,11	0,11	0,09	0,12
7	0,17	0,22	0,20	0,19	0,18	0,18	0,21	0,23
8	0,15	0,19	0,13	0,17	0,33	0,15	0,16	0,43
9	0,17	0,16	0,15	0,14	0,17	0,15	0,16	0,30
10	0,40	0,38	0,37	0,36	0,37	0,34	0,36	0,54
11	0,31	0,35	0,40	0,30	0,33	0,30	0,40	0,30
12	0,37	0,47	0,47	0,43	0,47	0,42	0,44	0,39
13	4,23	4,15	4,38	3,98	4,23	4,36	3,82	5,91
14	0,015	0,016	0,015	0,017	0,017	0,015	0,015	0,024
15	0,15	0,24	0,27	0,22	0,25	0,25	0,27	0,18
16	0,13	0,22	0,21	0,27	0,20	0,30	0,20	0,28
17	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,11
18	0,19	0,22	0,21	0,20	0,23	0,21	0,24	0,85
Конверсия в азотноокислой среде								
19	0,21	0,22	0,20	0,19	0,40	0,21	0,22	0,20
20	0,15	0,14	0,13	0,13	0,13	0,10	0,13	0,69
21	0,59	0,91	0,65	0,63	0,67	0,72	0,63	0,54
22	0,31	0,33	0,33	0,33	0,37	0,34	0,36	0,31
23	0,17	0,20	0,17	0,20	0,20	0,18	0,20	0,21
24	0,45	1,00	0,53	0,64	0,53	0,66	0,60	0,54
25	0,06	0,07	0,08	0,07	0,07	0,08	0,07	0,06
26	0,06	0,06	0,05	0,05	0,07	0,05	0,04	0,11
27	4,41	4,60	4,47	4,57	4,59	5,07	4,36	4,93
28	0,27	0,33	0,31	0,31	0,37	0,36	0,36	0,26
29	0,24	0,35	0,23	0,26	0,26	0,26	0,26	0,3
30	0,22	0,25	0,23	0,23	0,25	0,26	0,26	0,24
31	0,15	0,14	0,13	0,13	0,13	0,15	0,15	0,10
Конверсия в соляноокислой среде								
32	0,14	0,16	0,16	0,16	0,17	0,18	0,16	0,16
33	0,06	0,05	0,06	0,04	0,06	0,05	0,05	0,06
34	0,14	0,14	0,15	0,16	0,17	0,16	0,16	0,17
35	0,05	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,04	0,05

**Зависимость извлечения основных компонентов
эвдиалитового концентрата в остаток не вскрытых минералов
от условий проведения (см. табл. 10) сорбционной конверсии**

Номер опыта	Извлечение, %								
	Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Al	Fe	Si
Конверсия в сернокислой среде									
1	38,8	37,6	7,9	46,9	39,0	32,9	42,3	40,9	Н. а.
2	23,0	54,1	19,6	21,7	42,7	31,2	33,9	56,4	47,2
3	20,0	58,0	26,9	32,9	63,7	26,7	34,2	45,2	28,0
4	19,8	60,2	18,3	28,2	58,6	26,2	35,2	46,7	22,5
5	22,8	57,0	16,9	39,3	62,2	25,0	28,4	52,3	42,5
6	10,6	39,6	43,3	13,6	31,0	13,93	21,99	26,58	–
7	22,1	58,4	13,6	36,8	59,2	23,9	30,0	50,3	39,2
8	16,9	75,0	21,4	25,7	41,5	22,0	50,2	60,9	42,2
9	10,0	56,7	14,0	14,2	12,2	8,6	37,4	39,4	23,4
10	9,1	51,8	15,0	21,2	28,5	11,2	33,6	36,1	23,2
11	35,4	51,9	45,4	36,2	53,3	39,3	62,8	79,3	78,8
12	8,6	37,2	10,4	11,0	20,8	10,3	23,7	31,7	26,4
13	11,2	6,6	6,1	12,6	6,3	10,1	18,2	40,2	14,8
14	6,0	32,5	9,3	7,0	15,5	5,3	17,5	17,3	Н. а.
15	27,2	73,3	21,8	42,9	47,6	37,1	39,4	62,5	43,1
16	10,3	53,9	12,2	10,8	21,6	10,4	33,3	36,2	Н. а.
17	10,9	56,5	42,2	13,5	14,0	8,7	29,4	28,1	Н. а.
18	8,1	55,3	4,0	13,5	13,7	8,5	32,2	34,2	28,9
Конверсия в азотнокислой среде									
19	50,4	59,8	16,6	67,2	64,5	62,4	35,2	73,5	66,6
20	49,6	57,3	32,5	51,1	47,9	66,1	37,0	79,5	78,2
21	37,1	50,8	20,2	47,8	55,8	47,8	39,6	70,2	59,0
22	25,2	60,2	18,4	53,5	54,1	36,6	35,7	58,9	43,1
23	46,4	64,8	21,5	52,3	57,2	56,7	39,5	77,8	68,5
24	37,8	74,8	21,3	48,7	55,0	46,7	45,4	70,6	69,2
25	8,9	40,6	11,1	11,9	19,9	10,2	25,9	28,2	Н. а.
26	9,2	30,1	7,6	17,9	13,4	10,5	17,2	27,2	Н. а.
27	11,7	14,5	4,6	17,4	17,8	13,2	11,6	15,0	24,7
28	13,2	43,9	15,4	16,6	26,6	17,9	24,17	40,2	22,8
29	18,7	45,5	15,2	37,1	46,8	26,7	28,4	38,8	Н. а.
30	11,6	53,8	13,9	15,9	21,3	12,7	31,8	34,9	37,3
31	30,3	58,5	13,3	44,8	23,5	42,2	32,3	56,2	59,2
Конверсия в солянокислой среде									
32	24,2	58,7	17,7	52,2	43,8	35,0	36,6	55,1	46,4
33	8,0	32,1	8,7	8,8	17,2	9,7	17,4	20,1	Н. а.
34	15,6	54,2	10,0	14,2	21,2	19,3	30,5	44,9	Н. а.
35	6,7	30,2	10,4	10,9	10,4	6,6	15,0	18,7	Н. а.

Продолжение приложения 3

Номер опыта	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Конверсия в серноокислой среде								
1	27,1	38,3	44,8	41,0	41,5	40,3	39,0	38,9
2	20,7	32,0	24,0	23,1	29,8	26,6	25,8	26,3
3	14,3	37,8	37,6	32,9	35,7	23,3	21,0	25,5
4	14,7	38,5	29,5	30,4	30,1	21,8	20,3	23,0
5	22,8	47,6	42,9	40,4	40,0	27,2	27,1	28,0
6	6,9	22,0	20,0	17,8	14,3	9,2	8,6	10,0
7	20,2	32,3	28,4	34,6	29,5	23,1	23,9	22,9
8	10,1	30,4	33,0	28,8	24,5	16,2	15,6	17,5
9	4,9	18,7	19,3	16,2	13,3	7,4	6,9	7,8
10	5,5	23,6	24,3	20,3	15,4	9,2	8,8	9,9
11	55,7	68,0	66,3	63,4	48,8	30,0	28,7	28,8
12	5,5	17,7	17,3	17,0	12,9	8,2	7,7	7,8
13	4,2	12,6	12,5	8,9	7,4	6,53	5,4	5,2
14	6,4	23,9	22,9	22,1	21,6	11,9	10,4	12,8
15	26,5	30,8	29,7	34,8	28,1	19,4	20,0	18,3
16	3,82	23,2	21,0	26,8	20,5	9,2	7,5	10,5
17	6,1	25,3	22,5	18,9	14,9	7,6	6,6	8,2
18	5,2			17,9	13,5	7,7	7,3	8,3
Конверсия в азотноокислой среде								
19	66,2	71,7	68,9	69,4	68,5	70,4	73,1	67,9
20	57,4	58,2	57,8	66,3	61,3	62,4	64,3	61,7
21	38,3	55,4	58,4	55,7	54,1	46,4	48,0	43,6
22	25,6	43,7	41,1	36,8	47,8	35,7	36,6	37,0
23	52,5	73,1	77,4	76,2	74,7	64,9	65,6	63,6
24	39,4	58,8	61,5	59,3	56,4	47,2	49,0	45,6
25	4,4	16,8	28,3	21,1	16,6	8,8	7,7	9,7
26	5,2	16,9	16,7	13,9	11,8	7,3	7,3	7,7
27	9,4	20,3	20,9	15,1	13,7	10,4	9,3	8,4
28	11,4	22,1	18,9	23,3	17,5	10,0	9,5	9,8
29	17,6	24,5	23,5	27,0	25,3	26,9	24,9	28,4
30	12,5	26,1	20,6	22,4	33,3	14,9	13,0	16,6
31	5,7	14,9	14,0	10,2	9,7	8,4	8,6	8,4
Конверсия в соляноокислой среде								
32	26,6	34,8	38,2	49,6	42,3	35,5	36,0	36,1
33	10,5	25,4	29,7	25,9	26,1	15,5	14,6	16,0
34	6,50	17,7	20,3	18,2	16,0	11,4	10,8	12,0
35	9,6	34,7	30,2	27,1	22,1	13,7	13,3	14,0

Номер опыта	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTr
Конверсия в сернокислрой среде								
1	36,9	38,9	37,3	35,2	36,67	35,5	36,0	37,8
2	24,3	21,8	23,7	20,8	24,4	20,8	21,6	25,0
3	17,2	15,8	16,7	14,6	15,7	14,6	15,6	28,2
4	17,4	16,1	17,5	15,4	16,7	15,0	16,4	25,3
5	24,2	23,5	23,2	22,8	23,5	22,1	23,4	34,9
6	6,9	7,3	6,8	6,8	7,4	7,5	7,4	14,7
7	21,5	21,7	21,4	20,7	21,6	20,4	21,4	26,1
8	13,8	12,8	13,5	12,2	12,7	12,7	11,6	22,4
9	5,7	5,7	5,3	5,3	5,3	5,3	5,6	12,4
10	7,5	7,0	6,9	6,6	7,0	6,7	6,4	15,4
11	35,8	23,0	23,3	21,8	24,0	22,5	22,8	53,9
12	6,6	6,2	6,3	6,0	6,3	6,0	6,4	12,0
13	4,9	4,8	4,7	4,7	4,7	5,1	4,6	8,4
14	8,5	7,3	7,7	6,6	7,3	6,6	7,2	14,7
15	16,9	18,9	17,3	16,5	16,7	17,5	16,0	26,9
16	6,3	5,1	5,1	4,6	5,0	5,0	4,8	14,7
17	5,1	5,9	4,9	4,9	4,8	5,0	5,1	15,6
18	6,6	6,1	6,1	5,5	6,3	5,4	6,0	13,5
Конверсия в азотнокислой среде								
19	70,0	70,9	70,1	72,6	70,3	71,5	70,4	69,0
20	63,4	60,5	64,9	58,4	67,3	57,2	58,8	59,1
21	55,4	55,5	54,2	56,8	52,9	56,6	54,3	49,6
22	31,8	32,6	31,6	31,3	33,0	32,0	32,0	36,9
23	61,1	60,0	62,0	58,5	63,3	58,1	62,0	67,5
24	49,2	44,3	46,7	43,5	46,7	43,5	48,0	51,8
25	6,6	5,7	5,9	5,3	5,3	5,6	5,2	12,5
26	6,7	6,3	6,0	5,6	6,0	5,6	5,4	11,3
27	8,2	8,4	7,8	7,9	7,7	8,6	7,7	14,6
28	8,2	8,6	7,7	7,5	8,0	8,0	7,6	15,6
29	20,9	19,4	20,6	18,1	20,0	18,0	18,9	22,5
30	10,8	9,2	9,3	8,26	10,0	8,5	8,0	19,5
31	7,8	7,9	8,1	7,1	7,4	6,8	7,0	6,0
Конверсия в солянокислой среде								
32	32,3	34,0	33,3	32,2	33,3	33,0	32,0	35,1
33	12,5	11,7	12,4	10,9	11,7	10,6	12,0	20,8
34	9,5	8,9	9,2	8,2	8,4	8,6	8,2	14,1
35	11,4	10,7	11,5	10,0	10,7	9,8	11,0	21,4

**Извлечение основных компонентов эвдиалитового концентрата
в кремнегель при сорбционной конверсии (номера опытов соответствуют
номерам опытов в табл. 10)**

Номер опыта	Извлечение, %							
	Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Al	Fe
Конверсия в сернокислй среде								
2	1,4	5,0	1,5	1,5	2,5	2,0	3,1	4,8
6	4,9	7,7	10,4	4,3	3,6	3,0	6,2	5,9
13	12,8	5,6	4,5	8,7	2,0	5,4	6,1	15,8
14	7,4	18,1	7,3	5,6	5,6	5,6	12,1	16,7
17	5,3	10,6	Н. а.	0,25	1,9	3,0	2,2	51,5
Конверсия в азотнокислой среде								
25	6,9	18,5	4,0	3,7	4,9	5,6	10,5	16,7
26	15,9	12,1	2,4	9,2	4,2	5,5	6,0	8,2
27	11,3	15,5	3,0	7,7	8,2	5,3	4,5	12,2
Конверсия в солянокислой среде								
33	6,7	17,0	4,1	20,4	5,6	6,6	9,3	18,3
34	1,7	4,4	1,0	4,5	1,2	1,9	2,8	3,8
35	10,1	28,3	9,4	9,5	7,4	7,6	13,5	24,9
Номер опыта	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Конверсия в сернокислй среде								
2	0,8	2,0	2,2	1,7	1,1	1,5	1,5	1,4
6	2,4	5,0	4,6	4,2	3,6	2,8	2,6	2,9
13	3,5	7,5	7,65	6,78	7,02	5,3	4,4	4,4
14	2,0	13,2	11,6	11,8	13,1	6,0	4,4	6,8
17	2,9	4,0	3,8	3,4	3,4	2,8	2,8	2,8
Конверсия в азотнокислой среде								
25	3,6	9,1	9,5	8,52	7,6	5,8	5,2	5,6
26	3,2	6,0	6,2	6,0	5,7	4,4	4,4	4,4
27	3,8	5,1	5,5	5,4	5,2	5,2	4,9	4,4
Конверсия в солянокислой среде								
33	5,4	12,6	13,9	12,0	10,1	7,0	6,8	7,1
34	1,4	2,6	2,9	2,7	2,5	2,0	2,0	2,1
35	5,6	21,2	12,5	11,3	9,8	7,2	7,3	7,3
Номер опыта	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTr
Конверсия в сернокислй среде								
2	1,4	1,3	1,4	1,3	1,5	1,2	1,3	1,5
6	2,3	2,5	2,4	2,3	2,6	2,6	2,3	3,7
13	4,1	4,0	4,2	3,8	4,0	4,2	3,6	5,8
14	3,4	2,4	2,4	2,1	2,3	2,1	2,4	7,7
17	2,0	2,7	2,2	2,4	2,2	2,4	2,3	3,4
Конверсия в азотнокислой среде								
25	4,77	4,62	4,80	4,30	4,33	10,5	10,0	7,1
26	4,2	4,2	4,0	3,7	4,0	3,8	3,5	5,0
27	4,2	4,5	4,3	4,4	4,5	4,9	4,2	4,8
Конверсия в солянокислой среде								
33	6,0	5,9	6,3	5,5	5,7	5,2	6,0	9,7
34	1,8	1,8	1,8	1,7	1,8	1,8	1,7	2,2
35	6,3	6,2	6,7	5,8	6,0	5,6	6,4	10,6

**Концентрация металлов в маточных растворах
сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата в пересчете на оксиды
(номера опытов соответствуют номерам опытов в табл. 10)**

Номер опыта	Концентрация, мг·л ⁻¹							
	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Конверсия в сернокислой среде								
1	1560	40,1	5,7	123	21,1	47,8	29,5	69,1
2	990	22	1,0	63,6	5,8	22,0	8,1	27,4
3	1784	36,9	5,5	210	20,1	58,4	33,1	80,4
4	1131	24,8	3,7	106	9,84	3,74	12,4	40,8
5	1100	43,2	4,6	77,8	11,1	51,9	23,4	81,0
6	192	42,2	1,6	33,5	2,1	6,7	4,3	16,1
7	1338	45,4	5,9	68,5	8,9	44,2	14,8	69,4
8	946	27,1	6,1	96,5	8,07	23,3	14,8	37,3
9	1387	7,5	3,6	148	9,4	22,4	22,5	57,5
10	1385	25,1	61,9	40,1	9,3	31,8	13,3	43,9
11	715	28,6	5,8	80,9	6,9	13,3	32,9	23,5
12	1390	33,3	5,7	93,0	11,7	35,6	20,3	59,4
13	3214	70,9	4,4	94,4	27,8	41,6	9,7	57,1
14	1158	6,1	2,8	23,0	4,1	10,9	Н. а.	5,0
15	1130	58,1	4,3	128	14,1	28,1	7,6	12,5
16	1590	45	3,2	147	16,1	33,8	9,3	53,8
17	906	28	1,9	342	8,4	20,8	5,8	24,8
18	1460	35,6	2,5	77,0	11,2	25,1	7,0	1,1
Конверсия в азотнокислой среде								
19	218	20	2,1	15,3	2,2	2,4	4,0	16,6
20	450	19,6	5,1	37,4	2,7	6,8	10,2	10,5
21	893	37,6	3,8	119	9,2	17,0	15,9	25,8
22	1029	23,7	6,2	41,6	7,7	1,8	5,8	5,7
23	897	34,3	3,5	73,7	5,7	11,5	19,2	20,4
24	1355	48,6	5,5	120	15,6	29,9	34,3	15,9
25	1997	51,2	2,7	162	16,2	31,6	7,0	13,7
26	1409	32,2	2,9	91,0	10,9	21,0	7,7	2,0
27	2106	33,3	2,8	87,7	46,7	37,3	6,5	3,7
28	1430	62,6	5,4	161	23,4	46,3	12,7	13,8
29	880	20,2	2,3	66,7	10,1	16,0	3,4	0,24
30	1367	40,6	4,9	167	52,4	41,1	10,7	5,9
31	930	25,3	0,6	39,7	9,6	15,7	1,0	11,8
Конверсия в солянокислой среде								
32	1070	25,6	5,2	103	5,9	19,2	8,6	27
33	2218	44,6	3,7	136	18,0	39,0	4,8	43,6
34	1270	36	5,1	142	13,8	33,1	5,9	47,3
35	1984	21,2	2,5	140	27,6	37,7	0,8	35,6

Продолжение приложения 5

Номер опыта	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
Конверсия в серноокислой среде								
1	Н. а.	45,8	679	2,4	45,3	1,23	0,06	0,15
2	6030	24,7	296	2,6	81,9	0,02	0,022	0,013
3	20080	10,5	975	4,7	35,1	1,24	0,040	0,13
4	9260	44,5	469	4,4	36,5	5,37	0,035	0,17
5	7185	43,8	513	3,8	18,6	0,55	0,049	0,18
6	15429	11,6	592	12,3	139	12,6	0,053	0,26
7	10040	41,6	222	2,2	7,71	0,56	0,028	0,16
8	12160	41,6	481	5,9	13,7	0,57	0,062	0,18
9	16072	169	4272	Н. а.	239	8,2	0,21	0,095
10	15216	61,5	919	14,2	184	14,4	0,12	0,23
11	7720	26,5	315	5,3	44,0	4,36	0,061	0,085
12	16760	100	1589	17,2	32,8	0,81	0,064	0,25
13	10009	156	1764	20,0	193	5,8	0,036	0,012
14	1428	60,1	25,8	0,45	4,74	0,41	0,003	0,032
15	5890	35,4	156	5,4	53,6	4,60	0,020	0,03
16	8800	132	629	10,6	115,6	4,16	0,007	0,058
17	1051	265	2535	11,9	214	2,60	0,017	0,014
18	8380	107	796	12,0	72,9	4,91	0,008	0,056
Конверсия в азотноокислой среде								
19	1543	2,0	12,4	0,26	7,87	0,92	0,004	0,009
20	2400	8,0	8,1	0,34	19,7	1,6	0,017	0,013
21	12454	14,4	101	3,6	48,2	5,3	0,044	0,047
22	11357	3,0	6,4	0,14	0,73	0,03	0,016	0,005
23	8881	12,7	65,8	2,5	33,6	3,9	0,057	0,031
24	8317	27,4	96,0	3,2	37,8	4,3	0,063	0,067
25	9318	45,2	189	7,1	65,2	4,7	0,002	0,031
26	6000	23,6	57,5	2,5	12,7	1,4	0,008	0,022
27	6214	44,3	147	7,1	45,6	2,4	0,004	0,036
28	7660	62,0	198	7,2	59,7	5,8	0,003	0,046
29	5350	11,1	72,6	3,4	32,0	3,9	0,006	0,016
30	7450	65,1	126	4,8	34,1	4,2	0,004	0,024
31	4880	25,2	67,5	3,5	15,0	3,8	0,002	0,014
Конверсия в соляноокислой среде								
32	9460	23	6,74	0,14	0,67	0,02	0,020	0,005
33	12900	64,4	148,6	5,64	55,4	5,42	0,002	0,023
34	8400	46,3	170,8	6,81	64,7	4,57	0,003	0,028
35	4477	60,4	64,7	2,70	20,6	2,30	0,002	0,027

Номер опыта	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
Конверсия в сернокислой среде								
1	4,84	2,51	4,63	0,47	2,04	0,57	0,18	0,54
2	0,6	0,58	0,66	0,08	0,31	0,080	0,053	0,081
3	0,1	0,06	0,09	0,01	0,06	0,012	0,004	0,015
4	0,44	0,26	0,50	0,058	0,24	0,067	0,020	0,071
5	1,42	0,42	0,74	0,096	0,40	0,13	0,043	0,137
6	1,03	1,73	0,88	0,10	0,46	0,12	0,040	0,13
7	0,84	0,62	0,47	0,061	0,25	0,084	0,026	0,084
8	0,85	3,19	3,53	0,27	0,95	0,16	0,042	0,16
9	0,60	0,55	0,89	0,09	0,32	0,087	0,025	0,070
10	0,83	0,94	1,62	0,17	0,73	0,18	0,053	0,150
11	0,86	0,73	1,48	0,13	0,49	0,46	0,10	0,19
12	1,70	0,49	0,98	0,12	0,54	0,17	0,053	0,13
13	0,12	0,21	0,40	0,033	0,11	0,028	0,007	0,023
14	0,018	0,043	0,039	0,003	0,012	0,0034	0,001	0,004
15	0,28	0,086	0,20	0,026	0,13	0,040	0,013	0,034
16	0,52	0,16	0,36	0,042	0,17	0,041	0,014	0,040
17	0,49	0,55	0,95	0,083	0,277	0,097	0,026	0,097
18	0,31	2,41	1,39	0,032	0,12	0,034	0,011	0,037
Конверсия в азотнокислой среде								
19	0,25	0,14	0,30	0,036	0,14	0,039	0,013	0,04
20	0,16	1,05	1,60	0,148	0,42	0,047	0,013	0,048
21	1,84	0,95	2,22	0,27	1,10	0,33	0,11	0,31
22	0,27	0,28	0,49	0,082	0,28	0,058	0,018	0,064
23	0,45	0,53	1,01	0,10	0,36	0,092	0,025	0,063
24	1,20	1,86	1,75	0,16	0,65	0,22	0,066	0,19
25	0,19	0,11	0,19	0,022	0,10	0,032	0,017	0,029
26	0,29	0,36	0,68	0,076	0,41	0,063	0,016	0,055
27	0,16	0,057	0,13	0,016	0,074	0,024	0,0065	0,023
28	0,42	0,14	0,30	0,037	0,19	0,056	0,018	0,048
29	0,18	0,30	0,38	0,038	0,15	0,042	0,011	0,046
30	0,30	0,17	0,35	0,043	0,18	0,050	0,017	0,054
31	0,14	0,065	0,13	0,018	0,073	0,022	0,007	0,023
Конверсия в солянокислой среде								
32	0,31	0,37	0,3	0,072	0,173	0,047	0,015	0,052
33	0,096	0,063	0,087	0,01	0,057	0,012	0,0036	0,015
34	0,19	0,17	0,20	0,022	0,16	0,025	0,0072	0,027
35	0,047	0,21	0,52	0,005	0,022	0,007	0,0027	0,008

Окончание приложения 5

Номер опыта	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃
Конверсия в сернокислой среде								
1	0,10	0,62	0,12	0,35	0,0471	0,29	0,037	17,3
2	0,016	0,091	0,020	0,054	0,0077	0,041	0,0054	2,68
3	0,0024	0,016	0,003	0,0096	0,0013	0,009	0,0011	0,39
4	0,013	0,074	0,015	0,046	0,006	0,040	0,005	1,85
5	0,030	0,193	0,038	0,11	0,015	0,019	0,019	3,82
6	0,004	0,022	0,005	0,01	0,002	0,012	0,001	1,22
7	0,018	0,13	0,024	0,073	0,0095	0,058	0,0076	2,76
8	0,025	0,16	0,030	0,09	0,013	0,08	0,012	9,56
9	0,011	0,061	0,011	0,033	0,0048	0,030	0,004	2,79
10	0,026	0,14	0,028	0,08	0,011	0,067	0,009	5,04
11	0,033	0,23	0,046	0,13	0,015	0,11	0,012	5,02
12	0,032	0,23	0,046	0,13	0,018	0,11	0,014	4,76
13	0,004	0,028	0,0057	0,018	0,0026	0,0035	0,033	1,39
14	0,0006	0,0036	0,0006	0,0021	0,0003	0,0017	0,0002	0,13
15	0,0075	0,051	0,010	0,030	0,0044	0,030	0,0038	0,94
16	0,0049	0,047	0,0092	0,036	0,0036	0,035	0,0029	1,49
17	0,012	0,072	0,013	0,037	0,006	0,031	0,004	1,75
18	0,0071	0,046	0,0091	0,027	0,0039	0,024	0,0033	4,47
Конверсия в азотнокислой среде								
19	0,0077	0,047	0,0088	0,025	0,0068	0,024	0,0032	1,08
20	0,006	0,028	0,0060	0,016	0,0024	0,013	0,0022	3,65
21	0,064	0,56	0,081	0,24	0,033	0,24	0,026	8,37
22	0,010	0,059	0,0116	0,035	0,0048	0,031	0,0039	1,67
23	0,014	0,10	0,020	0,06	0,0084	0,052	0,0065	2,89
24	0,039	0,50	0,053	0,21	0,022	0,17	0,018	7,11
25	0,0056	0,034	0,0073	0,022	0,0031	0,020	0,0024	1,78
26	0,008	0,042	0,007	0,021	0,003	0,019	0,0023	2,06
27	0,004	0,028	0,0057	0,018	0,0026	0,022	0,0026	0,58
28	0,010	0,070	0,013	0,041	0,0060	0,041	0,0051	1,38
29	0,006	0,052	0,0071	0,024	0,0031	0,021	0,0026	1,27
30	0,008	0,053	0,010	0,030	0,0043	0,029	0,0037	1,29
31	0,0045	0,028	0,0058	0,017	0,0025	0,015	0,0022	0,55
Конверсия в солянокислой среде								
32	0,009	0,058	0,012	0,037	0,005	0,035	0,004	1,50
33	0,0024	0,016	0,003	0,0096	0,0013	0,009	0,0011	0,39
34	0,0049	0,030	0,0064	0,021	0,0028	0,019	0,0024	0,89
35	0,0013	0,0095	0,0016	0,0051	0,0007	0,005	0,0006	1,85

**Содержание металлов в высушенных при 80 °С остатках
невскрытых минералов сорбционной конверсии
эвдиалитового концентрата в пересчете на оксиды
(номера опытов соответствуют номерам опытов в табл. 10)**

Номер опыта	Содержание, мас. %							
	$\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
Конверсия в сернокислой среде								
1	1,54	3,24	8,44	0,170	0,63	0,050	0,0098	0,0038
2	1,17	4,00	6,75	0,150	0,23	0,062	0,015	0,0089
3	2,64	8,77	5,49	0,108	0,99	0,072	0,052	0,0056
4	1,50	6,32	5,11	0,102	0,76	0,037	0,019	0,0047
5	1,60	4,88	4,59	0,122	0,64	0,040	0,010	0,0043
6	1,22	6,11	5,31	0,134	0,79	0,062	0,020	0,0032
7	1,34	5,40	4,28	0,110	0,63	0,050	0,006	0,0038
8	1,23	6,13	5,62	0,148	0,65	0,045	0,011	0,0041
9	1,19	3,66	4,50	Н. а.	0,55	0,036	0,021	0,0031
10	1,32	5,61	2,74	0,060	0,53	0,031	0,024	0,0036
11	1,39	5,29	7,19	0,144	0,67	0,024	0,0065	0,0042
12	1,09	4,81	6,64	0,114	0,58	0,042	0,019	0,0040
13	1,00	5,30	3,96	0,084	0,49	Н. а.	0,011	0,0030
14	1,48	9,53	2,30	0,046	1,45	0,030	0,021	0,0066
15	1,33	4,92	7,79	0,084	0,51	0,034	0,030	0,0030
16	1,37	7,54	2,38	0,061	0,65	0,021	0,004	0,0037
17	0,99	2,67	3,78	0,093	0,61	0,035	0,016	0,0020
18	1,20	3,24	3,36	0,070	0,57	0,038	0,024	0,0035
Конверсия в азотнокислой среде								
19	1,81	2,82	9,80	0,226	0,80	0,036	0,012	0,004
20	1,82	4,21	9,78	0,210	0,63	0,031	0,011	0,010
21	1,75	3,44	11,3	0,249	0,84	0,036	0,014	0,008
22	1,67	2,98	6,45	0,140	0,73	0,030	0,016	0,005
23	2,08	2,71	11,9	0,240	0,76	0,057	0,012	0,008
24	1,70	3,30	11,2	0,239	0,78	0,022	0,019	0,004
25	1,32	6,76	2,88	0,069	0,740	0,054	0,011	0,004
26	1,61	5,32	6,48	0,108	1,04	0,121	0,020	0,008
27	1,11	2,47	4,31	0,076	0,46	0,019	0,011	0,002
28	1,45	6,44	6,42	0,072	0,62	0,032	0,036	0,004
29	1,53	7,37	6,69	0,130	1,11	0,038	0,002	0,001
30	1,87	6,22	4,58	0,092	1,12	0,074	0,007	0,006
31	0,24	2,05	7,63	0,156	0,75	0,029	0,016	0,004
Конверсия в солянокислой среде								
32	1,64	3,84	6,74	0,146	0,67	0,02	0,020	0,005
33	1,47	7,31	4,66	0,094	1,06	0,039	0,021	0,0060
34	1,11	6,41	4,89	0,120	0,99	0,076	0,004	0,0048
35	1,31	4,31	3,99	0,100	1,02	0,033	0,009	0,0051

Продолжение приложения 6

Номер опыта	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Конверсия в сернокислой среде									
1	11,0	1,09	0,17	4,06	1,73	1,41	3,42	3,54	Н. а.
2	7,45	1,79	0,48	2,15	2,16	1,53	3,13	5,58	48,8
3	8,15	2,41	0,83	4,09	4,05	1,64	3,97	5,62	Н. а.
4	8,71	2,70	0,61	3,79	4,02	1,74	4,41	6,26	Н. а.
5	7,33	1,86	0,41	3,84	3,11	1,21	2,59	5,11	44,0
6	5,98	2,43	0,47	2,63	2,92	1,21	3,84	4,89	–
7	7,96	2,14	0,37	4,04	3,32	1,30	3,08	5,52	45,6
8	6,49	2,93	0,62	3,00	2,48	0,65	5,48	7,11	52,2
9	6,69	3,88	0,71	2,91	1,28	0,87	7,15	8,06	41,0
10	5,48	3,17	0,68	3,88	2,67	0,68	5,74	6,60	42,5
11	6,39	0,96	0,62	1,99	1,50	1,07	5,23	4,36	45,9
12	5,44	2,41	0,50	2,13	2,06	0,99	4,28	6,13	54,1
13	7,90	2,56	0,38	3,19	1,50	1,26	4,29	4,54	39,8
14	7,47	4,12	0,88	2,67	3,01	0,99	6,21	6,58	Н. а.
15	9,44	2,59	0,57	4,53	2,57	1,94	3,88	6,60	48,2
16	6,73	3,58	0,60	2,15	2,19	1,02	6,19	7,18	Н. а.
17	4,71	2,65	0,35	1,99	1,01	0,58	3,95	3,96	Н. а.
18	5,03	3,50	0,57	2,55	1,33	0,80	5,68	6,48	Н. а.
Конверсия в азотнокислой среде									
19	10,0	1,21	0,25	4,07	2,0	1,87	1,99	4,45	42,8
20	10,7	1,26	0,53	3,36	2,6	2,15	2,27	5,22	47,9
21	8,74	1,22	0,36	3,43	2,05	1,70	2,66	5,04	44,9
22	7,97	1,94	0,44	5,16	2,67	1,75	3,22	5,68	42,0
23	9,99	1,42	0,35	3,43	1,92	1,84	2,42	5,10	47,6
24	8,69	1,75	0,37	3,41	1,97	1,62	2,97	4,94	51,3
25	6,57	3,05	0,62	2,67	2,29	1,13	5,44	6,34	Н. а.
26	7,73	3,05	0,57	5,43	2,08	1,58	4,86	8,25	49,8
27	5,25	0,78	0,19	2,82	1,47	1,06	1,75	2,43	Н. а.
28	8,61	2,92	0,76	3,29	2,70	1,76	4,49	7,98	47,9
29	8,90	2,21	0,55	5,39	3,48	1,92	3,86	5,64	Н. а.
30	7,81	3,69	0,71	3,26	2,24	1,29	6,29	7,14	Н. а.
31	8,44	1,66	0,28	3,80	1,02	1,73	2,56	4,77	Н. а.
Конверсия в солянокислой среде									
32	7,95	1,96	0,44	5,22	2,24	1,73	3,42	5,51	41,5
33	7,38	3,04	0,61	2,48	2,48	1,36	4,61	5,67	Н. а.
34	8,58	3,05	0,42	2,38	1,82	1,61	4,79	7,54	Н. а.
35	5,75	2,63	0,67	2,84	1,39	0,85	3,65	4,86	Н. а.

Номер опыта	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
Конверсия в сернокислой среде								
1	0,26	0,22	0,49	0,052	0,22	0,059	0,017	0,060
2	0,23	0,21	0,30	0,034	0,18	0,045	0,013	0,047
3	0,20	0,61	1,16	0,113	0,35	0,049	0,013	0,057
4	0,22	0,34	0,50	0,060	0,24	0,050	0,014	0,056
5	0,25	0,31	0,53	0,058	0,23	0,045	0,013	0,049
6	0,11	0,27	0,51	0,052	0,16	0,026	0,007	0,029
7	0,25	0,24	0,39	0,056	0,19	0,043	0,013	0,045
8	0,13	0,25	0,49	0,049	0,17	0,032	0,009	0,037
9	0,11	0,25	0,50	0,049	0,16	0,026	0,007	0,029
10	0,11	0,29	0,56	0,055	0,17	0,029	0,008	0,033
11	0,34	0,25	0,46	0,051	0,161	0,028	0,008	0,028
12	0,12	0,23	0,42	0,048	0,15	0,027	0,008	0,027
13	0,12	0,21	0,40	0,033	0,11	0,028	0,007	0,023
14	0,08	0,33	0,56	0,066	0,30	0,039	0,008	0,046
15	0,31	0,22	0,40	0,054	0,18	0,035	0,010	0,035
16	0,08	0,31	0,53	0,078	0,24	0,031	0,008	0,038
17	0,08	0,24	0,44	0,042	0,12	0,016	0,004	0,018
18	0,11	0,26	0,51	0,050	0,15	0,025	0,007	0,028
Конверсия в азотнокислой среде								
19	0,41	0,27	0,49	0,057	0,23	0,067	0,021	0,068
20	0,42	0,25	0,48	0,064	0,24	0,070	0,021	0,073
21	0,30	0,26	0,53	0,059	0,23	0,056	0,017	0,056
22	0,27	0,28	0,49	0,082	0,28	0,058	0,018	0,064
23	0,38	0,32	0,64	0,073	0,29	0,072	0,022	0,075
24	0,30	0,27	0,54	0,061	0,24	0,056	0,017	0,057
25	0,11	0,25	0,52	0,070	0,24	0,033	0,009	0,039
26	0,17	0,34	0,64	0,062	0,22	0,038	0,011	0,042
27	0,17	0,22	0,43	0,036	0,13	0,029	0,008	0,024
28	0,25	0,29	0,48	0,068	0,21	0,034	0,010	0,035
29	0,28	0,24	0,43	0,058	0,22	0,066	0,018	0,074
30	0,28	0,36	0,54	0,068	0,41	0,052	0,014	0,061
31	0,05	0,05	0,02	0,013	0,05	0,012	0,004	0,013
Конверсия в солянокислой среде								
32	0,30	0,23	0,48	0,073	0,25	0,060	0,018	0,065
33	0,16	0,20	0,56	0,058	0,27	0,041	0,011	0,045
34	0,12	0,20	0,43	0,045	0,16	0,032	0,009	0,036
35	0,12	0,23	0,58	0,060	0,19	0,029	0,008	0,031

Окончание приложения 6

Номер опыта	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃
Конверсия в сернокислой среде								
1	0,0105	0,0631	0,0124	0,0356	0,0050	0,0309	0,0038	1,54
2	0,0079	0,0405	0,0089	0,0240	0,0037	0,0208	0,0027	1,16
3	0,0070	0,0369	0,0078	0,0212	0,0030	0,0183	0,0025	2,64
4	0,0077	0,0404	0,0089	0,0240	0,0034	0,0203	0,0028	1,50
5	0,0078	0,0430	0,0086	0,0260	0,0035	0,0219	0,0029	1,60
6	0,0042	0,0221	0,0046	0,0128	0,0019	0,0121	0,0015	1,22
7	0,0078	0,0446	0,0089	0,0265	0,0036	0,0227	0,0030	1,34
8	0,0053	0,0279	0,0060	0,0166	0,0022	0,0150	0,0017	1,23
9	0,0039	0,0220	0,0042	0,0127	0,0017	0,0109	0,0014	1,19
10	0,0045	0,0242	0,0048	0,0142	0,0019	0,0124	0,0015	1,32
11	0,0065	0,0237	0,0049	0,0140	0,0020	0,0125	0,0016	1,39
12	0,0042	0,0226	0,0046	0,0134	0,0019	0,0117	0,0016	1,09
13	0,0040	0,0230	0,0040	0,0140	0,0020	0,0130	0,0020	1,00
14	0,0042	0,0167	0,0035	0,0093	0,0013	0,0081	0,0011	1,48
15	0,0060	0,0376	0,0068	0,0201	0,0028	0,0187	0,0022	1,33
16	0,0041	0,0190	0,0039	0,0107	0,0015	0,0102	0,0012	1,34
17	0,0024	0,0136	0,0025	0,00703	0,0009	0,0062	0,0008	0,99
18	0,0041	0,0218	0,0044	0,0122	0,0018	0,0105	0,0014	1,20
Конверсия в азотнокислой среде								
19	0,013	0,074	0,015	0,047	0,007	0,040	0,006	1,81
20	0,014	0,074	0,016	0,045	0,007	0,038	0,005	1,82
21	0,010	0,059	0,012	0,036	0,005	0,031	0,004	1,75
22	0,010	0,059	0,012	0,035	0,005	0,031	0,004	1,67
23	0,013	0,074	0,015	0,045	0,006	0,039	0,005	2,08
24	0,015	0,058	0,012	0,035	0,005	0,031	0,004	1,70
25	0,005	0,024	0,005	0,014	0,002	0,013	0,002	1,32
26	0,006	0,036	0,007	0,020	0,003	0,017	0,002	1,61
27	0,004	0,025	0,005	0,015	0,002	0,014	0,002	1,11
28	0,005	0,032	0,006	0,017	0,002	0,016	0,002	1,45
29	0,010	0,053	0,011	0,031	0,004	0,026	0,004	1,53
30	0,007	0,035	0,007	0,020	0,003	0,017	0,002	1,82
31	0,002	0,012	0,003	0,007	0,001	0,006	0,0008	0,24
Конверсия в солянокислой среде								
32	0,0107	0,064	0,013	0,038	0,0051	0,033	0,0042	1,64
33	0,0060	0,031	0,0066	0,018	0,0024	0,015	0,0021	1,47
34	0,0052	0,028	0,0059	0,016	0,0022	0,015	0,0017	1,11
35	0,0043	0,022	0,0048	0,013	0,0018	0,011	0,0015	1,31

**Содержание оксидов металлов в высушенных при 80 °С кремнегелях,
полученных при сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата
(номера опытов соответствуют номерам опытов в табл. 10)**

Номер опыта	Содержание, мас. %							
	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
Конверсия в сернокислой среде								
6	Н. а.	0,97	4,57	0,11	0,97	0,058	0,0060	0,0014
13	55,3	1,10	4,48	0,13	0,64	0,046	0,0034	0,0012
17	Н. а.	0,81	6,60	0,14	0,76	0,044	0,0015	0,0079
Конверсия в азотнокислой среде								
25	Н. а.	0,84	2,07	0,07	0,44	0,054	0,0050	0,0018
26	60,1	0,62	4,48	0,14	0,83	0,022	0,0037	0,0014
27	55,1	0,60	3,33	0,10	0,67	0,044	0,0024	0,0013
Конверсия в солянокислой среде								
33	Н. а.	0,97	3,19	0,094	0,65	0,039	0,0082	0,0026
34	Н. а.	1,48	5,56	0,16	1,03	0,058	0,0118	0,0059
35	Н. а.	1,07	3,72	0,12	0,80	0,082	0,0042	0,0023
Номер опыта	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Конверсия в сернокислой среде								
6	3,47	0,59	0,14	1,04	0,42	0,32	1,35	1,35
13	2,99	0,16	0,10	0,73	0,39	0,23	0,48	1,33
17	2,44	0,53	0	0,04	0,15	0,21	0,34	0,75
Конверсия в азотнокислой среде								
25	2,70	0,74	0,12	0,44	0,30	0,33	1,17	2,00
26	4,05	0,37	0,055	0,85	0,20	0,25	0,51	0,75
27	3,15	0,52	0,075	0,78	0,42	0,27	0,42	1,24
Конверсия в солянокислой среде								
33	3,07	0,79	0,14	2,84	0,40	0,45	1,21	2,54
34	5,56	1,49	0,23	4,53	0,59	0,94	2,57	3,79
35	3,67	1,05	0,26	1,06	0,42	0,42	1,40	2,76
	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
Конверсия в сернокислой среде								
6	0,049	0,075	0,147	0,0151	0,049	0,0094	0,003	0,011
13	0,032	0,042	0,082	0,0084	0,030	0,0076	0,002	0,007
17	0,040	0,040	0,078	0,0080	0,030	0,0063	0,002	0,006
Конверсия в азотнокислой среде								
25	0,048	0,072	0,144	0,015	0,055	0,0119	0,0032	0,012
26	0,033	0,036	0,072	0,008	0,031	0,0070	0,0020	0,007
27	0,042	0,034	0,070	0,008	0,031	0,0089	0,0025	0,008
Конверсия в солянокислой среде								
33	0,083	0,12	0,24	0,024	0,084	0,016	0,0048	0,018
34	0,153	0,17	0,36	0,039	0,148	0,034	0,0102	0,038
35	0,069	0,16	0,18	0,018	0,065	0,014	0,0041	0,015

Окончание приложения 7

Номер опыта	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	ΣTr ₂ O ₃
Конверсия в сернокислой среде								
6	0,002	0,009	0,002	0,005	0,0008	0,005	0,0006	0,38
13	0,001	0,006	0,001	0,004	0,0005	0,004	0,0004	0,23
17	0,001	0,007	0,001	0,004	0,0005	0,003	0,0004	0,23
Конверсия в азотнокислой среде								
25	0,0019	0,0104	0,0022	0,0060	0,00081	0,0128	0,0015	0,40
26	0,0012	0,0071	0,0014	0,0040	0,00056	0,0035	0,0004	0,22
27	0,0014	0,0084	0,0016	0,0052	0,00067	0,005	0,00057	0,23
Конверсия в солянокислой среде								
33	0,0027	0,015	0,0033	0,0088	0,0012	0,0074	0,0010	0,63
34	0,0061	0,033	0,0070	0,0197	0,0027	0,0182	0,0021	1,04
35	0,0023	0,013	0,0028	0,0076	0,0010	0,0063	0,0009	0,55



ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
ИМ. И.В. ТАНАНАЕВА ФИЦ КНЦ РАН

РОССИЯ, 184209, Мурманская область, г. Апатиты, мкр. Академгородок, 26а

ISBN 978-5-91137-476-1



9 785911 137476 1

