

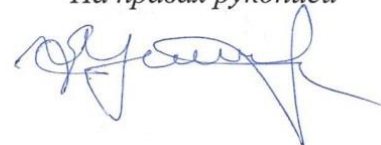
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Северский технологический институт –

филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего
образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

(СТИ НИЯУ МИФИ)

На правах рукописи



Муслимова Александра Валерьевна

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ИЗ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Специальность 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных
элементов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель

Софронов В.Л., доктор
технических наук, профессор

Северск 2019

Оглавление

Введение.....	4
1 Аналитический обзор.....	10
1.1 Общая характеристика монацита	10
1.2 Способы переработки монацитовых концентратов.....	11
Выводы	27
2 Исследования особенностей исходного сырья	29
2.1 Методика анализов.....	29
2.2 Исследование особенностей монацитовых концентратов	34
Выводы	44
3 Исследование особенностей взаимодействия монацитового концентрата и его основных составляющих с гидродифторидом аммония термогравиметрическим методом	45
3.1 Методики экспериментов и методы анализов.....	45
3.1.1 Методика синтеза фосфата неодима	45
3.1.2 Методы анализа	47
3.2 Термодинамика взаимодействия монацита с гидродифторидом аммония.....	50
3.3 Исследования закономерностей взаимодействия фосфатов редкоземельных элементов легкой группы с гидродифторидом аммония	54
3.4 Исследование особенностей взаимодействия монацитового концентрата с гидродифторидом аммония	70
Выводы	72
4 Исследование процесса извлечения редкоземельных элементов из монацитового концентрата.....	74
4.1 Методы анализа и методики экспериментов.....	74
4.1.1 Методы анализа	74
4.1.2 Методики экспериментов	78
4.2 Исследование азотнокислотного разложения монацитового концентрата.....	88
4.2.1 Термодинамика процесса разложения монацита азотной кислотой	88

4.2.2 Исследование разложения монацитового концентрата азотной кислотой при атмосферном давлении.....	90
4.2.3 Результаты исследований процесса азотнокислотного вскрытия монацитового концентрата при повышенном давлении.....	91
4.2.4 Экстракционная очистка азотнокислотных растворов вскрытия монацитового концентрата.....	97
4.3 Исследование сернокислотного разложения монацитового концентрата	103
4.4 Переработка монацитового концентрата фтораммонийно-сернокислотным способом.....	108
4.4.1 Исследование взаимодействия гидродифторида аммония с монацитовым концентратом	108
4.4.2 Сульфатизация продукта, полученного после обработки монацитового концентрата гидродифторидом аммония.....	121
Выводы	134
5 Особенности взаимодействия монацитового концентрата с гидродифторидом аммония и серной кислотой	136
5.1 Методы анализа монацитового концентрата и продуктов его переработки.	136
5.2 Исследование особенностей взаимодействия монацитового концентрата с гидродифторидом аммония и продуктов их взаимодействия с серной кислотой	138
5.3 Принципиальная технологическая схема процесса.....	160
Выводы	162
Заключение	163
Список сокращений и условных обозначений.....	165
Список литературы	167
Приложение А. Акт о реализации научных положений кандидатской диссертации.....	179
Приложение Б. Технология переработки монацитовых концентратов фтораммонийно-сернокислотным способом.....	180

Введение

Актуальность работы. Новейшие технологии, которые обеспечивают научно-технический прогресс, опираются на уникальные свойства редкоземельных элементов (РЗЭ) и их соединений. С их использованием связано развитие атомной энергетики, лазерной технологии, электронно-вычислительной техники, волоконной оптики, высокоэнергетических магнитов и так далее.

Китай является основным поставщиком РЗЭ (до 95 % мирового производства). В России в настоящее время производство РЗЭ практически отсутствует, за исключением извлечения РЗЭ в небольших объемах из апатитового сырья и продуктов его переработки (ООО «ЛИТ», ГК «Скайград», ОАО «ГМЗ», ПАО «Акрон» [1, 2]) и растворов подземного выщелачивания урановых руд (АО «Далур»). Кроме этого ОАО «СМЗ» осуществляет выпуск коллективного концентрата карбонатов РЗЭ.

Источник РЗЭ, уже представленный в виде концентратов, готовых к переработке, – монацитовые концентраты базы хранения ГКУ СО «УралМонацит» (Свердловская область, г. Красноуфимск), содержащие также торий. В связи с этим база хранения является также источником экологической и социальной напряженности в регионе, особенно на фоне запланированного строительства мусороперерабатывающего комплекса и полигона («Открытое обращение к Губернатору Свердловской области Е.В. Куйвашеву» от 29.01.2019). На данный момент не сделан окончательный выбор способа переработки концентратов. Существующие промышленно освоенные щелочная и серноокислотная технологии предполагают отделение тория от РЗЭ лишь при гидрометаллургической переработке, что значительно увеличивает объем жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Кроме того, остается открытым вопрос об обращении с выделенным торием (Перечень поручений Президента по итогам совещания по вопросу развития производства и потребления редкоземельных металлов Пр-1566 от 26.08.2016). В связи с этим работы по усовершенствованию технологий переработки редкоземельного (РЗ) сырья с извлечением из него концентрата РЗЭ, очисткой его от примесей, в том числе от тория, на стадии

вскрытия, и снижения объемов ЖРО, являются **актуальными**.

Работа выполнена в рамках программы «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов» государственной программы РФ «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности», ГК № 13411.0924800.05.026 «Разработка промышленной технологии дезактивации суммарного концентрата РЗМ, полученного при переработке минерального и техногенного сырья», хоздоговорных работ с АО «СХК», АО «ВНИИХТ», ООО «Интермикс Мет», при финансовой поддержке Минобрнауки России, Государственное задание № 10.3031.2017/ПЧ от 31.05.2017 г.

Объектом исследования является образец монацитового концентрата с базы хранения ГКУ СО «УралМонацит» (склад 12, партия 158, место 45).

Предметом исследования является извлечение РЗЭ из монацитового концентрата.

Степень разработанности темы исследования. Первые работы по исследованию способов разложения монацита относятся к началу двадцатого века, в Советском Союзе – к середине двадцатого века.

В СССР монацит перерабатывали в промышленном масштабе на Московском заводе Полиметаллов по щелочно-экстракционной технологии с целью получения тория ядерной чистоты. Промышленно освоенными остаются серноокислотный и щелочной методы, и значительная часть работ, проводимых в последнее время, посвящена их совершенствованию.

Исследованиям по переработке РЗ-сырья, в том числе монацита, посвящены работы Косынкина В.Д., Моисеева С.Д. (АО «ВНИИХТ»); Чекмарева А.М., Степанова С.И. (РХТУ им. Д.И. Менделеева); Ануфриевой С.И., Лихникевич Е.Г. (ФГБУ «ВИМС»); Валькова А.В., Сергиевского В.В. (НИЯУ МИФИ); Юрасовой О.В., Гасанова А.А. (АО «Гиредмет»); Кузьмина В.И., Пашкова Г.Л. (ИХХТ СО РАН) и многих других.

Исследованию фторидных и фтораммонийных способов переработки различных соединений посвящены исследования Ракова Э.Г. (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Карелина А.И., Буйновского А.С., Софронова В.Л. (СТИ НИЯУ

МИФИ), гидрофторированию топаза, циркона, берилла и др. – Мельниченко Е.И., Лапташ Н.М. (ИХ ДВО РАН), монацитовых концентратов – Дьяченко А.Н. (НИ ТПУ). Детальные исследования вещественного состава разных партий концентратов с базы хранения ГКУ СО «УралМонацит» проведены Репиной С.А., радиационной обстановки – Жуковским М.В., Екидиным А.А. (УрО РАН).

За рубежом проводятся активные исследования по выделению РЗЭ из различного сырья. За последние несколько лет имеются публикации по переработке монацита австралийских авторов (Demol J., Ho E., Merritt R.R.), египетских (Abdel-Rehim A.M., El-Nadi Y.A.), корейских (Kumari A., Jha M.K., Hait J.), индийских (Goswami D., Das A.), бразильских (Lopes F.W.B.), китайских (Wu W.Y., Shi W., Zhu G., Hu X.W., Lin L.I.), американских (Brisson V.L., Kim E., Osseo-Asare K.) и ряда других.

Целью работы является исследование процесса извлечения редкоземельных элементов из монацитового концентрата. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- 1) изучить особенности исходного сырья;
- 2) установить закономерности взаимодействия фосфатных РЗ-минералов с гидродифторидом аммония термogrавиметрическим методом;
- 3) исследовать фтораммонийно-серноокислотный способ вскрытия монацитового концентрата, сравнить его с кислотными методами (азотнокислотным и серноокислотным) и предложить технологическую схему его переработки.

Научная новизна работы заключается в том, что:

- 1) установлены условия фтораммонийно-серноокислотного способа переработки монацитовых концентратов, позволяющие на стадии выщелачивания при степенях извлечения в раствор сульфатов редкоземельных элементов на уровне 94,0-99,0 % отделить от них, оставив в нерастворенном остатке до 97,3 % тория и до 99,6 % титана в виде пирофосфатов, и до 90,1 % железа в виде фосфата;
- 2) установлена стадийность взаимодействия монацитового концентрата и

его основных составляющих с гидрофторидом аммония термогравиметрическим методом, и определены кажущиеся энергии активации стадий процесса;

3) показано, что при взаимодействии монацитового концентрата с гидрофторидом аммония в первую очередь в реакцию вступают примесные минералы концентрата, и лишь затем – монацит. Часть выделяющейся фосфорной кислоты реагирует с компонентами расплава с образованием, в частности, фосфата железа, а часть, переходя в пиррофосфорную кислоту, образует пиррофосфат тория;

4) доказано, что при сульфатизации продукта гидрофторирования монацитового концентрата образуется пиррофосфат титана.

Практическая значимость:

1) разработан фтораммонийно-серноокислотный способ переработки монацитового концентрата и подобраны оптимальные условия, позволяющие при извлечении РЗЭ на уровне 94,0-99,0 % на стадии выщелачивания отделить до 97,3 % тория от его содержания в исходном концентрате при использовании гидрофторида аммония в количестве 80 % и серной кислоты в количестве 110-130 % от стехиометрически необходимых;

2) предложена принципиальная технологическая схема переработки монацитовых концентратов фтораммонийно-серноокислотным способом.

Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, используются в СТИ НИЯУ МИФИ при подготовке специалистов направления 18.05.02 в рамках дисциплины «Химия и технология редких и рассеянных элементов и материалы на их основе». Получен акт о реализации научных положений диссертации от АО «СХК» от 21.11.2017.

Методология и методы исследования. Методология работы включает обоснование выбора способов переработки монацитового сырья, выделение особенностей его вещественного состава, определение оптимальных характеристик его переработки фтораммонийно-серноокислотным и азотнокислотным методами, определение особенностей поведения ряда примесей,

разработку технологических процессов фтораммонийно-сернокислотной переработки монацита. В работе использованы современные химические, физические и физико-химические методы изучения состава и свойств исходного сырья и продуктов его переработки. Экспериментальные исследования выполнены в лабораторных и частично укрупненно-лабораторных масштабах.

Положения, выносимые на защиту:

1) результаты исследований особенностей вещественного состава образца партии монацитового концентрата ГКУ СО «УралМонацит»;

2) результаты исследования закономерностей взаимодействия монацитового концентрата и его основных составляющих с гидродифторидом аммония термогравиметрическим методом;

3) особенности фтораммонийно-сернокислотной переработки монацитового концентрата, включающей: вскрытие монацита гидродифторидом аммония, сульфатизацию продукта его гидрофторирования и выщелачивание сульфатов, позволяющие отделить до 97,3 % тория от РЗЭ.

Личный вклад автора в работы, включенные в материалы диссертации, состоял в анализе научно-технических и патентных источников; постановке цели и задач исследования; выполнении и участии в осуществлении экспериментальных исследований и анализов различных продуктов, интерпретации и обобщении результатов, подготовке материалов к публикации и их апробации.

Степень достоверности результатов. В работе использованы современное физико-химические методы анализа. Анализ состава образца проведен несколькими методами, включая химические. Часть анализов проведена в сертифицированных лабораториях (масс-спектральный, нейтронно-активационный). Атомно-эмиссионный анализ проводили с использованием стандартных образцов производства ООО НПП «СКАТ» (г. Новосибирск). При анализе результатов учтены величины стандартных отклонений и погрешности эксперимента. Результаты работы не противоречат современным научным представлениям об основных закономерностях переработки РЗ сырья,

содержащего торий.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались на 14 научно-технических конференциях, в частности, на Всероссийской конференции по редкоземельным материалам «Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России РЗМ-2013» (Томск), I Международном симпозиуме «Редкие и редкоземельные элементы: добыча, разделение и современные материалы» (2014, Ереван), VII Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности (Алматы, 2014), Научно-практической конференции «Молодежь ЯТЦ: Наука, производство, экологическая безопасность» (2017, Железногорск).

Публикации. По результатам работы опубликовано 25 печатных работ, в том числе 4 научные статьи (из них 2 статьи в журналах, включенных перечень рецензируемых научных изданий ВАК, и 2 – в журналах, включенных в базы цитирования Scopus и Web of Science), 14 тезисов докладов на конференциях различного уровня, 4 патента РФ, главы в двух монографиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения, списка литературы, включающего 125 наименований. Работа изложена на 190 страницах, включая 66 рисунков, 39 таблиц, два приложения.

1 Аналитический обзор

1.1 Общая характеристика монацита

Монацит – минерал, представляющий собой безводный фосфат РЗЭ (главным образом церия и лантана) и тория. Его формулу можно представить как $(Ln,Th)PO_4$ [3]. Монацит наряду с бастнезитом относится к основным промышленным минералам-концентраторам РЗЭ. Основная часть РЗЭ сосредоточена в запасах бастнезитовых и монацитовых руд месторождений Австралии, Бразилии, КНР, Индии, Малайзии, ЮАР, Шри-Ланке, Таиланда, США, Канада. В основном монацит добывают в Австралии (75 % мировой добычи), Индии, Бразилии, Тайване, ранее монацит также активно перерабатывали в США. Зачастую является побочным продуктом добычи рутила, циркона, ильменита, магнетита.

Концентраты монацита, хранящегося на базе «УралМонацит» (Красноуфимск, Свердловская область), представляют собой примерно 800 различных партий концентрата из различных источников. Общая масса концентратов оценивается на уровне 72-82 тыс. тонн [4, 5]. Их минеральный и химический состав различается, иногда существенно.

Наиболее обширные исследования состава различных партий Красноуфимского концентрата приведены в работах [5, 6] на примере 34 партий. Содержание монацита в концентратах оценено от 78 до 100 %, также авторами на основании данных о химическом составе, по форме зерен, окраске, степени прозрачности предложена предварительная классификация монацита:

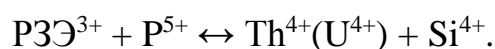
- монацит-1, отличающийся наличием вростков другого минерала – хаттонита $ThSiO_4$, и, как следствие, повышенным содержанием кремния;
- монацит-2, содержащий увеличенные концентрации оксидов РЗЭ;
- монацит-3 с более низкими концентрациями ряда примесей (например, ThO_2 не превышает 4 мас. % и менее);
- монацит-4, в составе которого всегда присутствует до 10 % мас. ThO_2 .

Удельная активность концентратов Красноуфимской базы по U-238 –

7100 Бк/кг, по Th-232 (без дочерних продуктов деления) 229000 Бк/кг. Данный концентрат в соответствии с СанПиН 2.6.1.2800-10 относится к IV классу минерального сырья.

Содержание РЗЭ в монаците может достигать 56-76 мас. %, P_2O_5 - 18,4-31,5 мас. %, ThO_2 – 5-10 мас. %, U_3O_8 – менее 1 мас. % [7]. Радиоактивные свойства концентрата определяются наличием природных радионуклидов ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U и их дочерних продуктов распада [8]. Уран изоморфно замещает в монаците торий и РЗЭ (преимущественно иттриевой группы). Торий изоморфно замещает в монаците церий и другие РЗЭ преимущественно цериевой группы [8].

Монацит часто имеет зональное строение и, соответственно, разный химический состав зон. Также для монацита возможен широкий изоморфизм с хаттонитом $Th(SiO)_4$ и чералитом $(Th,Ca,Ce)(PO_4,SiO_4)$ [6, 9]. Вследствие изоструктурности торий изоморфно замещает в кристаллической решетке РЗЭ, а $(SiO_4)^{4-}$ замещает $(PO_4)^{3-}$. Механизм зарядовой компенсации данного замещения можно упрощенно описать схемой [6, 10]:



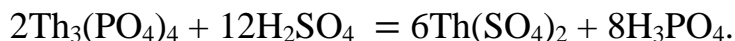
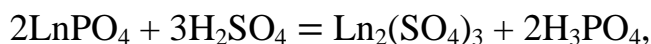
На основании этого можно сделать вывод о вероятной нецелесообразности применения основных промышленных методов переработки данного концентрата монацита. Так, при щелочной переработке из-за невысокого и непостоянного качества концентрата увеличивается расход достаточно дорогого вскрывающего агента на разложение балластных примесей. Присутствие же в части партий монацита вростков минералов-силикатов повлечет снижение степени извлечения РЗЭ при кислотной переработке и увеличит продолжительность сульфатизации.

1.2 Способы переработки монацитовых концентратов

Для промышленной переработки монацитовых концентратов используют серноокислотный и щелочной методы.

Серноокислотный метод переработки монацитовых концентратов является первым способом, нашедшим промышленное применение. Его достоинствами являются относительная дешевизна серной кислоты и

возможность использования концентрата либо в неизмельченном виде, либо измельчая его до крупности 0,076-0,152 мм. Упрощенно взаимодействие основных компонентов монацита с серной кислотой можно описать реакциями:



В работе [11] также указаны реакции разложения силиката тория и гидратированного диоксида кремния серной кислотой. Для осуществления процесса измельченный концентрат вносят в концентрированную H_2SO_4 , нагретую до 200-240 °С, расход кислоты – 250-300 % по отношению к теоретически необходимому количеству. В ряде работ отражены исследования процесса сульфатизации при других температурах. Например, предложено снизить температуру сульфатизации до 160 °С при расходе 1,5 тонны серной кислоты на тонну концентрата [12, 13]. При этом степени вскрытия концентрата несколько снижаются. В другой работе [14] предложено увеличить температуру сульфатизации до 250-300 °С, что позволяет снизить продолжительность до 30 минут, и снизить расход серной кислоты до 1,2-1,4 тонны на тонну концентрата. При этом на стадии выщелачивания достигается отделение от части тория за счет образования малорастворимого в сернокислых растворах пирофосфата тория. Данное направление получило развитие в работе [15], где показано, что при температуре 300 °С степень извлечения РЗЭ из сульфатного спека в раствор выщелачивания составляет 99 %, тория – 35 %, фосфора – 79 %. При дальнейшем нагреве спека до 500 °С наблюдается снижение извлечения РЗЭ легкой группы до 80 %, тяжелой – до 71 %, тория – до 8,3 %, фосфора – до 4,7 %.

Для отделения Ra-228 на стадии вскрытия предлагается вводить в серную кислоту соли бария, в результате происходит соосаждение радия с сульфатом бария [16, 17]. При этом также наблюдалось соосаждение и сульфата тория, причем из получаемого осадка торий выщелачивался значительно хуже, чем при сульфатизации без использования солей бария [17].

Полученный сульфатный спек обрабатывают водой. При соотношении Т:Ж = 1:(9–20) полностью растворяются сульфаты РЗЭ и тория, при Т:Ж = 1:(2–5) в

раствор переходит большая часть сульфатов РЗЭ и ~ 50% тория. В связи с тем, что растворимость сульфатов РЗЭ с повышением температуры уменьшается (таблицы 1.1-1.2), рекомендуется выщелачивать охлажденной (не выше 14 °С) водой [11]. Для предотвращения выпадения труднорастворимых кристаллов гидратированных сульфатов растворы после выщелачивания не рекомендуется оставлять на продолжительное время [18, 19].

Таблица 1.1 – Растворимость сульфатов некоторых металлов в воде

Соединение	Ед. изм.	Растворимость при температуре, °С						Источник
		0	20	25	50	75	100	
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, мас. %	2,9	–	1,9-2,1	1,3-1,5	1,0	0,7	[20]
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Th}(\text{SO}_4)_2$	0,74	1,38	–	5,22	–	–	[21]
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	г/100 г	9,41	2,54	–	1,32	–	–	
$\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	г/100 г	–	152	–	–	–	–	[22]

Таблица 1.2 – Растворимость сульфата лантана в серной кислоте (25 °С)

Соединение	Ед. изм.	Растворимость при концентрации H_2SO_4 , н.								Источник
		0	0,505	1,1	2,16	4,321	6,685	12,6	15,15	
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, мас. %	2,483	2,934	3,118	3,156	1,927	0,9217	0,3709	0,3037	[20]

Дальнейшая переработка полученных растворов преследует цель наиболее полного выделения редкоземельных элементов и, по возможности, более полного отделения их от примесей. К основным способам можно отнести осаждение двойных сульфатов, осаждение оксалатов, дробное осаждение фосфатов, жидкостную экстракцию и ионный обмен.

К основным недостаткам сернокислотной технологии переработки монацита можно отнести:

- не очень высокая растворимость сульфатов, особенно в присутствии серной кислоты, что влечет за собой значительное разбавление растворов выщелачивания и невысокую эффективность разделения тория и РЗЭ;

- необходимость отделения фосфат-ионов;

- высокая коррозионная активность концентрированных растворов,

содержащих смесь серной и фосфорной кислот.

Щелочная переработка монацитового сырья, в частности сплавление и обработка растворами NaOH, вследствие большого расхода дорогостоящих реагентов долгое время не находила промышленного применения. В настоящее время щелочной метод разложения монацита путем обработки раствором NaOH осуществляется в промышленных масштабах в Бразилии, Индии, Китае. Ранее переработку таким способом использовали в США. Перевод фосфатов РЗЭ в гидроксиды можно описать реакцией:



Один из вариантов щелочной переработки заключается в следующем: тонкоизмельченный (до 0,044 мм) монацитовый концентрат обрабатывают в стальных реакторах при 140 °С в течение 3 ч 45%-ным раствором NaOH (300 % по отношению к теоретически необходимому количеству [4]). Реакционную массу все время перемешивают. Вскрытие монацита составляет 96,5 %. Пульпу разбавляют водой с целью перевода в раствор фосфата натрия, образовавшегося в процессе разложения, нагревают в течение часа до 100-110 °С и фильтруют при 80 °С. Из фильтрата упариванием выделяют $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Осадок гидроксидов РЗЭ и тория промывают водой до содержания $\text{P}_2\text{O}_5 < 0,4\%$ и растворяют в небольшом избытке (25 %) концентрированной соляной кислоты [23]. Отмечается [11], что при повышении температуры процесса до 200 °С достигается практически полное разложение концентрата, но образующиеся гидроксиды РЗЭ в связи с дегидратацией очень трудно растворить в кислотах.

В работе [24] авторами предлагается заменить NaOH на KOH, что позволяет создать такую технологическую схему, в которой на каждой стадии получают конечные продукты, реализуемые на рынке по максимальной стоимости.

Существенные преимущества щелочного метода по сравнению с кислотным заключаются в следующем:

- простота осуществления технологического процесса;
- хорошая очистка тория от фосфора, что облегчает получение в дальнейшем чистейших соединений тория.

К недостаткам метода следует отнести:

- высокий расход дорогостоящих реагентов (щелочей);
- необходимость тонкого помола исходного концентрата, имеющего высокую твердость (5,0-5,5 по шкале Мооса). Кроме того, измельчение необходимо проводить в герметичной аппаратуре во избежание попадания мелкодисперсного концентрата в воздух рабочей зоны;
- высокие требования к качеству используемого концентрата; в частности при повышенном содержании кальция в концентрате снижается эффективность щелочного разложения, кремния – возникают сложности при очистке выводимого в качестве дополнительного продукта тринатрий фосфата.

Для усовершенствования щелочной технологии предложено использование при разложении шаровых мельниц [8, 25], автоклавов [26], двухстадийную обработку [27], выщелачивание получаемых гидроксидов карбонатными растворами [28]. Также имеется информация о сплавлении монацита с щелочами [29] при температуре 800 °С. В то же время в одном из ранних опубликованных сообщений на русском языке [30] отмечено, что образующиеся при сплавлении монацита с щелочами оксиды хуже растворяются в азотной кислоте по сравнению с разложением монацита концентрированными растворами щелочей.

Для **вскрытия монацита азотная кислота** не нашла широкого практического применения. Однако, в отличие от других способов переработки монацитового сырья, она имеет преимущество в дальнейшей переработке получаемых растворов с применением жидкостной экстракции.

Одним из наиболее исследованных методов выделения и очистки РЗЭ из растворов выщелачивания является жидкостная экстракция с трибутилфосфатом (ТБФ), а данный реагент наиболее эффективен в нитратных средах [31]. В связи с этим исследования, направленные на установление возможности прямого разложения монацита азотной кислотой, позволят упростить процесс выделения и очистки РЗЭ по сравнению с щелочным и сернокислотным методами.

Схема азотнокислотного разложения для вскрытия ортитового концентрата, предложенная в работе [32], показала свою эффективность как на стадии

вскрытия концентрата, так и при дальнейшем аффинаже полученного раствора с получением товарного азотнокислотного раствора с концентрацией РЗЭ до 150 г/дм^3 и общей удельной α -активностью менее $1 \cdot 10^{-8} \text{ Ки/кг}$ (менее 370 Бк/кг).

В заявке [33] предложен способ разложения монацитовых песков, измельченных до крупности менее $0,074 \text{ мм}$, 8 М азотной кислотой, с целью выделения в жидкую фазу Ra-228 и Ac-228. К измельченной руде добавляют небольшое количество азотной кислоты, и нагревают. Более подробных условий разложения (расхода кислоты, температуры и времени процесса) не представлено.

Разложение азотной кислотой при атмосферном давлении малоэффективно, поэтому процесс следует проводить при повышенных давлениях с использованием автоклавов. Максимальное значение при атмосферных условиях $t_{\text{кип}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет азеотропная смесь при концентрации HNO_3 $68,4 \%$ [34].

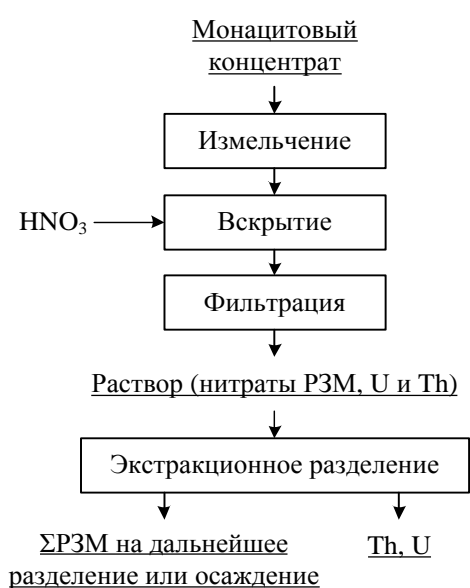
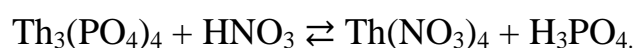
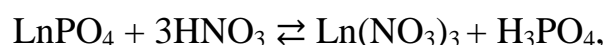


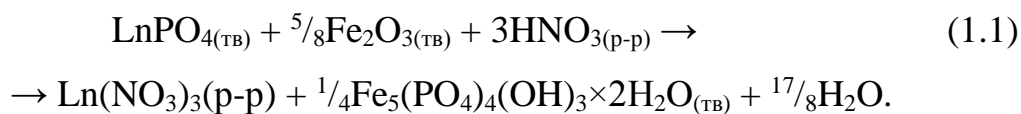
Рисунок 1.1 – Краткая схема азотнокислотной переработки

Схему прямого азотнокислотного разложения монацита можно представить в виде, приведенном на рисунке 1.1. Вскрытие монацитового концентрата растворами азотной кислоты можно описать следующими реакциями:



В работе [35] приведены результаты исследований азотнокислотного автоклавного разложения тантало-ниобиевой руды Чуктуконского месторождения, содержащей редкоземельные оксиды в виде фосфатных минералов: монацита турнерита, флоренсита, как одного из этапов комплексной переработки этой уникальной руды. Отмечена сложность реализации такого процесса, связанная с проблемой извлечения РЗЭ из растворов, содержащих фосфорную кислоту, и значительным растворением оксидов и гидроксидов железа. Авторами показана возможность проведения процесса в режиме, когда железо и фосфор практически полностью

остаются в твердой фазе за счет образования сложных и малорастворимых в азотной кислоте гидроксиферрофосфатов по схеме:



Руду измельчали до величины менее 74 мкм и разлагали азотной кислотой в автоклаве при 180-220 °С. Извлечение РЗЭ при этом достигало 87-90 %.

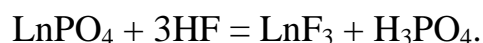
В работе [36] сравнивают несколько способов вскрытия отходов переработки монацита, содержащих 30-32 % тория, 1,0-1,2 % урана и 27-28 % РЗЭ, и в качестве одного из способов рассматривается автоклавное вскрытие концентрированной азотной кислотой. Степень извлечения азотной кислотой РЗЭ была не высокой и составила 59 мас. %. Судя по тому, что в статье указан щелочной способ переработки монацита, отходы, по-видимому, представляют собой кек гидроксидов с неразложившейся частью монацита.

С учетом присутствия в монаците вростков минералов-силикатов для повышения степени извлечения РЗЭ представляют интерес **методы фторирования**. Известный метод удаления кремния из силикатных или кремний-содержащих матриц минералов заключается во фторировании таких материалов с удалением кремния в виде летучего SiF_4 [37]. Для переработки монацита в литературных источниках рассмотрена переработка с применением различных фторирующих агентов. Так, еще в трудах Женевской конференции 1956 года [38] указано, что при спекании при 800-825 °С монацита с кальцинированной содой Na_2CO_3 разложение происходит практически полностью при введении в шихту фторсодержащих соединений – плавикового шпата или кремнефторида натрия.

Полное **фторирование монацита** позволяет достаточно эффективно разрушить структуру минерала и получить высокий выход РЗЭ во фториды, но по сравнению с другими схемами переработки значительно усложняется процесс очистки и разделения полученных соединений из-за относительно низкой растворимости фторидов РЗЭ и тория, например произведение растворимости LaF_3 равно $6,3 \cdot 10^{-21}$ [39], ThF_4 – $1,3 \cdot 10^{-29}$ [21].

В источнике [40] приведено описание разложения монацита

концентрированной плавиковой кислотой, которое упрощенно можно представить реакцией:



В связи с тем, что физические характеристики исходного монацитового сырья мало меняются по окончании процесса, далее авторы провели отделение образовавшихся фторидов от непрореагировавшего тяжелого монацитового песка с помощью фильтровальной трубки оригинальной конструкции. Выделенные таким образом фториды затем спекли с гидроксидом калия, провели выщелачивание водой и осадок гидроксидов растворили в азотной кислоте.

В источнике [41] сделано предположение о том, что применение предварительной обработки монацита в плазме значительно увеличит выход РЗЭ, тория и урана вне зависимости от способа дальнейшей переработки. Предполагается, что в плазме произойдет полное разрушение очень устойчивой кристаллической структуры монацита, а также тонкое или даже сверхтонкое его измельчение за счет выхода газообразных компонентов из кристаллической решетки. При этом также предполагается возможность проведения процесса в режиме, позволяющем отогнать фосфор и кремний.

Данные положения получили развитие в работе [42], где проведен сравнительный термодинамический расчет фторирования оксидов и фосфатов РЗЭ безводным и водным растворами фтороводорода, также гидродифторидом аммония (ГФА). Для взаимодействия фосфатов РЗЭ с ГФА принята реакция:



Показано, что по величине энергии Гиббса ГФА может быть использован наряду с водными растворами HF. В дальнейшем авторы планируют исследовать процесс плазменной переработки монацита с обработкой продукта ГФА.

Следует отметить, что при определенных условиях при взаимодействии ГФА с оксидами РЗЭ возможно образование не фторидов, а фтораммонийных соединений типа NH_4LnF_4 . Подробное исследование свойств таких соединений представлено в работе [43], что может быть использовано в дальнейших исследованиях различных фтораммонийных технологий при проведении, в

частности, рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия монацита с ГФА.

При фтораммонийной переработке различных источников, в том числе монацитовых концентратов, возможно отделение ряда примесей как в виде летучих соединений, так и за счет различий в растворимости получаемых фторидов и фтораммонийных соединений. В таблицу 1.3 сведены справочные данные о растворимости некоторых фтор-содержащих соединений. Так, например, видно, что возможно отделение при выщелачивании продуктов фторирования водой UO_2F_2 , $(NH_4)_2TiF_6$, $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)_2ZrF_6$, а также $(NH_4)_3AlF_6$ (в зависимости от взятого избытка воды) от фторидов РЗЭ и тория.

Таблица 1.3 – Произведения растворимости фторидов и фторметаллатов некоторых металлов в воде

Соединение	ПР	$-\lg(\text{ПР})$	Растворимость, г/дм ³	Источник
LaF_3	$6,3 \cdot 10^{-21}$	20,2	–	[39]
$LaF_3 \cdot 0,5H_2O$	$1,1 \cdot 10^{-18}$	17,96	–	
CeF_3	$3,2 \cdot 10^{-21}$ ($7,9 \cdot 10^{-20}$)	20,5 (19,1)	–	
NdF_3	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,9	–	
DyF_3	$2,5 \cdot 10^{-18}$	17,6	–	
YbF_3	$5,0 \cdot 10^{-17}$	16,3	–	
YF_3	$5,0 \cdot 10^{-19}$	18,3	–	
UF_4	$6,4 \cdot 10^{-19}$	18,19	0,0238 (25 °C)	
UO_2F_2	–	–	65,6 мас. % (25 °C)**	[22]
ThF_4	$1,3 \cdot 10^{-29}$	28,88	0,00017 (25 °C)	[21]
PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$	7,57	–	[44]
CaF_2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40	–	
MgF_2	$6,5 \cdot 10^{-9}$	8,19	–	
$(NH_4)_3AlF_6$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,80	10,4	[44, 45]
AlF_3^*	–	–	5,59	[46]
FeF_3	$1,1 \cdot 10^{-7}$	–	–	[47]
$(NH_4)_3FeF_6$	–	–	4,3	[45]
$(NH_4)_2TiF_6$	–	–	200***	[48]
TiF_4	–	–	хорошо	[48]
$(NH_4)_2SiF_6$	–	–	214,3 (26,7 °C)	[49]
$(NH_4)_2ZrF_6$	–	–	241,29 (25 °C)	[48]
ZrF_4	–	–	13,8 (25 °C)	[50]
$(NH_4)_3PO_4$	–	–	17,7 (20 °C)	[47]

Примечания – * – Склонен к образованию пересыщенных растворов (содержание AlF_3 достигает 50-60 г/дм³) [47];

** – в растворах плавиковой кислоты растворимость значительно уменьшается и образуются комплексы $UO_2F_n^{+(2-n)}$ (n = 1-3) [22];

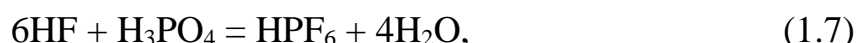
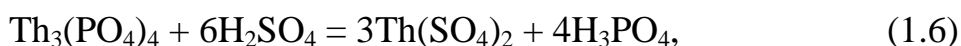
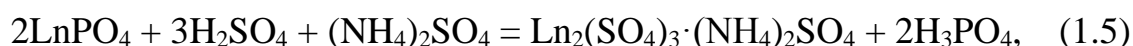
*** – установление точного значения растворимости осложнено протеканием гидролиза комплексного аниона [48].

Следует отметить, что в литературе представлены несколько противоречивые

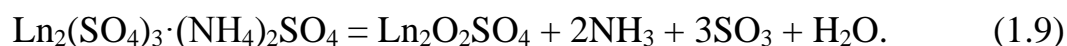
сведения о поведении фосфора в процессе переработки фосфатного сырья.

Так, например, разработке фторидной технологии переработки монацитового концентрата посвящено несколько работ авторов НИ ТПУ. В патенте [51] предложено разложение проводить, готовя шихту монацит-фторид аммония-серная кислота при подобранном оптимальном соотношении (по массе) 1:1,5:2,25, и нагревая сначала до 260 °С, а затем до 340 °С. При дальнейшей обработке спека серной кислотой и конверсии сульфатов РЗЭ в нитраты сквозное извлечение РЗЭ составило 98,8 %. При стехиометрическом соотношении вскрывающих агентов степень извлечения РЗЭ была несколько меньше и составила 91,7 %.

В тезисах докладов [52] после сплавления указана стадия выщелачивания урана и тория, а затем – получения безводных фторидов редкоземельных элементов. На основании проведенных исследований по поиску оптимальных соотношений исходных реагентов и результатов рентгенофазового анализа авторами предложен следующий механизм сплавления [53]:



и при дальнейшем нагреве массы до 300 °С:



Следует отметить, что оксисульфаты РЗЭ, в отличие от сульфатов, нерастворимы в воде и разбавленных растворах серной кислоты на холоде [54]. Это может повлиять на выход РЗЭ в раствор выщелачивания, снизив его.

Также указано, что в ходе дальнейшего выщелачивания в раствор переходит как минимум 97 % РЗЭ и 70 % тория и урана. При этом отмечено, что в аммиачном растворе для улавливания отходящих газов на стадии спекания может содержаться значительное количество фосфора [55]:



В связи со сложностью протекаемого процесса авторы в работе [56] сообщили о необходимости исследования процесса фторирования индивидуальных фосфатов РЗЭ, но на данный момент дальнейшие исследования в этом направлении, представляющие несомненный интерес, не опубликованы.

В работе [57] приведены результаты взаимодействия с ГФА другого фосфатного минерала – апатита, и предложен иной механизм реагирования, при котором большая часть фосфора при температурах около 200 °С остается в твердой фазе. По результатам исследования взаимодействия фторапатита с ГФА методом ТГ/ДТА указано следующее:

1) взаимодействие фторапатита с ГФА начинается при растирании уже при комнатной температуре с выделением HF и образованием $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Данной реакции соответствует пик при 220 °С на ДТГ и ДТА-кривых (рисунок 1.2);

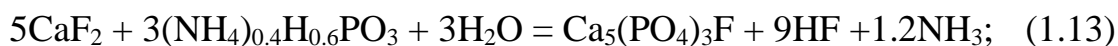
2) фторид кальция в разном количестве присутствует на всех стадиях процесса в исследованном интервале температур (до 800 °С);

3) пик при 270 °С отвечает взаимодействию $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и ГФА;

3) при температуре более 200 °С дигидрофосфат аммония начинает разлагаться с выделением POF_3 в газовую фазу (пик при 410 °С):

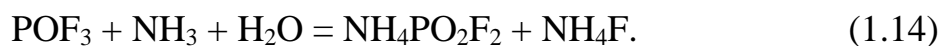


4) при 460 °С происходит взаимодействие:



5) при температуре 500 °С и выше образуются фторфосфатные стекла, состав которых зависит от температуры процесса. Образцы стекол хорошо растворялись в воде;

б) при конденсации газообразной фазы на стенках реакционного сосуда найдены ультрафосфат аммония (изоструктурный полифосфату аммония) и дифторфосфат аммония:



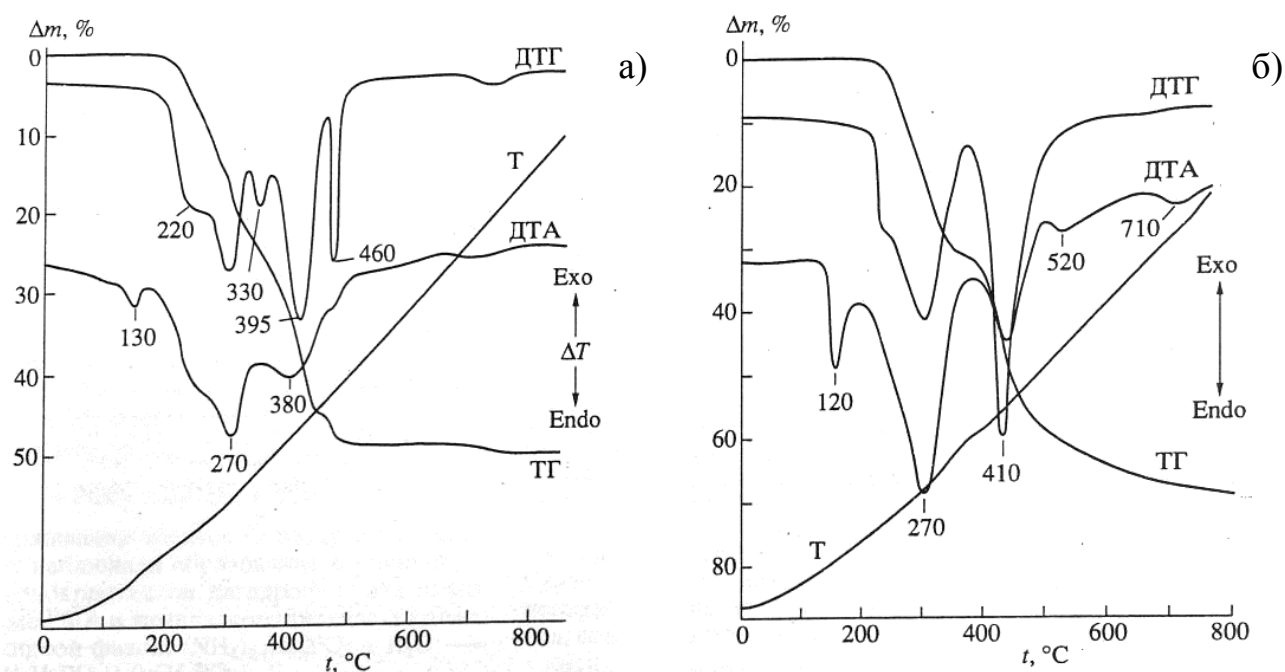


Рисунок 1.2 – Термогравиграмы взаимодействия (а) фторапатита и ГФА, (б) – дигидрофсофата аммония и ГФА [57]

Таким образом, применение при разложении монацита фтор-содержащих реагентов позволяет:

- эффективно разрушить кристаллическую решетку минерала монацита;
- удалить кремний-составляющую концентрата, что значительно облегчит стадии дальнейшей фильтрации;
- снизить общую продолжительность стадии разложения и расход реагентов. Снижение расхода кислоты, в свою очередь, приводит в дальнейшем к уменьшению расхода реагентов на нейтрализацию растворов;
- при использовании в качестве фторирующего агента фторида или гидрофторида аммония возможен его частичный рециклинг.

При этом следует отметить, что предложенные методы переработки монацита с использованием фторирующих агентов имеют ряд недостатков. Например, для предложенного в работе [52] метода можно выделить следующие:

- 1) увеличение расхода фторида аммония на реакцию с серной кислотой с образованием сульфата аммония, разлагающегося до гидросульфата аммония, и не оказывающего значимого влияния на процесс разложения;
- 2) получение продуктов в виде спеков повышает продолжительность

процесса удаления летучих продуктов разложения и осложняет стадию выщелачивания;

3) сложный состав газовой фазы, осложняющий процесс выделения из нее целевых продуктов (фосфорной кислоты, SiO_2) и фторида аммония на рециклинг.

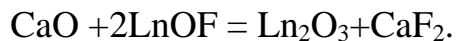
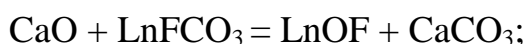
В качестве одного из вариантов реализации данной технологии, позволяющего избежать указанных недостатков, можно предложить разделение стадий фторирования и сульфатизации. Так как на данный момент опубликованных работ в данном направлении недостаточно, необходимо провести дальнейшие исследования, в частности, с целью установления механизма протекания процесса и поиска оптимальных условий его проведения.

Исследования и поиск новых способов разложения монацита проводятся достаточно давно, значительное количество как зарубежных, так и отечественных работ относится к 1940-1960 гг. и началу 21 века, хотя отдельные работы встречаются и раньше. Несмотря на это, для промышленной переработки и по сей день используют серноокислотный и щелочной методы. Многие из предложенных методов являются весьма оригинальными и могут быть использованы для аналитических целей. В числе таких работ исследования разложения монацита хлорной кислотой [58, 59, 60], спекание с карбонатами [61, 62, 63, 64]. В источнике [64] представлены результаты исследований, показавшие, что спекание при 800-825 °С монацита с кальцинированной содой Na_2CO_3 происходит более эффективно (практически полностью) при введении в шихту фторсодержащих соединений (плавикового шпата или кремнефторида натрия).

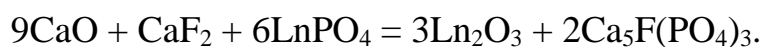
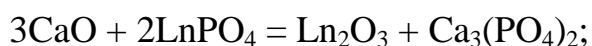
В работе [65] предложен новый метод извлечения РЗЭ из монацита. При температуре около 1173 К монацит реагирует с карбонатом натрия в восстановительной и сульфидированной среде с получением продукта, содержащего оксисульфиды РЗЭ, оксид тория, γ -тринатрий фосфат и смешанный фосфат натрия и РЗЭ. Большая часть фосфатов может быть выделена из получаемого спека выщелачиванием водой при комнатной температуре. Этим же автором предложено проводить спекание с использованием смеси Na_2CO_3 с CaCl_2 и CaCO_3 [66], при температуре 1250-1460 К. Продукты реакции – оксисульфиды и

оксихлориды РЗЭ, оксиды сложного состава, и хлорфосфат натрия (со структурой, близкой к хлорапатиту). Отмечается, что аналогичные реакции протекают, если вместо хлорида кальция использовать фторид кальция. РЗЭ извлекают из полученного продукта выщелачиванием 3 % соляной кислотой, при этом по сравнению с щелочным методом достигается более быстрое разложение монацита без необходимости измельчения.

Исследования спекания бастнезит-монацитового концентрата в системе CaO-NaCl-CaCl₂ методами ТГ-ДТА и рентгенофазового анализа [67] показали, что процесс разложения протекает в две стадии. Первая стадия протекает в температурном интервале 425-540 °С, основная реакция стадии – разложение бастнезита, то есть LnOF реагирует с CaO с получением Ln₂O₃ и CaF₂, также Ce₂O₃ окисляется до CeO₂. В то же самое время при 500 °С образуется CaCO₃:

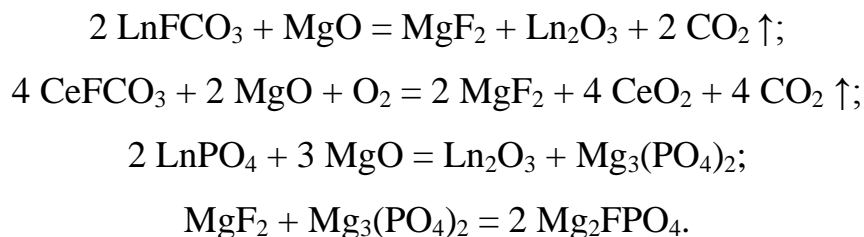


Вторая стадия протекает в температурном интервале 610-700 °С, при этом происходят реакции взаимодействия монацита с CaO и CaF₂ с образованием Ln₂O₃, Ca₅F(PO₄)₃ и Ca₃(PO₄)₂:

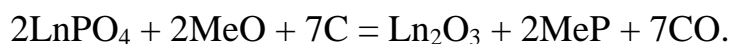


Интересен метод, предложенный в [68] для концентратов месторождения Баотоу (Китай), представляющих собой смесь бастнезита и монацита с соотношением 7 : 3. Процесс осуществляется в несколько стадий: сначала обесфторивают концентрат спеканием с MgO, а затем проводят спекание с NH₄Cl. Проведенный рентгенофазовый анализ позволил авторам статьи предположить следующий механизм взаимодействия концентрата с оксидом магния: фтор в бастнезите переходит в нерастворимый MgF₂, ион PO₄³⁻ в монаците переходит в Mg₃(PO₄)₂, который далее реагирует с MgF₂ до нерастворимого Mg₂FPO₄ при высокой температуре.

Эти реакции можно описать следующим образом:



При прокаливании концентрата с коксом, оксидом и фторидом кальция возможно проведение полной отгонки фосфора. Для выделения РЗЭ полученный порошок выщелачивают соляной кислотой. При нагревании руды с оксидами тяжелых металлов при $\sim 1400^\circ\text{C}$ или при сплавлении с добавлением флюса, а иногда восстановителя, образуются фосфи́ды и шлак, в котором концентрируется до 90 % всех РЗЭ [61, 11, 69]:



В работе [70] предложен способ вскрытия монацита и ксенотима спеканием их с углем и нитратом щелочного металла в режиме высокотемпературного самораспространяющегося синтеза. При этом происходит удаление фосфора:



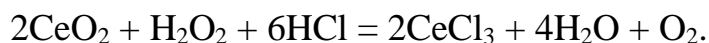
В случае восстановления монацита с преимущественного цериевым составом процесс проводят в присутствии пероксида водорода или глюкозы.

Полученный спек измельчают и обрабатывают водой, в результате чего фосфат щелочного металла переходит в раствор. Далее для перевода в раствор редкоземельных элементов спек обрабатывают концентрированной азотной или соляной кислотой с целью получения растворов нитратов или хлоридов РЗМ, пригодных для дальнейшей переработки по традиционной схеме: по экстракционной схеме в случае нитратов или в мишметалл в случае хлоридов.

При взаимодействии оксида церия с соляной кислотой выделяется хлор:



Для связывания хлора при вскрытии богатого церием сырья (монацита) добавляют пероксид водорода или глюкозу (мелассу):



Предлагаемая схема вскрытия монацита и ксенотима позволяет практически полностью удалить фосфор (с извлечением $\geq 98\%$).

В работе [71] исследовали возможность интенсификации процесса спекания монацита с карбонатом натрия в присутствии угля при использовании микроволнового излучения. При дальнейшей переработке спека методом сверхкритической флюидной экстракции, где в качестве флюида использован CO_2 , а в качестве экстрагентов – аддукты трибутилфосфат- HNO_3 и Д2ЭГФК- HNO_3 , удалось практически количественно отделить торий и уран (степени извлечения 99,6 и 99,4 %) от РЗЭ (La-Tb, степени извлечения 8,2-11,1 %). Недостатком предложенного метода является то, что тяжелые РЗЭ (Dy-Lu) также экстрагируются с Th и U, что требует дополнительной стадии разделения.

Также в присутствии угля предложено проводить хлорирование. При этом поведение тория при хлорировании монацита в смеси с углем зависит от температуры процесса. При температуре 700-750 °C хлорид тория не испаряется, а остается в печи вместе с хлоридами РЗЭ. Весь фосфор удаляется в виде летучего оксихлорида. Кроме того, удаляются примеси летучих хлоридов железа и алюминия. Полученные безводные хлориды тория и РЗМ затем могут быть растворены в воде и далее из растворов выделены известными методами [72].

Если хлорирование проводится в интервале температур 900-4000 °C, хлорид тория дистиллируется (точка кипения ThCl_4 – 921 °C). Основным недостатком метода хлорирования является возможность попадания радиоактивных элементов (тория и продуктов его распада) в атмосферу рабочего помещения при нарушении герметичности установки. Следует также учитывать высокий расход хлора, так как значительная его доля затрачивается на взаимодействие с фосфатным ионом с образованием трихлороксида фосфора. Метод хлорирования с углем прекрасно зарекомендовал себя при переработке лопарита, но указанный минерал содержит комплекс ценных компонентов, таких как титан, ниобий, тантал, РЗМ, что делает такой способ переработки рентабельным.

Выводы

1 Монацит – минерал, фосфат редкоземельных элементов (РЗЭ) и тория, $(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$. Содержание РЗЭ в пересчете на оксиды доходит до 50 %, ThO_2 – до 12 %, U_3O_8 – до 6,6 %, P_2O_5 – 18,4-31,5 %. Является важным источником получения тория и РЗЭ цериевой подгруппы.

2 Аналитический обзор различных методов вскрытия монацита показал, что достаточно много работ последних лет посвящено усовершенствованию применяемых в промышленности за рубежом сернокислотному и щелочному методам вскрытия монацита. Из-за относительной дешевизны сернокислотный является более экономичным методом вскрытия монацита, но щелочной процесс обеспечивает выделение более чистых редкоземельных элементов-концентратов на ранней стадии процесса. В то же время оба метода имеют ряд недостатков, в связи с чем ведется активный поиск и разработка других методов переработки монацитовых концентратов.

3 Выбор способа переработки исходного сырья влияет на выбор схемы дальнейшего выделения и разделения РЗЭ. Одним из наиболее исследованных методов выделения и очистки РЗЭ из растворов выщелачивания является жидкостная экстракция с трибутилфосфатом (ТБФ), а данный реагент наиболее эффективен в нитратных средах. В связи с этим была поставлена задача установления возможности прямого разложения монацита азотной кислотой, что позволило бы упростить процесс выделения и очистки РЗЭ по сравнению с щелочно-кислотными методами.

4 Основной особенностью минерала монацита с точки зрения технологии является устойчивость кристаллической решетки. Это приводит к тому, что степень извлечения РЗЭ и тория зачастую не превышает 90 % даже при использовании избытка вскрывающих реагентов до 200-300 % от стехиометрически необходимого. Широкий изоморфизм монацита и хаттонита ThSiO_4 приводит к необходимости увеличения продолжительности вскрытия до 6 и более часов, а также к осложнению стадий фильтрации или центрифугирования из-за образования коллоидов и гелей кремнекислоты.

Применение при разложении монацита фтор-содержащих реагентов позволяет эффективно разрушить кристаллическую решетку минерала монацита и удалить вроски хаттонита (ThSiO_4), повысив тем самым извлечение ценных компонентов при следующей кислотной обработке.

5 В литературных источниках рассмотрен способ вскрытия монацитового концентрата смесью серной кислоты и фторида аммония. Фторид аммония как фторирующий агент имеет ряд преимуществ перед F_2 или HF , связанных с большей экологичностью и возможности его относительно легкого рециклинга. Данный метод имеет ряд недостатков, в частности, увеличение расхода фторида аммония на реакцию с серной кислотой, получение продуктов в виде спеков и сложный состав газовой фазы.

В качестве одного из вариантов реализации данной технологии, позволяющего избежать указанных недостатков, предложено провести исследования по двухстадийной переработке монацитового концентрата: вскрытие его гидродифторидом аммония и обработка продукта его гидрофторирования серной кислотой для перевода РЗЭ в форму растворимых сульфатов. Так как на данный момент опубликованных работ в данном направлении недостаточно, необходимо провести дальнейшие исследования, в частности, с целью установления закономерностей протекания процесса и поиска оптимальных условий его проведения.

2 Исследования особенностей исходного сырья

2.1 Методика анализов

Для установления особенностей исходного РЗ-сырья, а также выбора и обоснования способов его переработки использовали ряд современных химических и физико-химических методов анализа.

Качественный **рентгенофазовый анализ** исследуемого образца проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Идентификация фазового состава возможна при условии обнаружения в образце кристаллических фаз.

Идентификацию фаз проводили по данным американской национальной картотеки эталонных веществ JCPDS. Для каждого исследуемого образца на дифрактограмме выделяли несколько наиболее ярко выраженных спектральных линий (набор дифракционных максимумов). За интенсивность спектральной линии принимали площадь дифракционного пика на дифрактограмме. Рассчитанное для каждой линии значение интенсивности относили к значению интенсивности наиболее ярко выраженной спектральной линии (линия с максимальной интенсивностью). Полученный набор значений относительных интенсивностей спектральных линий $I_{отн}$ и углов дифракции 2θ для исследуемого образца (результаты измерений) сравнивали с аналогичными показателями для эталонного образца с известным фазовым составом (данные картотеки).

Для выполнения измерений исследуемый образец подготавливали в следующем порядке: порошок помещали в стандартную кварцевую кювету. Для фиксации порошка на внутреннюю поверхность кюветы наносили тонкий слой вакуумного масла. Поверхность образца выравнивали при помощи плоского стекла с нанесенным на него тонким слоем исследуемого порошка.

Параметры съемки: λ (CuK α) = 0,154 нм, постоянная времени τ = 0,5 с; 2θ = 15-85 °; скорость 0,5 °/мин.

Для **рентгенофлуоресцентного анализа** использовали рентгенофлуоресцентный кристалл-дифракционный сканирующий

волнодисперсионный (РФА-ВД) спектрометр «Спектроскан МАКС-GV» (производство ООО «НПО СПЕКТРОН», г. Санкт-Петербург).

Измерения проводили с применением четырех кристаллов анализаторов: LiF, графит, PET, KAP (RbAP) – в качестве диспергирующего элемента для рентгеновского излучения в диапазоне их длин волн от 290 до 12680,1 мÅ. Диапазон определяемых химических элементов – от Na до U.

Рабочие образцы представляли собой установленные в стандартные кюветы таблетки, полученные прессованием на прессе ПЛГ-20 при усилии 7 тонн произвольно отобранного для этого небольшого количества исследуемого образца, предварительно растертого в агатовой ступке до крупности 50-80 мкм, на подложке из борной кислоты.

Измерения проводили при следующих параметрах: $U_{тр} = 40$ кВ; $I_{тр} = 0,5$ мА и 2,0 мА; экспозиция 2 с; диапазоны измерений λ от 787 до 8820 мÅ.

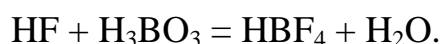
Полуколичественную оценку содержания элементов осуществляли, используя в качестве образцов сравнения таблетки, полученные прессованием порошка из смеси точно отобранных навесок оксидов определяемых элементов (реактив марки «Ос.Ч.») с содержанием по основному веществу не менее 99,0 мас. % в борной кислоте.

Анализ **атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой** (АЭС-ИСП) проводили на приборе iCAP-6200. Метод основан на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов при вводе раствора пробы в плазму. Монацитовый концентрат следует отнести к трудновскрываемым пробам, его растворение занимает значительное время и имеет большое влияние на результаты анализа. В связи с этим растворение данных проб проводили с использованием микроволновой системы MARS 6 при следующих условиях:

- масса навески 0,1-0,2 г;
- тип применяемых сосудов – EasyPrep, материал – тефлон TFM;
- на **первой** стадии растворения к пробе добавили 7 см³ концентрированной HCl (Ос.ч. «20-4» по ГОСТ 14261), 1 см³ концентрированной HNO₃ (Ос.ч. «24-4» по ГОСТ 11125) и 1,5 см³ концентрированной HF (Ч. по ГОСТ

10484). Растворение проводили при 220 °С, продолжительность подъема до этой температуры – 15 минут, продолжительность разложения – 20 минут. Затем автоклавы охлаждали до комнатной температуры и вскрывали;

– на **второй** стадии в автоклавы добавляли 10 см³ раствора борной кислоты с концентрацией 4 мас. % для растворения образовавшихся фторидов металлов, при этом фтор связывается в прочный растворимый комплекс:



Вторую стадию растворения проводили при 180 °С с выдержкой при температуре в течении 15 минут. По окончании процесса охлаждали сосуды с полученными растворами до 40 °С и вскрывали. Растворы отфильтровывали, переносили в полиэтиленовые пробирки на 50 см³ и направляли на количественный анализ.

Для построения градуировочных графиков использовали аттестованные многоэлементные стандартные растворы МЭС-1 (СОП 15608-2014), МЭС-2 (СОП 15615-2014), МЭС-3 (СОП 15616-2014), МЭС-4 (СОП 15617-2014), МЭС-РЗЭ производства ООО «НПП Скат», г. Новосибирск. Дополнительно из солей нитрата тория и октаоксида триуарана («Х.Ч.») готовили рабочие растворы с концентрацией по металлу 500 мг/дм³. Градуировку проводили по двум точкам.

Так как проводили измерение количественного состава солевых растворов с плотностью, отличающейся от плотности воды, то использовали метод внутреннего стандарта – введение в градуировочные растворы и исследуемые пробы известного и постоянного количества внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта применяли азотнокислотный раствор кадмия с концентрацией 500 мг/дм³, полученный растворением отобранной с точностью 0,01 г навески металлического кадмия (содержание основного вещества не менее 99,9 %) в азотной кислоте марки «Ос.Ч.». Объем растворов доводили до 50 см³, в связи с чем в каждую пробирку вводили 1 см³ раствора внутреннего стандарта. Так как МЭС-1 уже содержит кадмий в концентрации 50 мкг/см³, то аликвоту раствора внутреннего стандарта корректировали в сторону уменьшения для получения концентрации [Cd] = 10 мг/дм³.

Объем всех растворов доводили до 50 см³ и проводили измерения. Для оценки градуировочных графиков оценивали два параметра – коэффициент корреляции (не менее 0,999) и величину коэффициента свободного члена в уравнении прямой: пересечение градуировочной прямой оси ординат должно приходиться на нулевую точку. В случае несоблюдения этих параметров градуировочные растворы готовили заново и повторяли измерения.

Для проведения количественного анализа химического состава монацита и некоторых продуктов его переработки **нейтронно-активационным (НАА)** методом (ЯР ТПУ, г. Томск) были подготовлены пробы измельченного до 100 мкм в агатовой ступке исходного монацитового концентрата. Важными требованиями к пробе для НАА является отсутствие в матрице пробы нейтронзахватных элементов и чистота пробы как до, так и после облучения.

Суть метода анализа заключается в облучении («активации») потоком нейтронов с известными характеристиками (соотношение нейтронов разной энергии) и регистрации гамма-излучения от «активированной» пробы. Достоинствами НАА являются высокий предел обнаружения (для РЗЭ до 10⁻¹⁰-10⁻⁸ мас. %, тория и урана до 10⁻⁸-10⁻⁷ мас. %) и высокая точность получаемых результатов. Для образцов с известными матрицами анализ проводится сравнительным методом. В случае определения РЗЭ в пробах, содержащих также достаточно большое количество примесей и радиоактивные элементы, необходимо учитывать возможные наложения энергетических максимумов. Так, для некоторых РЗЭ (Pr, Sm, Tb), необходимо учитывать влияния на аналитические линии присутствия в пробе урана и железа [73].

Для проведения **сканирующей электронной микроскопии** отбирали образцы проб зерен монацитового концентрата и помещали в металлическое оправки, заливали эпоксидной смолой и готовили шлифы. Шлифы были проанализированы на базе НИ ТПУ при помощи высокоразрешающего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N», а микронзондовый анализ – с применением энергодисперсионной приставки фирмы «BRUKER» безэталонным методом фундаментальных параметров [28].

Для получения изображений использовали детектор вторичных электронов (secondary electrons, далее SE) при высоком вакууме и напряжении 20 кэВ. Для выбранной области сканирования проводили картирование и снимали энергодисперсионные спектры в нескольких точках неоднородного состава. Так как матрица анализируемых проб отличается от матрицы металлов или оксидов, используемых при проведении стандартного метода фундаментальных параметров, то в ряде случаев сумма концентраций отдельных элементов значительно отличалась от 100 % (более чем на 5 %). В связи с этим в ряде случаев результаты расчета содержания элементов нормировали на 100 %. Предел детектирования элементов данным методом составляет 0,1-0,2 мас. %.

Пробы для проведения **масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной** плазмой передавали в химико-аналитический центр «Плазма» (ХАЦ «Плазма», г. Томск). Масс-спектральный метод анализа основан на разделении ионов с разным отношением масс к заряду иона (m/z) и измерения количества (концентрации) ионов [74]. При элементном анализе сначала строятся градуировочные графики зависимости тока ионов определенной массы от концентрации элемента, по которым далее определяют элементный состав неизвестной пробы. Относительная чувствительность масс-спектрометров с ИСП в зависимости от определяемого элемента составляет 10^{-15} - 10^{-9} [74].

Ситовой анализ проводили при помощи аналитической просеивающей машины AS 200 («RETSCHE GmbH», Германия) методом сухого отсева. Для отсева использовали набор сит отверстиями диаметра 71, 100, 160, 315, 500, 630 мкм и 1 мм. Масса исходной навески для отсева составляла 400-500 г. Встряхивание осуществляли в течение 30 минут.

Для взвешивания использовали технические весы: сначала взвешивали пустые сита и поддон, после отсева сита и поддон с продуктом. По разнице масс рассчитывали выход каждой фракции и строили дифференциальную и интегральную кривую фракционного состава. Суммарный выход продукта сравнивали с массой исходной навески, результат для обработки принимали при разнице между начальной и конечной массами менее 3 %.

Таким образом, для предварительного полуколичественного анализа состава исходного сырья использовали рентгенофлуоресцентный метод, сравнивая полученные спектры со спектрами, снятыми для подготовленных таблеток из смесей оксидов. После получения данных о полуколичественном составе проводили нейтронно-активационный анализ и, предварительно растворив твердые пробы, атомно-эмиссионный метод анализа. Для установления особенностей вещественного состава использовали метод сканирующей электронной микроскопии с микроанализом и рентгенофазовый анализ. Гранулометрический состав оценивали методом рассева.

2.2 Исследование особенностей монацитовых концентратов

Общая характеристика проб. Решающим критерием при выборе пробы для проведения исследований явилось повышенное содержание в партии тория, которое оценочно определяли радиометрическим методом. Таким образом, для исследований была сформирована партия монацитового концентрата массой 50 кг из склада № 12 «УралМонацит» (партия 158, место 45). Концентрат представляет собой серый порошкообразный материал с размерами частиц менее 0,3 мм. Для исследований в рамках выполнения хозяйственного договора с АО «Сибирский химический комбинат» от этой партии была отобрана технологическая проба массой 2 кг (проба I). Проба II поступила на исследования уже в истертом виде (отбор произведен заказчиком хозяйственного договора ООО «Интермикс Мет»). Она представлена серым порошкообразным материалом с размерами частиц менее 0,3 мм, номер склада неизвестен. Для данных проб провели физико-химические исследования по методикам, описанным выше.

Гранулометрический состав концентрата. Исходный монацитовый концентрат (проба I) подвергли ситовому анализу по методике, описанной в п. 2.1. Часть концентрата для ряда экспериментов была измельчена при помощи лабораторного истирателя ИВ-200. Выход концентрата по фракциям до и после измельчения, а также интегральный выход представлен в таблицах 2.1-2.2 и на рисунке 2.1.

Таблица 2.1 – Ситовой анализ монацитового концентрата (г. Красноуфимск)

Выход до измельчения, %		Выход после измельчения, %		Класс крупности мм
Дифференциальный	Интегральный	Дифференциальный	Интегральный	
–	–	22,2	22,2	–0,04
0,2	0,2	28,5	50,6	+0,04–0,071
0,7	0,9	20,7	71,4	+0,071–0,1
8,5	9,4	28,6	100,0	+0,1–0,16
49,2	58,6	–	–	+0,16–0,315
30,5	89,1	–	–	+0,315–0,5
7,0	96,1	–	–	+0,5–0,63
3,3	99,4	–	–	+0,63–1
0,6	100,0	–	–	+1

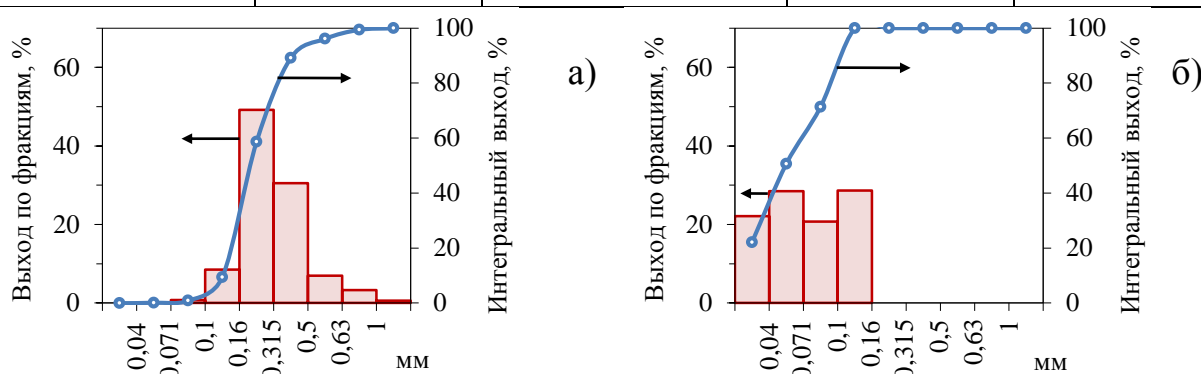


Рисунок 2.1 – Выход по фракциям и интегральная кривая

гранулометрического состава исследуемого образца (г. Красноуфимск) до (а) и после (б) измельчения

Определили, что основная фракция (49,2 %) концентрата до измельчения относится к классу крупности (+0,16)...(–0,315) мм и суммарно 79,8 % – к классу крупности (+0,16)...(–0,5) мм. Выход во фракцию (–0,1) мм составил 0,9 %, во фракцию (+1) мм – 0,6 %. Интегральная кривая гранулометрического состава концентрата до измельчения (рисунок 2.1, а) имеет выпуклый и крутой характер, что связано с преобладающим присутствием крупных частиц относительно однородного гранулометрического состава.

Размеры частиц после истирания были равномерно распределены по фракциям в интервале (+0,16)...(–0,071) мм; более крупных частиц не обнаружено. Изменение гранулометрического состава наглядно видно при сравнении их интегральных характеристик (рисунок 2.1): при измельчении концентрата произошло изменение характера интегральной кривой с выпуклой (с перегибом на классе крупности (+0,315)...(–0,5) мм) и крутой для исходного

концентрата до вогнутой и пологой – для концентрата после измельчения, что говорит о преобладающем присутствии мелких частиц, распределенных равномерно по фракциям (–0,1) мм.

Количественный состав концентрата. Количественную оценку элементного состава пробы I проводили тремя методами: РФА-ВД, АЭС-ИСП и НАА, а пробы II – методом АЭС-ИСП по методикам, описанным в п. 2.1. Качественный рентгенофлуоресцентный спектр представлен на рисунке 2.2.

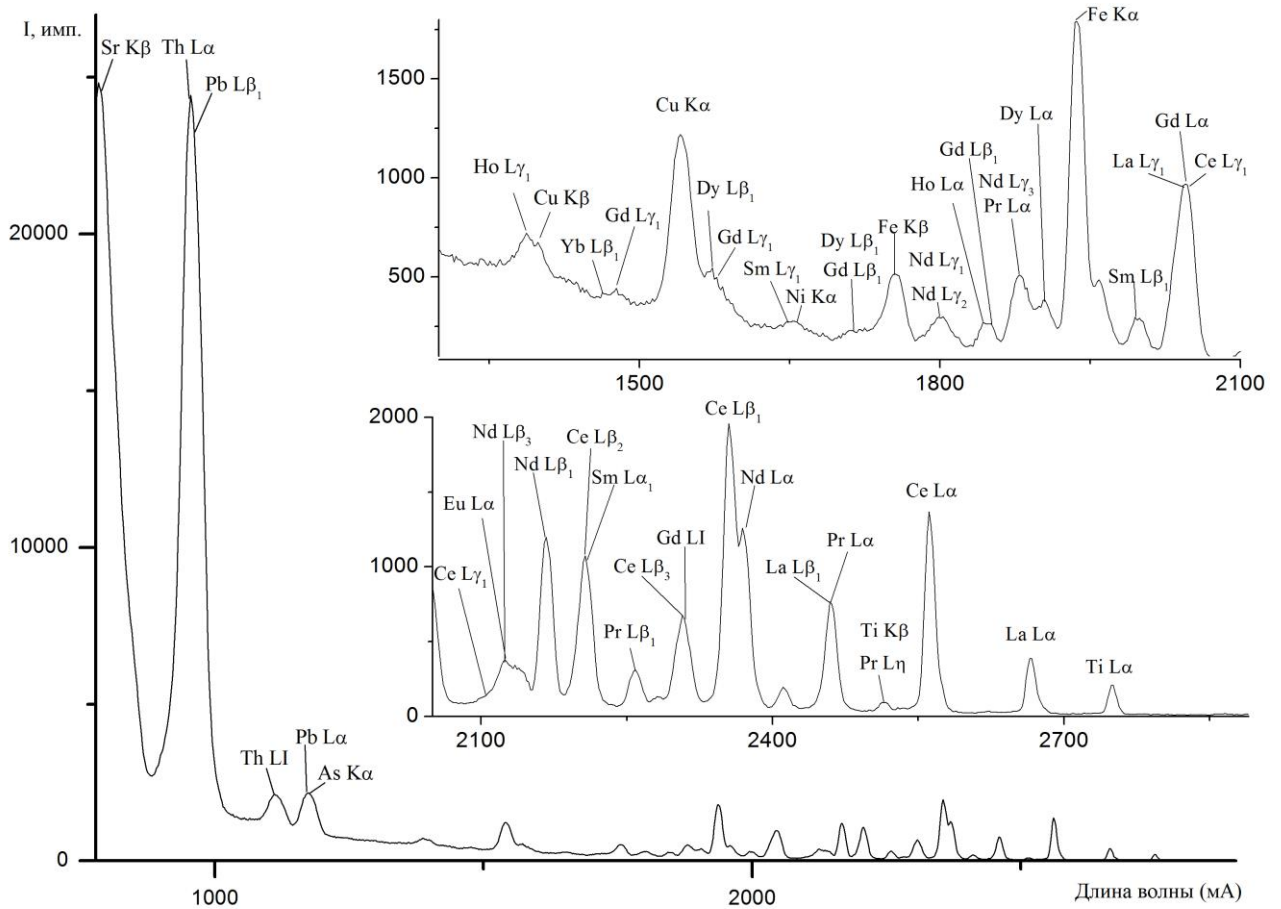


Рисунок 2.2 – Рентгенофлуоресцентный спектр монацитового концентрата

Из увеличенных изображений спектра в области 1500-2700 мÅ наглядно видно присутствие значительных наложений линий РЗЭ друг на друга. Можно выделить относительно чистые от наложений линии Ce Lα₁ (2561,6 мÅ), La Lα₁ (2665,8 мÅ), Nd Lβ₁ (2166,9 мÅ), Pr Lβ₁ (2258,7 мÅ). Возможные наложения на линию Sm Lβ₁ (1998,0) – линия Tb Lα₂, на Gd Lβ₁ (1846,9 мÅ) – Ho Lα₁ и Lα₂. Для европия возможен выбор линии Lα₁ (2121,0 мÅ) при учете наложений линий Pr Lβ_{2,15} и Nd Lβ₃. Определение содержания остальных РЗЭ возможно лишь

оценочно как большее или меньшее содержания соответствующего РЗЭ в образце сравнения.

Для титана возможно использование для анализа линии $K\alpha$ (2749,8 мÅ) на кристалле LiF, для железа – $K\beta_{1,3}$ (1756,6 мÅ). Определение свинца по линии $L\alpha$ осложнено присутствием в пробе мышьяка и сложностью разделения пиков Pb $L\alpha$ / As $K\alpha$, по линии $L\beta_1$ – значительным содержанием тория в пробе.

Для иттрия возможен выбор $L\alpha$ линии (6449,9 мÅ) в первом порядке отражения кристалла PET, для циркония – линия $L\beta_3$ (5633,1 мÅ) при условии его достаточного содержания в пробе, кремния и кальция по $K\alpha$ или $K\beta$ линиям в зависимости от содержания. Для определения магния и алюминия следует использовать кристалл KAP, кальция – кристалл C002 в первом порядке отражения, для марганца (по линии $K\beta_{1,3}$) – во втором.

По выбранным линиям проведен полуколичественный анализ концентрата методом РФА-ВД. Данные о полуколичественном составе образце были использованы для выбора условий проведения анализов методами НАА и АЭС-ИСП. Результаты анализов представлены в таблице 2.2 и на рисунке 2.3. Значения содержаний с разницей не более 15 % разными методами были получены для кальция, тория, лантана, церия, неодима, а также по сумме РЗО.

Содержание РЗО (включая иттрий) варьируется от 44,19 до 44,43 мас. %, P_2O_5 – 19,92-20,67 мас. %, SiO_2 – 3,14-3,36 мас. %, ThO_2 – 5,88-6,11 мас. %, U_3O_8 0,16–0,28 мас. % [75]. Содержание ЛРЗО значительно преобладает, содержание СТРЗО в сумме РЗЭ равно 2,5-2,8 % без учета иттрия и 3,7-4,1 % с учетом. При сравнении исследованных проб с усредненным составом монацитовых концентратов базы г. Красноуфимска [5] следует отметить меньшее содержание редкоземельных элементов в пробах. Отличия в содержании ряда примесных элементов связаны, судя по всему, с различиями минералогического состава исследуемых образцов.

Таблица 2.2 – Результаты количественного анализа монацитового концентрата

№	Оксид или элемент	Полуколичественный состав, мас. %	Количественный состав, мас. %		
			Проба I		Проба II
			РФА-ВД	НАА	АЭС-ИСП
1	SiO ₂	5,39	–	3,36	3,14
2	P ₂ O ₅	–	–	19,92	20,67
3	Fe ₂ O ₃	1,96	–	3,38	1,24
4	Al ₂ O ₃	3,46	–	0,70	0,68
5	As	–	–	0,50	0,52
6	CaO	0,68	–	0,75	0,75
7	Cu	–	–	0,02	0,02
8	MgO	< 4,0	–	0,10	0,09
9	TiO ₂	5,25	–	2,87	0,68
10	ZrO ₂	0,74	–	0,04	0,04
11	MnO	–	0,09	0,14	0,03
12	K	–	–	0,07	0,08
13	Na	–	–	0,02	0,02
14	Nb	–	–	0,12	0,01
15	Pb	–	–	0,46	0,45
16	Sr	–	–	0,01	0,02
17	V	–	–	0,01	0,01
18	ThO ₂	–	5,93	6,11	5,88
19	U ₃ O ₈	< 0,01	0,16	0,28	0,28
20	Y ₂ O ₃	0,37	–	0,61	0,55
21	La ₂ O ₃	8,68	10,23	10,09	10,33
22	Ce ₂ O ₃	23,20	20,35	21,46	21,71
23	Pr ₂ O ₃	1,86	1,95	2,49	2,44
24	Nd ₂ O ₃	5,87	6,93	7,14	7,15
25	Sm ₂ O ₃	0,82	0,08	1,18	1,15
26	Eu ₂ O ₃	0,30	0,01	0,02	0,02
27	Gd ₂ O ₃	0,27	0,72	0,70	0,62
28	Tb ₂ O ₃	< 0,02	0,46	0,15	0,14
29	Dy ₂ O ₃	< 0,02	0,15	0,23	0,21
30	Ho ₂ O ₃	< 0,02	–	0,03	0,03
31	Er ₂ O ₃	< 0,1	–	0,07	0,06
32	Tm ₂ O ₃	< 0,05	0,04	–	0,01
33	Yb ₂ O ₃	< 0,01	0,01	0,015	0,01
34	Lu ₂ O ₃	< 0,02	0,002	0,002	0,002
35	LP3O	40,73	39,55	42,38	42,80
36	CTP3O	< 0,51	1,38	1,20	1,08
37	P3O	< 41,24	40,93	43,58	43,88
38	P3O+Y ₂ O ₃	< 41,61	–	44,19	44,43

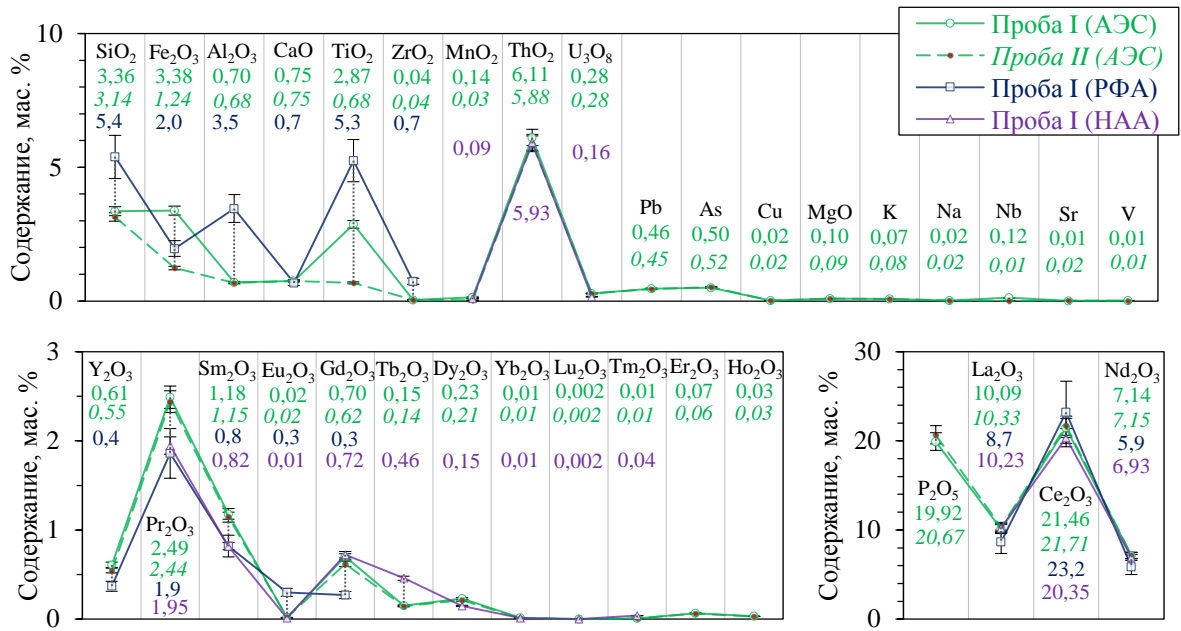


Рисунок 2.3 – Результаты химического анализа МК (в легенде в скобках рядом с номером пробы указан метод анализа, также введены цветové обозначения, соответствующие цифровым данным, нанесенным на графики)

Химический состав проб I и II близок, расхождения в содержании железа, титана и ниобия связаны, судя по всему, с разным составом примесных минералов в пробах концентрата. Расхождения между результатами АЭС и НАА заметны для некоторых оксидов РЗЭ (Pr_2O_3 , Sm_2O_3 , Tb_2O_3), и, вероятно, связаны с влияниями на аналитические линии присутствия в пробе урана и железа. По данным [5], уран в исследованных партиях монацитовых концентратов базы хранения г. Красноуфимска представлен как примесь к другим минералам, а не собственными минералами.

Исследование пространственного распределения компонентов в минерале. С использованием метода СЭМ по методике, описанной в п. 2.1, были получены энергодисперсионный спектр элементов в минерале и его состав в точке, а также рассмотрен характер распределения основных химических элементов по профилю поверхности (рисунок 2.4, а).

В результате исследования было получено, что характер распределения изученных элементов по профилю минерала равномерный (рисунок 2.4 (б)). Также относительно равномерно пространственное распределение основных

компонентов МК (Th, Ce, La, Nd, Si, P, Ca и радиогенного Pb) по поверхности участков (рисунок 2.5), соответствующих монациту. Это позволяет достаточно уверенно говорить о том, что торий, уран и продукт их распада Pb входят в кристаллическую решетку монацита и находятся в изоморфной форме [76].

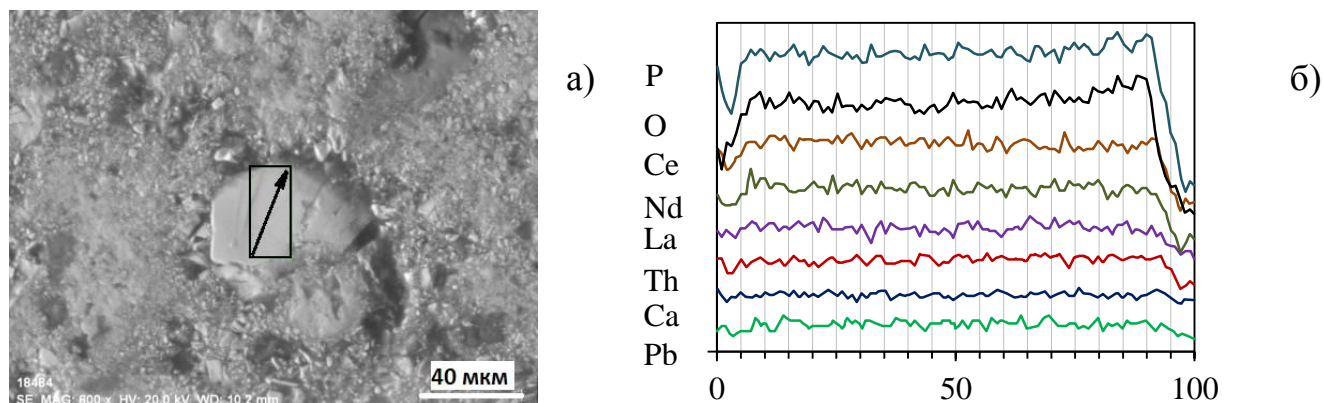


Рисунок 2.4 – Изображение кристалла монацита, полученное методом СЭМ (а, на рисунке обозначены область и линия сканирования) и распределение основных элементов вдоль линии сканирования (б)

В то же время в ряде участков наблюдается неоднородность в распределении Ca, Si, Th (рисунок 2.5, б, г, и). Это позволяет предположить присутствие в зернах монацита хаттонита (ThSiO_4) и чералита $(\text{Th,Ca,Ce})(\text{PO}_4,\text{SiO}_4)$, что является характерной особенностью монацита вследствие широкого изоморфизма с указанными минералами. Спектр, снятый с участка с однородным распределением исследованных элементов (рисунок 2.6, спектр 1), в целом соответствует типичному спектру монацита (рисунок 2.6, б). В спектре, снятом с участка с неоднородным распределением элементов (рисунок 2.6, спектр 2), обнаружены большие содержания кальция, кремния, железа [76].

При сравнении спектров (рисунок 2.6), снятых с разных точек поверхности зерна, видно неоднородное распределение кремния, кальция, железа, титана и тория – на спектре, снятом для предполагаемого вроска хаттонита, интенсивности их пиков выше. В то же время фосфор в достаточно большом количестве присутствует в обоих спектрах, что позволяет предположить тесное срастание минералов, а в спектре, снятом для хаттонита, значительно ниже содержание РЗЭ (Ce, La, Nd).

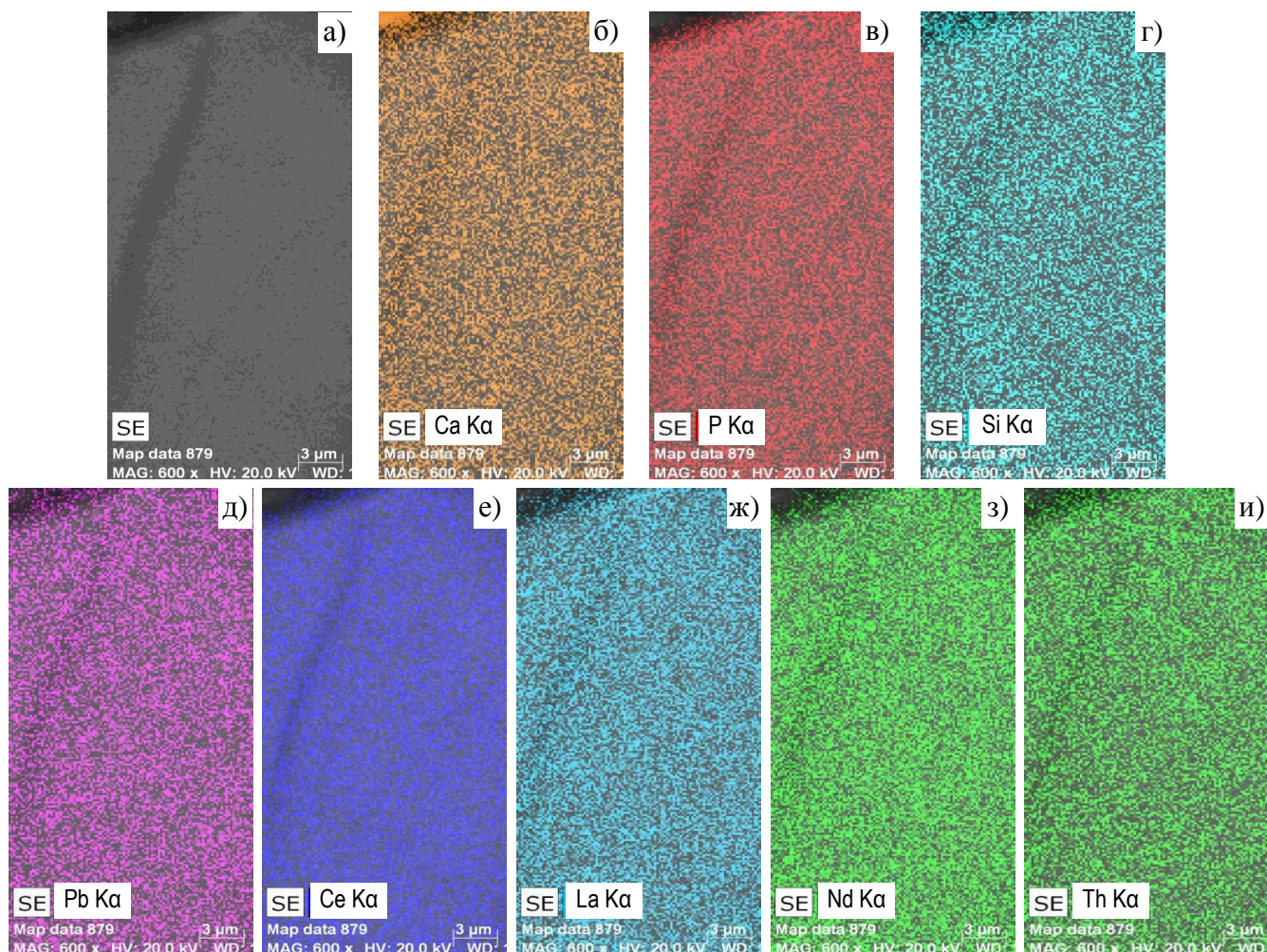


Рисунок 2.5 – Характер пространственного распределения на поверхности кристалла монацита (а) ряда элементов (б-и)

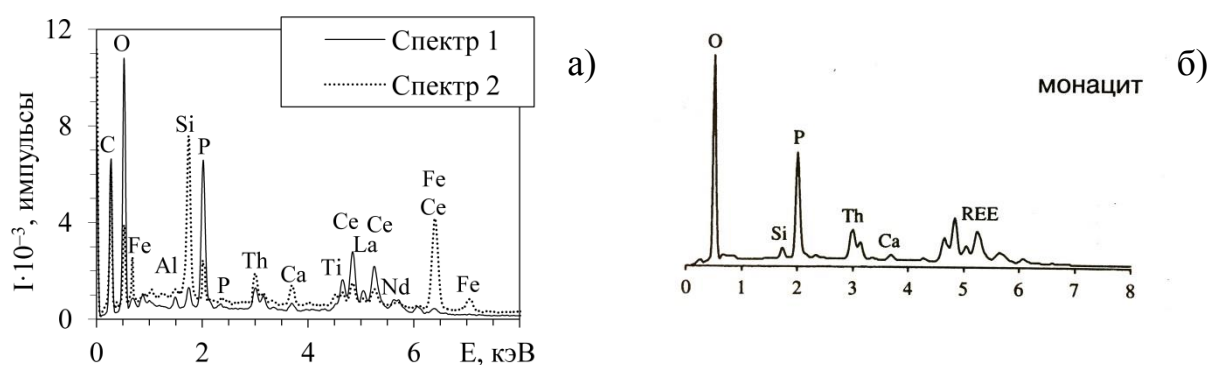


Рисунок 2.6 – Спектры, снятые с областей однородного (спектр 1) и неоднородного (спектр 2) распределения элементов по зерну монацита (а) и типовой спектр монацита (б) [77]

В таблице 2.3 приведены результаты определения состава образца в точке. Получено, что содержание тория в монаците составляет 4,2 %, а урана –

находится на уровне аналитического предела метода (0,1-0,2 мас. %).

Таблица 2.3 – Состав монацита в точке

Элемент	С, мас. %	Элемент	С, мас. %	Элемент	С, мас. %
С	7,03	Р	8,31	Се	16,81
О	43,97	Са	0,37	Nd	6,35
Al	0,35	Fe	0,70	Pb	1,64
Si	0,71	La	9,68	Th	4,22
					Итого: 100,14

При отборе проб предполагалось, что повышенному содержанию тория будет отвечать и повышенное содержание РЗЭ. Но с учетом более детального анализа пробы ее следует отнести к типу Монацит-1 [6], для которого характерна обратная зависимость между содержанием тория и РЗЭ, чем объясняется несколько сниженное содержание суммы РЗЭ по сравнению с усредненным для склада. Обнаруженные при изучении пространственного распределения элементов в минерале неоднородности в распределении тория и кремния по поверхности шлифа зерна исследуемой пробы также подтвердили ее близость к типу Монацит-1, для которого характерны вросстки хаттонита (силиката тория).

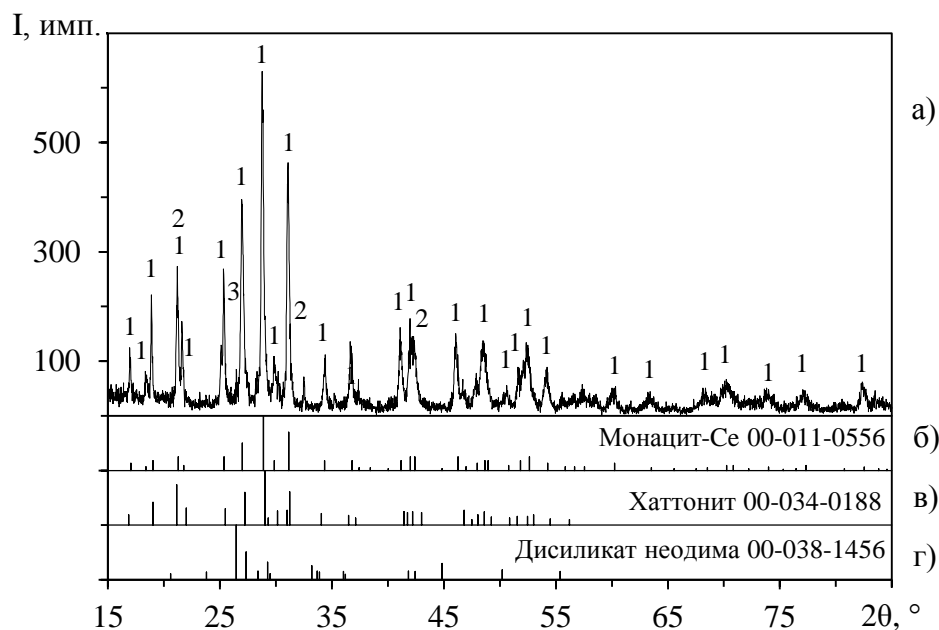
Таким образом, по результатам исследования пробы исходного монацитового концентрата (г. Красноуфимск) получено, что **часть кремния в нем находится в виде вростков минералов-силикатов в минерал монацита, что является характерной особенностью этого монацита.**

Так как при кислотной переработке концентратов, содержащих кремний, возможно образование гелей и коллоидов кремнекислоты, это может значительно осложнять стадии фильтрации или центрифугирования. Тесное вращение хаттонита в монацит и связывание части РЗЭ в силикаты при кислотной переработке приведет к снижению выхода РЗЭ. Поэтому дальнейшие исследования проводили с использованием гидрофторида аммония для предварительного удаления из концентрата кремния, а также разрушения матрицы самого монацита. Гидрофторид аммония в качестве фторирующего агента был выбран как относительно экологичный и регенерируемый реагент.

По результатам выщелачивания продуктов сульфатизации необходимо будет сравнить степени извлечения РЗЭ и очистки от кремния, фосфора и других

примесей без и при использовании предварительной обработки ГФА.

Результаты рентгенофазового анализа. Для образца Красноуфимского концентрата пробы I по методике, описанной в п. 2.1, был проведен рентгенофазовый анализ. Полученная дифрактограмма для этого образца приведена на рисунке 2.7.



1 – монацит; 2 – хаттонит; 3 – дисиликат неодима

Рисунок 2.7 – Дифрактограмма образца монацитового концентрата (а) и данные карточек PDF монацита (б), хаттонита (в) и силиката неодима (г)

В процессе **анализа фазового состава концентрата** зарегистрированы следующие кристаллические фазы [78, 79]:

– CePO_4 с моноклинной кристаллической решеткой (номер карточки JCPDS – 32-199) и LaPO_4 с моноклинной кристаллической решеткой (номер карточки JCPDS – 35-731) или монацит-Се с моноклинной кристаллической решеткой по базе Pdf (№ 00-011-0556);

– $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ с орторомбической кристаллической решеткой (номер карточки JCPDS – 26-1276, Pdf – 00-038-1456);

– ThSiO_4 с моноклинной кристаллической решеткой (номер карточки JCPDS – 4-613, Pdf – 00-034-0188).

Присутствие фазы ThSiO_4 соответствует полученным ранее выводам о

присутствии в минерале-фосфате силикатной фазы, а фазы $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ – об их тесном срастании, и позволили подтвердить отнесение исследуемой пробы монацита к типу Монацит-1 [6].

Таким образом, выявлена характерная особенность вещественного состава пробы монацитового концентрата (пробы I) – наличие вростков силикатов, которая, по-видимому, будет влиять на процесс его переработки и осложнит его разложение кислотами.

Выводы

1 Выбраны следующие методы исследований: рентгенофлуоресцентный метод, нейтронно-активационный анализ, атомно-эмиссионный анализ, сканирующая электронная микроскопия с микроанализом, рентгенофазовый анализ. Для проб рудных концентратов также оценивали гранулометрический состав методом рассева.

2 Определены основные физико-химические характеристики Красноуфимского монацитового концентрата. Содержание оксидов РЗЭ варьируется от 41,00 до 43,89 мас. %, P_2O_5 – 19,92-20,67 мас. %, SiO_2 – 3,14-3,36 мас. %, ThO_2 – 5,88-6,11 мас. %, U_3O_8 0,16–0,28 мас. %.

При изучении пространственного распределения элементов методом СЭМ неоднородность в распределении кальция, тория и кремния по шлифу зерна МК позволила предположить наличие в монаците вростков хаттонита и чералита. Присутствие хаттонита было также подтверждено методом рентгенофазового анализа, кроме того, обнаружена фаза $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, что является особенностью исследованной пробы монацита.

3 Для эффективного удаления кремния с целью увеличения выхода РЗЭ во фториды, а также разложения трудновскрываемой кристаллической решетки самого монацита рекомендовано проведение исследований по фторированию МК. В качестве реагента был выбран ГФА как более безопасный с экологической точки зрения по сравнению с HF и F_2 , а также благодаря возможности его регенерации с возвратом в процесс.

3 Исследование особенностей взаимодействия монацитового концентрата и его основных составляющих с гидрофторидом аммония термогравиметрическим методом

3.1 Методики экспериментов и методы анализов

3.1.1 Методика синтеза фосфата неодима

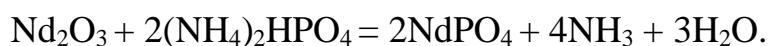
Исследование физико-химических закономерностей гидрофторирования и сульфатизации монацитового концентрата осложняются присутствием в нем примесных минералов. Для получения информации о непосредственном влиянии на эти процессы ГФА и серной кислоты было предложено провести эксперименты на примере модельного вещества – фосфата РЗЭ моноклинной сингонии, а именно – фосфата неодима, так как:

1) неодим относится к легкой группе РЗЭ, ортофосфаты моноклинной сингонии которых являются основными компонентами монацита (выделяют три основных типа монацита – монацит-Се, монацит-La и монацит-Nd [5]);

2) основная степень окисления неодима в соединениях – (+3), другие встречаются реже и только в специфичных условиях;

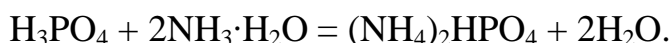
3) различие цвета оксида или нитрата неодима (исходных веществ для синтеза) и получаемого NdPO_4 позволяет облегчить первоначальную визуальную оценку эффективности его синтеза.

Синтез фосфатов РЗЭ можно осуществить несколькими методами. В основном, их можно разделить на золь-гель методы и твердофазный синтез. Состав продуктов, получаемых золь-гель методом, весьма чувствителен к условиям синтеза (рН, количество и концентрация осадителя, тип осадителя). Зачастую получаемый продукт содержит также кислые фосфаты переменного состава. Несколько более простым с точки зрения соблюдения условий синтеза является твердофазный синтез нормальных фосфатов из оксидов РЗЭ и гидроортофосфата аммония [80], проводимый при температурах более 800 °С на основании реакции (на примере неодима):



Значительным недостатком данного способа является то, что исходные порошки оксида РЗЭ и гидроортофосфата аммония имеют различные физические характеристики, в частности, насыпную массу и гигроскопичность. Это усложняет смешивание и усреднение шихты для спекания и не позволяет добиться удовлетворительного выхода фосфата неодима даже при применении планетарной мельницы. При использовании вместо оксидов нитратов, карбонатов или хлоридов РЗЭ процесс можно проводить при более низких температурах, а при применении механоактивации – без нагрева, но с последующей сушкой при 50 °С [81]. Не смотря на это, при столь низких температурах в продуктах синтеза присутствуют примеси нитратов или хлоридов аммония, а синтезированные фосфаты РЗЭ имеют гексагональную сингонию. Перекристаллизация ее в моноклинную происходит только при температурах более 500-650 °С [82]. На основании этого синтез фосфата неодима проводили в следующем порядке:

1) в соответствии с методикой синтеза [83] получали гидрофосфат аммония, нейтрализуя раствор ортофосфорной кислоты (10 мас. %) до pH = 8 концентрированным раствором аммиака:



Раствор упаривали, кристаллы промывали концентрированным раствором аммиака и сушили при 50 °С. Для синтеза NdPO_4 использовали только свежеполученный гидрофосфат аммония;

2) из оксида неодима получали кристаллогидраты нитрата неодима растворением его в азотной кислоте с последующим выпариванием раствора;

3) гидрофосфат аммония смешивался с нитратом неодима и измельчали в агатовой ступке до крупности 50-80 мкм;

4) полученную шихту загружали в стальной стакан с пятью вольфрамовыми шарами диаметром 25 мм, который закрепляли в планетарной мономельнице Pulverisette 6, и проводили истирание в течение 10 минут при 400 об./мин (без связующего). Продукт по окончании процесса имел вид полимерной массы с запахом оксидов азота;

5) полученный продукт нагревали в три стадии:

– со скоростью 10 °/мин до 950 °С и выдерживали при данной температуре в течение часа в муфельной печи для удаления газообразных продуктов реакции и перевода в кристаллическое состояние;

– после охлаждения шихту извлекали, истирали и повторно нагревали до 1100 °С без контроля скорости нагрева для окончательного удаления газообразных соединений;

– продукт снова истирали и выдерживали при 650 °С в течение часа для перекристаллизации и получения NdPO_4 моноклинной сингонии.

По методике, представленной ниже, определяли фазовый состав полученного продукта и при получении однофазного образца со структурой, соответствующей монациту-Nd моноклинной сингонии, его использовали для дальнейших экспериментов: 1) по изучению взаимодействия с ГФА и с серной кислотой термогравиметрическим методом и 2) для синтеза образца продукта его гидрофторирования.

Синтез образца гидрофторирования фосфата неодима проводили в следующем порядке. Фосфат неодима смешивали с ГФА в массовом соотношении 1:0, помещали шихту в стеклоуглеродный тигель и выдерживали в муфельной печи при 220 °С в течение двух часов. Определяли качественный и количественный состав фаз в образце методом РФА, и использовали его в термогравиметрических исследованиях:

– для получения при обработке образца фосфата неодима ГФА сведений о поведении образующихся фосфор-содержащих продуктов;

– для изучения процесса сульфатизации продукта гидрофторирования NdPO_4 с целью установления условий перевода РЗЭ в форму растворимых сульфатов, удобную для дальнейшей переработки.

3.1.2 Методы анализа

Рентгенофазовый анализ (РФА) фосфата неодима проводили при помощи рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA, истирая пробу в агатовой ступке до

крупности 50-80 мкм. Условия съемки: угол $2\theta = 15-80^\circ$; скорость сканирования $0,02^\circ/\text{с}$. Также РФА проводили для образца **продукта фторирования** синтезированного фосфата неодима, при тех же условиях, но на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (ТМЦКП ТГУ, г. Томск). Для качественного анализа использовали базу данных PDF 4+, количественное содержание фаз определяли в программе полнопрофильного анализа Powder Cell 2.4 (ТМЦКП ТГУ, г. Томск).

Продукт гидрофторирования фосфата неодима дополнительно анализировали **рентгенофлуоресцентным методом** на приборе Lab Center XRF-1800, фирма SHIMADZU (ТМЦКП ТГУ, г. Томск). Условия съемки: скорость сканирования $8^\circ/\text{мин}$, диапазон измерений $0-150^\circ$, среда – вакуум. Полуколичественный анализ осуществляли методом фундаментальных параметров с нормировкой на 100 %.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с использованием синхронного ТГ/ДТА/ДСК анализатора Q-600 в тиглях (материал Al_2O_3), закрытых крышками с отверстием, в потоке аргона с расходом $100 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Для анализа от образца синтезированного **фосфата неодима** отбирали навеску и истирали ее в агатовой ступке с ГФА, взятом в соотношении 1:0,715. От полученной шихты отбирали навеску ($33,0 \pm 0,2$) мг.

Для исследования методом ТГА закономерностей взаимодействия **фосфата неодима с ГФА** варьировали скоростью нагрева ($2,5; 5; 10; 20$) $^\circ\text{C}/\text{мин}$, осуществляя линейный нагрев шихты до 600°C для скорости $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ и до 500°C – для остальных скоростей. Определение кажущейся энергии активации (E_a), а также предэкспоненциального множителя (A) проводили по безаприорному методу Фридмана [84]. Применение метода Фридмана позволяет провести кинетические расчеты без выбора кинетической модели и по наклону изоконверсионных линий установить стадийность сложного процесса в случае наложения пиков. Метод заключается в построении изоконверсионных линий, то есть линий по точкам на ДТГ-кривых, снятых при разных пропорциональных степенях нагрева, отвечающих одинаковой степени превращения (α), и определении энергии активации по углу наклона этих линий при получении

удовлетворительного коэффициента корреляции. В связи с наложениями протекающих процессов был рассмотрен суммарный пик в приблизительном интервале температур от 80 до 400-480 °С при шаге степени превращения 0,2 %. Степень превращения рассчитывали как отношение разницы между убылью массы в начале выбранного интервала и в текущий момент времени к разнице между убылью массы в начале и конце выбранного интервала.

Для изучения **влияния примесных компонентов**, содержащихся в исходном монацитовом концентрате, **на процесс его взаимодействия с ГФА**, исходя из приблизительного соотношения в нем неодима и железа, на основе синтезированного фосфата неодима моноклинной сингонии готовили шихту состава (мас. %): NdPO_4 – 40,0; Fe_2O_3 – 14,6; ГФА – 45,4 %, которую перемешивали при истирании в агатовой ступке. Условия съемки: скорость нагрева 5 °/мин до 600 °С. Следует отметить, что при фторировании смесей оксида неодима и оксида железа (III) отмечено значительное повышение скорости процесса по сравнению с фторированием индивидуальных компонентов, что может быть связано с взаимным каталитическим воздействием химических соединений системы [85].

От полученного образца **продукта взаимодействия NdPO_4 с ГФА** для **исследования его разложения** отбирали навеску ($33,0 \pm 0,2$) мг. Условия проведения ТГА: скорость нагрева 5 °/мин до 800 °С. Также от образца продукта взаимодействия NdPO_4 с ГФА для **изучения закономерностей сульфатизации** методом ТГА отбирали навеску ($10 \pm 0,2$) мг, в которую добавляли серную кислоту (88 мас. %) в массовом соотношении 1:1. Условия съемки: скорость нагрева 10 °С/мин до 600 °С.

ТГА взаимодействия **монацитового концентрата с ГФА** проводили с использованием синхронного ТГ/ДТА/ДСК анализатора Q-600 в тиглях (материал Al_2O_3), закрытых крышками с отверстием, в потоке аргона с расходом 100 см³/мин. Условия анализа соответствуют условиям ТГА для смеси фосфата неодима, оксида железа и ГФА. Отличие заключалось в том, что шихту готовили при массовом соотношении **концентрат : ГФА = 1 : 1**.

3.2 Термодинамика взаимодействия монацита с гидрофторидом аммония

При фторировании монацитового концентрата гидрофторидом аммония будет происходить взаимодействие основных его составляющих с $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$. В соответствии с этим, следует оценить термодинамическую вероятность протекания возможных реакций взаимодействия основных компонентов монацита с ГФА: фосфатов и оксидов РЗЭ, фосфата и ортосиликата тория.

В расчетах термодинамической вероятности протекания возможных реакций для упрощения расчетов принимали, что теплоемкость веществ остается постоянной во всем диапазоне температур 298-473 К. Термодинамические расчеты проводили с помощью программы HSC Chemistry 7.1 [86, 87, 88, 89]. Исследовали возможные реакции взаимодействия компонентов монацитового концентрата (оксидов и фосфатов РЗЭ, фосфата и силиката тория, оксидов примесных элементов) с ГФА с образованием в качестве продуктов:

- фторидов РЗЭ, аммиака и воды;
- фторидов РЗЭ, фторида аммония и воды.

Результаты термодинамических расчетов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты термодинамических расчетов взаимодействия фосфатов РЗЭ с ГФА

№	Реакция	ΔH_{298}^0 , кДж	ΔG_{298}^0 , кДж	ΔG_{373} , кДж
1*	$\text{LaPO}_4 + 3\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF} = \text{LaF}_3 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 3\text{HF}$	117,9	28,3	8,2
2	$2 \text{LaPO}_4 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2 \text{LaF}_3 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	-137,0	-106,7	-99,4
3	$\text{LaPO}_4 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{LaF}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NH}_4\text{F}$	-68,8	-65,4	-66,8
4	$\text{NdPO}_4 + 3\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF} = \text{NdF}_3 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 3\text{HF}$	129,6	38,8	36,6
5	$2 \text{NdPO}_4 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2 \text{NdF}_3 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	-113,6	-85,8	-79,1
6	$\text{NdPO}_4 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{NdF}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NH}_4\text{F}$	-57,1	-54,9	-56,6
7	$\text{YPO}_4 + 3\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF} = \text{YF}_3 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 3\text{HF}$	153,5	68,0	48,9
8*	$2 \text{YPO}_4 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2 \text{YF}_3 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	-65,9	-27,4	-18,1
9	$\text{YPO}_4 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{YF}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NH}_4\text{F}$	-33,2	-25,7	-26,1

Примечание – * – для реакции (1) $\Delta G = 0$ кДж при $T = 411$ К, для реакции (8) при $T = 472$ К.

Как показывают расчеты, при фторировании фосфатных форм компонентов монацитового концентрата, с точки зрения термодинамики, возможно их протекание по механизму:



с образованием фторидов РЗЭ, фосфата аммония и ортофосфорной кислоты, либо по механизму:



с образованием фторидов РЗЭ, ортофосфорной кислоты и фторида аммония.

В то же время механизм реакций (реакции 1, 4, 7, 10 из таблицы 3.1) с образованием в качестве продуктов фосфата аммония и фтороводорода невозможен или маловероятен:



Результаты расчетов, проведенных исходя из состава монацитового концентрата в пересчете на оксиды СТРЗЭ и урана, приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты термодинамических расчетов взаимодействия оксидов РЗЭ и урана с ГФА

№	Реакция	ΔH_{298}^0 , кДж	ΔG_{298}^0 , кДж	ΔG_{373} , кДж
Вариант 1 (для расплавов)				
1	$\text{Gd}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2 \text{GdF}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-146,2	-300,8	-340,3
2	$\text{Tb}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2 \text{TbF}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135,6	-289,8	-329,2
3	$\text{Dy}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2 \text{DyF}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-107,9	-265,5	-305,6
4	$\text{Er}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2 \text{ErF}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-76,1	-231,8	-271,6
5	$\text{Lu}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2 \text{LuF}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-70,7	-226,0	-265,7
6	$\text{Y}_2\text{O}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2 \text{YF}_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-118,4	-279,7	-320,9
7	$\text{UO}_3 + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{UO}_2\text{F}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	41,3	-14,3	-28,5
Вариант 2 (для растворов)				
8	$\text{Gd}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{GdF}_3 + 6\text{NH}_4\text{F} + 3\text{H}_2\text{O}$	-405,0	-412,7	-414,8
9	$\text{Tb}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{TbF}_3 + 6\text{NH}_4\text{F} + 3\text{H}_2\text{O}$	-394,4	-401,7	-403,8
10	$\text{Dy}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{DyF}_3 + 6\text{NH}_4\text{F} + 3\text{H}_2\text{O}$	-366,8	-377,4	-380,2
11	$\text{Er}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{ErF}_3 + 6\text{NH}_4\text{F} + 3\text{H}_2\text{O}$	-334,9	-343,7	-346,2
12	$\text{Lu}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{LuF}_3 + 6\text{NH}_4\text{F} + 3\text{H}_2\text{O}$	-329,5	-337,9	-340,2
13	$\text{Y}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{YF}_3 + 6\text{NH}_4\text{F} + 3\text{H}_2\text{O}$	-377,2	-391,6	-395,5
14	$\text{UO}_3 + 2\text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{UO}_2\text{F}_2 + 2\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O}$	-45,0	51,6	-53,3

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что фторирование основных компонентов монацитового концентрата гидрофторидом аммония, с точки зрения термодинамики, возможно. При этом образуются фториды соответствующих редкоземельных элементов и уранил фторид. При фторировании в расплаве из-за низкой температуры разложения фторида аммония

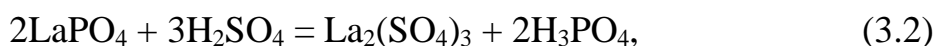
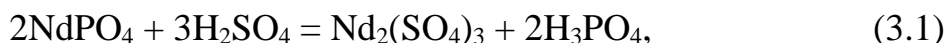
(167 °С) более вероятно протекание реакций по варианту 1. А так как при использовании для фторирования раствора ГФА образующийся фторид аммония в водном растворе не разлагается, то более вероятно протекание процессов, представленных в таблице 3.2 по варианту 2.

В таблице 3.3 приведены результаты расчета взаимодействия ряда соединений тория с ГФА. Взаимодействие фосфата тория с ГФА с образованием фторида тория, фосфорной кислоты и выделением в газовую фазу фтороводорода и аммиака по результатам термодинамических расчетов маловероятно, в то же время величина изменения энергии Гиббса имеет отрицательные значения в рассматриваемом интервале температур для процесса гидрофторирования силиката тория с образованием фторида тория и фторсиликата аммония. При этом также термодинамически вероятно прямое взаимодействие силиката тория напрямую с пиррофосфорной кислотой с образованием малорастворимого пиррофосфата тория. При температурах выше 190 °С также становится вероятным протекание в прямом направлении реакции взаимодействия фторида тория с пиррофосфорной кислотой также с образованием пиррофосфата тория и выделением фтороводорода в газообразную фазу.

Таблица 3.3 – Результаты термодинамических расчетов взаимодействия соединений тория с ГФА

№	Реакция	ΔH^0_{298} , кДж	ΔG^0_{298} , кДж	ΔG_{473} , кДж
1	$\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 + 12\text{NH}_4\text{HF}_2 = 3\text{ThF}_4 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 12\text{HF} + 12\text{NH}_3$	1548,5	878,7	485,4
2	$\text{ThSiO}_4 + 5\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + \text{ThF}_4 + 3\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	28,4	-156,3	-264,8
3	$\text{ThF}_4 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 = \text{ThP}_2\text{O}_7 + 4\text{HF}$	214,1	76,3	-4,7
4	$\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4 + 3\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 3\text{ThP}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_3\text{PO}_4$	-333,4	102,3	358,1
5	$\text{ThSiO}_4 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 = \text{ThP}_2\text{O}_7 + \text{H}_4\text{SiO}_4$	-185,8	-186,6	-187,0

Из сравнения зависимостей изменения энергии Гиббса по реакциям сульфатизации фосфатов РЗЭ и фторидов видно (рисунок 3.1), что с ростом температуры несколько снижается вероятность протекания реакций (3.1-3.2):



и значительно возрастает вероятность протекания в прямом направлении реакций:

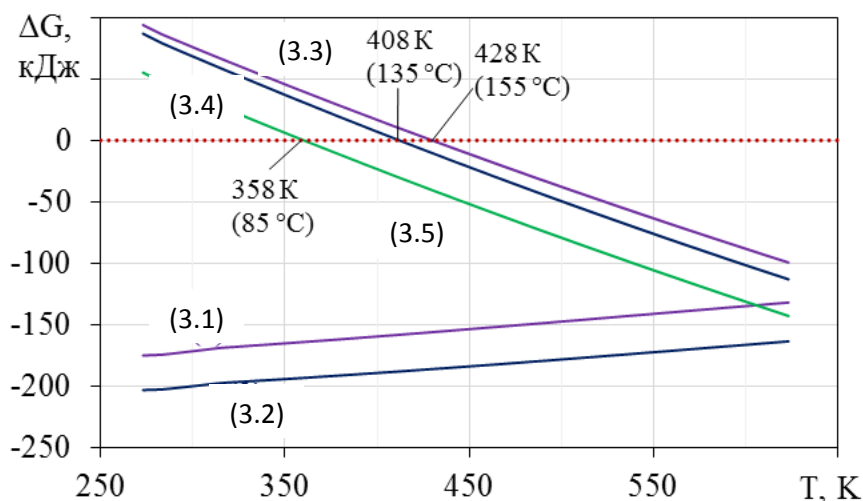
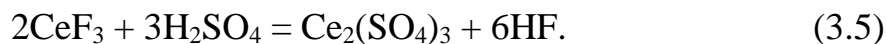
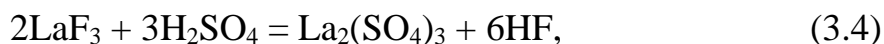
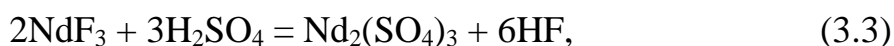


Рисунок 3.1 – Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций (3.1-3.5)

При этом перевод фторидов в сульфаты становится возможным при температурах более 85-155 °С.

Таким образом, на основании термодинамических расчетов установлено:

– фторирования основных компонентов монацитового концентрата гидрофторидом аммония, с точки зрения термодинамики, возможно;

– фторирование фосфатных форм компонентов монацитового концентрата протекает либо с образованием фторидов РЗЭ, фосфата аммония и фосфорной кислоты, либо фторидов РЗЭ, фторида аммония и фосфорной кислоты;

– наиболее вероятно взаимодействие тория в виде силиката с ГФА с образованием фторида тория, который затем при температурах более 190 °С вступает во взаимодействие с пирофосфорной кислотой с образованием пирофосфата тория. В то же время возможно прямое взаимодействие силиката тория с пирофосфорной кислотой при достаточном нагреве системы также с образованием пирофосфата тория;

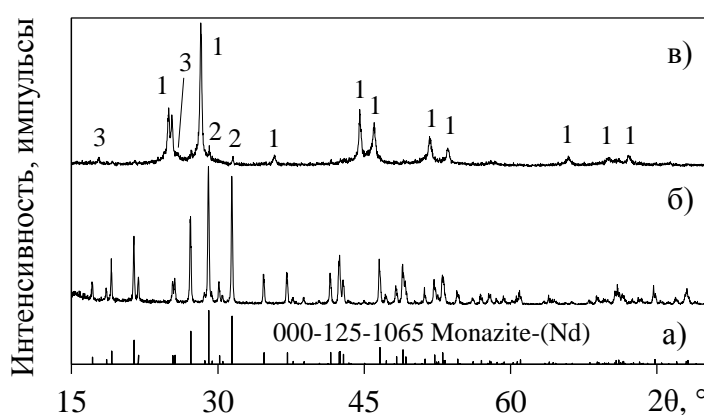
– перевод образовавшихся фторидов РЗЭ в растворимые сульфаты с

применением серной кислоты и удалением фтора в виде фтороводорода становится возможным при температурах более 85-155 °С.

3.3 Исследования закономерностей взаимодействия фосфатов редкоземельных элементов легкой группы с гидродифторидом аммония

Термогравиметрические исследования взаимодействия фосфата РЗЭ легкой группы с ГФА и получаемого в результате продукта с серной кислотой проводили в соответствии с методикой, описанной в п. 3.1.2. Фосфат неодима был синтезирован по методике, описанной в п. 3.1.1. Исследования были проведены для установления основных закономерностей гидрофторирования и последующей сульфатизации основного компонента монацита – фосфатов РЗЭ легкой группы, в частности, фосфата неодима моноклинной сингонии.

Для подтверждения соответствия полученного образца **фосфата неодима** монациту моноклинной сингонии был проведен **РФА** по методике, приведенной в п. 3.1.2, результаты которого представлены на рисунке 3.2, б. Обнаружена одна фаза, соответствующая NdPO_4 со структурой монацита (штрих-диаграммы данных соответствующей карточки приведена на рисунке 3.2, а). Таким образом, синтезированный образец NdPO_4 может быть использован для получения сведений об особенностях взаимодействия монацита с ГФА.



1 – NdF_3 (04-008-4694); 2 – NdPO_4 (000-25-1065); 3 – $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$ (01-073-6028)

Рисунок 3.2 – Штрих-диаграмма карточки PDF № 000-25-1065 (а) и дифрактограммы для синтезированного NdPO_4 (б) и продукта его гидрофторирования (в)

РФА продукта взаимодействия фосфата неодима с **ГФА** показал, что в пробе присутствуют фазы NdF_3 , непрореагировавшего NdPO_4 и $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$. Потеря массы, зафиксированная при получении данной пробы, равна 31,0 %. Полученная дифрактограмма приведена на рисунке 3.2, в, результаты полуколичественного анализа обнаруженных фаз – в таблице 3.4. Определенное содержание хорошо растворимой фазы дифторфосфата аммония (39 мас. %) достаточно близко к потере массы данной пробы, полученной при ее выщелачивании (33,5 %).

Таблица 3.4 – Результаты фазового анализа продукта гидрофторирования NdPO_4

Фаза	NdPO_4	NdF_3	$\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$
Сингония	моноклинная	гексагональная	орторомбическая
Содержание фаз, доли	0,03	0,58	0,39
Параметры решетки, Å	a = 6.7343 b = 6.9515 c = 6.4149 $\beta = 103.8191$	a = 7.0430 c = 7.1509	a = 8.0385 b = 6.4274 c = 7.7818
Размер ОКР*, нм	44.03	12.56	22.16
$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$	1.69	3.96	0.9

Примечание – * – ОКР – область когерентного рассеяния; $\Delta d/d$ – микроискажения кристаллической решетки

Пространственно-структурные формулы, построенные на основании данных карточек обнаруженных фаз приведены на рисунке 3.3. На основании пространственно-структурной формулы дифторфосфата аммония можно предположить, что при его нагреве фосфор будет выделяться в виде POF_3 (рисунок 3.3, в).

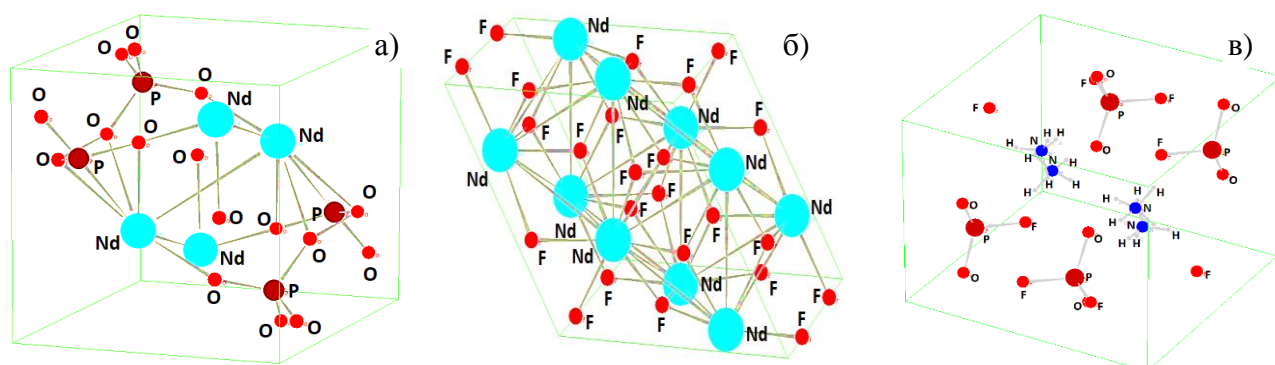


Рисунок 3.3 – Пространственно-структурная формула (а) NdPO_4 (моноклинная), (б) NdF_3 (гексагональная) и (в) $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$ (орторомбическая)

По результатам определения количественного содержания фаз и на основании реакции:



рассчитали, что 2,2 % от исходного NdPO_4 не вступило в реакцию с ГФА.

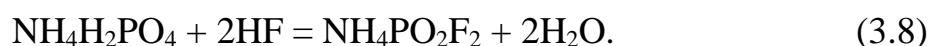
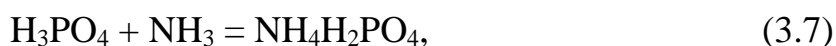
Полуколичественный анализ полученного при взаимодействии фосфата неодима и ГФА продукта, определенный методом РФА-ВД по методике, описанной в п. 3.1.2, и сравнение полученных результатов по основным компонентам с составом, рассчитанным по результатам рентгенофазового анализа, приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Сравнение результатов полуколичественного анализа с результатами фазового анализа

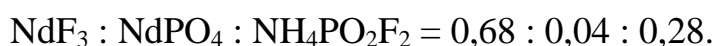
Элемент	Содержание, мас. %	
	Расчетное по результатам рентгенофазового анализа	Экспериментальное по результатам РФА-ВД
Nd	43,38	30,57
F	28,88	30,27
O	11,29	15,58
N	4,59	13,52
P	10,54	9,19

Основные различия в составе полученного продукта, обусловленные меньшим содержанием неодима и большим – кислорода, связаны с используемыми стандартными эталонами веществ при анализе методом ФП, и, очевидно, перераспределением концентраций при нормировании результатов к 100 %. Близкие значения получены для содержаний фтора и фосфора, что косвенно подтверждает присутствие третьей фосфор-содержащей фазы в пробе.

Образующаяся по реакции (3.6) фосфорная кислота может вступать во взаимодействие не только с ГФА, но и с выделяющимся аммиаком и фтороводородом с образованием дигидрофосфата аммония:



Зная, что при гидрофторировании неодим остается в твердой фазе, переходя из фосфата во фторид, расчетное массовое соотношение фаз в его продукте составит:



Присутствие в продукте гидрофторирования фазы $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$ подтверждает предположение о том, что фосфаты при фторировании ГФА не переходят полностью в летучие соединения, а образует новые соединения, остающиеся в твердой фазе. Так как дифторфосфат аммония является растворимым соединением, то при проведении экспериментов с выщелачиванием продуктов гидрофторирования МК переход фосфора в жидкую фазу в экспериментах с избытком или стехиометрическим количеством ГФА по-видимому, объясняется в основном образованием $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$. В случае же использования недостатка ГФА переход фосфора в жидкую фазу может быть связан также и с не вступившей в реакции (3.7-3.8) фосфорной кислотой или продуктами ее дегидратации (в зависимости от температуры процесса).

Провели ТГ/ДТА/ДСК анализ для продукта гидрофторирования **фосфата неодима** (фазовый состав – в таблице 3.4). Полученная термогравиграмма приведена на рисунке 3.4, информация о пиках и потерях масс – в таблице 3.6.

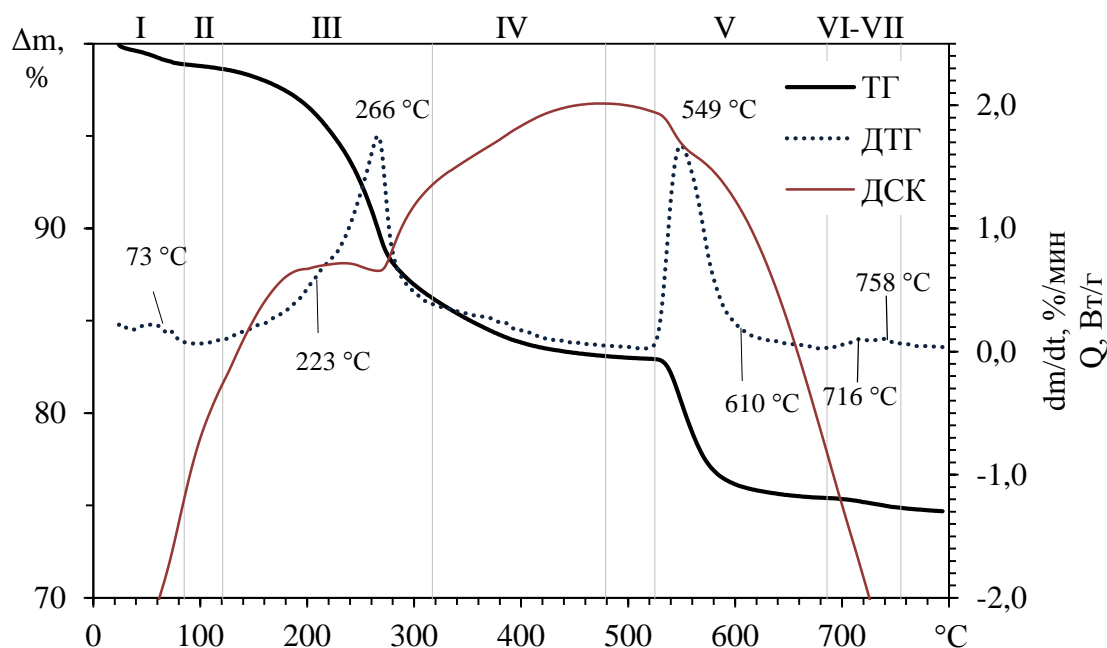


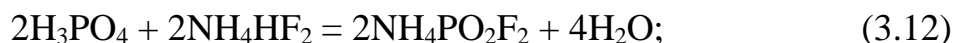
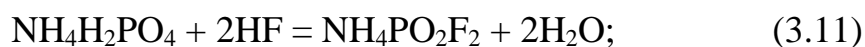
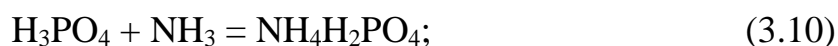
Рисунок 3.4 – Термогравиграмма термического разложения продукта взаимодействия фосфата неодима и ГФА

Так как ни фторид неодима, ни фосфат не разлагаются в исследованном интервале температур, то имеющиеся максимумы (таблица 3.6) на полученной термогравиграмме соответствуют разложению третьей фазы – $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$.

Таблица 3.6 – Описание отдельных участков термогравиметрии для рисунка 3.4

Участок	ТГА-кривая				ДСК-кривая		
	Температурный интервал, °С	t _{max} , °С	Δm, %	Δm, мг	Температурный интервал, °С	t _{max} , °С	ΔH, Дж/г
I	30...80	73	1,20	0,12	57...85	72	7,60
II	121...	223	3,90	0,39	–	–	–
III	121...317	266	9,90	0,98	273...290	270	145,20
IV	317...479	374	2,07	0,21	–	–	–
V	525...610	549	7,45	0,74	535...564	551	3,74
VI	686...755	716	0,60	0,06	–	763	10,20
VII	755...794	758	0,22	0,02	–	–	–
Сумма	–	–	25,31	2,51	–	–	–

На основании данных о взаимодействии оксидов фосфора [90] и апатита [57] с ГФА, а также результатов рентгенофазового анализа предположим следующую схему реакций, которые протекали при синтезе образца продукта гидрофторирования фосфата неодима при 210 °С:



При этом предполагается, что часть выделяющейся по реакции (3.9) фосфорной кислоты реагирует непосредственно с ГФА (реакция (3.12)), а часть вступает во взаимодействие с газообразными продуктами протекающих реакций – аммиаком и фтороводородом (реакции (3.10-3.11)).

В результате расчетов по реакциям (3.9-3.13) получено, что потеря массы, соотносящаяся с экспериментально полученной при гидрофторировании фосфата неодима, расчетно соответствует протеканию реакции (3.13) примерно на 31 %. Составленный по этим расчетам материальный баланс приведен в таблице 3.7.

По данному балансу общие потери фосфора в газовую фазу составляют величину 14,3 %, а в составе твердого продукта преобладает фторид неодима (65,58 мас. %). Содержание фазы $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{F}$ достаточно мало, а наиболее интенсивные линии накладываются на линии фторида неодима, в результате чего

при рентгенофазовом анализе данная фаза не была обнаружена (см. рисунок 3.2).

Таблица 3.7 – Материальный баланс по реакциям (3.9-3.13)

Приход			Расход		
Статья	г	%	Статья	г	%
NdPO ₄	3,45	58,3	Твердая фаза	4,33	73,1
NH ₄ HF ₂	2,47	41,7	NdPO ₄	0,08	1,3
–	–	–	NdF ₃	2,84	48,0
–	–	–	NH ₄ HPO ₃ F	0,26	4,3
–	–	–	NH ₄ PO ₂ F ₂	1,16	19,6
–	–	–	H ₃ PO ₄	0,00	0,0
–	–	–	Газовая фаза	1,59	26,9
–	–	–	NH ₃	0,53	9,0
–	–	–	HF	0,32	5,4
–	–	–	H ₂ O	0,51	8,6
–	–	–	POF ₃	0,23	3,8
–	5,92	100	–	5,923	100,0

В результате при нагреве исследуемой пробы при ТГА-эксперименте небольшой максимум при 223 °С на участке III отвечает окончанию протекания реакции (3.11), а основной максимум при 266 °С – реакции (3.13). При полном протекании данной реакции расчетная потеря массы составит 19,8 %, что больше, чем экспериментальная для участков II-IV. Можно предположить, что выделяющийся POF₃ в присутствии воды в расплаве или парах частично конденсируется по реакциям:



Это было отмечено при гидрофторировании в муфельной печи – над расплавом образовывалась тонкая пленка. В случае, если половина от выделяющегося количества POF₃ вступила во взаимодействие с парами воды, чему отвечает процесс на участке IV термогравиграммы, расчетная потеря массы по реакциям (3.14-3.16) составит величину 15,54 %, что достаточно близко к экспериментально полученной на участках II-IV – 15,87 %. Суммарные потери фосфора при этом составят величину 15,2 %. Следует отметить, что процесс, протекающий на IV участке и отвечающий реакциям (3.14-3.16), является весьма

медленным и растянутым в температурном интервале 250-479 °С.

Следует отметить, что $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{F}$, $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$ и аммонийные фторфосфатные стекла являются хорошо растворимыми в воде веществами [91]. При проведении экспериментов по гидрофторированию монацита было обнаружено, что большая часть фосфора (60,0-83,3 % от исходного содержания в монаците) в интервале температур 170-250 °С остается в твердой фазе. Это указывает на то, что образующиеся фторфосфаты аммония вступают в реакцию с компонентами монацита либо продуктами его фторирования при более низких температурах, чем указано для фторида кальция по реакции (1.13), с образованием нерастворимых соединений.

Таким образом небольшие пики на участке I термогравиметрии (рисунок 3.4) отвечают удалению HF , NH_3 . Пик при 223 °С, находящийся под пиком 266 °С, отвечает протеканию реакции (3.12) до конца. При этом из-за наложений пиков сложно определить потери массы для каждого пика.

В статье [57] реакции (3.12) соответствует пик при 270 °С, а образованию стекла – температура более 500 °С. При этом массы исходных навесок в статье превышает использованные в наших экспериментах (200-500 мг и 10-30 мг), что позволяет четко различить максимумы пиков, но снижает возможности их разрешения. Из-за наложений на рисунке 3.4, а, достаточно сложно отследить изменение направления базовой линии, в тоже время на полученной термогравиметрии (рисунок 3.4) видно, что базовая линия изменяет свое направление дважды: при 266 °С и 549 °С, что сопровождается эндоэффектами (145,20 и 3,74 Дж/г). Для проверки присутствия стеклования при 266 °С провели повторный ТГ/ДСК эксперимент с записью кривой охлаждения (рисунок 3.5).

Видно, что при охлаждении также наблюдается волнообразное изменение положения базовой линии, соответствующее температуре 246 °С. Так как при охлаждении не зафиксировано потери массы, то можно предположить, что данная кривая очищена от тепловых эффектов, а изменение направления базовой линии связано с резким изменением теплопроводных свойств образовавшегося по реакции (3.12) гидрофторфосфата аммония, а не только с различиями в свойствах

исходных веществ и продуктов реакции. Это следует учитывать при построении базовой линии для определения площадей под ДТГ- и ДСК-кривыми.

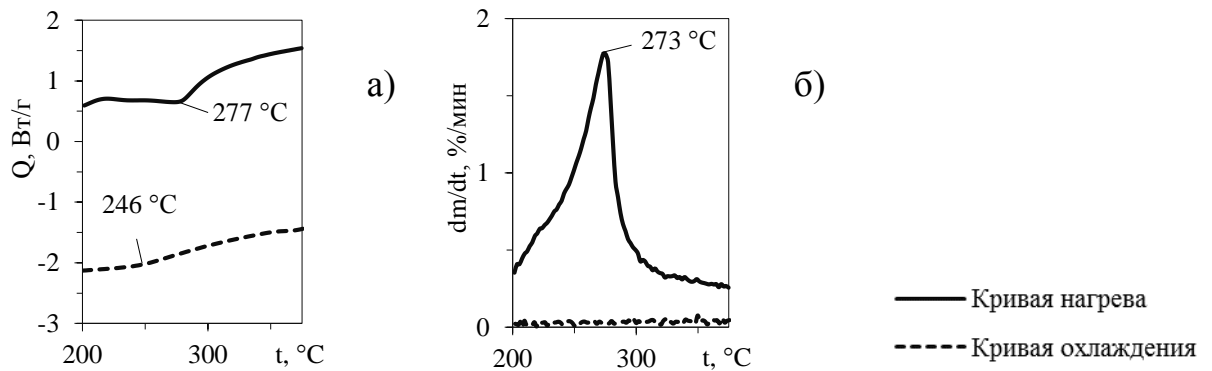
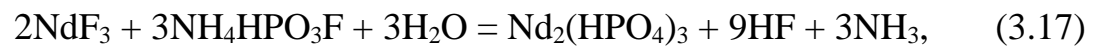
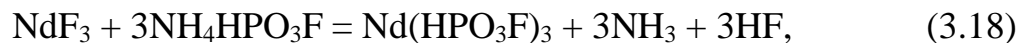


Рисунок 3.5 – ДСК- (а) и ДТГ-кривые (б) нагрева и охлаждения

Пик при 549 °С, вероятно, соответствует взаимодействию фторида неодима и гидрофторфосфата аммония. Предположив по аналогии с (1.13) реакцию:



а также обменную реакцию:



получим для реакции (3.17) расчетную потерю массы, равную 13,8 %, а для реакции (3.18) – 6,7 %, что является более близким значением к практически полученному – 7,45 %, или менее 7,00 %, если считать, что «хвост» пика, начиная с 610 °С, соответствует параллельно протекающему процессу выделения HF и NH₃ из гидрофторфосфата неодима с образованием фторфосфатных стекол переменного состава.

Проведенный ТГА продукта гидрофторирования фосфата неодима показал, что при его нагреве до 497 °С со скоростью нагрева 5 °/мин сначала происходит разложение дифторфосфата аммония до гидрофторфосфата аммония с выделением части фосфора в газообразную фазу в виде POF₃. При дальнейшем нагревании до температур более 525 °С происходит взаимодействие фторида неодима с гидрофторфосфатом аммония с образованием полимерных фторфосфатов неодима.

Полученные результаты позволяют выделить процессы, связанные с разложением дифторфосфата аммония, при проведении ТГА для шихты,

состоящей из исходных компонентов: фосфата неодима и ГФА, и установить интервалы температур, в которых протекает основная реакция получения фторида неодима. Для установления особенностей и изучения кинетики взаимодействия фосфатов ЛРЗЭ с ГФА была проведена серия ТГ/ДСК экспериментов при разной скорости нагрева по методике, описанной в п. 3.1.2.

Полученные **ТГ/ДТГ/ДСК-кривые взаимодействия фосфата неодима и ГФА** приведены на рисунке 3.6, более подробная информация о потерях масс, и положениях пиков сведена в таблицу 3.8. На рисунке 3.6 также наложены кривые разложения продукта гидрофторирования фосфата неодима (рисунок 3.4) для упрощения их сравнения.

На I участке потеря масс может являться следствием удаления адсорбированного на ГФА аммиака или фтороводорода, либо отвечать колебаниям весов на начальной стадии нагрева.

На II участке происходит удаление адсорбционной влаги, вероятно, из ГФА. При этой же температуре начинается плавление ГФА, пик его плавления приходится на III участок и отвечает температуре 115-130 °С в зависимости от скорости нагрева. Наличие двух пиков на участках II и III четко отслеживается на ДСК-кривой, полученной при самой низкой скорости нагрева.

Вместе с плавлением начинается разложение ГФА, пик разложения приходится на участок IV. Приняв за окончание разложения границы выделенной области IV (таблица 3.8), рассчитали, что потери ГФА составили величину 39-44 % от исходно внесенного количества.

На участке V находится пик (215 °С), соответствующий максимальной скорости реакции фосфата неодима и ГФА (реакция 3.9). Расчетная потеря массы при протекании данной реакции до конца соответствует величине 18,7 %, что значительно больше значений, полученных экспериментально (в среднем 6,2 %). Это может быть связано с практически параллельным протеканием реакции (3.10) с участием фосфорной кислоты и выделяющегося аммиака, которое на термогравиграммах выделено в виде отдельного участка IV. Доказательством взаимодействия с газообразными компонентами может являться пик на ДТГ-

кривой на участке IV (рисунок 3.6, б), по которому можно отследить даже некоторое увеличение массы навески. Тогда расчетная суммарная потеря массы для участков V и IV будет равна 15,9 %, экспериментально полученная – 10,6 %.

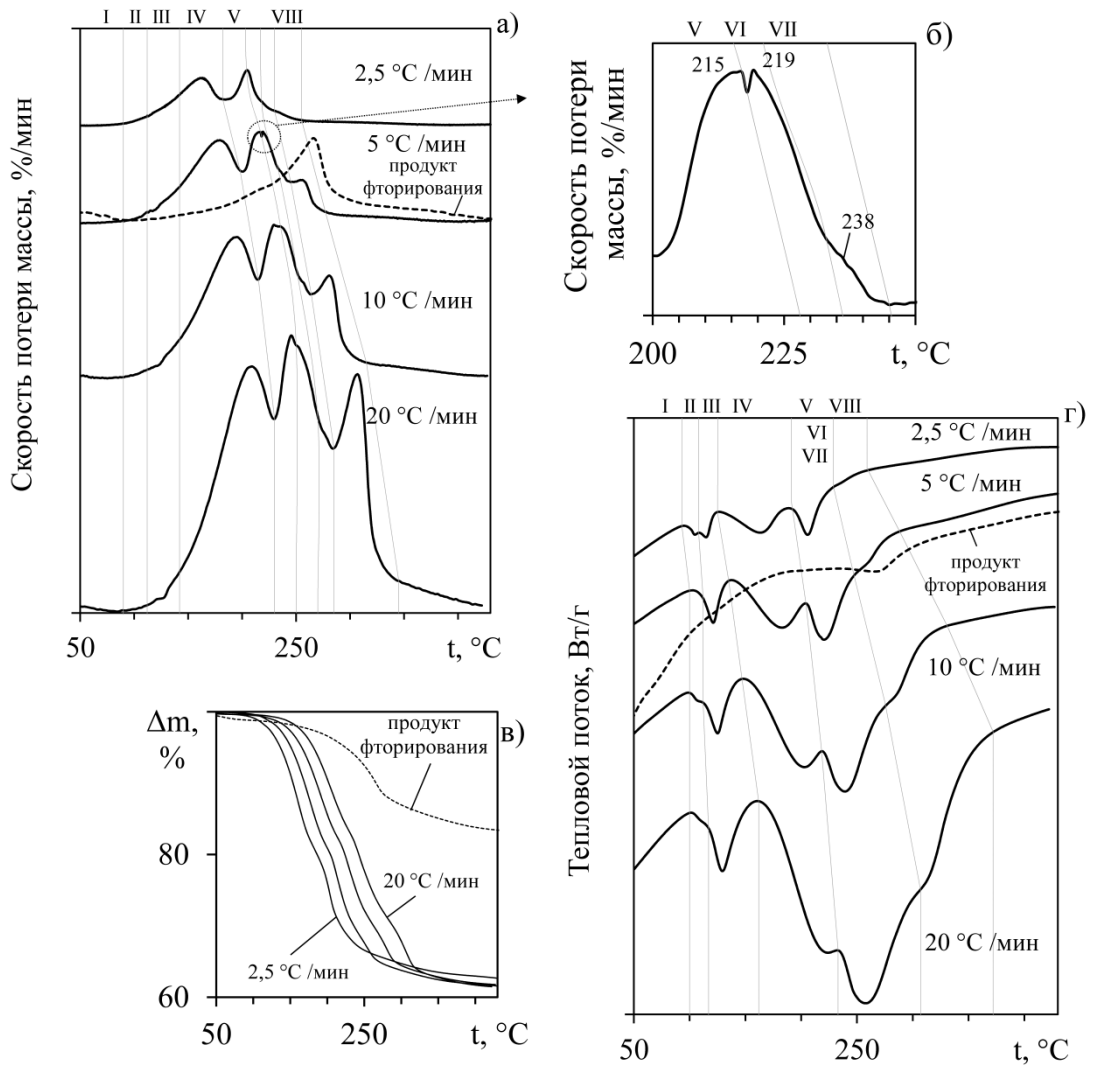


Рисунок 3.6 – ДТГ- (а), ТГ- (в), и ДСК-кривые (г) взаимодействия фторида неодима и ГФА при разной скорости нагрева; (б) – отдельный участок ДТГ- и ДСК-кривых на термогравиграмме взаимодействия фторида неодима и ГФА, снятой при скорости нагрева 5 °/мин

Различие в полученных значениях также связано с наложением пиков: процесс с максимумом при 238 °С (участок VII, рисунок 3.6, б) начинается чуть позже реакций (3.9-3.10) и происходит также с участием газообразных веществ (реакция (3.11)). При полном протекании данных реакций расчетная потеря массы составит 15,2 %, экспериментальная – 12,8 %.

Таблица 3.8 – Анализ потерь масс на разных участках термогравиграмм взаимодействия фторида неодима и ГФА

Участок	°/мин	Температурный интервал, °С	t _{max} , °С	ΣΔm, %	ΣΔm, мг	Δm, %	Δm, мг
I	2,5	30...90	-	0,5	0,2	0,5	0,2
	5	30...93	-	0,3	0,1	0,3	0,1
	10	30...100	-	0,5	0,2	0,5	0,2
	20	30...100	-	0,4	0,1	0,4	0,1
	Среднее						0,4
II	2,5	90...108	105	1,3	0,4	0,8	0,2
	5	93...112	-	0,7	0,2	0,4	0,1
	10	100...112	-	0,7	0,2	0,2	0,0
	20	100...117	-	0,5	0,2	0,1	0,1
	Среднее						0,4
III	2,5	108...125	115	2,9	1,0	1,6	0,6
	5	112...135	121	2,4	0,8	1,7	0,6
	10	112...147	125	2,3	0,8	1,6	0,6
	20	117...162	130	2,3	0,8	1,8	0,6
	Среднее						1,7
IV	2,5	125...182	164	19,0	6,4	16,1	5,4
	5	135...198	179	18,7	6,2	16,3	5,4
	10	147...215	195	17,8	5,9	15,5	5,1
	20	162...230	210	16,8	5,6	14,5	4,8
	Среднее						15,6
V	2,5	182...204	-	25,8	8,6	6,8	2,2
	5	198...218	-	25,0	8,3	6,3	2,1
	10	215...235	-	23,8	7,9	6,0	2,0
	20	230...250	-	22,3	7,5	5,5	1,9
	Среднее						6,2
VI	2,5	204...218	205	29,9	10,0	4,1	1,4
	5	218...233	-	29,4	9,7	4,4	1,4
	10	235...251	-	28,0	9,3	4,2	1,4
	20	250...270	-	27,1	9,1	4,8	1,6
	Среднее						4,4
VII	2,5	218...230	-	31,7	10,6	1,8	0,6
	5	233...245	-	31,6	10,5	2,2	0,8
	10	251...264	-	30,2	10,0	2,2	0,7
	20	270...285	-	29,5	9,9	2,4	0,8
	Среднее						2,2
VIII	2,5	230...255	230	33,7	11,3	2,0	0,7
	5	245...277	255	35,4	11,7	3,8	1,2
	10	264...315	281	36,2	12,0	6,0	2,0
	20	270...345	307	37,1	12,4	7,6	2,5
	Среднее						4,9

По аналогии с анализом продукта фторирования для участка VIII предположим протекание реакций (3.13-3.16). Тогда расчетная суммарная потеря массы на участках V-VIII составит 17,1 %, средняя экспериментальная при разных

скоростях нагрева – 17,7 %. Общие потери фосфора с POF_3 в рассматриваемом интервале температур не превышают 24,4 % от его содержания в исходном фосфате неодима. В целом количество оставшегося в твердой фазе фосфора связано с количеством POF_3 , вступившего в реакцию с парами воды по реакции (3.14), и может варьироваться от практически нулевых значений при полном взаимодействии до 48,9 % при условии, если реакция (3.14) не протекает и весь образующийся по реакции (3.13) POF_3 уходит в газообразную фазу.

Это подтверждает экспериментально полученные данные при исследовании оптимальных параметров фторирования, когда выделение фосфора в газообразную фазу (по материальному балансу) не превышало 28,08 %, а при температуре 250 °С было минимальным (12,07 %).

В то же время остается необъясненным тот факт, что до 90 % фосфора остается в твердой фазе, и лишь 10-12 % при выщелачивании переходит в раствор, судя по вышеизложенному, в виде $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{F}$ и H_3PO_4 .

Для уточнения количества протекающих стадий и расчета кинетических параметров процесса для полученных ДТГ-кривых были построены изоконверсионные линии (рисунок 3.7, а) и определены эффективные энергии активации и предэкспоненциальный множители при разной степени реагирования (рисунок 3.7, б) по методу Фридмана [84]. Применение метода Фридмана позволяет произвести кинетические расчеты без выбора кинетической модели, а по наклону изоконверсионных линий установить стадийность процесса.

На основании изменения углов наклона изоконверсионных линий **подтверждено присутствие пяти стадий взаимодействия NdPO_4 с ГФА (IV-VIII)**. Интервал стадии I не взят для расчета, также не подтверждается присутствие стадии II, что может быть связано с наличием большого пика, отвечающего разложению ГФА на IV стадии. Плавление ГФА, происходящее на III стадии, не сопровождается потерей массы. Среднее значение кажущейся энергии активации (рисунок 3.5, б) для участка IV составило (61 ± 5) кДж/моль, V – (75 ± 13) кДж/моль, VI – (39 ± 14) кДж/моль, VII – (64 ± 16) кДж/моль, VIII – (176 ± 33) кДж/моль, то есть процессы взаимодействия NdPO_4 с ГФА протекают в

диффузионно-кинетических областях реагирования, а разложение $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$ – в кинетической. Большой наклон изоконверсионных линий по сравнению с наклоном экспериментальных кривых в области малых степеней превращения (рисунок 3.7, а) указывает на протекание реакции с диффузионным торможением. Также определены предэкспоненциальные множители, десятичный логарифм которых отложен по второй оси ОУ на рисунке 3.5, б.

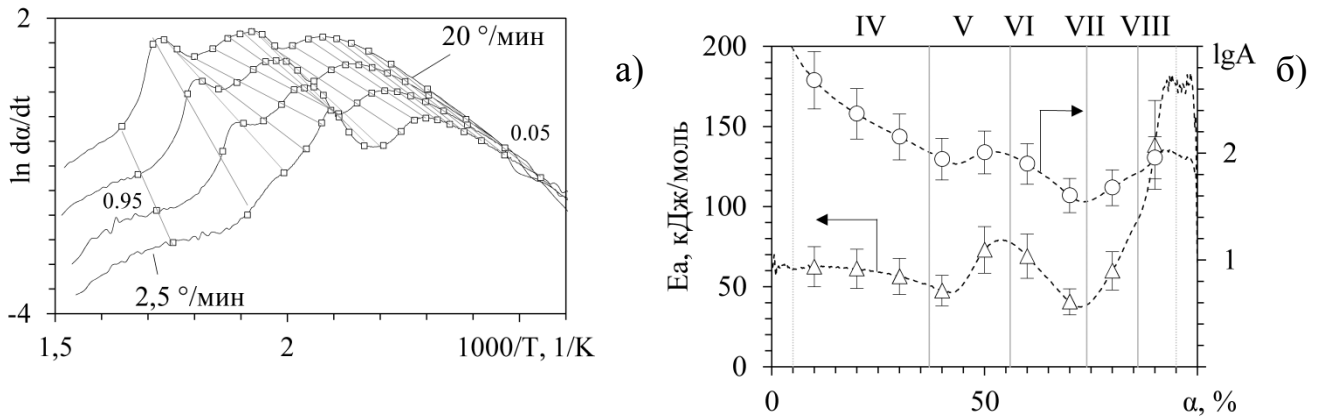
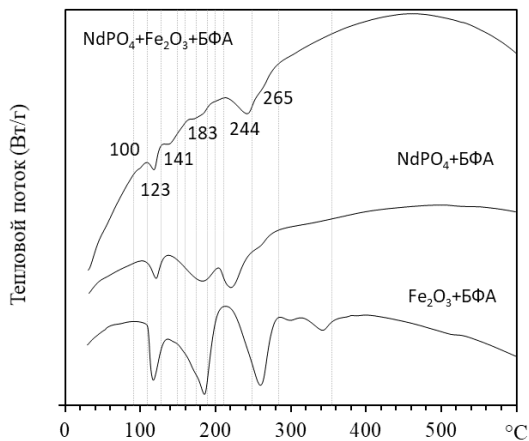
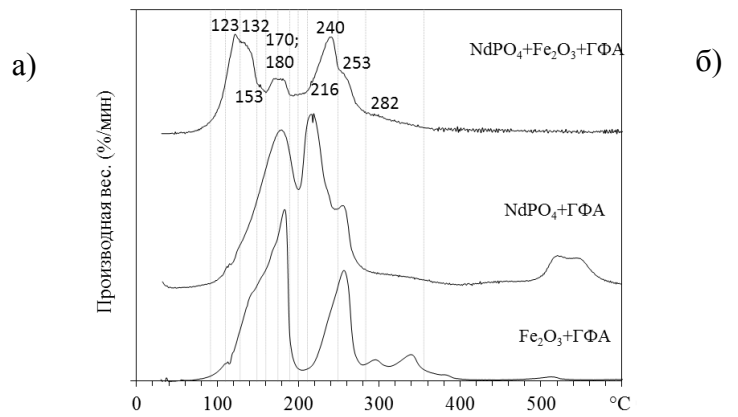
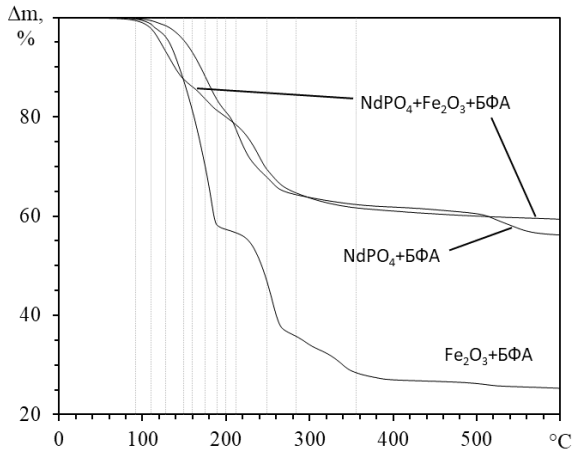


Рисунок 3.7 – Графические результаты анализа по Фридману при скоростях нагрева 2.5, 5, 10, 20 °/мин (а) и зависимость рассчитанных кинетических параметров взаимодействия фосфата неодима с ГФА от степени превращения (б)

На основании проведенных исследований получено, что выделяющаяся по реакции (3.9) фосфорная кислота реагирует с ГФА с образованием дифторфосфата аммония, разлагающегося при дальнейшем повышении температуры до гидрофторфосфата аммония с выделением в газовую фазу NH_3 и POF_3 . При этом основная часть фосфора до 400 °С остается в твердой фазе в продукте гидрофторирования в форме растворимых фторфосфатов аммония.

Для более детального изучения влияния примесных элементов на взаимодействие ГФА с монацитовым концентратом провели термогравиметрические исследования по методике, изложенной в п. 3.1.2, с использованием шихты из фосфата неодима, ГФА и оксида железа (III). Полученная термогравиграмма представлена на рисунке 3.8, а в таблице 3.9 приведено описание ее отдельных участков. На термогравиграмму для удобства их сравнения наложены кривые взаимодействия с ГФА и фосфата неодима, а также ГФА и оксида железа, снятые при тех же условиях.



в)

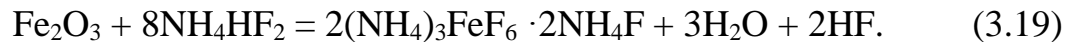
Рисунок 3.8 – ТГ- (а), ДТГ- (б) и ДСК - кривые (в) взаимодействия смеси фторида неодима и оксида железа с ГФА

Таблица 3.9 – Описание отдельных участков термогравиметрической кривой (рисунок 3.8)

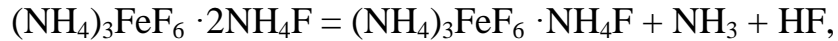
Участок	ТГА-кривая				ДСК-кривая		
	Температурный интервал, °С	t_{\max} , °С	Δm , %	Δm , мг	Температурный интервал, °С	t_{\max} , °С	ΔH , Дж/г
I	92...128	122	5,50	0,54	96...110	100	0,68
II					110...128	119	40,75
III	128...149	133	1,17	0,12	128...172	141	25,93
IV	149...160	153	5,18	0,51			
V	160...	170	0,11	0,01	172...192	183	17,25
VI	...189	179	2,25	0,22			
VII	189...200	197	7,67	0,76	–	–	–
VIII	200...211	213	1,64	0,16	–	–	–
IX	211...249	240	3,22	0,32	219...256	244	267,0
X	249...283	261	6,07	0,60	256...282	265	
XI	283...355	–	7,99	0,79	–	–	–
Сумма	–	–	40,80	4,03	–	–	–

Механизм взаимодействия оксида железа (III) и ГФА термогравиметрическим методом был изучен в работе [49]. По аналогии с механизмом, предложенным в данной работе, можно предположить, что с

плавлением ГФА (максимум 123 °С на рисунке 3.8, в) происходит образование комплекса состава $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$:



Далее происходит его ступенчатое разложение – максимумы 132 и 153 °С на рисунке 3.8, б – до $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ (170 °С):

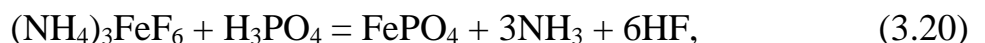


Расчетная потеря массы по данным реакциям составила 13,55 %, а экспериментально полученная – 11,85 %. Различия в потери масс связаны с значительными наложениями пиков в области 160-300 °С.

Пик при 180 °С отвечает разложению ГФА, его величина и на ДТГ-, и на ДСК-кривых взаимодействия смеси фторида неодима и оксида железа с ГФА меньше, чем для взаимодействия индивидуальных компонентов.

Пик с максимальной температурой 216 °С отвечает максимальной скорости реакции (3.9) взаимодействия фосфата неодима и ГФА, оставшимся в системе, с выделением фосфорной кислоты. Образование дигидрофосфата аммония при 219 °С не может быть точно подтверждено в связи с наложениями.

Пик при 240 °С не совпадает ни с одним из пиков на ДТГ-кривых, полученных при взаимодействии индивидуальных компонентов с ГФА, что позволяет предположить новое взаимодействие между продуктами реакции. Также следует отметить наличие пиков как в области образования трифторида железа (310-400 °С), так и в области образования фторфосфатного стекла (450-600 °С). На основании этого для процесса с максимумом 240 °С можно предположить реакцию образования фосфата железа из фторферрата аммония при взаимодействии с фосфорной кислотой:



причем количество образовавшегося фосфата железа будет зависеть от количества выделившейся при гидрофторировании фосфата неодима фосфорной кислоты.

На основании проведенных экспериментов показано, что в присутствии примесей процесс гидрофторирования основного компонента монацита фосфатов РЗЭ легкой группы имеет ряд отличий и особенностей:

– присутствующие в концентрате примеси на примере оксида железа (III) вступают в реакцию фторирования в первую очередь при более низких температурах, чем соединения РЗЭ [85], и до начала интенсивного разложения ГФА;

– образовавшиеся фторметаллаты железа, не переходя в соответствующие фториды, вступают в реакцию с фосфорной кислотой, выделяющейся при гидрофторировании фосфатов РЗЭ с ГФА, с образованием фосфата железа.

Таким образом, на основании проведенных исследований получено, что:

– синтезированный образец фосфата неодима содержит одну фазу, соответствующую фосфату неодима моноклинной сингонии со структурой монацита, и поэтому может быть использован в качестве модельного вещества для получения сведений о характере и особенностях взаимодействия монацита с ГФА. Продукт его гидрофторирования содержит небольшое количество непрореагировавшего фосфата неодима, фторид неодима и дифторфосфат аммония;

– по методу Фридмана по наклону изоконверсионных линий установлено присутствие пяти стадий взаимодействия фосфата неодима с ГФА. Среднее значение кажущейся энергии активации для стадий IV-VII составило величину $(39 \pm 14) \dots (75 \pm 13)$ кДж/моль, что отвечает диффузионно-кинетическим областям реагирования, а стадии VIII – (176 ± 33) кДж/моль, что указывает на протекание процесса разложения дифторфосфата аммония в кинетической области;

– выделяющаяся при взаимодействии фосфата неодима и ГФА фосфорная кислота реагирует с гидродифторидом аммония с образованием дифторфосфата аммония, разлагающегося при дальнейшем нагреве до гидрофторфосфата аммония с выделением в газовую фазу NH_3 и POF_3 . При этом основная часть фосфора с повышением температуры до 400°C остается в твердой фазе в форме растворимых фторфосфатов аммония;

– особенностью гидрофторирования основного компонента монацита – фосфатов РЗЭ легкой группы – является то, что примеси на примере оксида железа вступают в реакцию гидрофторирования в первую очередь и при более низких температурах, чем фосфаты ЛРЗЭ, с образованием фторметаллата железа. Последний, не переходя во фторид железа, вступает в реакцию с фосфорной кислотой, выделяющейся при взаимодействии ГФА с NdPO_4 , с образованием фосфата железа.

3.4 Исследование особенностей взаимодействия монацитового концентрата с гидродифторидом аммония

Установленные закономерности протекания процесса гидрофторирования модельного вещества основного компонента монацита – синтезированного фосфата неодима, как индивидуального, так и в смеси с оксидом железа (III), позволяют перейти к **термогравиметрическим исследованиям взаимодействия непосредственно монацитового концентрата с ГФА** [78]. ТГ-исследования взаимодействия монацита с ГФА и серной кислотой проводили в соответствии с методикой, описанной в п. 3.1.3. Полученные результаты графически изображены на рисунке 3.9, а описание отдельных участков термогравиграммы представлено в таблице 3.10.

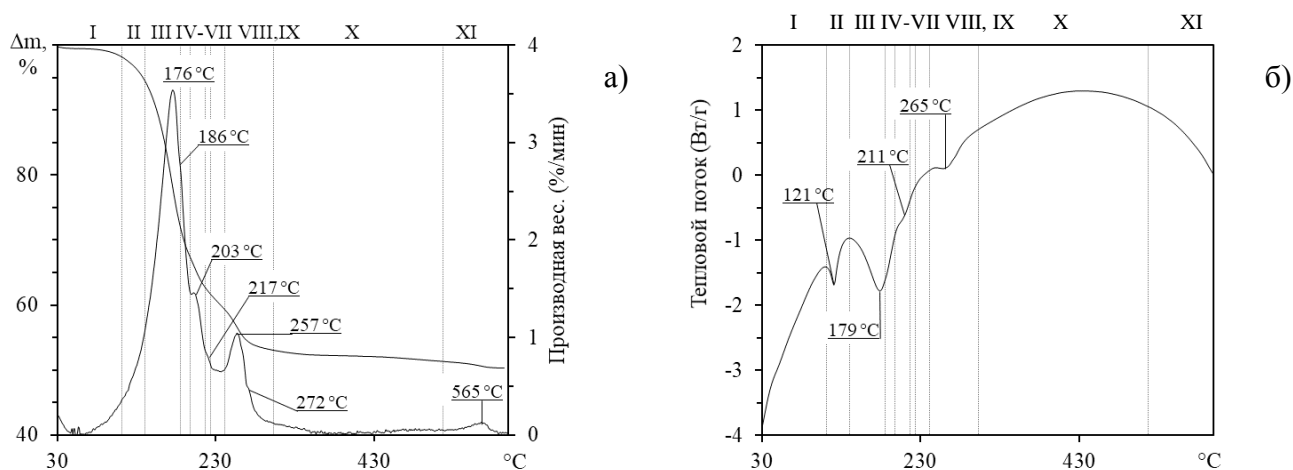


Рисунок 3.9 – ТГ-, ДТГ- (а), ДСК-кривые (б) взаимодействия монацитового концентрата с ГФА

Компоненты шихты вступают во взаимодействие уже при комнатной температуре при истирании, что видно по небольшому пику потери массы при

30 °С на ДТГ-кривой. Взаимодействие минералов-примесей концентрата с ГФА начинается при 50 °С, то есть еще до его расплавления, и достигает максимальной скорости при 176 °С.

Таблица 3.10 – Описание отдельных участков термогравиметрии для рисунка 3.9

Участок	ТГА-кривая				ДСК-кривая		
	Температурный интервал, °С	t _{max} , °С	Δm, %	Δm, мг	Температурный интервал, °С	t _{max} , °С	ΔH, Дж/г
I	30...112	176	1,81	0,18	–	–	–
II	112...141		3,67	0,37	112...131	121	56,76
III	141...185		22,08	2,21	150...200	179	574,7
IV	185...198	186	5,02	0,50			
V	198...216	203	4,52	0,45	198...226	211	
VI	216...224	217	1,26	0,13			
VII	224...242	–	2,36	0,24	–	–	–
VIII	242...269	257	4,67	0,47	248...284	266	51,49
IX	269...303	272	1,58	0,16			
X	303...517	–	1,73	0,17	–	–	–
XI	517...592	565	1,05	0,11	590...606	600	2,53
Сумма	–	–	49,75	4,98	–	–	–

Следует отметить, что температура взаимодействия примесей концентрата с ГФА выше, чем оксида железа (123 °С, рисунок 3.9, в), что связано с тем, что они представлены минеральными фазами. Так, например, в работе [92] было установлено, что максимальной скорости процесс взаимодействия ильменита с ГФА достигает при 150 °С. Суммарная потеря массы на участках I–III составляет 22,56 %, что значительно выше потери массы с учетом состава концентрата. По-видимому, это связано с разложением ГФА с максимумом 186 °С. При этом образуются двойные соли железа, алюминия, титана, кремния (например, $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 \cdot n\text{NH}_4\text{F}$ [21]), а пик с максимумом при 203 °С, видимо, отвечает их разложению (по примеру взаимодействия оксида железа и ГФА, рисунок 3.9).

Взаимодействию монацита и ГФА соответствует пик с максимумом 217 °С (участок VI) на ДТГ-кривой. Экспериментальная потеря массы на данном участке может быть определена лишь приблизительно из-за наложений и соответствует лишь 1,24 %, что ниже таковой для фторирования фосфата неодима (6,2 % в среднем, таблица 3.8). Это связано с расходом ГФА на реакцию с примесями и с его потерями при разложении при этой температуре. Из этого следует, что при

гидрофторировании монацитового концентрата следует соблюдать температурный режим и не допускать значительного разложения ГФА, иначе сам монацит будет подвергаться гидрофторированию лишь в малой степени.

Процессы на участках IX и X соответствуют образованию $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{F}$ по аналогии с ДСК-кривой, полученной при взаимодействии фосфата неодима и ГФА, и взаимодействию фтораммонийных соединений примесей с фосфорной кислотой по аналогии с ДСК-кривой взаимодействия в системе фосфат неодима – оксид железа – ГФА (рисунок 3.8, в). На основании этого можно предположить возможность протекания данного процесса и для тория.

Образование стеклообразной фазы (участок XI) происходит при более высокой температуре ($565\text{ }^\circ\text{C}$), чем при взаимодействии фосфата неодима и ГФА ($549\text{ }^\circ\text{C}$), что связано с изменением ее состава за счет процесса, которому отвечает пик на ДТГ-кривой с максимумом $273\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 3.9, б).

На основании проведенных термогравиметрических исследований установлена особенность гидрофторирования монацитового концентрата – в реакцию в первую очередь вступают примесные минералы концентрата, как и в случае с синтезированным фосфатом неодима.

Выводы

1 Синтезирован образец фосфата неодима, соответствующий моноклинной сингонии монацита, и проведено его гидрофторирование. По результатам РФА получено, что в продукте гидрофторирования фосфата неодима присутствуют фазы фторида неодима (58 мас. %), фосфата неодима (3 мас. %), и дифторфосфата аммония (39 мас. %).

2 ТГ/ДТГ/ДСК-анализ взаимодействия фосфата неодима с ГФА показал, что для скоростей нагрева $2,5\text{-}20\text{ }^\circ/\text{мин}$ реакция образования фторида неодима происходит в интервале температур $170\text{-}280\text{ }^\circ\text{C}$. Выделяющаяся фосфорная кислота реагирует с NH_3 и HF с образованием $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$, который при дальнейшем нагреве разлагается до $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{F}$ с выделением в газовую фазу аммиака и POF_3 . Таким образом, основная часть фосфора до $400\text{ }^\circ\text{C}$ остается в

твёрдой фазе. По методу Фридмана на основании изменения углов наклона изоконверсионных линий подтверждено присутствие пяти стадий взаимодействия NdPO_4 с ГФА и определены величины кажущейся энергии активации для каждой из них. Наибольшее значение получено для разложения $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$ (176 ± 33 кДж/моль), что указывает на кинетическую область реагирования. Энергии активации остальных стадий находятся в интервале ($(39 \pm 14) \dots (75 \pm 13)$ кДж/моль) и отвечают диффузионно-кинетической области реагирования.

3 В присутствии примесей на примере оксида железа (III) гидрофторирование основного компонента монацита – фосфатов РЗЭ легкой группы – примеси вступают в реакцию гидрофторирования в первую очередь и при более низких температурах, чем фосфаты РЗЭ, а образовавшиеся фторметаллаты железа, не переходя в соответствующие фториды, вступают в реакцию с фосфорной кислотой, выделяющейся при гидрофторировании ГФА фосфатов РЗЭ, с образованием фосфата железа. При взаимодействии в системе фосфат неодима – оксид железа – ГФА на ДТГ-кривой присутствует максимум при 240°C , отвечающий процессу взаимодействия фторфerrата аммония с фосфорной кислотой с образованием фосфата железа.

4 Особенностью взаимодействия монацитового концентрата с ГФА является то, что в реакцию в первую очередь вступают примесные компоненты. Характер полученных ДТГ- и ДСК-кривых и основные закономерности в целом совпадают с характером кривых взаимодействия синтезированного модельного фосфата неодима и оксида железа (III) с ГФА.

4 Исследование процесса извлечения редкоземельных элементов из монацитового концентрата

4.1 Методы анализа и методики экспериментов

4.1.1 Методы анализа

Анализ растворов и твердых продуктов проводили с использованием перечисленных ниже методов.

Для **калориметрического анализа** использовали фотокалориметр КФК-ЗКМ и набор кювет длиной 30 мм. При определении содержания **суммы РЗЭ и тория** строили градуировочные графики:

- для определения суммы РЗЭ в мерные колбы на 50 см³ вводили 4-80 мкг стандартного раствора церия (III) ($[Ce] = 40 \text{ мг/дм}^3$ в 0,01 н. HCl);
- для определения тория в мерные колбы на 50 см³ вводили 4-80 мкг стандартного раствора тория ($[Th] = 40 \text{ мг/дм}^3$ в 0,01 н. HCl);
- в каждую колбу добавляли: 25-30 см³ 0,01 н. HCl, 50 мг аскорбиновой кислоты, 0,5 см³ 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, 5 см³ буферного раствора (pH = 1,8), для определения содержания суммы РЗЭ 2 см³ 0,1%-ного раствора арсеназо III, для определения содержания тория 2 см³ 0,1%-ного раствора арсеназо I;
- растворы доводили до метки 0,01 н. HCl;
- измеряли оптическую плотность растворов относительно холостого раствора. Определение содержания суммы РЗЭ проводили при длине волны $\lambda = 670 \text{ нм}$, тория – при $\lambda = 590 \text{ нм}$;
- строили градуировочный график оптической плотности от концентрации церия или тория в растворе.

Из исследуемого раствора отбирали аликвоту и проводили осаждение суммы РЗЭ и тория раствором щавелевой кислоты, осадок промывали разбавленным раствором осадителя и прокаливали в муфельной печи при 800 °С. Прокаленный осадок растворяли в минимальном объеме концентрированной HCl

и добавлении капли H_2O_2 . Полученный раствор количественно переносили в мерную колбу, подбирая ее объем в соответствии с предполагаемым содержанием определяемых элементов. Из этого раствора отбирали по две аликвоты для каждого анализа и далее готовили их по аналогии с градуировочными растворами.

Метод дает возможность определять РЗЭ и торий в навеске 0,1 г с чувствительностью 0,01 %.

Для определения **общего фосфора** градуировочные графики строили в следующем порядке [93]:

– в мерные колбы объемом 50 см^3 добавляли 20 см^3 дистиллированной воды и вводили 2,5-25 мкг стандартного раствора фосфора ($[\text{P}] = 2,5 \text{ мг/дм}^3$);

– в каждую колбу добавляли 2,5 см^3 раствора серной кислоты (25 мас. %), по 1 см^3 растворов молибдата аммония (3 мас. %) и аскорбиновой кислоты (2,2 мас. %), 0,5 см^3 раствора антимоилтартарата калия (0,068 мас. %). Объемы растворов доводили до метки водой;

– измеряли оптическую плотность растворов относительно холостого раствора. Определение содержания общего фосфора проводили при длине волны $\lambda = 670 \text{ нм}$ через 15 мин после приготовления раствора.

Для минерализации фосфор-содержащих веществ в коническую колбу добавляли аликвоту исследуемого раствора, доводили объем до 50 см^3 дистиллированной водой, прибавляли 1 см^3 раствора серной кислоты (40 мас. %) и 0,4 г пероксодисульфата аммония. Раствор кипятили до получения объема 10 см^3 . К охлажденному раствору добавляли раствор гидроксида натрия (10 мас. %) до слабозименой окраски по фенолфталеину, затем до исчезновения окраски вводили раствор серной кислоты, после чего добавляли 1 см^3 раствора трилона Б. Раствор фильтровали и далее его подготавливали для анализа по аналогии с методикой получения градуировочных растворов. Относительная ошибка определения общего фосфора составляет 10 %.

Анализ содержания ряда элементов проводили **химическими методами**.

Определение содержания **железа** проводили комплексонометрическим методом с трилоном Б при $\text{pH} = 1-3$ [94]. Для этого аликвоту из исследуемой

пробы помещали в коническую колбу и нейтрализовали до $\text{pH} = 9$ раствором аммиака до начала выпадения осадка. К раствору добавляли 50 см^3 горячей дистиллированной воды, 1 см^3 раствора сульфосалициловой кислоты (10 мас. %), $0,1 \text{ г}$ пероксодисульфата калия и титровали раствором трилона Б (0,1 н.) до обесцвечивания раствора.

Определение содержания **кальция** проводили комплексонометрическим методом [93] в следующей последовательности:

- к аликвоте от исследуемой пробы добавляли по 2 см^3 концентрированных соляной и азотной кислот и доводили объем дистиллированной водой до 250 см^3 ;
- отбирали две параллельные пробы объемом по 50 см^3 , добавляли 5 см^3 раствора гидрохлорида триэтанонамина (25 мас. %), 10 см^3 раствора гидроксида калия (2 н.) и $0,01 \text{ г}$ флуорексона;
- титрование проводили 0,05 н. раствором двузамещенной натриевой соли этилendiаминтетрауксусской кислоты (ЭДТА) до перехода к оранжевому оттенку. Точность метода определения его в апатите составляет 2 отн. %.

Полуколичественный **рентгенофлуоресцентный анализ** состава твердых продуктов проводили при помощи волнодисперсионного спектрометра «Спектроскан МАКС-GV» (РФА-ВД), для определения содержания фтора – энергодисперсионной приставки Oxford Instruments INCA X-Act (РФА-ЭД), используя метод фундаментальных параметров (ФП). В связи с гигроскопичностью продукты фторирования анализировали после их промывки дистиллированной водой, а продукты сульфатизации – после прокалки при $400\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$. От образцов отбирали навеску массой $2,0 \text{ г}$, истирали в агатовой ступке до прохождения через сито с размером ячейки $0,1 \text{ мм}$ и сушили при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Измельченные продукты прессовали в таблетки с подложкой из борной кислоты (марки Х.Ч.) при помощи пресса ПЛГ-20 при усилии 7 тонн.

Анализ методом ФП проводили, используя в качестве эталонов смеси монацита известного состава, определенного методом АЭС-ИСП, с фторидами или сульфатами натрия и РЗЭ.

Сначала методом РФА-ЭД определяли содержание в пробах фтора, затем

анализировали содержание остальных веществ методом РФА-ВД, вводя концентрацию фтора как константу. Элементы с содержанием менее 0,1 мас. %, особенно в случае наложения линий, исключались из расчета. Напряжение рентгеновской трубки при измерениях было неизменным (40 кВ). Фон измеряли по точкам. Остальные параметры сведены в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 – Условия измерений при проведении РФА-ВД

№	Элемент	Тип линии	Кристалл	Порядок	λ , мÅ	Экспозиция, с	Ток, мА
1	Al	K α	КАР	1	8340,152	100	4
2	Ba	L α	C002	1	2776,853	20	3
3	Ca	K α	C002	1	3359,481	45	4
4	Ce	L α	LiF200	1	2561,945	10	0,5
5	Ce	L β_2	LiF200	1	2208,663	20	2
6	Cr	K α	LiF200	1	2290,878	20	4
7	Cu	K α	LiF200	1	1541,838	20	3
8	Dy	L α	LiF200	1	1909,508	30	4
9	Dy	L β_1	LiF200	1	1710,627	30	4
10	Fe	K α	LiF200	1	1937,342	20	4
11	Fe	K α	C002	2	1937,329	20	2
12	Gd	L α	LiF200	1	2047,481	20	2
13	La	L α	LiF200	1	2666,101	20	0,5
14	La	L β_1	LiF200	1	2458,19	30	4
15	Mn	K α	LiF200	1	2103,121	100	4
16	Na	K α_1	КАР	1	11910,04	100	4
17	Nd	L α	LiF200	1	2370,908	10	0,5
18	Nd	L β_1	LiF200	1	2166,896	30	1
19	Nd	L β_2	LiF200	1	2036,015	30	2
20	P	K α	PET	1	6157,75	20	4
21	Pb	L α	LiF200	1	1175,958	10	3
22	Pr	L α	LiF200	1	2463,501	30	4
23	S*	K α	PET	1	5373,099	10	0,5
24	S*	K β_1	PET	1	5031,619	10	4
25	Si	K α	PET	1	7126,243	100	4
26	Sm	L α	LiF200	1	2200,35	10	1,5
27	Sm	L β_1	LiF200	1	1998,052	60	4
28	Sr	K α	LiF200	1	876,679	10	2
29	Th	L α	LiF200	1	957,044	10	0,5
30	Th	L β_1	LiF200	2	765,212	20	1,5
31	Th	L β_2	LiF200	2	793,545	30	2
32	Ti	K α	LiF200	1	2749,732	30	0,5
33	U	L α	LiF200	2	910,778	40	1
34	Y	K α	LiF200	1	830,27	10	0,5
35	Y	K α	LiF200	2	830,201	40	2

Примечание – * Содержание серы определяли в продуктах сульфатизации.

Для оценки погрешности анализа в пробах отслеживали балансовые

соотношения для элементов, образующих малорастворимые и нелетучие фториды (кальций, лантан, церий, неодим, празеодим), получив средние отклонения от теоретического содержания в 6.0, 5.0, 5.8, 5.9 и 7.7 отн. %, соответственно; максимальное отклонение составило 10,9 отн. %. Данная величина была принята в качестве относительной ошибки измерения фосфора и кремния в продуктах.

Анализ **количественного элементного состава** растворов проводили **методом АЭС-ИСП и МС-ИСП** (ХАЦ «Плазма», Томск). Нерастворенные остатки от азотнокислотного вскрытия передавали в ЯР ТПУ для анализа **методом НАА**. Подробное описание методик было приведено в п. 2.1.

4.1.2 Методики экспериментов

В качестве исходного РЗ-сырья для исследований использовали образцы монацитовых концентратов базы хранения г. Красноуфимска. На основании аналитического обзора (глава 1) и установленных характерных особенностей данного сырья (глава 2) для их переработки выбраны азотнокислотный, серноокислотный и фтораммонийно-серноокислотный способы.

Методика разложения монацитового концентрата азотной кислотой при атмосферном давлении. Для исследований разложения монацита азотной кислотой при атмосферном давлении в керамические стаканы заливали по (20-40) см³ HNO₃ различной концентрации, после чего вводили навеску монацита массой 10 г. Полученную смесь нагревали до температуры (95-115) °С и выдерживали в течение 4-6 часов при постоянном перемешивании. По мере выпаривания кислоты добавляли новые порции азотной кислоты до исходного объема. Пульпу охлаждали до комнатной температуры и проводили фильтрацию через фильтр «синяя лента». Осадки промывали 50 см³ дистиллированной воды, высушивали при 60 °С до постоянной массы и взвешивали.

От растворов выщелачивания отбирали аликвоты в соответствии с предполагаемым содержанием определяемого компонента и калориметрически определяли содержание суммы РЗЭ и тория. Зная состав исходного концентрата, рассчитывали степень извлечения (на элементы):

$$\alpha = \frac{C_p \cdot V_p}{\omega_k \cdot m_k} \cdot 100, \quad (4.1)$$

где α – степень извлечения металла, %;

C_p – концентрация металла в растворе, г/дм³;

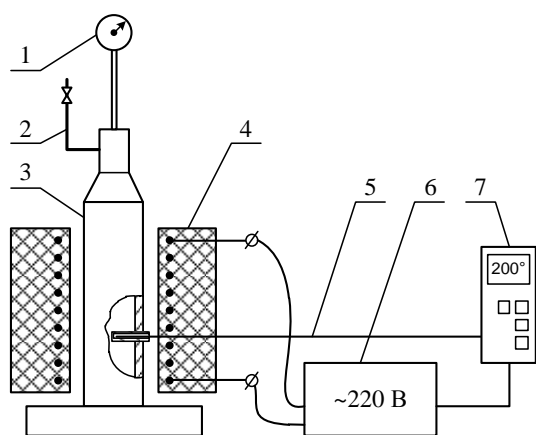
V_p – объем раствора выщелачивания, дм³;

ω_k – содержание металла в концентрате, мас. %;

m_k – масса концентрата, взятая на выщелачивание, г.

Методика разложения монацитового концентрата азотной кислотой в автоклаве. Раствор азотной кислоты объемом 50 см³ помещали в автоклав (рисунок 4.1), затем вносили навеску измельченного монацитового концентрата (проба I, г. Красноуфимск, результаты ситового анализа были представлены в п. 2.2.1.2) массой 5,0 г. Разложение проводили при условиях:

- температура $t = (180, 200 \text{ и } 220)^\circ\text{C}$, концентрация азотной кислоты $C(\text{HNO}_3) = 6 \text{ M}$ и продолжительность процесса $\tau = 2 \text{ ч}$;
- $\tau = (30, 60, 120) \text{ минут}$, $t = 200^\circ\text{C}$, $C(\text{HNO}_3) = 6 \text{ M}$;
- $C(\text{HNO}_3) = (3, 6, 9) \text{ M}$, $t = 200^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \text{ ч}$;
- добавка оксида железа 10 мас. % от массы навески концентрата.



- 1 – манометр; 2 – клапан для сброса давления;
3 – автоклав; 4 – нагревательный элемент;
5 – термопара; 6 – блок питания;
7 – терморегулятор

Рисунок 4.1 – Схема

экспериментальной установки

На автоклав навинчивали крышку с манометром, нагревали печь до заданной температуры в автоклаве (по показаниям термопары) и при достижении установленной температуры вели отсчет времени протекания процесса вскрытия.

По истечении установленного времени автоклав удаляли из зоны нагрева печи и вскрывали при достижении температуры 30-50 °С.

Пульпу и промывной раствор переносили в керамический стакан, отделяли жидкую фазу декантацией при двукратной промывке нерастворенного остатка (н.о.) в мерную колбу на 200 см³, объем доводили до метки. От растворов выщелачивания отбирали аликвоты для calorиметрического определения суммы РЗЭ и тория, расчет степеней их извлечения проводили по формуле (4.1). Часть образцов н.о. истирали в агатовой ступке и передавали на НАА.

Так как азотная кислота имеет низкую температуру кипения, то для оценки избыточного давления, создаваемого в автоклаве, построили зависимость давления от температуры для 3 М HNO₃ (рисунок 42). Из полученной зависимости видно, что при избыточном давлении 1,5 МПа данную систему можно нагреть до 200 °С. Также подобрали уравнение, описывающее зависимость избыточного давления (P, Па) от температуры (t, °С):

$$P = (1,65 \cdot e^{-10}) \cdot t^{4,32e} \quad (4.2)$$

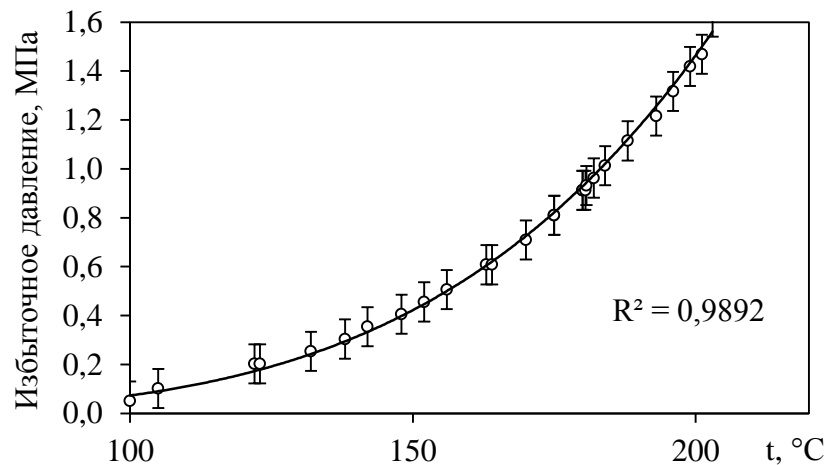


Рисунок 4.2 – Зависимость избыточного давления в автоклаве от температуры 3 М раствора HNO₃

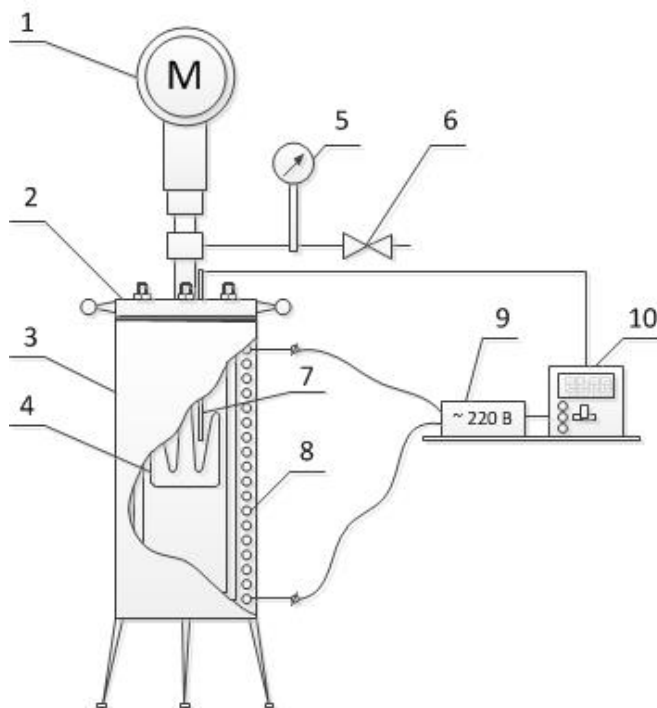
Исследования с применением **микроволнового** метода нагрева проводили с использованием микроволновой системы пробоподготовки MARS-6 при условиях: t = 200 °С, соотношение Т:Ж = 1:10, C_{HNO₃} = 9 М, τ = 60 минут; избыточное давление до 1,5-1,6 МПа. Элементный состав растворов выщелачивания анализировали методом АЭС-ИСП (п. 2.1).

На **укрупненной установке** (схема на рисунке 4.3) измельченный МК

перерабатывали при условиях: автоклавное вскрытие 9 М азотной кислотой при 200 °С и соотношении Т:Ж = 1:10. Результаты исследования фракционного состава МК после измельчения были приведены в п. 2.2.1.

Номинальный объем автоклава 7 дм³. Контроль давления осуществляли по манометру, при достижении 2 МПа производили сброс давления через клапан. Вскрытие осуществляли при постоянном перемешивании в течение 150 мин, полученную пульпу после охлаждения автоклава в течение суток отфильтровывали через фильтровальную бумагу (фильтровальные листы марки «Ф») при помощи водоструйного насоса. Мерным цилиндром измеряли объем полученного раствора выщелачивания.

От раствора выщелачивания отбирали аликвоты для определения элементного состава методом АЭС-ИСП и масс-спектральным методом (п. 4.1.1). Калориметрически определяли содержание тория, суммы РЗЭ и фосфора. Расчет степеней извлечения проводили по формуле (4.1).



а)



б)

1 – электродвигатель, закрепленный на стойке; 2 – плоская крышка реактора; 3 – корпус автоклава; 4 – мешалка; 5 – манометр; 6 – клапан для сброса давления; 7 – карман для термометра; 8 – нагревательные элементы; 9 – блок питания; 10 – терморегулятор

Рисунок 4.3 – Схема установки автоклавного выщелачивания (а),

фотография установки (б)

Методика экстракции. Экстракцию проводили в делительных воронках

объемом 100 см³. Определяли концентрацию HNO₃ в исходном растворе и экстрагент (ТБФ требуемой концентрации, разбавитель – синтин) предварительно насыщали азотной кислотой с концентрацией, соответствующей исходному раствору. Насыщение проводили в 2 степени, при соотношении O:B = 1:1. Насыщение экстрагента составляло 4,0-4,3 М HNO₃.

Встряхивание осуществляли с использованием лабораторного встряхивателя LS 110 с функцией нагрева. Среднее время проведения процесса экстракции 10 минут, при необходимости при реэкстракции производили нагрев смеси до требуемой температуры. В связи с достаточно высокой плотностью исходного раствора (1,4 г/см³) процесс расслаивания фаз происходил быстро.

Прямоточные блок-схемы проведения экспериментов по экстракции и реэкстракции (5 накладок) приведены на рисунке 4.4.

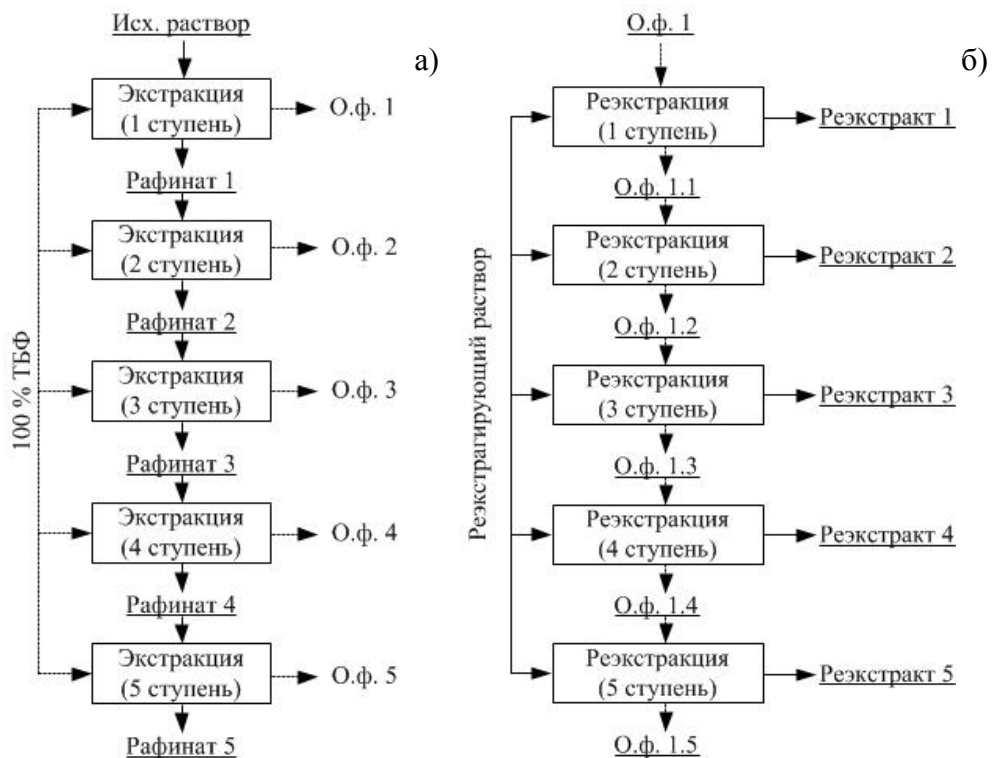
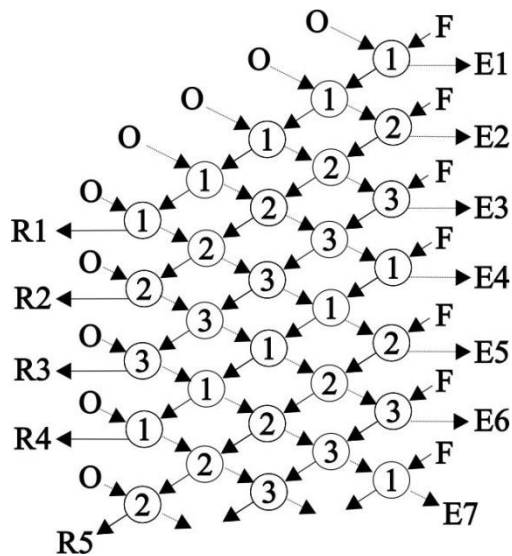


Рисунок 4.4 – Блок-схемы проведения экспериментов по экстракции (а) и реэкстракции (б)

Для определения степени экстракции РЗЭ за 5 ступеней для трех воронок по схеме, имитирующей противоточный каскад в лабораторных условиях, провели опыты по «схеме Альдерса». Операционная схема приведена на рисунке 4.5 [95].

При помощи цилиндров определяли объемы полученных рафинатов.

Содержание в рафинатах суммы РЗЭ и тория (в ряде случаев – фосфора) определяли calorиметрически, в органической фазе – расчетно по разнице массы металла в водной фазе до и после выщелачивания с учетом объема органической фазы после экстракции. В конечном рафинате экстракции по противоточной схеме при помощи химических методов анализа также определяли содержание кальция и железа. Коэффициент распределения D рассчитывали как отношение концентрации металла в органической фазе к концентрации в водной фазе. Степень извлечения рассчитывали как отношение массы перешедшего в органическую фазу металла к его массе в исходной водной фазе, выраженное в долях.



O – исходный поток органической фазы,
F – исходный поток водной фазы, E – экстракт,
R – рафинат

Рисунок 4.5 – Операционная схема периодической противоточной экстракции в 5 ступеней

органическую фазу металла к его массе в исходной водной фазе, выраженное в долях.

Методика сернокислотного разложения монацитового концентрата.

Задача исследований – определение степени извлечения РЗЭ, тория и урана из исследованного образца монацитового концентрата при различных параметрах процесса вскрытия (расходе серной кислоты, температуре и продолжительности) по «классической» технологии, описанной в п. 1.2, сравнение

полученных показателей с литературными данными и проведение дальнейших исследований по разработке альтернативной технологии – фтораммонийно-сернокислотной.

В основе процесса сульфатизации монацита лежит перевод компонентов концентрата в сульфатную форму, образующую твёрдую фазу, с последующим выщелачиванием из нее водой растворимых сульфатов [96].

Эксперименты по сернокислотному разложению монацитового концентрата проводились в керамических стаканах, в которые добавляли по (10-70) см³ (1-

17) моль/дм³, или (9,2-91,5) мас. % H₂SO₄, после чего вводили навеску монацита массой 20 г. Полученную смесь нагревали до температуры (150-300) °С и выдерживали в течение (1-8) часов при постоянном перемешивании.

Далее смесь охлаждали до температуры (20-25) °С, и проводили выщелачивание растворимых сульфатов РЗЭ, U, Th и других примесей 150 см³ воды для полноты извлечения в соответствии с данными о растворимости сульфатов РЗЭ, тория и урана (таблица 1.1). Пульпу фильтровали, осадки промывали 50 см³ дистиллированной воды, промывные воды объединяли с раствором выщелачивания. Объем полученных растворов замеряли при помощи мерного цилиндра.

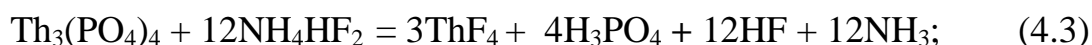
Содержание суммы РЗЭ и тория в растворах выщелачивания определяли калориметрически (п. 4.1.1), степень извлечения рассчитывали по формуле (4.1).

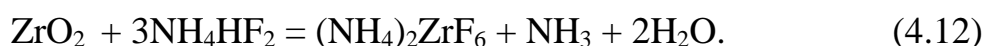
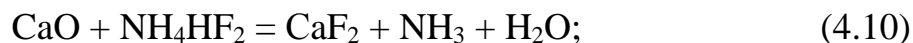
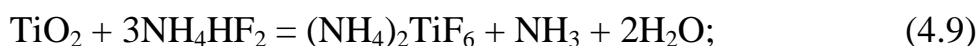
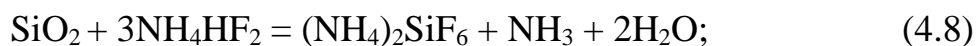
Методика фтораммонийно-серноокислотного разложения монацитового концентрата. Первоначально были проведены исследования по обработке монацита гидродифторидом аммония в зависимости от продолжительности процесса, температуры и количества ГФА. О протекании процесса предварительно судили по изменению массы шихты после гидрофторирования и выщелачивания полученных продуктов водой.

Для определения оптимальных условий взаимодействия ГФА с монацитовым концентратом провели три серии экспериментов при следующих условиях:

- продолжительность процесса $\tau = (1,0; 1,5; 2,0; 2,5)$ часов при избытке ГФА от стехиометрически необходимого $v_{\text{ГФА}} = 110\%$ и температуре $t = 230\text{ }^\circ\text{C}$;
- $v_{\text{ГФА}} = (80, 90, 100, 110, 120)\%$ при $t = 230\text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau = 2,5$ часа;
- $t = (170, 190, 210, 230, 250)\text{ }^\circ\text{C}$ при $\tau = 2,5$ часа и $v_{\text{ГФА}} = 110\%$.

За основу для расчета количества ГФА от стехиометрически необходимого были приняты следующие реакции:





Уран (IV) (U_3O_8) в окислительной среде переходит в уран (VI) [22]:



Расчетное содержание фтора в продуктах гидрофторирования составляет 38,74 мас. %.

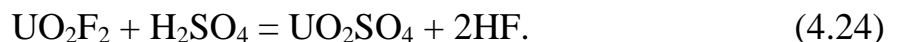
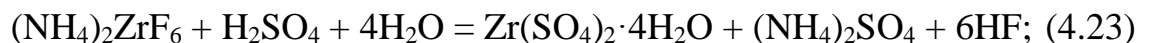
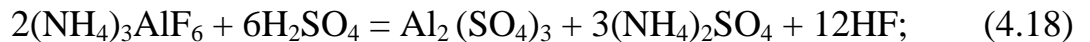
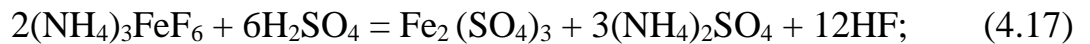
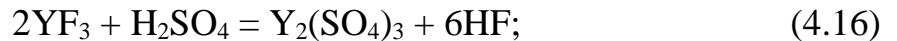
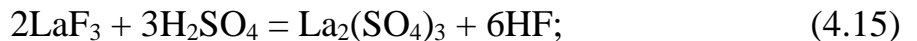
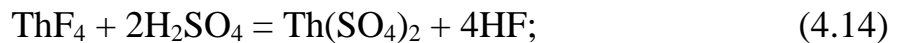
Монацитовый концентрат брали **в исходном неизмельченном виде** (результаты ситового анализа приведены в п. 2.2.1), перемешивали в стеклоуглеродном тигле с истертым в агатовой ступке ГФА и помещали в муфельную печь. По окончании процесса и охлаждении тиглей продукты фторирования извлекали и также истирали в агатовой ступке.

От полученных образцов отбирали навески массой 1,0 г. Перед анализом на содержание фтора проводили выщелачивание навесок 40 см³ воды при комнатной температуре для удаления непрореагировавшего ГФА. Состав н.о. определяли методом РФА-ВД и РФА-ЭД, растворов – методом АЭС-ИСП (п. 4.1.1). Степень извлечения рассчитывали по формуле (4.1).

При составлении материального баланса рассчитывали остаточное содержание элемента в н.о. на основании анализа твердых проб методом РФА-ВД с учетом массы навески, взятой на выщелачивание. Массу перешедшего в раствор элемента рассчитывали на основании элементного анализа растворов методом АЭС-ИСП и массы навески, взятой на выщелачивание. Если сумма этих масс отличалась от массы соответствующего элемента в исходной навеске монацита менее, чем на 10 %, то данная разница принималась расхождениями баланса в связи с разными методиками анализа жидкой и твердой фаз, более 10 % – переходом компонента в газообразную фазу.

Для определения оптимальных условий взаимодействия серной кислоты с продуктами фторирования монацитового концентрата монацитовый концентрат смешивали в стеклоуглеродном тигле с гидрофторидом аммония в стехиометрическом соотношении и проводили фторирование при 230 °С в течение 1,5 ч в муфельной печи. После охлаждения к полученному продукту, находящемуся либо в виде спека, либо порошка, после его измельчения, в зависимости от условий эксперимента добавляли необходимое количество серной кислоты (92 мас. %), перемешивая получающуюся массу до окончания вспенивания. Затем тигель помещали в муфельную печь и выдерживали необходимое время при заданной температуре.

Расчет стехиометрически необходимого количества серной кислоты вели в соответствии с предполагаемыми реакциями взаимодействия с серной кислотой продуктов фторирования концентрата ГФА:



В связи с гигроскопичностью получаемых образцов их дополнительно сушили при 100 °С и помещали в эксикатор. От полученных образцов отбирали навески и проводили выщелачивание водой образовавшихся сульфатов при комнатной температуре и перемешивании магнитной мешалкой в течение часа.

Провели несколько серий экспериментов при следующих условиях:

1) **серия 1:** $v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (100; 105; 110) \%$, $t = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 9,0$ часов. Концентрат и

продукты фторирования неизмельченные;

2) **серия 2:** $t = (250, 270, 290, 310, 330) \text{ } ^\circ\text{C}$, $\tau = 2,0$ часа и $v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100 \%$.

Концентрат и продукты фторирования неизмельченные;

3) **серия 3:** $\tau = (1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0)$ часов, $v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100 \%$, $t = 300 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Концентрат и продукты фторирования неизмельченные;

4) **серия 4:** продукты, полученные в экспериментах серии 1 ($v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 110 \%$) и серии 2 ($t = 250, 270, 290 \text{ } ^\circ\text{C}$), измельчали в агатовой ступке до прохождения их через сито с размером ячеек 100 мкм и проводили повторную сульфатизацию при условиях: $t = 310 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ часа, количество добавленной серной кислоты $v_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{доп.})} = 30 \%$ от стехиометрически необходимого;

5) **серия 5:** продукты, полученные в экспериментах серии 1 ($v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 110 \%$) и серии 2 ($t = 250, 270, 290 \text{ } ^\circ\text{C}$) измельчали в агатовой ступке до прохождения через сито с размером ячеек 100 мкм и проводили дополнительную сульфатизацию при количестве серной кислоты и температуре, соответствующим условиям первой сульфатизации, и продолжительности процесса $\tau = 4$ часа;

6.1) **серия 6.1:** продукты фторирования монацитового концентрата истирали (в том числе в процессе фторирования) до конечной крупности 10-100 мкм (выход фракции 83,5 %) для разрушения тесных срастаний образовавшихся фторидов и фтораммонийных соединений и неразлагаемых серной кислотой пирофосфатов. Затем проводили их сульфатизацию при условиях: $\tau = 6$ часов, $t = (290, 310, 330) \text{ } ^\circ\text{C}$ и $v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (90, 100, 105) \%$;

6.2) **серия 6.2:** продукты фторирования монацитового концентрата истирали (в том числе в процессе фторирования) до конечной крупности 1-25 мкм (выход фракции 91,2 %), затем проводили сульфатизацию при условиях: $\tau = 3$ часа, $t = 300 \text{ } ^\circ\text{C}$, $v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (90, 95, 100, 110, 120, 130, 140, 150) \%$, $v_{\text{олеум}} = (100, 110) \%$;

7) **серия 7:** для нескольких образцов из серии 6.2 ($v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 90$ и 95% , $v_{\text{олеум}} = 100$ и 110%) продукт сульфатизации прокаливали при $t = 400$ и $500 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ часа с целью изучения возможности более глубокой очистки получаемого продукта от кремния, фосфора и фтора. Также в этой серии проведены эксперименты по

сульфатизации продуктов фторирования с использованием **олеума** при условиях: $v_{\text{олеум}} = (100; 110) \%$, $t = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 9,0$ часов. При расчете стехиометрии пересчитывали содержание избыточного SO_3 в олеуме на H_2SO_4 : для 16 % SO_3 концентрация H_2SO_4 составила 103,6 мас. %.

В связи с гигроскопичностью получаемого продукта и сложностью его анализа рентгенофлуоресцентным методом (по п. 4.1.1) полученные пробы прокаливали при 400 и 500 $^\circ\text{C}$, обозначая их как стадию II и III. Также проведен рентгенофлуоресцентный анализ образцов, полученных при использовании для сульфатизации недостатка серной кислоты в количестве 90 и 95 % от стехиометрически необходимого.

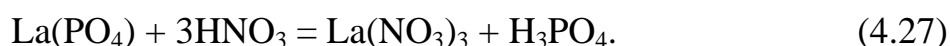
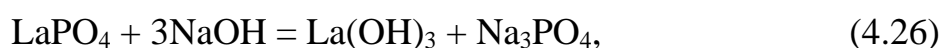
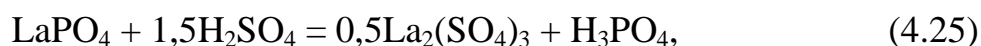
Элементный состав растворов выщелачивания анализировали методом АЭС-ИСП (п. 2.1). Расчет степеней извлечения проводили по формуле (4.1). Продукты сульфатизации, прокаленные при 400 и 500 $^\circ\text{C}$, анализировали методом РФА-ВД, содержание фтора – методом РФА-ЭД (по п. 4.1.1). По полученным результатам определяли соотношение массы элемента в н.о. и в исходном продукте фторирования, и рассчитывали процент его содержания от исходного.

4.2 Исследование азотнокислотного разложения монацитового концентрата

4.2.1 Термодинамика процесса разложения монацита азотной кислотой

Для определения принципиальной возможности переработки монацитового концентрата растворами азотной кислоты, были проведены термодинамические расчеты с использованием программного обеспечения для химических реакций и равновесия HSC Chemistry 7.1.

Для сравнения существующих методов переработки монацитовых концентратов с азотнокислотным расчет проводился для следующих реакций:



Температура кипения азотной кислоты при атмосферном давлении составляет 83 °С, в связи с чем при проведении процесса при более высоких температурах следует использовать автоклав.

При исследовании процессов, протекающих при постоянном объеме и температуре, для оценки вероятности их протекания используют энергию Гельмгольца, связанную с энергией Гиббса выражением [97]:

$$\Delta F = \Delta G - P\Delta V = \Delta G - \Delta nRT, \quad (4.28)$$

где ΔF – изменение энергии Гельмгольца, кДж;

ΔG – изменение энергии Гиббса, кДж;

P – давление в системе, Па;

ΔV – изменение объема, м³;

Δn – изменение числа молей газа, моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, К.

Используя уравнение, адекватно описывающее экспериментально выявленную зависимость ($R^2 = 0,99$) избыточного давления в автоклаве от температуры для 3 М раствора HNO_3 (рисунок 4.2), по уравнению Менделеева-Клапейрона определили число молей газа (n) для интервала температур 90-300 °С с шагом 10 °. Подставив полученные значения в уравнение (4.28), рассчитали величину изменения энергии Гельмгольца.

Результаты расчета изменения энергии Гиббса и Гельмгольца реакций (4.25-4.27) представлены на рисунке 4.6. Полученные данные согласуются с литературными данными по расчетам диаграмм Пурбе для процессов щелочной и сернокислотной переработки монацита [98]: как видно из рисунка 4.6, при атмосферном давлении наиболее вероятно протекание реакции (4.26).

При проведении процесса азотнокислотного вскрытия при атмосферном давлении изменение энергии Гиббса увеличивается с повышением температуры, причем наблюдаемая зависимость имеет более выраженный характер, чем для реакций (4.25-4.26). При проведении процесса в автоклаве меняется характер

зависимости изменения энергии Гельмгольца от температуры: с повышением температуры вероятность протекания реакции (4.27) в прямом направлении значительно увеличивается, а при температурах более 250 °С значение ΔF принимает большие значения, чем ΔG для реакции щелочного разложения (4.26).

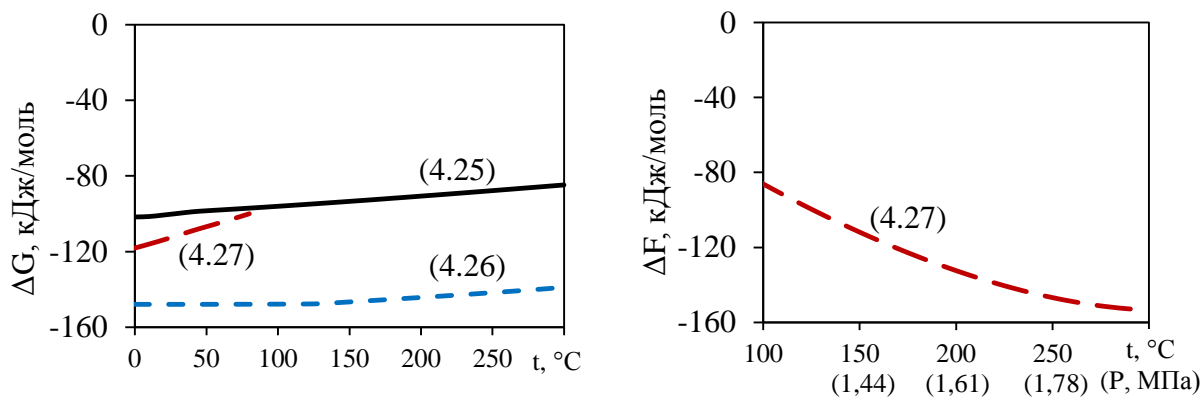


Рисунок 4.6 – Изменение энергии Гиббса для реакций (4.25-4.27) и энергии Гельмгольца для реакции (4.27)

В то же время следует учитывать экспоненциальный характер зависимости избыточного давления от температуры: при 180 °С величина избыточного давления равна 0,91 МПа, при 200 °С – 1,47 МПа, а при 205 °С – 1,62 МПа.

Таким образом, по результатам термодинамических расчетов показано, что процесс азотнокислотного разложения монацита возможен. С увеличением температуры процесса величина изменения энергии Гельмгольца уменьшается, и, соответственно, увеличивается вероятность протекания реакции (4.27) в прямом направлении. Из-за экспоненциального характера зависимости избыточного давления от температуры верхний предел интервала температур ограничен величиной избыточного давления, которую может выдержать используемый для экспериментов автоклав. В связи с этим, для исследований был выбран интервал температур 180-220 °С.

4.2.2 Исследование разложения монацитового концентрата азотной кислотой при атмосферном давлении

Исследование процесса разложения монацита азотной кислотой при атмосферном давлении проводили в соответствии с описанием по п. 4.1.2.

Результаты определения степеней извлечения тория и суммы РЗЭ сведены в таблицу 4.2.

При разложении монацита 6 и 12 М азотной кислотой при температуре 95 °С степень извлечения РЗЭ составила 4,8 и 5,0 %, соответственно. При увеличении температуры вскрытия до 115 °С степень извлечения РЗЭ немного увеличилась до 5,1 %. При этом из-за выкипания кислоты периодически приходилось вводить новые порции для соблюдения соотношения Т:Ж [99].

Таблица 4.2 – Результаты исследования разложения монацитового концентрата азотной кислотой при атмосферном давлении

№	t, °С	[HNO ₃], моль/дм ³	Т:Ж	α _{РЗЭ} , %	α _{Тл} , %
1	115	12	1:2 (3 накладки)	5,1	5,2
2	95	12	1:2	5,0	4,9
3	95	6	1:2	4,8	4,8
4	80	12	1:2	4,7	4,5
5	80	6	1:2	4,0	3,8

Таким образом, полученные результаты говорят о неэффективности разложения монацита азотной кислотой при атмосферном давлении. В связи с этим была проведена серия экспериментов с использованием автоклавов для проведения процесса при более высоких температурах.

4.2.3 Результаты исследований процесса азотнокислотного вскрытия монацитового концентрата при повышенном давлении

Исследования разложения монацита азотной кислотой с применением автоклава проводили по методике, приведенной в п. 4.1.2. В таблице 4.3 приведены основные данные по условиям экспериментов и полученным степеням извлечения РЗЭ и тория [100].

Зависимость степеней извлечения РЗЭ и тория от **температуры процесса автоклавного выщелачивания** представлена на рисунке 4.7. Из рисунка 4.7 следует, что увеличение температуры процесса мало влияет на извлечение тория из монацита и незначительно повышает извлечение суммы РЗЭ в растворе 6 М HNO₃ за 2 часа. Так, например, при увеличении температуры от 180 до 220°С извлечение тория изменилось от 6,2 % до 7,7 %, тогда как для суммы РЗЭ

повысилось от 19,8 % до 27,5% соответственно.

Таблица 4.3 – Результаты экспериментов по автоклавному азотнокислотному разложению монацита

t, °C	[HNO ₃], M	τ, мин	С в растворе, г/дм ³		α _{РЗЭ} , %	α _{Th} , %	С в н.о., мас. %		
			РЗЭ	Th			РЗЭ	Th	U
180	6	120	7,31	0,33	19,8	6,2	20,35	0,38	0,05
200	6	120	8,77	0,37	23,8	6,9	12,51	0,21	–
220	6	120	10,13	0,41	27,5	7,7	–	–	–
200	6	15	3,86	0,28	10,5	5,3	–	–	–
200	6	60	4,97	0,37	13,5	5,9	–	–	–
200	3	120	0,12	0,17	0,3	3,2	–	–	–
200	9	120	17,26	0,57	46,8	10,7	9,77	0,17	0,03

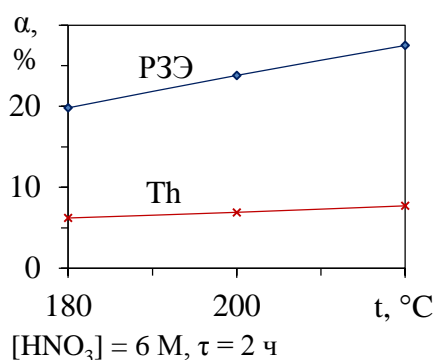


Рисунок 4.7 – Влияние температуры автоклавного азотнокислотного разложения монацита на степени извлечения суммы РЗЭ и Th

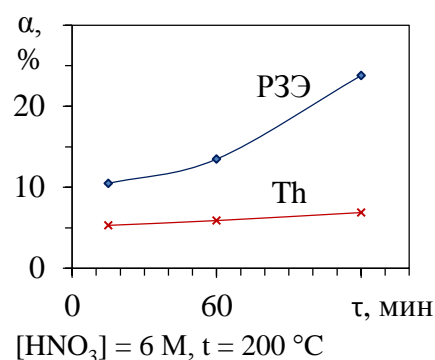


Рисунок 4.8 – Влияние продолжительности автоклавного азотнокислотного разложения монацита на степени извлечения суммы РЗЭ и Th

Зависимость степеней извлечения РЗЭ и тория от **продолжительности процесса автоклавного выщелачивания** представлена на рисунке 4.8. Из рисунка 4.8 следует, что при увеличении продолжительности процесса извлечение РЗЭ растет нелинейно. Так, например, в растворе 6M HNO₃ при температуре процесса 200°C за первые 15 минут в раствор переходит 10,5% суммы РЗЭ, тогда как за час – 13,5%, а за 2 часа – 23,8%. В указанных условиях извлечение тория практически не зависит от продолжительности выщелачивания. Так, за первые 15 мин извлекается 5,3% тория, за час – 5,9% и за 2 часа – 6,9%.

Влияние **концентрации азотной кислоты в процессе автоклавного выщелачивания** на степени извлечения РЗЭ и тория графически изображено на рисунке 4.9. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что

изменение концентрации азотной кислоты оказывает существенное влияние на извлечение РЗЭ в раствор.

Установлено, что степень извлечения суммы РЗЭ и тория в растворе 3 М HNO_3 в автоклаве при 200 °С за 2 часа незначителен и составляет всего 0,3 % и

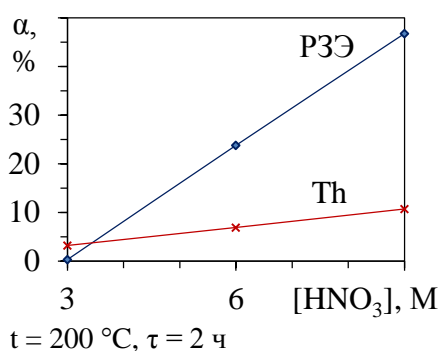


Рисунок 4.9 – Влияние концентрации азотной кислоты при автоклавном разложении монацита на степени извлечения суммы РЗЭ и Th

3,2 % соответственно [101].

Повышение концентрации азотной кислоты в растворе резко увеличивает извлечение суммы РЗЭ и незначительно повышает извлечение тория. Так, например, увеличение концентрации HNO_3 до 6 М и 9 М повышает извлечение суммы РЗЭ до 23,8 % и 46,8 %, а для тория – лишь до 6,9 % и 10,7 % соответственно.

Влияние введения добавки оксида железа (III) в процессе автоклавного выщелачивания проводили при температурах 180 и 200 °С, концентрации азотной кислоты 6 М и продолжительности процесса 2 часа. Введение добавки оксида железа было выбрано по рекомендациям авторов статьи [35] для связывания фосфора в малорастворимые в азотной кислоте гидроксиферрофосфаты по реакции (1.1). Полученные результаты сведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Влияние добавки оксида железа на автоклавное извлечение тория и суммы РЗЭ из концентрата азотной кислотой

№ опыта	t , °С	$[\text{HNO}_3]$, М	Fe_2O_3 , г	α_{Th} , %	$\alpha_{\text{РЗЭ}}$, %
1	180	3	–	0,47	2,98
2	180	3	0,5	0,51	3,07
3	200	6	–	1,49	35,10
4	200	6	1	1,15	36,03

Анализ экспериментальных данных показывает, что в исследованных условиях добавка оксида железа не оказывает влияния на извлечения суммы РЗЭ и тория из монацитового концентрата. Так, например, при температуре 180 °С в

6 М HNO_3 извлечение суммы РЗЭ с добавкой 10 % оксида железа и без нее составил 3,07 % и 2,98 %, а для тория – 0,51 % и 0,47 % соответственно. При температуре 200 °С с добавкой 20 % оксида железа и без нее оно составило 36,03 % и 35,1 % для суммы РЗЭ и 1,15 % и 1,49 % для тория соответственно.

Несовпадение полученных результатов по влиянию добавки оксида железа на степени извлечения РЗЭ с выводами источника [35] можно объяснить различиями в составе исходного сырья. В частности, по данным этой работы РЗЭ представлены не только монацитом, но и флорекситом и церианитом, капсулированными оксидно-гидроксидными формами железа, а фосфор – легковскрываемым азотной кислотой апатитом [102].

Во всех проведенных экспериментах при увеличении исследуемых параметров (концентрации HNO_3 , температуры и продолжительности процесса) степени извлечения РЗЭ возрастали значительно, а тория – мало изменялись. Это можно связать с результатами исследования вещественного состава исходного концентрата (п. 2.2.1), по которым установлено присутствие фазы хаттонита (ThSiO_4), практически не реагирующей с азотной и соляной кислотами [9].

Причем основное влияние на выщелачивание РЗЭ и тория из монацитового концентрата оказывают продолжительность процесса и концентрация азотной кислоты, а изменение температуры в интервале 180-220 °С оказывает незначительное влияние. Максимально полученная величина степени извлечения РЗЭ – 35,1-36,0 %. Попытки дальнейшего её увеличения за счет повышения концентрации азотной кислоты осложнены повышением избыточного давления, а продолжительности процесса – высокой коррозионной активностью среды и высокой вероятностью разгерметизации автоклава. Поэтому для увеличения степени вскрытия концентрата рекомендовано проверить применение микроволнового излучения и перемешивания в дальнейших исследованиях.

Исследования по применению **микроволнового излучения** для интенсификации разложения проводили в соответствии с методикой по п. 4.1.2 с двумя разными пробами концентрата с базы хранения г. Красноуфимска (пробы I и II), физико-химические свойства которых приведены в разделе 2. Степени

извлечения различных элементов из этих проб приведены на рисунках 4.10-4.11.

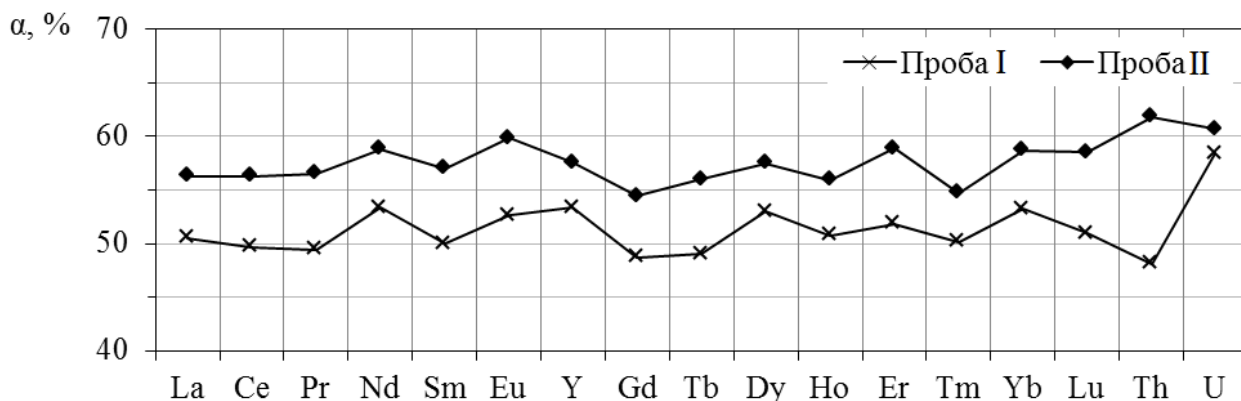


Рисунок 4.10 – Степени извлечения РЗЭ, урана и тория азотной кислотой в автоклаве для проб I и II при микроволновом нагреве

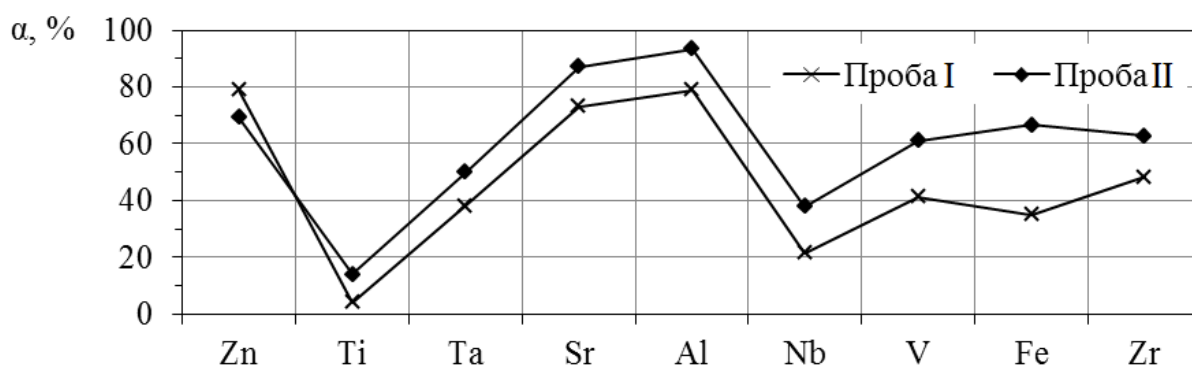


Рисунок 4.11 – Степени извлечения ряда примесных элементов азотной кислотой в автоклаве для проб I и II при микроволновом нагреве

Из рисунков 4.10, 4.11 видно, что, в целом проба II является более легковскрываемой азотной кислотой, чем проба I. Также видно, что степени извлечения легких РЗЭ незначительно отличаются от степеней извлечения тяжелых РЗЭ. Степени извлечения балластных элементов в основном отличаются в большую сторону для пробы II. При этом наблюдаются минимальные степени извлечения для титана, ниобия, железа, тантала, что можно объяснить присутствием в концентрате таких минералов, как колумбит $(\text{NbTa})_2\text{O}_6$, ферроколумбит $\text{Fe}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$, ильменит FeTiO_3 или ильменорутил $(\text{Ti, Nb, Fe}^{3+})\text{O}_2$, колумбит-танталит $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta, Ti})_2\text{O}_6$ (в соответствии с результатами исследованиями Красноуфимского концентрата, приведенными в работах [5, 6]).

Степень извлечения фосфора, составила 43 % для пробы I и 50 % для

пробы II. По сравнению с ранее проведенными экспериментами значительно увеличились степени извлечения Th и U: до 48 и 62 % для проб I и II по торию и до 58 и 61 % для проб I и II по урану [103].

Проведенные исследования показывают, что, несмотря на недостаточно высокие степени вскрытия монацита, при применении методов интенсификации процесса азотнокислотного автоклавного выщелачивания монацита степень извлечения РЗЭ все же значительно увеличивается (с 35,1 до 56,3 %).

Исследования на опытной автоклавной установке (методика описана в п. 4.1.2, схема установки приведена на рисунке 4.3) позволили установить влияние на извлечение РЗЭ при вскрытии монацитового концентрата азотной кислотой **перемешивания**. Измельченный монацитовый концентрат переработали при условиях, выбранных оптимальными в ранее проведенных исследованиях [104]: автоклавное вскрытие 9 М азотной кислотой при 200 °С и соотношении Т:Ж = 1:10. Суммарный объем фильтрата и промывного раствора составил 3,31 дм³. Состав раствора, определенный калориметрическим (КА), масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами (п. 4.1.1) приведен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Состав полученного азотнокислого раствора и степени извлечения

№	Элемент	МС-ИСП	АЭС-ИСП	α, %	№	Элемент	МС-ИСП	АЭС-ИСП	КА	α, %
		мг/дм ³					мг/дм ³		г/дм ³	
1	Al	306,00	418,5	18,01	14	Gd	296,00	227,1	–	74,01
2	Ca	399,00	458,5	88,46	15	Tb	31,90	33,2	–	16,51
3	Ti	11,60	10,3	0,32	16	Dy	74,20	65,1	–	~100,00
4	Mn	55,00	199,8	99,77	17	Ho	10,08	10,5	–	62,02
5	Fe	6681,00	5930,0	–	18	Er	20,03	22,0	–	24,58
6	Y	215,00	204,7	79,51	19	Tm	1,44	1,9	–	3,96
7	Zr	0,28	9,5	0,06	20	Yb	7,59	2,7	–	98,67
8	La	4302,00	3886,0	57,51	21	Lu	0,84	0,7	–	79,00
9	Ce	8580,00	6949,0	49,73	СТРЗЭ		873,04	794,0	–	60,14
10	Pr	950,00	810,2	62,93	Сумма РЗЭ		17561,04	14843,2	15,71	56,12
11	Nd	2856,00	2404,0	56,07						
ЛРЗЭ		16688,00	14049,2	56,56	22	Th	2649,00	2508,0	2,67	54,74
12	Sm	427,00	423,5	100,00	23	U	88,00	154,1	–	68,94
13	Eu	3,96	7,3	42,69	24	P	–	5277	6,3	60,72

По результатам исследований раствор содержит $[P] = 6,3 \text{ г/дм}^3$, что соответствует $[H_3PO_4] = 0,2 \text{ М}$. Степень извлечения РЗЭ и Th находятся на уровне 54-56 %, U – 69 %. Степень извлечения РЗЭ легкой группы (56,56 %) в несколько ниже, чем средне-тяжелых (60,14 %) [99, 105, 106].

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено:

– основное влияние на выщелачивание РЗЭ из монацитового концентрата оказывают продолжительность процесса и концентрация азотной кислоты, а изменение температуры в интервале 180-220 °С практически не влияет на их извлечение. Максимально полученная степень извлечения РЗЭ составила 46,8 %, тория – 10,7 % [107];

– применение в автоклавах перемешивающего устройства значительно интенсифицирует процесс азотнокислотного выщелачивания. Степень извлечения ряда элементов из матрицы монацита составила: РЗЭ – 56,12 %, тория – 54,74 %, урана – 68,94 %;

– степени извлечения балластных примесей различаются в силу различий в вещественном составе и физико-химических свойствах разных проб Красноуфимского монацитового концентрата, взятых для исследований. Из-за этого наблюдаются минимальные степени вскрытия для титана (4,5-14,8 %), тантала (38,1-49,7 %) и ниобия (20,6-32,3 %);

– не смотря на более высокие показатели извлечения, полученные для автоклавного вскрытия с перемешиванием, в целом они остаются недостаточно высокими. Это, кроме влияния масштабирования эксперимента, можно объяснить присутствием в монаците, и так достаточно трудновскрываемом, востков минерала-силиката, как было показано в п. 2.2.1.

4.2.4 Экстракционная очистка азотнокислотных растворов вскрытия монацитового концентрата

Не смотря на то, что процессы экстракционной очистки и концентрирования урана, тория и РЗЭ являются хорошо изученными, из-за влияния на процесс экстракции большого числа факторов, особенно состава растворов, показатели

процесса могут существенно различаться. Поэтому были проведены исследования по установлению коэффициентов распределения и разделения РЗЭ и тория между фазами раствора вскрытия монацита, состав которого приведен в таблице 4.5, и ТБФ. В экспериментах варьировали следующими параметрами: составом исходного раствора; числом ступеней; соотношением О:В; видом реэкстрагирующего раствора и температурой процесса реэкстракции. Для определения необходимости упаривания или разбавления исходного раствора провели одноступенчатую экстракцию с соотношением О:В = 1:1 (15 см³ : 15 см³) 100 % ТБФ. Результаты опыта приведены в таблице 4.6. Реэкстракцию проводили 0,1 М раствором HNO₃, О:В = 1:1 [108].

Таблица 4.6 – Результаты опытов по определению необходимости разбавления или упаривания исходного раствора

Состав исх. р-ра, г/дм ³		Состав рафината, г/дм ³		Состав экстракта, г/дм ³		D _{РЗЭ}	D _{Th}	β _{Th/РЗЭ}	α ^э _{РЗЭ} , %	Состав реэкстракта, г/дм ³		α ^р _{РЗЭ} , %
[РЗЭ]	[Th]	[РЗЭ]	[Th]	[РЗЭ]	[Th]					[РЗЭ]	[Th]	
7,52	1,30	5,88	0,10	1,64	1,20	0,28	12,00	42,9	22	1,45	0,11	88
15,20	2,67	6,43	0,53	8,77	2,14	1,36	4,04	3,0	58	1,61	0,16	18
55,16	9,78	26,76	0,94	28,40	8,84	1,06	9,40	8,9	52	–	–	–

Примечание α^э_{РЗЭ} – степень экстракции РЗЭ, α^р_{РЗЭ} – степень реэкстракции РЗЭ, β – коэффициент разделения

Наибольший коэффициент распределения РЗЭ был получен при экстракции из исходного раствора с концентрацией РЗЭ 15,20 г/дм³. Уменьшение коэффициента распределения при экстракции из упаренного раствора связано со значительным содержанием азотной кислоты в растворе и ее преимущественной экстракцией, что подтверждается значительным разогреванием системы при перемешивании. В соответствии с полученными результатами в дальнейшем экстракцию вели из исходного раствора с [РЗЭ] = 15,20 г/дм³ и [Th] = 2,67 г/дм³.

Для определения оптимального соотношения О:В провели одноступенчатую экстракцию, экстрагент – 100 % ТБФ. Результаты анализа рафинатов приведены в таблице 4.7.

Из таблицы 4.7 видно, что торий во всех случаях экстрагировался практически полностью. Наибольшего извлечения РЗЭ, очевидно, удалось

достичь при использовании большого избытка органической фазы (О:В = 10:1). Однако, при проведении процесса экстракции чаще используют меньшие соотношения О:В с большим числом ступеней, так как это позволяет уменьшить расход ТБФ.

Таблица 4.7 – Результаты опытов по определению оптимального соотношения О:В

О:В	[РЗЭ], г/дм ³	[Th], г/дм ³	D _{РЗЭ}	D _{Th}	β _{Th/РЗЭ}	α ³ _{РЗЭ} , %	α ³ _{Th} , %
0,5:1	10,58	0,061	0,87	84,79	97,5	0,30	0,98
1:1	6,15	0,109	1,47	23,53	16,0	0,60	0,96
1,5:1	4,31	0,061	1,69	28,26	16,7	0,72	0,98
2:1	4,21	0,077	1,3	16,86	13,0	0,72	0,97
4:1	2,83	0,085	1,09	7,59	7,0	0,81	0,97
6:1	1,60	0,090	1,42	4,78	3,4	0,89	0,97
10:1	0,95	0,067	1,5	3,86	2,6	0,94	0,97

Поэтому провели **сравнение** результатов процесса экстракции при О:В = 1:1 и О:В = 1,5:1 со степенью извлечения РЗЭ на первой ступени 60 и 72 %. Экстракцию проводили по схеме, приведенной на рисунке 4.4а п. 4.1.2 (5 накладок). Содержание РЗЭ и Th в рафинатах представлены в таблицах 4.8-4.9.

Таблица 4.8 – Концентрация РЗЭ и Th в рафинатах (О:В = 1:1)

Ступень	Состав рафината, г/дм ³		Состав экстракта, г/дм ³		D _{РЗЭ}	D _{Th}	β _{Th/РЗЭ}	α ³ _{РЗЭ} , %	α ³ _{Th} , %
	[РЗЭ]	[Th]	[РЗЭ]	[Th]					
1	6,147	0,109	9,057	2,556	1,47	23,53	16,0	59,6	95,9
2	3,722	0,089	2,426	0,020	0,65	0,23	0,4	75,5	96,7
3	2,471	0,072	1,250	0,017	0,51	0,23	0,5	83,7	97,3
4	1,186	0,028	1,286	0,044	1,08	1,58	1,5	92,2	99,0
5	0,672	0,010	0,514	0,018	0,77	1,79	2,3	95,6	99,6
Σ	–	–	–	–	0,08	0,17	2,1	–	–

Примечание – В реэкстракте 1-ой ступени содержание фосфора составило 0,2 г/дм³, далее – ниже предела обнаружения.

Из сравнения полученных результатов можно сделать вывод, что при соотношении О:В = 1,5:1 РЗЭ извлекаются более полно – 99,3 % против 95,6 %.

Анализ на содержание основных примесей железа и кальция (по методикам, описанным в п. 4.1.1) в последнем реэкстракте показал, что [Fe_{общ}] = 0,2 г/дм³, [Ca] = 0,15 г/дм³. При сравнении этих данных с составом исходного раствора (таблица 4.5) получено, что в процессе прямоточной экстракции в 5 ступеней

концентрация железа уменьшилась в 33,4 раза, кальция – в 2,7 раз. Следует отметить изменение окраски исходного раствора по мере извлечения из него РЗЭ: от темного сине-зеленого до зеленого и к желтому после 5-ой ступени экстракции.

Таблица 4.9 – Концентрация РЗЭ и Th в рафинатах (О:В = 1,5:1)

Ступень	Состав рафината, г/дм ³		Состав экстракта, г/дм ³		D _{РЗЭ}	D _{Th}	β _{Th/РЗЭ}	α ³ _{РЗЭ} , %	α ³ _{Th} , %
	[РЗЭ]	[Th]	[РЗЭ]	[Th]					
1	4,31	0,189	10,90	2,476	2,53	13,10	5,2	71,7	92,9
2	3,10	0,112	1,21	0,077	0,39	0,69	1,8	79,6	95,8
3	1,44	0,094	1,66	0,017	1,16	0,18	0,2	90,6	96,5
4	0,46	0,069	0,97	0,026	2,10	0,38	0,2	97,0	97,4
5	0,11	0,009	0,35	0,060	3,17	6,63	2,1	99,3	99,7
Σ	–	–	–	–	0,08	0,32	4,0	–	–

Примечание – В реэкстракте 1-ой ступени содержание фосфора составило 0,1 г/дм³, далее – ниже предела обнаружения. В реэкстракте 5-ой ступени концентрация железа составила 0,2 г/дм³, кальция – 0,15 г/дм³.

Анализ на содержание фосфора (методика по п. 4.1.1) в реэкстрактах показал, что после первой ступени фосфор присутствует в концентрациях 0,1-0,2 г/дм³, но уже после второй ступени его содержание находится ниже предела обнаружения (менее 10 мг/дм³). Также на стадии реэкстракции не наблюдалось образования осадков фосфатов РЗМ. Это говорит о том, что выбранный режим вскрытия позволяет снизить концентрацию фосфат-иона в растворе до величины, не оказывающих влияния на экстракцию.

Для определения степени экстракции РЗЭ за 5 ступеней по схеме, имитирующей противоточный каскад в лабораторных условиях, провели опыты по «схеме Альдерса». Схема периодической противоточной экстракции в 5 ступеней, осуществляемая в трех делительных воронках, приведена на рисунке 4.5 в п. 4.1.2. Условия проведения экстракции: О:В = 1,5:1, без нагрева, воронки объемом 100 см³. Состав рафинатов приведен в таблице 4.10 [109].

Видно, что степень извлечения РЗЭ и Th несколько уменьшается (для РЗЭ составляет ~ 95 % по сравнению с 99 %, полученными по прямоточной схеме). Это соответствует тому, что по мере установления стационарного режима чистота рафината уменьшается, а его выход увеличивается (что было отмечено при измерении объемов полученных рафинатов) [95].

Таблица 4.10 – Состав рафинатов, полученных по схеме Альдерса

Рафинат	Состав рафината, г/дм ³		$\alpha^{\text{PЗЭ}}$, %	α^{PTh} , %
	[PЗЭ]	[Th]		
1	0,28	0,031	98	99
2	0,50	0,037	97	99
3	0,51	0,039	97	98
4	0,69	0,042	95	98
5	0,70	0,044	95	98

Исследование процесса рекстракции проводили по схеме, приведенной на рисунке 4.4б. В качестве исходной органической фазы использовали фазу состава [PЗЭ] = 9,057 г/дм³ и [Th] = 2,556 г/дм³ (таблица 4.8). При использовании в качестве рекстрагирующего раствора 0,1 М HNO₃ с соотношением О:В = 1:1 в 3 ступени без нагрева степень рекстракции PЗЭ составила 30 % (таблица 4.11). Поэтому температуру рекстракции увеличили до 60 °С по аналогии с рекомендациями по рекстракции урана [110] и провели рекстракцию в 5 ступеней (таблица 4.12).

Таблица 4.11 – Состав рекстрактов при рекстракции 0,1 М HNO₃, 60 °С, в исходной органической фазе [PЗЭ] = 9,06 г/дм³

Ступень	Состав рекстракта, г/дм ³		$\alpha^{\text{PЗЭ}}$, %	α^{PTh} , %
	[PЗЭ]	[Th]		
1	1,62	0,160	17,7	6,2
2	0,78	0,262	26,4	16,5
3	0,32	0,002	29,9	16,6

Таблица 4.12 – Состав рекстрактов при рекстракции 0,1 М HNO₃, 60 °С, в исходной органической фазе [PЗЭ] = 9,06 г/дм³

Ступень	Состав рекстракта, г/дм ³		$\alpha^{\text{PЗЭ}}$, %	α^{PTh} , %
	[PЗЭ]	[Th]		
1	1,73	0,130	19,1	5,1
2	0,53	0,356	25,0	19,0
3	0,43	0,596	29,7	42,4
4	0,31	0,602	33,1	65,9
5	0,10	0,180	34,2	72,9

Увеличение температуры процесса рекстракции привело к увеличению извлечения тория из органической фазы (до 72,9 %), но не оказало значительного влияния на извлечение PЗЭ. При использовании несколько более богатой по PЗЭ органической фазы состава [PЗЭ] = 10,90 г/дм³ и [Th] = 2,476 г/дм³ это стало еще

более явным (таблица 4.13): реэкстракция тория составила 84,3 %, а РЗЭ лишь 19,1 %. Поэтому при увеличении концентрации тория и РЗЭ в исходном растворе следует ожидать увеличения коэффициентов их разделения.

В целом невысокие степени реэкстракции и малые концентрации РЗЭ и тория в реэкстрактах объясняются использованием исходного раствора в неупаренном виде, т.е. неконцентрированных, в связи с чем не происходит достаточного насыщения органической фазы. Соответственно, при экстракции из более богатых по РЗЭ растворов и в реэкстракте будет содержаться большие количества РЗЭ.

Таблица 4.13 – Состав реэкстрактов (реэкстракция 0,1 М HNO_3 , 60 °С), состав исходной органической фазы $[\text{РЗЭ}] = 10,90 \text{ г/дм}^3$

Ступень	Состав реэкстракта, г/дм ³		$\alpha^{\text{РЗЭ}}$, %	α^{Th} , %
	[РЗЭ]	[Th]		
1	0,97	0,193	8,9	7,8
2	0,38	0,437	12,4	25,4
3	0,35	0,679	15,6	52,8
4	0,27	0,540	18,1	74,7
5	0,12	0,240	19,1	84,3

Таким образом, можно сделать вывод о возможности использования 100 % ТБФ для экстракционной очистки РЗЭ, тория и урана от балластных примесей. Однако для этого необходимо использовать концентрированные по РЗЭ исходные раствора с контролем концентрации HNO_3 (не более 5 М) для увеличения концентраций РЗЭ в реэкстрактах. Общая схема очистки нитратных растворов суммы РЗЭ от радиоактивных и балластных примесей была успешно апробирована на растворах азотнокислотного выщелачивания ортитового концентрата и запатентована [111, 112, 113]. Получаемые нитратные растворы суммы РЗЭ содержат балластных примесей менее 4 % к сумме РЗЭ и общей удельной альфа-активностью менее 370 Бк/(кг РЗЭ). Разделение РЗЭ из нитратных растворов возможно с применением нейтральных фосфорорганических соединений [114] без высаливателя и алкилфосфорными или алкилфосфоновыми кислотами [115].

4.3 Исследование сернокислотного разложения монацитового концентрата

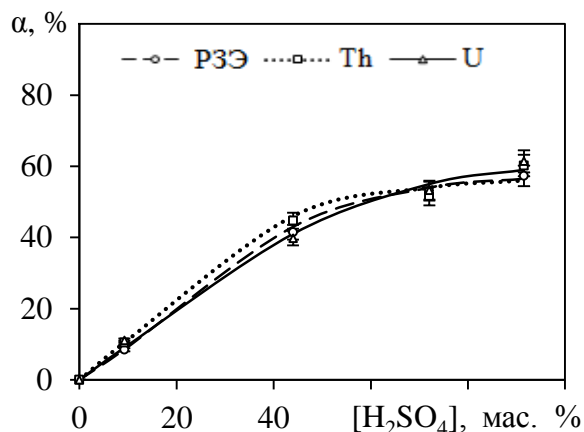
Исследование процесса сернокислотного разложение монацитового концентрата проводили в соответствии с методикой, описанной в п. 4.1.2. В таблицу 4.14 сведены полученные степени извлечения РЗЭ, тория и урана при различных условиях сульфатизации монацитового концентрата.

Таблица 4.14 – Зависимость степени извлечения РЗЭ, U и Th от различных условий проведения процесса

№ опыта	[H ₂ SO ₄]		% от стех.	t, °C	τ, час	Степень извлечения, мас. %			Состояние продукта		
	мас. %	моль/дм ³				U	Th	РЗЭ			
1	9,2	1,0	100	230	3	11,1	10,5	8,5	Пульпа		
2	44,0	6,0				39,8	44,7	41,5	Спек		
3	72,0	12,0				53,3	51,6	53,0			
4	91,5	17,0				61,4	60,2	57,3			
5	44,0	6,0	200		230	3	28,1	26,8	24,5	Пульпа	
6	72,0	12,0					52,0	53,2	49,5	Спек	
7	91,5	17,0	59,3			56,2	58,2				
8	44,0	6,0	200			6	81,4	79,3	75,3		Спек
9	72,0	12,0					80,7	81,6	74,8		
10	91,5	17,0					90,3	91,5	88,4		
11	44,0	6,0	300				6	81,3	78,2	74,5	Пульпа
12	72,0	12,0						82,6	80,7	75,4	
13	91,5	17,0						87,1	88,4	86,7	
14	91,5	17,0	200	150		6		43,2	47,6	44,8	Пульпа
15				250				95,3	93,1	86,7	Спек
16				300				74,3	72,5	73,9	
17				230		8	91,7	88,2	87,1		
18				230	4	81,6	80,4	78,2	Пульпа		

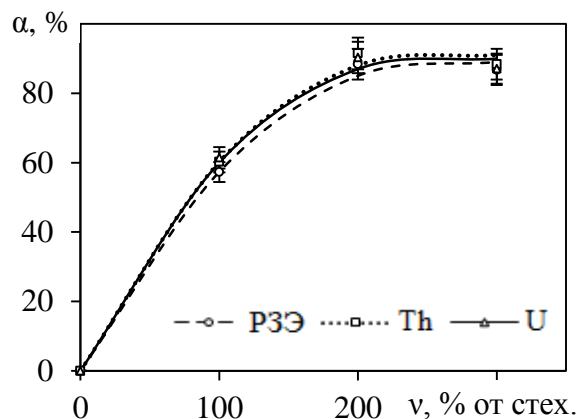
При варьировании **концентрацией серной кислоты** было установлено, что при ее увеличении в интервале от 9,2 до 91,5 мас. % не зависимо от продолжительности вскрытия происходит увеличение степени извлечения урана, тория и РЗЭ (рисунок 4.12). Так, при расходе серной кислоты 100 % от стехиометрического, температуре 230 °C и продолжительности процесса 3 часа для серной кислоты с концентрацией 9,2 мас. % степень извлечения урана и тория находилось на уровне 10-11 %, РЗЭ – 8,5 %. При увеличении концентрации серной кислоты до 44,0 мас. % извлечение данных элементов возросло до 40-

45 %, а при концентрации серной кислоты 91,5 мас. % – до 57-61 %.



Условия: 230 °С, 3 часа, 100 % от стех.

Рисунок 4.12 – Зависимость степени извлечения РЗЭ, U и Th от концентрации серной кислоты



Условия: [H₂SO₄] = 91,5 мас. %, 230 °С

Рисунок 4.13 – Зависимость степени извлечения РЗЭ, U и Th от количества серной кислоты

Увеличение **количества серной кислоты** при вскрытии монацитового концентрата от 100 % до 200 % от стехиометрически необходимого количества при продолжительности процесса 3 часа и 230 °С приводит только к незначительному увеличению степени извлечения РЗЭ с 57,3 до 58,2 % и незначительному снижению степени извлечения тория с 60,2 до 56,2 %, урана с 61,4 до 59,3 %. Увеличение количества серной кислоты с 200 до 300 % от стехиометрически необходимого (рисунок 4.13) при продолжительности процесса 6 часов приводит к еще большему уменьшению степени извлечения этих элементов (например, для РЗЭ с 88,4 до 86,7 %) [116].

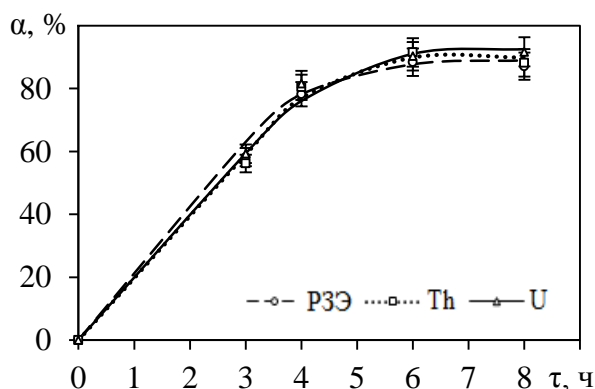
Известно [110], что для разложения монацитовых концентратов обычно используют **количество серной кислоты** от стехиометрически необходимого 200-300 %. Такой избыток необходим не столько для увеличения степени перевода компонентов концентрата в сульфаты, сколько в связи с тем, что часть серной кислоты теряется при температурах более 200 °С в виде диоксида и триоксида серы [15]. Таким образом, **требуемое количество серной кислоты зависит в большей степени от выбранного температурного режима**: при температурах 200-220 °С количество обычно составляет 200 % от стехиометрии, при более высоких температурах его повышают [117]. Поэтому в условиях

эксперимента для достижения высокой степени извлечения РЗЭ было достаточно количества серной кислоты, соответствующего 200 % от стехиометрии.

Исходя из этого, в дальнейших экспериментах по вскрытию монацитового концентрата использовали серную кислоту концентрацией 91,5 мас. % (17 моль/дм³), вводимую в двукратном избытке по отношению к стехиометрически необходимому количеству.

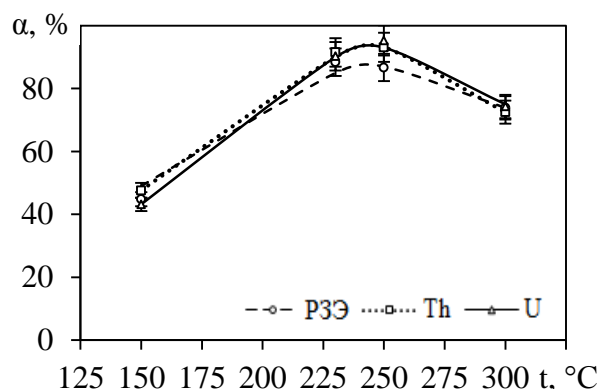
Полученные зависимости степени извлечения U, Th и РЗЭ от продолжительности и температуры процесса вскрытия представлены на рисунках 4.14 и 4.15.

Анализ полученных результатов показал, что увеличение продолжительности процесса вскрытия с 6 до 8 часов приводит даже к некоторому снижению степени извлечения РЗЭ (с 88,4 до 87,1 %) и тория (с 91,5 до 88,2 %), и практически не оказывает влияния на степень извлечения урана (с 90,3 до 91,7 %). Уменьшение продолжительности вскрытия концентрата до 4 часов (рисунок 4.14), также как и понижение температуры процесса вскрытия до 150 °С (рисунок 4.15), приводят к понижению степени извлечения РЗЭ, тория и урана: РЗЭ – до 78,2 и 44,8 %, тория – до 80,4 и 47,6 %, урана – до 83,6 и 50,2 %. Повышение температуры до 300 °С снижает степень извлечения РЗЭ до 73,9 %, тория до 72,5 %, урана до 74,3 %.



Условия:
[H₂SO₄]=91,5 мас. %, 200 °С, 200 % от стех.

Рисунок 4.14 – Зависимость степени извлечения РЗЭ, U и Th от продолжительности процесса



Условия:
[H₂SO₄]=91,5 мас. %, 6 часов, 200 % от стех.

Рисунок 4.15 – Зависимость степени извлечения РЗЭ, U и Th от температуры процесса

Полученную зависимость можно объяснить тем, что при проведении процесса сульфатизации при температуре менее 200 °С скорость сульфатизации еще не достаточно высокая, но при более высоких температурах становится более интенсивным процесс кипения серной кислоты, и соответственно, это приводит к значительным потерям вскрывающего агента [110].

Проведенные исследования показали, что при проведении разложения монацита по стандартной технологии (91,5 % кислотой, взятой в двукратном избытке от стехиометрии, при 230 °С в течение 6 часов и последующем выщелачивании водой при 20 °С), степень извлечения РЗЭ составила величину 88,4 % [118], а извлечение тория и урана не превышало 92 %.

Сравнение полученных показателей с данными, опубликованными в других источниках, указывает на получение более высоких степеней извлечения РЗЭ при переработке монацита по сернокислотной технологии. Например, в работе [119] проводили обработку неизмельченного монацита 96 %-ной серной кислотой, взятой с 10 %-ным избытком от стехиометрически необходимого, при 220 °С в течение 3 часов, после чего выделяли оксалаты РЗЭ, которые затем переводили в гидроксиды. Сквозное извлечение суммы РЗЭ составило 99 %. В источнике [110] указано, что при сульфатизации монацитового концентрата при 200 °С в течение 2-4 часов 93 %-ной серной кислотой вскрытие монацита происходит на 96-98 %. В работе [15] при сульфатизации измельченного до крупности 44 мкм монацита при 200 °С степень извлечения РЗЭ в раствор выщелачивания составила величину 92,0%, при 250 °С – 95,7, а при 300 °С – 99,0 %

Следует отметить, что в различных источниках приведены результаты исследований переработки монацитовых концентратов разных месторождений, но зачастую особенностям исходного концентрата не уделено особого внимания. Обычно приводят химический состав исследуемой пробы без вещественного анализа, либо, наоборот, подробно рассматривают минералогию того или иного месторождения без привязки к технологии его переработки. Например, в патенте [119] указано лишь суммарное содержание оксидов РЗЭ и оксида фосфора (55,7 %), а оставшаяся разница обозначена обобщенно как примесные минералы.

В более поздних работах вопросу вещественного состава исходного сырья уделяется больше внимания. Так, например, для монацитового концентрата, использованного в работе [15], указано, что он относится к Австралийским россыпным месторождениям и на 93 % состоит непосредственно из монацита, на 5 % – из циркона, оставшиеся 2 % – примесные минералы (ксенотим, ильменит, рутил). Также отмечено, что некоторое количество кальция и кремния «встроены» в кристаллическую решетку монацита, что, по-видимому, говорит о присутствии в монаците вростков хаттонита. В работе [9] отмечено, что хаттонит разлагается серной кислотой, но крайне медленно, лишь при тонком измельчении материала и при необходимости многократного введения новых порций кислоты.

Данное замечание становится существенным при выборе технологии переработки монацитовых концентратов Красноуфимской базы, так как имеющиеся партии имеют различный генезис и иногда значительно различаются как по содержанию основных компонентов, так и примесных, и имеют ряд особенностей, связанных с минералогическим составом (п. 1.1 и п. 2.2.1). В результате могут сильно различаться показатели извлечения ценных компонентов и очистки их от примесей при переработке при одних и тех же условиях разных партий концентрата, что было отмечено при сравнении экспериментальных данных, полученных в данной работе, с литературными [120].

Таким образом, проведенные исследования по определению степени извлечения РЗЭ, тория и урана из исследованного образца монацитового концентрата при различных параметрах процесса вскрытия (количестве серной кислоты, температуре и продолжительности) позволили установить, что:

– повышение температуры до 300 °С снижает степень извлечения РЗЭ до 73,9 %, тория до 72,5 %, урана до 74,3 %. Это связано с потерями серной кислоты за счет ее интенсивного разложения до летучих оксидов при этой температуре;

– максимально возможные степени извлечения при проведении процесса сульфатизации монацитового концентрата по классической технологии при температуре 230 °С серной кислотой с концентрацией 91,5 мас. %, взятой в двухкратном избытке от стехиометрически необходимого, продолжительности

6 часов с последующим выщелачиванием водой при 20 °С составляет для РЗЭ 88,4 %, тория 91,5 %, урана 90,3 %;

– в ряде источников приведены результаты исследований переработки монацитовых концентратов разных месторождений и показаны более высокие степени извлечения РЗЭ из монацита по сернокислотной технологии. Однако, особенностям исходного концентрата не уделяется значительного внимания. При выборе технологии переработки монацитовых концентратов Красноуфимской базы это становится существенным, так как имеющиеся партии имеют различный генезис и иногда значительно различаются как по содержанию основных и примесных компонентов, так и имеют ряд особенностей, связанных с минералогическим составом. Поэтому показатели извлечения ценных компонентов могут сильно различаться при переработке разных партий концентрата, что и было отмечено при сравнении экспериментальных данных, полученных в данной работе, с литературными.

4.4 Переработка монацитового концентрата фтораммонийно-сернокислотным способом

4.4.1 Исследование взаимодействия гидрофторида аммония с монацитовым концентратом

С целью поиска более универсальной технологии, позволяющей уменьшить влияние особенностей вещественного состава концентрата на извлечение РЗЭ, а также для исследования возможности повышения извлечения РЗЭ из используемой пробы монацита I, для которой установлено присутствие вростков хаттонита и наличие фаз силикатов РЗЭ, были проведены исследования, связанные с фторированием концентрата перед сернокислотной обработкой.

Исследование первой стадии фтораммонийно-сернокислотной переработки монацита – стадии гидрофторирования концентрата – проводили в соответствии с методикой, описанной в п. 4.1.2.

Ранее при экспериментальных исследованиях было отмечено, что в процессе гидрофторирования над зоной основной реакции в большинстве случаев

образуется тонкая «корочка» продуктов реакции, застывающая при охлаждении тигля.

Первоначально были проведены исследования по обработке гидродифторидом аммония монацита в зависимости от **продолжительности процесса, температуры и количества ГФА**. В таблицу 4.15 сведена информация об изменении массы шихты по окончании процесса фторирования (Δm_1) и изменении массы навески шихты, взятой на выщелачивание (Δm_2).

Таблица 4.15 – Изменение массы шихты после фторирования и выщелачивания

Влияние температуры			Влияние количества ГФА			Влияние продолжительности		
t, °C	Δm_1 , %	Δm_2 , %	от стех., %	Δm_1 , %	Δm_2 , %	τ , ч	Δm_1 , %	Δm_2 , %
170	28,7	31,5	80	33,3	22,1	0	–	–
190	36,4	34,3	90	35,8	23,0	1,0	28,4	44,1
210	42,0	23,7	100	36,9	23,4	1,5	32,8	40,9
230	42,8	19,1	110	42,2	27,8	2,0	33,6	38,9
250	52,2	3,8	120	43,7	27,3	2,5	32,5	38,3

Из таблицы 4.15 следует, что **увеличение температуры процесса** приводит к увеличению потери массы при фторировании; в то же время увеличение потери массы при выщелачивании увеличивается при температурах 170-190 °C, а затем снижается, доходя до величины 3,8 % для 250 °C. Из этого следует, что при увеличении температуры процесса до значений, близких к температуре разложения ГФА (238 °C), приводит к потере массы в большей степени не за счет перевода компонентов монацитового концентрата в летучие фториды и их отгонки, а за счет разложения ГФА. В связи с этим увеличение температуры для фторирования NH_4HF_2 монацитового концентрата выше 230 °C нецелесообразно.

Увеличение количества ГФА, взятого для обработки МК, приводит к незначительному увеличению потери массы при фторировании. Так, при его увеличении от 80 до 110 % потери массы изменялись от 33,3 до 42,2 %, а до 120 % – увеличились лишь до 43,7 %. Потери массы при выщелачивании мало отличаются друг от друга.

Повышение продолжительности процесса с 1,0 до 1,5 ч приводит к увеличению потери массы при спекании с 28,4 до 32,8 %; при дальнейшем увеличении продолжительности величина потери массы практически неизменна.

При выщелачивании проб, полученных при выдержке 1,0 ч и 1,5 ч, потери массы составили соответственно 44,1 и 40,9 %; в дальнейшем разница между потерями масс также незначительна. Это позволяет предварительно предположить нецелесообразность повышения продолжительности процесса фторирования более 1,5 ч.

Анализ зафиксированных потерь масс при гидрофторировании и выщелачивании показывает, что:

- увеличение температуры при гидрофторировании монацита выше 230 °С нецелесообразно;
- увеличение количества ГФА приводит к незначительному увеличению потери массы шихты;
- нецелесообразно повышение продолжительности процесса гидрофторирования более 1,5-2,5 часов.

Таким образом, при выщелачивании полученных продуктов в раствор могут переходить растворимые фториды (например, фториды титана, циркония и др., таблица 1.3), в связи с чем элементный состав растворов выщелачивания анализировали для получения дополнительной информации об эффективности процесса фторирования. Фториды РЗЭ, тория и ряда примесных элементов (например, кальция), являются малорастворимыми соединениями и остаются в нерастворенном остатке. По методике, описанной в п. 4.1.1, сначала методом РФА-ЭД, в промытой твердой фазе определяли содержание фтора, а затем содержание остальных элементов – методом РФА-ВД.

Полученные данные о степени выщелачивания ряда элементов из продуктов фторирования сведены в таблицу 4.16, в таблицу 4.17 – сведения об их содержании в твердой фазе, в таблицу 4.18 – данные о распределении фосфора и кремния между твердой, жидкой и газообразной фазами.

На рисунке 4.16 приведены зависимости степени извлечения отдельных элементов в раствор выщелачивания из продуктов фторирования монацита **при разных температурах**. Из данных, приведенных на рисунке 4.16 и в таблице 4.16 следует, что выделение РЗЭ и тория из продуктов фторирования в раствор при

выщелачивании их водой не происходит, поскольку они, по-видимому, при фторировании переходят из фосфатной формы в малорастворимую фторидную, что также косвенно подтверждается достаточно высоким содержанием фтора [78].

Таблица 4.16 – Степень извлечения ряда элементов в раствор выщелачивания из продуктов гидрофторирования монацита

Условия эксперимента			Степень извлечения, %							
t, °C	τ, ч	v _{ГФА} , %	Al	Fe	P	Si	Ti	Zr	Th	PЗЭ
250	2,5	80	76,0	19,5	30,3	69,7	90,8	82,9	0,02	0,04
		90	79,0	26,1	28,1	72,5	96,3	90,6	0,02	0,03
		100	88,6	26,1	32,8	75,9	95,9	91,3	0,02	0,04
		110	81,2	25,3	32,1	59,9	93,2	91,4	0,04	0,04
		120	82,8	31,6	32,1	57,5	95,4	91,1	0,01	0,04
170	3,5	110	86,6	77,8	12,0	82,2	89,93	62,9	0,12	0,17
190			87,5	65,0	25,0	74,7	100,0	82,8	0,09	0,07
210			86,0	31,6	22,0	71,3	96,5	78,3	0,02	0,04
230			69,3	28,9	16,9	55,3	80,9	59,8	0,02	0,03
250			22,5	7,9	4,6	1,5	20,2	14,1	0,02	0,01
230	0,5	110	72,3	65,7	28,5	72,9	–	–	–	–
	1,0		64,1	54,0	13,2	63,0	–	–	–	–
	1,5		69,7	49,4	11,4	44,8	–	–	–	–
	2,0		62,8	50,7	9,9	14,3	–	–	–	–
	2,5		70,4	51,3	10,8	31,1	–	–	–	–

Таблица 4.17 – Результаты полуколичественного анализа н.о. продуктов гидрофторирования после обработки их водой

Условия эксперимента			Содержание, мас. %						
t, °C	τ, ч	v _{ГФА} , %	F	Si	P	Fe	Ti	Th	PЗЭ
250	2,5	80	33,9	0,23	4,9	2,15	0,33	3,76	28,93
		90	32,6	0,23	5,8	2,15	0,52	3,64	27,68
		100	32,5	0,26	4,7	2,27	0,38	3,97	29,91
		110	33,5	0,22	5,1	1,77	0,35	3,86	29,27
		120	32,0	0,30	5,7	2,05	0,37	3,80	28,56
230	1,0	110	37,1	0,43	5,8	0,32	0,40	4,35	33,92
	1,5		38,5	0,27	4,7	0,42	0,25	4,44	34,53
	2,0		38,8	0,19	5,1	0,67	0,24	4,33	33,49
	2,5		38,9	0,20	5,7	0,61	0,26	4,33	33,67
170	3,5	110	19,1	0,51	5,1	0,50	0,67	5,37	38,78
190			33,0	0,37	5,2	1,60	0,37	4,19	29,09
210			32,3	0,28	6,0	1,98	0,38	3,65	27,54
230			31,8	0,17	6,3	2,29	0,54	3,61	26,62
250			26,2	0,28	7,6	2,73	0,64	3,46	25,47

Из данных, приведенных на рисунке 4.16, видно, что, в целом, характер влияния температуры на степень извлечения растворимых фторидов

соответствует зафиксированным потерям массы шихты при фторировании и выщелачивании (таблица 4.15): в интервале температур 170-190 °С с увеличением температуры фторирования степень извлечения соединений большинства элементов увеличивается, при повышении температуры до 210 °С степень их извлечения изменяется незначительно, а при дальнейшем ее повышении наблюдается даже понижение степени извлечения алюминия, титана, циркония и кремния (таблица 4.16).

Таблица 4.18 – Распределение фосфора и кремния между фазами

Условия эксперимента			Распределение кремния, %			Распределение фосфора, %		
t, °С	τ, ч	vГФА, %	т.ф.	ж.ф.	г.ф.	т.ф.	ж.ф.	г.ф.
250	2,5	80	4,51	69,66	25,83	52,47	30,34	11,19
		90	5,23	72,45	22,32	55,94	28,11	15,95
		100	5,03	75,91	19,06	49,23	32,82	17,94
		110	6,13	59,90	33,97	54,63	32,13	13,24
		120	6,23	57,49	36,28	60,57	32,11	7,32
170	3,5	110	14,95	82,24	2,81	59,95	11,97	28,08
190			14,89	74,73	10,37	57,17	24,95	17,89
210			7,09	71,33	21,58	63,54	21,86	14,60
230			6,29	55,33	38,37	69,88	16,86	13,25
250			6,58	1,52	91,90	83,33	4,60	12,07

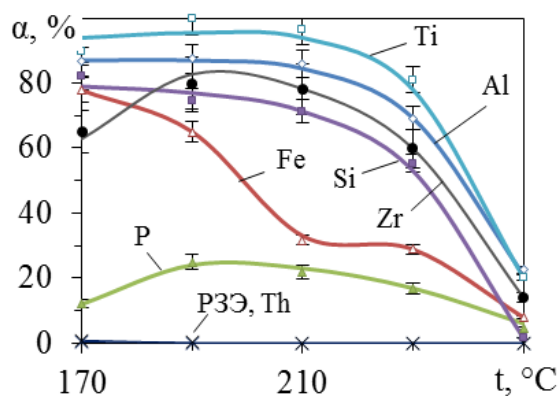


Рисунок 4.16 – Зависимость степени извлечения в раствор выщелачивания некоторых элементов из продуктов фторирования при различной температуре

Следует отметить, что снижение извлечения титана и циркония при температуре выше 230 °С можно объяснить только потерями фторирующего агента, так как $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ переходят в газообразную фазу в инертной

Извлечение алюминия при 190-210 °С на (87,5-86,0) % в раствор свидетельствует о полноте его перехода в процессе гидрофторирования в гексафторалюминат аммония, имеющий растворимость 10,4 г/дм³ (таблица 1.3). Дальнейшее снижение степени извлечения алюминия может быть связано как с потерями фторирующего агента, так и с разложением $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ до AlF_3 в интервале температур 194,9-258,4 °С [121].

атмосфере при более высоких температурах, а их фториды также хорошо растворимы (таблица 1.3). В связи с этим в качестве оптимальной температуры гидрофторирования выбрана температура 210 °С.

Низкое извлечение фосфора в раствор позволяет предположить либо отсутствие его в твердой фазе после фторирования из-за перехода его соединений в газообразную фазу, либо образованием его нерастворимых соединений, оставшихся в твердой фазе, по аналогии с поведением железа. В частности, с увеличением температуры степень извлечения в раствор железа уменьшается. Причем его значительное уменьшение наблюдается при увеличении температуры от 190 °С до 210 °С, что свидетельствует об образовании при 210 °С менее растворимого соединения.

Это связано, по-видимому, с тем, что при взаимодействии оксида железа (III) с гидродифторидом аммония первоначально образуются комплексные фтораммонийные соединения и лишь при 365 °С – фторид железа [37]. Следует отметить, что FeF_3 является менее растворимым соединением, а растворимость $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ имеет большие значения (таблица 1.3), что позволяет предположить образование иного малорастворимого соединения железа, содержащего фосфор.

На рисунке 4.17 приведен материальный баланс, составленный по содержанию кремния и фосфора в растворе выщелачивания и в твердом продукте после выщелачивания (в пересчете на элемент) [78].

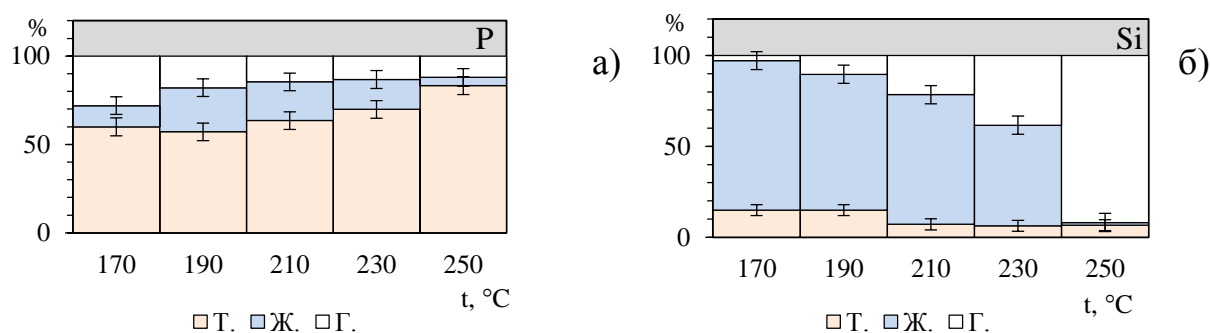


Рисунок 4.17 – Зависимость распределения фосфора (а) и кремния (б) между фазами от температуры

При анализе результатов принято, что незначительный дебаланс объясняется разными методами анализа и различием в пробоподготовке жидкой и

твердой фаз к анализу, а значительный (более 5-10 %) – переходом соответствующего компонента в газовую фазу. На рисунке 4.18 приведены результаты определения содержания фтора и кремния в продуктах гидрофторирования МК при разных температурах после их выщелачивания.

Из приведенных на рисунке 4.17, и в таблице 4.18 данных видно, что основная часть фосфора при фторировании остается в твердой фазе.

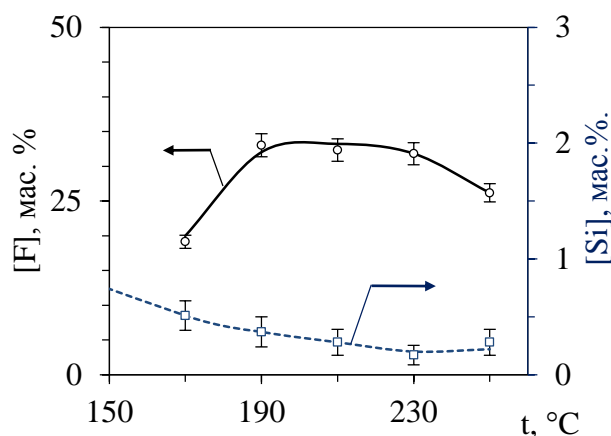


Рисунок 4.18 – Зависимость содержания фтора и кремния в продуктах фторирования после их выщелачивания при различной температуре

Часть фосфора в виде фосфорной кислоты или растворимых продуктов ее взаимодействия с ГФА переходит на 5-25 % в раствор выщелачивания, а на 12-28 % – в газообразную (в виде POF_3). На переход части фосфора в газообразную фазу при гидрофторировании апатита указывают в работе [92], в которой отмечалось, что до 80 % фосфора при 200-400 °C переходит в газообразную фазу, а остальная часть связывается в полисоединения типа $[(\text{NH}_4)_x\text{H}_{1-x}\text{PO}_{3-y}\text{F}_{2y}]_n$, где $x < 0,5$, $y < 0,1$ («фторфосфатное стекло»), после закалки хорошо растворяющихся в воде. Более подробно эта работа была рассмотрена в первой главе.

Также следует отметить, что в интервале температур 200-250 °C фосфорная кислота может переходить в пиррофосфорную, которая при атмосферном давлении не кипит, а только при 400-500 °C переходит в метафосфорную. Пиррофосфорная кислота является хорошо растворимой кислотой, однако образующиеся пиррофосфаты, в частности, железа и тория – малорастворимы [61]. Хотя образующиеся при этом пиррофосфаты РЗЭ являются малорастворимыми в воде соединениями, однако они хорошо растворяются даже в разбавленных минеральных кислотах [54].

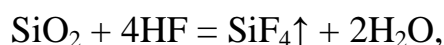
Таким образом, в газовую фазу фосфор может уходить в виде POF_3 , в

жидкую – в виде фторфосфатов аммония или фосфорных кислот, а в твердой фазе оставаться в виде образовавшихся нерастворимых фосфатов или пирофосфатов (таблица 4.18) и непрореагировавшего монацита.

Из рисунка 4.18 следует, что в интервале температур 190-230 °С содержание фтора в твердых продуктах фторирования (н.о.) достаточно высоко, что можно связать с полнотой разрушения кристаллической решетки монацита и образованием нерастворимых фторидов РЗЭ и тория. Видно, что с увеличением температуры процесса с 170 до 190 °С происходит увеличение содержания фтора в продуктах фторирования монацитового концентрата. В интервале температур 190-230 °С содержание фтора практически не изменяется, достигая значения 32,3 мас. %, а дальнейшее увеличение температуры до 250 °С приводит даже к снижению его содержания в продукте до 26,2 мас. % [122].

Содержание кремния в твердой фазе продукта гидрофторирования уменьшается с увеличением температуры, достигая минимального значения (0,17-0,28 мас. %) при 210-230 °С и далее изменяется незначительно, что также видно из данных, приведенных в таблице 4.18 и на рисунках 4.17 и 4.18. Наименьшее содержание кремния в твердой фазе получено при 230 °С – 0,17 мас. %, при этом его содержание в интервале 210-250 °С изменяется незначительно. Присутствие кремния в водном растворе (рисунок 4.17, б) можно объяснить образованием по реакции (4.7) хорошо растворимого фторсиликата аммония, который возгоняется в газообразную фазу при температурах лишь более 300 °С. При увеличении температуры 190 до 230 °С переход кремния в газообразную фазу в виде SiF_4 (рисунок 4.17) увеличивается с 10,37 до 38,37 %, в жидкую фазу в виде растворимого $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, уменьшается с 74,73 до 55,33 % (к его содержанию в исходном концентрате). При этом остаточное содержание в твердой фазе в виде исходных кремний-содержащих минералов также снижается с 14,89 до 6,29 %. Наиболее существенное отличие от указанных диапазонов наблюдается для температуры 170 °С, при которой кремний распределяется между твердой и жидкой фазами в соотношении 15,0 %: 82,2 %, и для температуры 250 °С, при которой кремний на 91,9 % переходит в газообразную фазу. Переход кремния в

газообразную фазу можно объяснить взаимодействием кремний-содержащей части концентрата с выделяющимся при разложении ГФА или при взаимодействии ГФА с фосфатами РЗЭ фтороводородом:



чем можно объяснить практически полное отсутствие кремния в водной фазе при 250 °С [78].

Лучшая очистка от кремния достигается при температурах выше 210 °С. Однако, температура в 230 °С является слишком близкой к температуре разложения самого гидрофторида аммония, что может приводить к увеличению его потерь.

На основании этого можно утверждать, что температура 170 °С является недостаточной для интенсификации процесса, а при температурах выше 230 °С происходит частичное разложение ГФА. Это подтверждается и степенью перехода растворимых фторидов в раствор: наибольшее извлечение алюминия, титана и циркония в раствор получено при температурах 190-210 °С (рисунок 4.16). Поэтому в качестве оптимального интервала температур фторирования концентрата рекомендован интервал 190-210 °С.

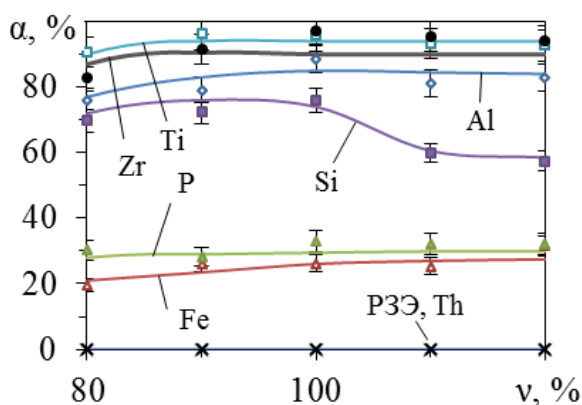


Рисунок 4.19 – Зависимость степени извлечения некоторых элементов из продуктов фторирования МК от количества ГФА

На рисунке 4.19 приведена зависимость степени извлечения отдельных элементов из продуктов фторирования монацита от количества гидрофторида аммония от стехиометрически необходимого.

Из данных, приведенных в таблице 4.18 и на рисунке 4.19, следует, что извлечения в раствор РЗЭ и тория практически не происходит, а титана, алюминия, железа и фосфора в основном мало изменяется при варьировании от 80 до 120 % количеством используемого ГФА от

стехиометрически необходимого. Также мало изменяются степени извлечения фосфора и железа, а степень извлечения кремния в раствор даже снижается при использовании избытка ГФА. При недостатке реагентов получаемые продукты после охлаждения имели порошкообразный вид, либо являлись легкоизмельчаемыми спеками. С увеличением количества ГФА спеки труднее поддавались измельчению, но получить легкоизмельчаемый продукт можно было, увеличив по окончании эксперимента температуру в печи до 250 °С и поддерживая ее в течение 1,0 часа. Следует отметить, что целью гидрофторирования являлось не полное фторирование концентрата, а разрушение кристаллической решетки монацита и перевод ряда элементов, связанных с кремнием (Th, РЗЭ), во фториды перед дальнейшей сернокислотной переработкой. Отсюда применение недостатка ГФА предпочтительнее как с экономической точки зрения, так и с технологической: получение порошкообразного или легкоизмельчаемого материала повышает выход целевых продуктов. **В связи с этим в качестве оптимального выбрано количество ГФА, равное 80 % от стехиометрически необходимого.**

На рисунке 4.20 приведен материальный баланс, составленный по содержанию кремния и фосфора в газовой фазе в растворе выщелачивания и в твердом продукте после выщелачивания (таблицы 4.16, 4.17).

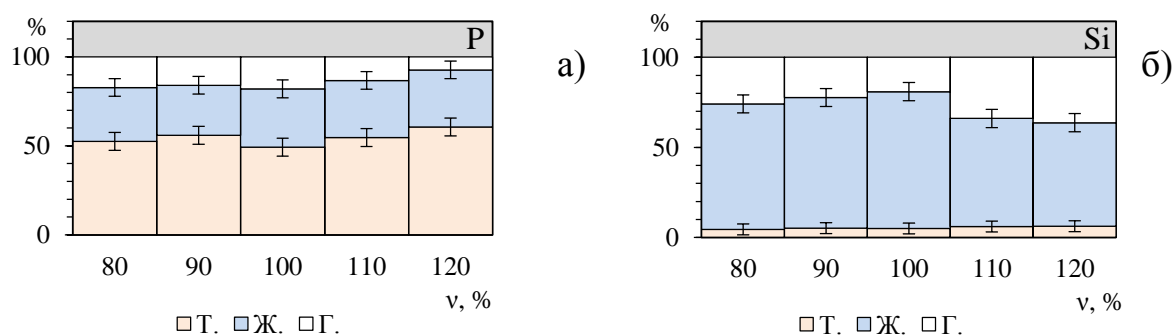


Рисунок 4.20 – Зависимость распределения фосфора (а) и кремния (б) между фазами от количества ГФА от стехиометрически необходимого

Содержание фосфора в твердой фазе по отношению к содержанию фосфора в исходном концентрате изменяется мало. Фосфор, в основном, распределяется между твердой и жидкой фазами, на уровне 49,23-60,57 % и 28,11-32,82 %, соответственно.

соответственно. Переход его в газообразную фазу незначителен (11,19-17,94 %) (таблица 4.18).

Содержание кремния в твердой фазе также мало изменяется и находится на уровне 4,5-6,2 % от исходного, содержание в водной фазе варьируется от 57,49 до 75,91 %, остальное соответствует отгонке его в виде SiF_4 (таблица 4.18).

На рисунке 4.21 приведено содержание фтора и кремния в продуктах фторирования МК после выщелачивания при разном количестве ГФА от стехиометрически необходимого.

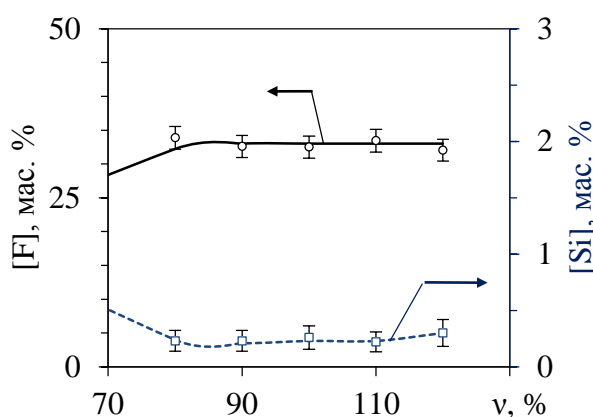
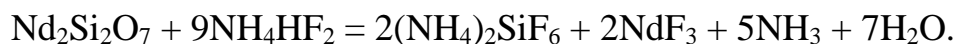
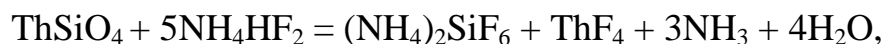


Рисунок 4.21 – Зависимость содержания фтора и кремния в продуктах фторирования после их выщелачивания водой при разном количестве ГФА от стехиометрически необходимого

Увеличение количества ГФА, использованного для фторирования, в интервале (80-120) % от стехиометрически необходимого, практически не оказывает влияния на содержание фтора и кремния в продуктах фторирования: их содержание в твердой фазе варьируется в интервале 32,0-33,9 и 0,22-0,30 мас. %, соответственно. Это связано с тем, что кремний-содержащие соединения реагируют с ГФА в первую очередь, образуя хорошо растворимый фторсиликат аммония, возгоняющийся в газообразную фазу при температурах более 300 °С:



По всем представленным графически результатам видно, что варьирование количеством ГФА от 80 до 120 % от стехиометрически необходимого оказывает незначительное влияние на степень извлечения растворимых фторидов и на содержание фтора и кремния в твердой фазе.

Разногласия по содержанию фосфора в твердой и жидкой фазах по сравнению с предыдущим экспериментом при 250 °С объясняются меньшей продолжительностью процесса (2,5 ч в текущей серии экспериментов и 3,5 ч в серии по влиянию температуры). Это позволяет предположить, что время фторирования оказывает существенное влияние на степень удаления фосфора из твердой фазы. В то же время остаточное содержание кремния в твердой фазе находится на уровне 0,2-0,3 мас. %, что не очень сильно отличается от результатов, полученных в предыдущей серии экспериментов при большей продолжительности процесса. Это может быть использовано для разделения потоков кремний-содержащих и фосфор-содержащей газовых фаз на стадиях фторирования и сульфатизации.

Таким образом, видно, что нет необходимости использования избытка ГФА от стехиометрии: **достаточная очистка от кремния достигается уже при использовании 80 % от стехиометрически необходимого.**

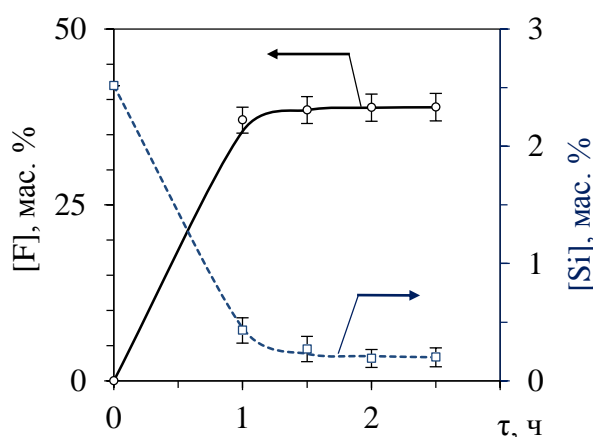


Рисунок 4.22 – Зависимость содержания фтора и кремния в продуктах фторирования после их выщелачивания при различной продолжительности процесса. В дальнейшем ее увеличении до 2,5 часов содержание кремния остается практически неизменным (0,20 мас. %).

На рисунке 4.22 приведена зависимость содержания кремния и фтора в продуктах фторирования монацитового концентрата ГФА от продолжительности процесса.

По полученным данным видно, что увеличение продолжительности процесса фторирования с 1,5 до 2,0 часов приводит к увеличению содержания фтора в пробах лишь с 38,5 до 38,8 мас. % и снижению содержания кремния с 0,27 до 0,19 мас. %. При

На рисунке 4.23 приведена зависимость степени выщелачивания ряда элементов от продолжительности процесса. Видно, что степень извлечения

кремния с увеличением продолжительности процесса с 0,5 до 2,5 часов уменьшается с 72,9 до 31,1 %, и в совокупности с данными, представленными на рисунке 4.20, происходит за счет перехода кремния в газообразную фазу в виде SiF_4 . Обращает на себя внимание то, что зависимости степени извлечения

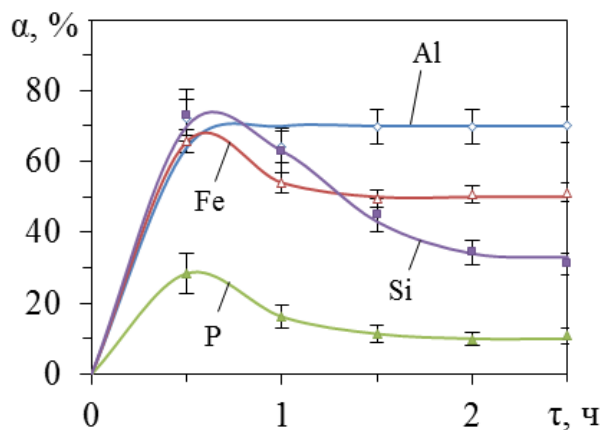


Рисунок 4.23 – Зависимость степени извлечения некоторых элементов из продуктов фторирования при различной продолжительности процесса

продолжительности фторирования, оставаясь во всем исследованном интервале времени на уровне 70 %. В связи незначительными изменениями содержания фтора и кремния в продуктах фторирования **после 1,5 часов данная продолжительность процесса выбрана в качестве оптимальной** [78].

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено:

– при фторировании монацитового концентрата ГФА происходит достаточно полный переход РЗЭ и тория во фториды, о чем косвенно свидетельствует увеличение содержания фтора в продуктах гидрофторирования после их промывки водой (от 19,1 до 38,9 мас. %) до значений, близких к теоретическому расчетному (38,74 % мас.);

– содержание кремния в продуктах фторирования после их выщелачивания водой значительно снижается (до 0,17-0,51 мас. %) по сравнению с его содержанием в исходном концентрате. При этом часть кремния переходит в газовую фазу в виде SiF_4 , часть – в раствор выщелачивания в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

железа и фосфора от продолжительности процесса фторирования имеют схожий характер: при фторировании в течение 0,5-1,5 часов она снижается (для железа с 65,7 до 49,4 %, для фосфора с 28,5 до 11,4 %), после чего изменяется незначительно, что, по-видимому, объясняется образованием их нерастворимых пирофосфатов. Степень извлечения алюминия практически не изменяется при увеличении

Поэтому окончательная очистка от кремния, содержащегося в фторсиликате аммония, будет происходить только при последующей сульфатизации;

– при температурах выше 210 °С возможен переход фосфорной кислоты, выделяющейся при гидрофторировании фосфатов РЗЭ, в пиррофосфорную, и как результат – образование нерастворимых фосфорных соединений тория и железа;

– определены оптимальные условия гидрофторирования монацитового концентрата: температура – 210 °С; количество ГФА – 80 % от стехиометрически необходимого; продолжительность процесса – 1,5 часа [123].

4.4.2 Сульфатизация продукта, полученного после обработки монацитового концентрата гидродифторидом аммония

Исследование процесса сульфатизации проведены в соответствии с методикой, описанной в п. 4.1.2. Так как при первоначальных экспериментах (серии 1-4) были получены низкие степени извлечения РЗЭ, то в дальнейшем были предприняты попытки их увеличения за счет введения стадии дополнительной сульфатизации (серия 5) или измельчения продуктов фторирования (серии 6-7).

Данные о степени извлечения РЗЭ, тория, урана, фосфора, примесных металлов (магния, марганца, алюминия, титана, железа, циркония) из продуктов, полученных после сульфатизации в зависимости от избытка серной кислоты, продолжительности и температуры процесса сведены в таблицу 4.19 и представлены на рисунках 4.24-4.26, соответственно.

По результатам исследования влияния на процесс сульфатизации **количества серной кислоты** (рисунок 4.24) установлено, что оно в интервале 100-110 % от стехиометрически необходимого оказывает незначительное влияние на показатели извлечения большинства исследованных элементов. С увеличением количества серной кислоты несколько увеличивается степень извлечения марганца (с 55,6 до 69,7 %) и снижается степень извлечения алюминия (с 50,0 до 42,8 %). При этом извлечение в раствор фосфора и титана во всех экспериментах не превышало 3 %, РЗЭ – 35,1 %, тория – 26,2 %. Полученный результат можно

объяснить достаточно узким интервалом варьирования количеством серной кислоты, взятой на сульфатизацию.

Таблица 4.19 – Степень извлечения ряда элементов из продуктов сульфатизации в раствор их выщелачивания

Серия	Условия эксперимента			Степень извлечения, %									
	t, °C	τ, ч	V _{H₂SO₄} , %	PЗЭ	Th	U	P	Mn	Al	Ti	Fe	Zr	
1.1	300	9,0	100	35,1	26,2	87,0	3,2	55,6	50,0	2,3	24,2	35,7	
1.2			105	26,2	20,3	54,9	3,0	57,8	40,1	1,6	21,6	30,6	
1.3			110	32,8	23,8	87,1	2,3	69,7	42,8	2,0	26,9	37,7	
2.1	300	1,0	100	33,0	19,9	61,0	13,0	62,1	46,8	2,0	19,7	32,3	
2.2		1,5		33,3	21,6	63,0	8,1	62,3	41,3	1,6	23,0	33,4	
2.3		2,0		29,8	19,7	65,2	6,8	54,5	40,5	2,1	18,6	27,1	
2.4		2,5		32,4	19,4	69,7	10,0	50,8	41,1	0,7	17,8	26,9	
2.5		3,0		31,1	19,1	82,4	8,6	51,7	51,5	1,5	17,0	27,5	
3.1	250	2,0	100	27,1	15,5	95,8	13,1	63,1	79,9	1,9	23,6	25,8	
3.2	270			31,3	15,3	95,9	17,9	68,4	70,0	0,2	24,2	25,4	
3.3	290			31,5	15,5	96,4	8,3	66,0	44,5	2,3	23,4	25,8	
3.4	310			31,7	20,4	98,0	6,0	66,3	46,4	2,1	24,2	27,1	
3.5	330			22,1	13,7	92,9	10,3	98,1	65,4	1,8	25,4	24,3	
4.1	310	4,0	30	37,0	7,2	100,0	7,6	59,5	52,7	0,0	0,0	51,9	
4.2				49,6	5,0	100,0	14,2	51,5	98,1	0,0	0,0	7,3	
4.3				47,4	4,8	100,0	6,1	39,0	49,9	0,0	0,0	15,5	
4.4				53,4	3,3	100,0	4,0	20,1	45,6	0,0	0,0	0,0	
5.1	250		100	33,0	8,1	100,0	4,6	49,0	51,2	0,0	0,0	60,8	
5.2	270			47,7	5,6	100,0	2,8	32,8	100,0	0,0	0,0	29,7	
5.3	290			49,4	4,6	59,9	2,3	52,3	43,3	0,0	0,0	3,1	
5.4	300			110	52,3	14,1	72,5	1,1	42,4	33,4	0,2	4,9	–
6.1	300	6,0	100	26,2	4,4	98,9	5,4	32,9	30,7	0,1	5,6	34,9	
6.2			105	37,2	5,7	80,7	3,3	33,3	25,9	0,2	3,3	50,1	
6.3			290	90	25,4	6,7	78,5	3,4	32,8	26,7	0,2	3,1	62,0
6.4			300		25,1	5,3	63,6	4,0	27,1	35,6	0,0	2,2	33,6
6.5			330	105	28,2	8,6	86,1	2,1	42,2	25,2	0,2	1,9	85,4
7.1	300	3,0	90	78,7	2,5	100,0	6,7	67,2	14,3	0,0	6,5	31,6	
7.2			95	86,4	6,2	100,0	9,2	73,9	15,8	0,4	19,7	71,2	
7.3			100	86,3	6,8	100,0	7,8	75,0	16,5	0,3	28,2	75,5	
7.4			110	74,3	4,2	100,0	3,6	50,0	11,7	0,1	21,7	50,3	

Увеличение **продолжительности процесса** в проведенных экспериментах (рисунок 4.25) также, в основном, мало сказывается на степенях извлечения элементов даже при ее увеличении до 9 часов: степень извлечения PЗЭ изменяется в пределах 29,8-35,1 %, тория 19,1-26,2 %, фосфора 3,2-10,0 %, железа 17,0-24,2 %. Извлечение титана также мало и не превышает 2,3 %, марганца –

62,3 %, причем с увеличением продолжительности процесса оно снижается до 50,8-55,6 %. Увеличение продолжительности процесса от 1,0 до 2,5 ч положительно влияет на извлечение урана (до 82,4 %), при дальнейшей выдержке сульфатной массы в течение 9 часов извлечение урана в раствор хотя и увеличивается, но незначительно – лишь до 87,0 % (таблица 4.19).

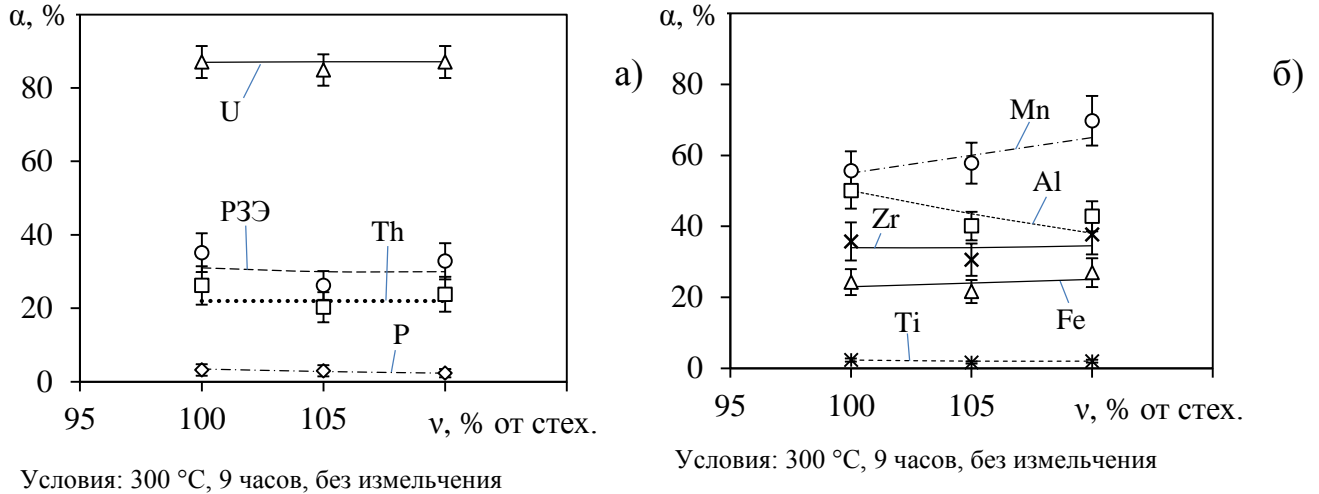


Рисунок 4.24 – Зависимость степени извлечения некоторых элементов от количества серной кислоты

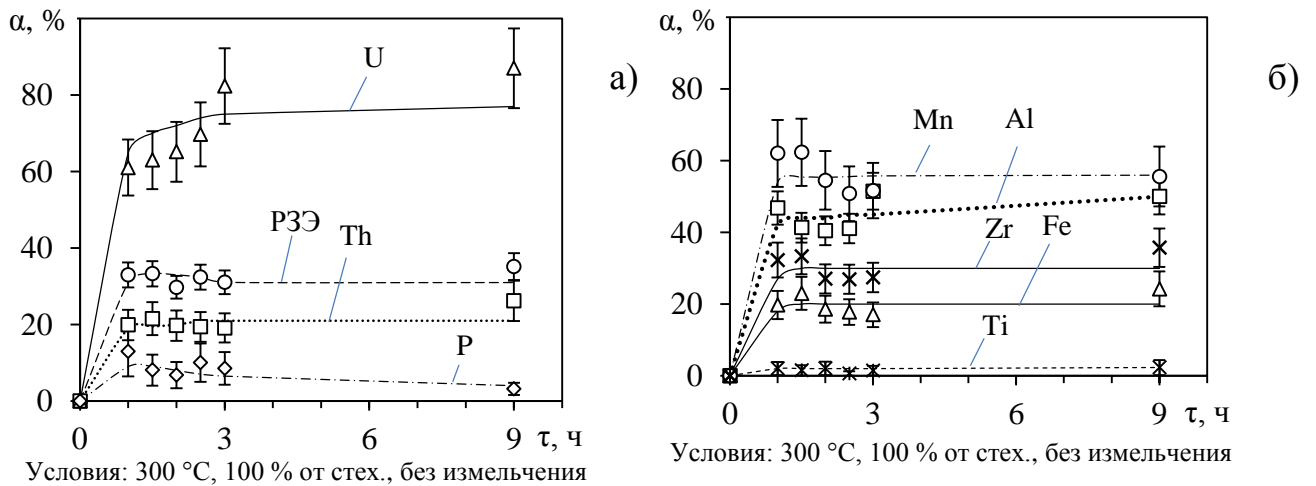


Рисунок 4.25 – Зависимость степени извлечения некоторых элементов от продолжительности процесса сульфатизации

Варьирование температурой сульфатизации в интервале 250-330 °C (рисунок 4.26) также не оказало значительного влияния на извлечение большинства элементов. Так, степень извлечения урана в интервале 250-310 °C находится на уровне 92,9-98,0 %, P3Э – 22,1-31,7 %, тория – 13,7-20,4 %,

циркония – 24,3-27,1 %, титана – 0,2-2,3 %, железа – 23,4-25,4 %.

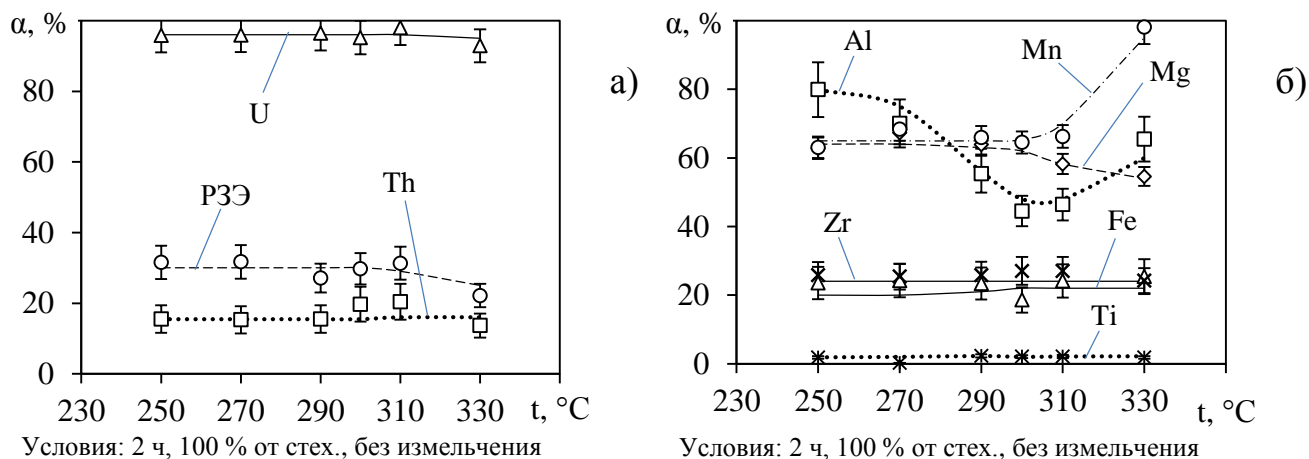


Рисунок 4.26 – Зависимость степени извлечения некоторых элементов от температуры процесса сульфатизации

Наибольшее извлечение фосфора наблюдалось при температуре 270 °С (17,9 %), после чего при 310 °С оно уменьшилось до 4,0 % и снова несколько увеличилось (до 10,3 %) для 330 °С. Увеличение температуры до 330 °С привело к значительному увеличению извлечения марганца (до 98,1 %) и алюминия (до 65,4 %). Извлечение P_{3Э} во всех экспериментах не превысило величины 35,1 %, тория – 26,2 %. Наименьшее извлечение P_{3Э} (22,1 %) и тория (13,7 %) было получено при температуре 330 °С (таблица 4.19).

Низкое извлечение фосфора в раствор (не более 17,9 %) позволяет предположить иной механизм взаимодействия фосфат-ионов с ГФА и образование более сложных соединений, чем указано в реакциях (4.2-4.4). В то же время для некоторых других элементов (урана, марганца, алюминия), получены максимальные степени извлечения, близкие к 100 %.

Низкие степени извлечения P_{3Э}, Fe, Zr, Ti могут быть связаны либо с тем, что продукты после фторирования, представляя собой спеки, в которых остаются частицы непрореагировавшего монацитового концентрата, подвергались неполной сульфатизации, либо за счет потери части сульфатирующего агента из-за его выкипания, или образования труднорастворимых соединений.

В связи с этим из продуктов сульфатизации было отобрано несколько образцов для **повторной обработки их серной кислотой**. Эксперименты

проводили в соответствии с описанием для серий 4 и 5 в п. 4.2.6. При этом от каждого из выбранных образцов отбирали по две навески, которые истирали в агатовой ступке до прохождения через сито с размером ячейки 100 мкм и проводили их повторную сульфатизацию:

- в серии 4 при условиях: $t = 310\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ часа $v_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{доп.})} = 30\%$;
- для серии 5 при условиях для каждой пробы по отдельности:
 - 1) $v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 110\%$, $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ часа;
 - 2) $v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100\%$, $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ часа;
 - 3) $v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100\%$, $t = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ часа;
 - 4) $v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100\%$, $t = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ часа.

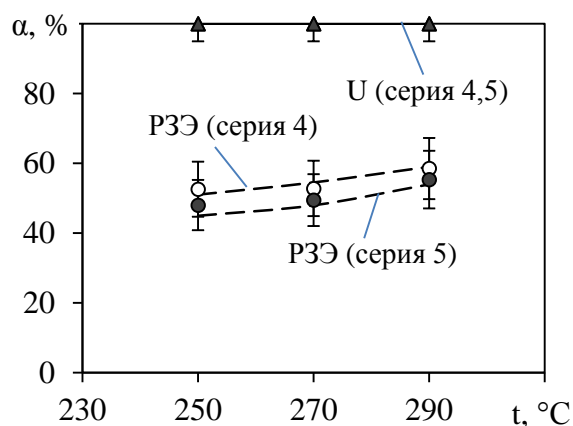
При повторной обработке продуктов сульфатизации новыми порциями серной кислоты степень извлечения РЗЭ возросла до (37,0-53,4) %, степень извлечения урана осталась на высоком уровне (до 100 %), хотя в ряде экспериментов снижалась до 59,9-72,5 %. Содержание тория не превышало 7,2 мас. %, фосфора – 14,1 %. Титан и железо в растворах находятся в количестве ниже предела обнаружения и в пробе не обнаружены. Это может являться следствием либо возгонки титана в виде TiF_4 , либо образованием нерастворимых соединений железа и титана с фосфором, в виде фосфатов или пирофосфатов.

Так, например, при истирании и дополнительной сульфатизации пробы, полученной в эксперименте № 1.3 (количество серной кислоты 110 % от стехиометрии), незначительно изменились степени извлечения РЗЭ (до 33,0 и 37,0 % по сравнению с 32,8 % при первой сульфатизации). Уменьшилось извлечение титана (до <0,01 и 0,2 % по сравнению с 2,0 %), железа (до <0,01 и 4,9 % по сравнению с 26,9 %), тория (до 3,3 и 14,1 % по сравнению с 23,8 %), фосфора (4,0 и 1,1 % по сравнению с 8,6 % при первой сульфатизации).

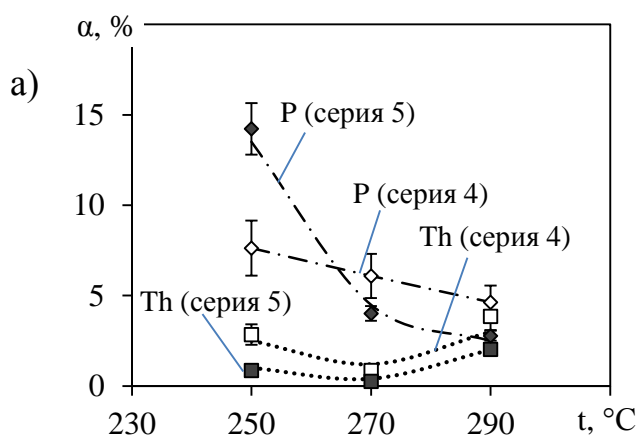
На рисунке 4.27 приведены зависимости степени извлечения некоторых элементов от температуры процесса в первой серии экспериментов. Видно, что в целом зависимости для серий экспериментов 4 и 5 имеют схожий характер. Степени извлечения фосфора и марганца снижаются с увеличением температуры,

извлечение остальных элементов при изменении температуры в интервале 250-290 °С изменяется мало, степени извлечения РЗЭ несколько возрастают.

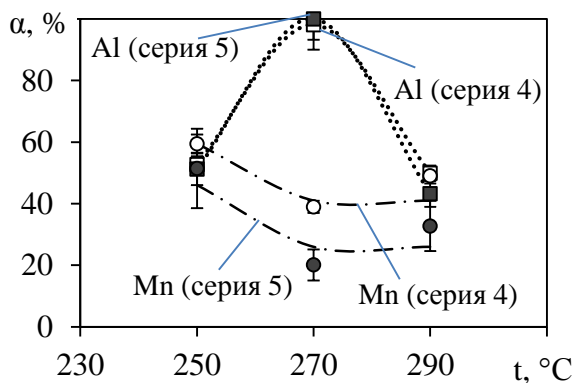
Из представленных на рисунке 4.27 зависимостей видно, что степени извлечения РЗЭ и тория также мало отличаются друг от друга. Например, для исходного образца № 3.3 степень извлечения РЗЭ возросла с 31,5 % до 47,4 % в серии 4 и до 49,4 % в серии 5 (при повторении условий первой сульфатизации). Причем степень извлечения тория снизилась с 15,5 % до 4,8 и 4,6 %, а фосфора – с 8,3 % до 6,1 и 2,3 %.



Условия: 4 часа, 30 % от стех. (серия 4), 100 % от стех. (серия 5). Без измельчения



Условия: 4 часа, 30 % от стех. (серия 4), 100 % от стех. (серия 5). Без измельчения



Условия: 4 часа, 30 % от стех. (серия 4), 100 % от стех. (серия 5). Без измельчения

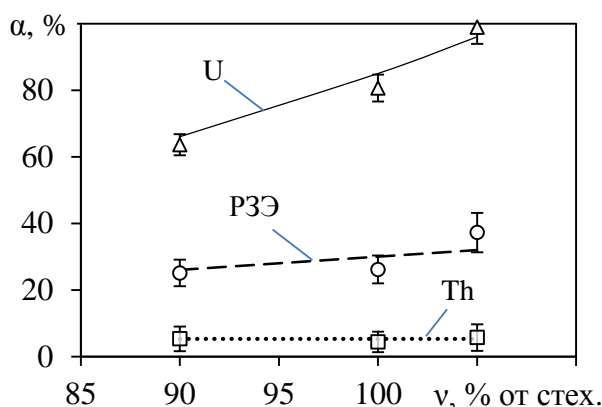
Рисунок 4.27 – Зависимость степени извлечения элементов при повторной сульфатизации (по оси OX – температура первой стадии сульфатизации)

При повторной сульфатизации в серии 4 вводили меньшее количество серной кислоты (30 % от стехиометрии), чем в серии 5 (100-110 %), то есть за две стадии сульфатизации суммарно ее вводили в 3,3-3,7 раза меньше (130 и 200-210 % от стехиометрически необходимого). Это позволяет сделать вывод о том, что увеличение количества серной кислоты с 100-110 % до 130 % от стехиометрически необходимого положительно сказывается на степени

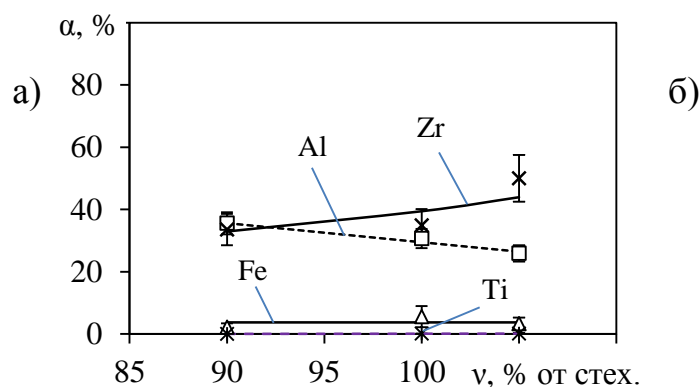
извлечения РЗЭ, а дальнейшее увеличение ее избытка до 200 % на их степень извлечения уже практически не оказывает влияния.

Исследования по влиянию на степень извлечения ряда элементов из продуктов фторирования МК их **предварительного измельчения** перед последующей сульфатизацией проводили по методике, изложенной в п. 4.1.2, для серии 6, причем для экспериментов 6.1 истирание проводили до крупности 10-100 мкм (рисунок 4.28), для серии 6.2 – до 1-25 мкм (рисунок 4.29).

Из данных, представленных на рисунке 4.28 и в таблице 4.19, следует, что **измельчение** продуктов фторирования перед сульфатизацией **до крупности 10-100 мкм** оказывает незначительное влияние на степень извлечения элементов.



Условия: 300 °С, 6 часов, измельчение до 10-100 мкм



Условия: 300 °С, 6 часов, измельчение до 10-100 мкм

Рисунок 4.28 – Зависимость степени извлечения элементов от количества серной кислоты

Степень извлечения РЗЭ при увеличении количества серной кислоты с 90 до 105 % от стехиометрически необходимого увеличилась с 25,1 до 37,2 %, урана – с 63,6 % до практически полного извлечения, алюминия – снизилась с 35,6 до 25,9 %. Характер изменения зависимости для алюминия совпал с экспериментами без измельчения, степень же извлечения РЗЭ и урана в экспериментах без измельчения мало изменялась при увеличении количества серной кислоты, в том числе и при дополнительном измельчении проб.

Мало изменялись при увеличении количества серной кислоты степени извлечения тория, фосфора, железа. Величины извлечения фосфора примерно

соответствуют показателям, полученным для интервала температур 310-330 °С (2,3-3,2 % без измельчения в экспериментах по варьированию количеством серной кислоты и 3,3-5,4 % с измельчением). Величины же степени извлечения железа и тория имеют еще меньшие значения. Так, для тория без измельчения степень извлечения находилась на уровне 15,5-26,2 %, с измельчением – 4,4-5,7 %, для железа – 21,6-26,9 % и 2,2-5,6 %. Степень извлечения титана также была значительно ниже (0,2 % и менее). Степень извлечения циркония с увеличением количества серной кислоты с 90 до 110 % от стехиометрически необходимого увеличилась с 33,6 до 50,1 % (в экспериментах без измельчения степени извлечения находились на уровне 30,6-37,7 %).

Так как для исходного образца монацитового концентрата характерно тесное вращение хаттонита в монаците, можно предположить, что при фторировании монацита ThSiO_4 взаимодействует сначала с ГФА с образованием ThF_4 , а затем – с пиррофосфорной кислотой с образованием ThP_2O_7 , причем образованные фазы локализуются также в виде очень мелких вращений (менее 10 мкм) в частицы продукта. **Измельчение продукта до крупности 10-100 мкм не позволяет в достаточной степени отделить фазы пиррофосфатов, не разлагающиеся серной кислотой, от малорастворимых фторидов РЗЭ, и затрудняет их перевод в растворимую сульфатную форму.**

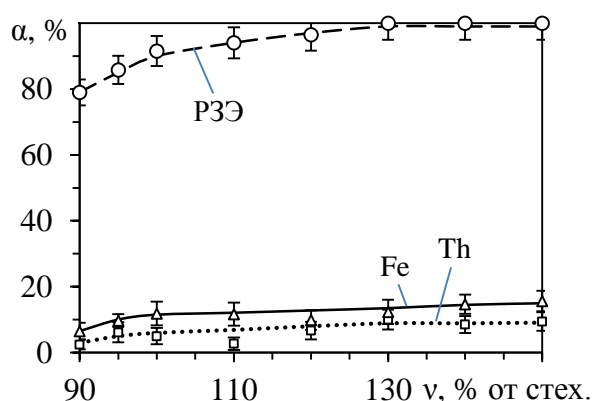
Измельчение продуктов фторирования в процессе фторирования и следующей сульфатизацией до крупности 1-25 мкм позволило значительно повысить извлечение РЗЭ даже при использовании реагентов в количестве, меньшем стехиометрически необходимого, и снижении продолжительности сульфатизации до 3,0 часов. В таблице 4.20, а также на рисунке 4.29, приведены степени извлечения РЗЭ, тория, железа и фосфора при сульфатизации продукта фторирования, полученного при 230 °С в течение 1,5 ч количеством ГФА, равном 80 % от стехиометрически необходимого. Сульфатизацию проводили при 300 °С в течение 3,0 часов при расходе серной кислоты от 90 до 150 % от стехиометрически необходимого. Выбор интервала расхода кислоты основан на сделанном ранее предположении о нецелесообразности его увеличения более

130 % (описание к результатам экспериментов в сериях 4 и 5).

Таблица 4.20 – Степень извлечения ряда элементов из продуктов сульфатизации

Условия эксперимента			Степень извлечения, %			
t, °C	τ, ч	V _{H₂SO₄} , %	РЗЭ	Th	P	Fe
300	3,0	90	79,0	2,5	6,7	6,5
		95	85,8	6,2	9,2	9,7
		100	91,5	5,0	14,9	11,9
		110	94,0	2,7	20,2	11,7
		120	96,5	6,7	27,5	9,9
		130	99,0	10,0	37,9	12,3
		140	99,1	8,5	46,5	14,7
		150	98,8	9,4	48,3	15,7

Из данных, представленных в таблице 4.20 и на рисунке 4.29, видно, что при увеличении количества серной кислоты с 90 % до 120 % от стехиометрически необходимого степень извлечения РЗЭ увеличивается с 79,0 % до 96,5 %, а в интервале 130-150 % становится близкой к 99,0 %, и далее не изменяется. При этом даже при 10 % недостатке серной кислоты от стехиометрически



Условия: 300 °C, 3 часа, измельчение до 1-25 мкм

Рисунок 4.29 – Зависимость степени извлечения элементов от количества серной кислоты

необходимого степень извлечения РЗЭ выше, чем в проведенных ранее экспериментах без измельчения продуктов фторирования и с их измельчением до крупности 10-100 мкм. Степени извлечения тория и железа так же, как и в экспериментах с измельчением до крупности 10-100 мкм, невысоки и варьируется с увеличением количества серной кислоты, взятой для сульфатизации с 90 до 150 % от стехиометрически необходимого, в интервале 2,5-10,0 % для тория и 6,5-15,7 % для железа.

Проведенные исследования показали, что измельчение до крупности 1-25 мкм продуктов фторирования в процессе фторирования при обработке их H₂SO₄ позволяет разрушить срастания фторидов РЗЭ с пирофосфатом тория,

образовавшимся при гидрофторировании концентрата, и уменьшить вероятность их срастания с частицами пирофосфата титана, образующимися при сульфатизации, повысив за счет этого степень извлечения РЗЭ в раствор.

Применение олеума для сульфатизации продукта фторирования монацитового концентрата проводили по методике, описанной в п. 4.1.2. Степени извлечения суммы РЗЭ, тория и фосфора в разных экспериментах приведены на рисунке 4.30. Степени выщелачивания основных элементов приведены в таблице 4.21. В таблице 4.22 представлены результаты определения фосфора и кремния методом РФА-ВД по методике, приведенной в п. 4.1.1. Остаточное содержание фтора в продуктах сульфатизации остается на уровне менее 0,2 мас. % (менее предела используемого аналитического метода), что свидетельствует о полноте перевода фторидов, в том числе РЗЭ, в растворимые водой сульфаты.

Получено, что дополнительная выдержка проб при 400 и 500 °С несколько повышает степень извлечения РЗЭ (до 88,7 % при 95 %-ом количестве серной кислоты от стехиометрически необходимого при выдержке при 500 °С) по сравнению с данными, полученными в седьмой серии экспериментов (86,4 %, таблица 4.20). При этом также значительно возрастает при последующей прокалке проб при 500 °С и степень извлечения тория (до 36-46 %). Этот факт необходимо учитывать при выборе температуры сульфатизации.

Таблица 4.21 – Степень извлечения ряда элементов из продуктов сульфатизации

Условия эксперимента				Сульфатирующий агент	Степень извлечения, %			
Стадия	t, °С	τ, ч	V _{H₂SO₄} , %		РЗЭ	Th	P	Fe
I	300	3,0	100	Олеум	76,5	4,2	3,6	21,7
			110	Олеум	85,7	6,8	7,8	28,2
II	400	2,0	90	Серная кислота	85,8	10,7	0,6	12,6
			95	Серная кислота	86,4	26,3	1,1	22,6
			100	Олеум	82,4	26,9	1,2	21,9
			110	Олеум	86,4	30,4	0,3	18,5
III	500	2,0	90	Серная кислота	84,5	36,6	0,5	11,0
			95	Серная кислота	88,7	46,2	0,1	6,2
			100	Олеум	83,1	42,4	0,1	7,6
			110	Олеум	83,3	35,7	0,2	5,6

Таблица 4.22 – Содержание фосфора и кремния в твердых продуктах сульфатизации до выщелачивания их водой

Условия эксперимента				Сульфатирующий агент	Содержание, мас. %	
Стадия	t, °C	τ, ч	V _{H₂SO₄} , %		P	Si
II	400	2,0	90	Серная кислота	4,87	0,04
			95	Серная кислота	4,52	0,02
			100	Олеум	4,51	0,02
			110	Олеум	5,29	0,06
III	500	2,0	90	Серная кислота	5,82	0,05
			95	Серная кислота	6,16	0,03
			100	Олеум	6,10	0,04
			110	Олеум	6,08	0,06

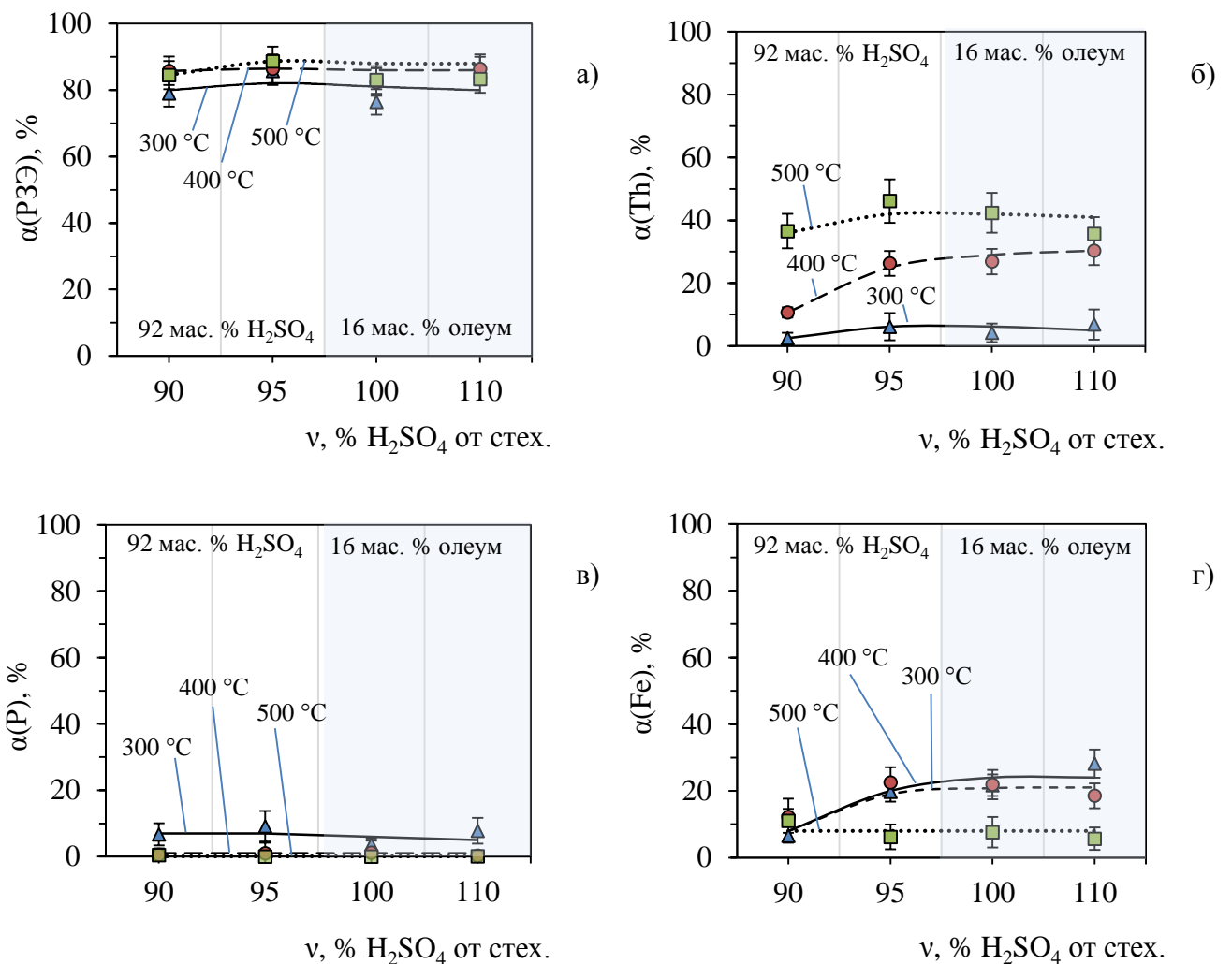


Рисунок 4.30 – Зависимость степени извлечения РЗЭ (а), тория (б), фосфора (в) и железа (г) из продуктов сульфатизации в раствор выщелачивания от количества сульфатирующего агента

Увеличение расхода серной кислоты с 90 до 95 % и применение олеума в

количестве до 110 % от стехиометрически необходимого также увеличивает и степень извлечения железа (с 6,5 % до 24,0 %). Однако при прокатке извлечение железа уменьшается: при 400 °С до 20 %, при 500 °С – до 8 %.

В целом применение олеума при том же расходе позволяет получать степень извлечения РЗЭ, сравнимую со степенью их извлечения при сульфатизации концентрированной серной кислотой за счет увеличения количества сульфатирующего агента. При этом также несколько увеличивается извлечение в раствор выщелачивания железа и тория, в том числе и при прокатке проб при 400 и 500 °С. Однако, тип сульфатирующего агента оказывает некоторое влияние на степень извлечения фосфора в раствор.

На первой стадии извлечение фосфора в раствор достигает 7,8 %, а при прокатке при 400 и 500 °С снижается до 0,6-1,2 и 0,1-0,5 %, соответственно. При этом следует отметить, что большая часть фосфора остается в твердой фазе (рисунок 4.31, а, – до 80 % при нагреве до 400 °С и до 75 % – при 500 °С). Это свидетельствует о незначительном переходе фосфора в газообразную фазу и позволяет предположить, что уменьшение его извлечения при прокатке проб при 400 и 500 °С связано (как и было отмечено выше) с образованием новых труднорастворимых фосфорсодержащих соединений (пирофосфатов).

Результаты анализа на содержание в твердых продуктах сульфатизации кремния приведены на рисунке 4.31, б).

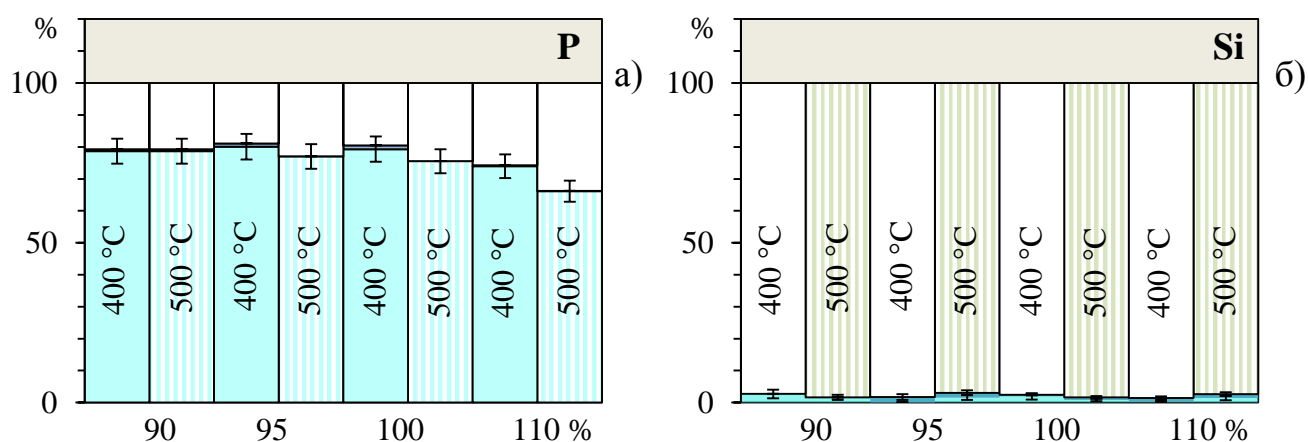


Рисунок 4.31 – Распределение фосфора (а) и кремния (б) между фазами

Показано, что в них остается от 1,5 до 3,0 % от кремния, содержащегося в

исходном концентрате, что соответствует его массовому содержанию в этих продуктах на уровне 0,02-0,06 мас. % и свидетельствует о достаточно эффективной очистке от него на стадии фторирования.

Таким образом, на основании проведенных исследований по сульфатизации продукта фторирования монацитового концентрата с недостатком сульфатирующего агента установлено, что:

– измельчение продуктов фторирования в виде спеков перед последующей сульфатизацией до крупности 10-100 мкм (выход фракции 83,5 %) не оказало значительного влияния на степень извлечения основных компонентов;

– измельчение продуктов фторирования в виде спеков перед сульфатизацией до крупности 1-25 мкм (выход фракции 91,2 %) позволило при использовании гидродифторида аммония в количестве 80 % и серной кислоты в количестве 90 и 95 % от стехиометрически необходимого повысить степень извлечения РЗЭ до 79 и 86 % соответственно, понизив одновременно степень извлечения тория в раствор до 2,5-6,8 %. При увеличении расхода серной кислоты до 120 % от стехиометрически необходимого степень извлечения РЗЭ увеличивается до 96,5 %, а в интервале 130-150 % становится даже близкой к 100 % [123];

– измельчение продуктов фторирования до крупности 1-25 мкм позволяет эффективно разрушить срастания фаз пирофосфатов и фторидов РЗЭ и практически количественно перевести фториды в растворимые сульфаты при их последующей сульфатизации;

– при использовании недостатка реагентов (ГФА и H_2SO_4) и периодическом истирании полученные продукты по окончанию процессов получают порошкообразными и не образуют спеков целесообразно проводить процессы гидрофторирования и сульфатизации в шнековых аппаратах, позволяющих перемешивать, перемещать и измельчать получаемые продукты. Это позволит повысить эффективность отделения твердых продуктов реакции от непрореагировавшей части шихты, избегая слипания продуктов фторирования и сульфатизации и получая их в порошкообразном виде.;

– большая часть фосфора при гидрофторировании монацитового концентрата (до 83,3 % от содержания в исходном концентрате) после выщелачивания остается в твердой фазе. При последующей сульфатизации с увеличением ее продолжительности извлечение фосфора в раствор уменьшается, находясь в диапазоне 1,1-17,9 %. Это также подтверждается невысоким извлечением в раствор железа (до 28,2 %), тория (до 26,8 %), титана (до 2,3 %), образующих нерастворимые фосфаты или пирофосфаты;

– в процессе сульфатизации происходит эффективная очистка продуктов фторирования и сульфатизации от кремния и фтора: содержание кремния в продуктах сульфатизации снижается до 0,02-0,06 мас. %, а фтора – до менее 0,2 мас. %.

Выводы

1 В связи с неэффективностью разложения монацита азотной кислотой при атмосферном давлении была проведена серия экспериментов с использованием автоклавов для проведения процесса при более высоких температурах. При этом основное влияние на выщелачивание РЗЭ из монацитового концентрата оказывает концентрация азотной кислоты. При использовании 9 М HNO_3 в соотношении Т:Ж = 1:10 при 200 °С и продолжительности процесса 150 мин степень извлечения из монацита в раствор РЗЭ составила 56,12 %, тория – 54,74 %.

2 При кислотном разложении монацитового концентрата азотной кислотой под давлением и серной кислотой максимальные степени извлечения РЗЭ не достаточно высоки: 56,3 и 88,4 %, соответственно, что ниже данных, представленных в литературе (для РЗЭ 92,9-99,0 %). Это можно связать с особенностями вещественного состава исследуемого сырья: более полного извлечения РЗЭ не происходит из-за наличия в нем фазы силиката, которую рекомендовано разрушать при помощи ГФА при фтораммонийно-сернокислотной переработке Красноуфимского концентрата.

3 Определены оптимальные условия гидрофторирования монацитового концентрата: температура – 210 °С; количество ГФА – 80 % от стехиометрически

необходимого; продолжительность процесса – 1,5 часа.

4 Установлено, что при гидрофторировании монацитового концентрата происходит эффективная очистка от кремния (его содержание снижается до 0,17-0,51 мас. %), а также практически полный перевод РЗЭ и тория во фториды. Об этом косвенно свидетельствует содержание фтора в продуктах гидрофторирования после промывки их водой (до 38,9 мас. %), что близко к расчетному (38,7 % мас.). Отмечено, что при температурах выше 210 °С возможен переход фосфорной кислоты, выделяющейся при гидрофторировании фосфатов РЗЭ, при ее дегидратации в пирофосфорную, и как результат – образование новых труднорастворимых фосфорсодержащих соединений тория и железа.

5 Установлены оптимальные условия сульфатизации продукта гидрофторирования монацитового концентрата: измельчение продуктов в процессе гидрофторирования до крупности 1-25 мкм; количество H_2SO_4 110-130 % от стехиометрически необходимого, температура 300 °С, продолжительность 3 ч. При этом содержание кремния в продуктах сульфатизации снижается до 0,02-0,06 мас. %, фтора – до менее 0,2 мас. %. Последующая обработка продуктов сульфатизации водой при температуре 20 °С позволяет добиться сквозного извлечения в раствор РЗЭ на уровне 94,0-99,0 %, оставив в нерастворенном остатке до 97,3 % тория, 90,1 % железа и 79,8 % фосфора.

6 Измельчение продуктов при гидрофторировании и сульфатизации связано с необходимостью эффективного разрушения срастания фаз образующихся пирофосфатов и фторидов РЗЭ. Целесообразно проводить эти процессы в шнековых аппаратах (приложение А), позволяющих одновременно измельчать получаемые продукты, и предотвращать слипание продуктов фторирования и сульфатизации, получая их в порошкообразном виде без спеков при использовании ГФА и серной кислоты в количестве, меньшем стехиометрически необходимого.

5 Особенности взаимодействия монацитового концентрата с гидрофторидом аммония и серной кислотой

5.1 Методы анализа монацитового концентрата и продуктов его переработки

РФА продуктов гидрофторирования и последующей сульфатизации монацитового концентрата проводили на дифрактометре ARL X'TRA, используя для качественного анализа базы данных PDF 2 и PDF 4+ (ТМЦКП ТГУ, г. Томск), а пробоподготовку осуществляли по аналогии с описанием в п. 2.1.2.

Было проанализировано несколько образцов продуктов взаимодействия монацита и ГФА:

а) продукт гидрофторирования МК (после промывки), полученный при условиях: $t = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2,0\text{ ч}$, $v_{\text{ГФА}} = 90\%$;

б) продукт гидрофторирования МК (после промывки), полученный при условиях: $t = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2,0\text{ ч}$, $v_{\text{ГФА}} = 90\%$;

в) продукт гидрофторирования МК (без промывки), полученный при условиях: $t = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2,0\text{ ч}$, $v_{\text{ГФА}} = 110\%$.

Условия съемки: интервал $2\theta = (9)10-60\text{ }^{\circ}$, шаг сканирования $0,02\text{ }^{\circ}$, скорость сканирования $0,5\text{ }^{\circ}/\text{мин}$.

Также методом **РФА** был проанализирован **образец н.о.**, полученный при сульфатизации продукта гидрофторирования МК (после промывки его водой), полученного при условиях: $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3,0\text{ ч}$, $v_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 90\%$. Условия съемки: интервал $2\theta = 9-55\text{ }^{\circ}$, шаг сканирования $0,02\text{ }^{\circ}$, скорость сканирования $0,5\text{ }^{\circ}/\text{мин}$.

Для выявления неоднородностей в распределении элементов по поверхности образцов **продуктов гидрофторирования и сульфатизации МК** они были проанализированы методом **сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)**. Анализ проводили на приборе Vega3 SBH (Tescan), оснащенного детектором вторичных электронов (secondary electrons, далее SE) конструкции типа Эверхардта-Торнлей и детектором обратно отраженных электронов (backscattered electrons, далее BSE) на базе сканителюрного YAG кристалла, а

также энергодисперсионной рентгеновской приставкой X-Act (Oxford Instruments, система микроанализа INCA). Условия съемки: начальное ускоряющее напряжение 20 кэВ, режим «Resolution», остальные параметры переменные.

Для сравнения результатов был проведен анализ двух образцов, полученных при **гидрофторировании** монацитового концентрата ГФА 90 %-ным количеством ГФА от стехиометрически необходимого при 230 °С в течение 2,0 ч. Различия заключались в том, что во втором случае продукт при получении через каждые 0,5 ч фторирования охлаждали, стирали и снова помещали в печь для продолжения процесса. Далее для полученных продуктов провели сульфатизацию при 300 °С в течение 3 часов 90 % количеством серной кислоты от стехиометрически необходимого. **Продукты сульфатизации** промывали водой в соотношении Т:Ж = 1:10, отфильтровывали, сушили при 80 °С до постоянной массы и **анализировали методом СЭМ**.

Небольшую часть навески наносили на углеродный проводящий скотч, приклеенный к алюминиевому столику, и продували поверхность скотча азотом для удаления плохо закрепленных частиц. Напыляли токопроводящий слой Au-Pd на установке SC7620 Mini Sputter Coater/Glow Discharge System (Quorum Technologies). Условия напыления: ток 20 мА, продолжительность напыления 90 с, расчетная толщина слоя 8,6 нм.

Для каждого образца проводили съемку в режимах SE и BSE. SE-изображения использовали для исследования морфологии частиц, BSE – для получения информации о наличии неоднородностей фазового состава на поверхности частиц (более светлые области отвечают фазам с большим средним атомным номером, далее по тексту обозначены как «тяжелая» фаза, более темные – меньшим средним атомным номерам, далее обозначены как «легкая» фаза).

Проводили картирование по поверхности выбранной области. Накопление карт вели до общего количества импульсов в энергодисперсионном спектре не менее $5 \cdot 10^5$. По окончании процесса накопления спектра осуществляли автоматическую идентификацию элементного состава пробы, и с помощью встроенного в программное обеспечение справочника проверяли полученные

результаты. Правильность идентификации оценивали при помощи функции реконструкции наложенного спектра. На основании выявленных неоднородностей распределения состава выбирали линию сканирования и строили по ней профили концентраций, а также накапливали несколько спектров в отдельных точках. На рентгеновских спектрах пики с энергиями 2.12 кэВ (соответствует спектральной линии Au(M α)), 9.71 кэВ (Au(L α)), 2.84 кэВ (Pd(L α)), отмеченные знаком «*», соответствуют материалу напыления.

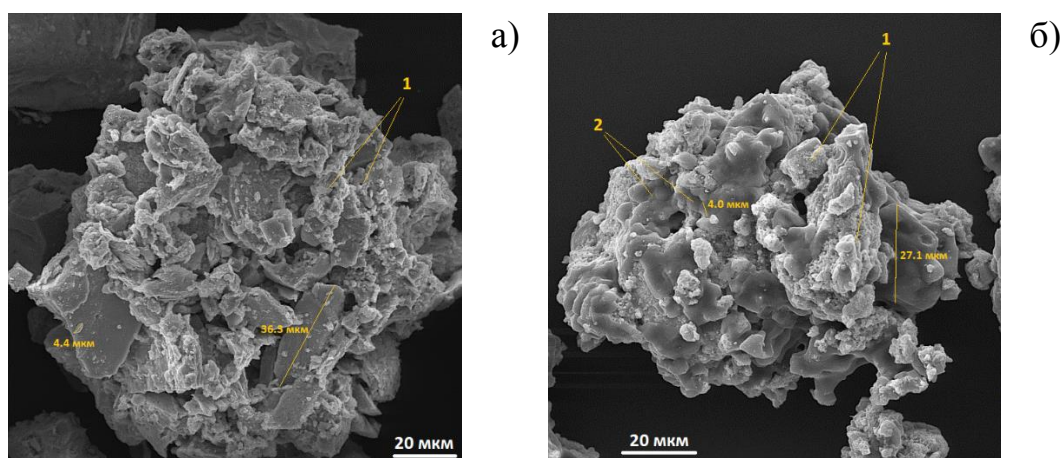
5.2 Исследование особенностей взаимодействия монацитового концентрата с гидрофторидом аммония и продуктов их взаимодействия с серной кислотой

Ранее при проведении экспериментов по выщелачиванию водой продуктов гидрофторирования и последующей сульфатизации их н.о. было установлено, что в случае измельчения этих продуктов до крупности 1-25 мкм возможен практически полный перевод в раствор выщелачивания РЗЭ при низких степенях извлечения в раствор титана, тория, железа и фосфора (см. п. 4.4.2). Для нескольких проб этих продуктов провели анализ **методом СЭМ** в соответствии с описанием по п. 4.1.2 для выявления причин такого поведения указанных примесных элементов.

Результаты анализа продуктов фторирования методом СЭМ представлены на рисунках 5.1-5.2. Видно, что частицы, полученные без измельчения и с измельчением в процессе гидрофторирования монацитового концентрата, имеют, в общем, схожую морфологию (рисунок 5.1) – крупные агрегаты, состоящие из более мелких частиц с присутствием на их поверхности фазы с меньшим средним атомным номером с большим количеством пор.

В то же время агрегаты частиц (рисунок 5.1, а), полученных без измельчения в процессе фторирования, в основном составлены крупными обломками, на поверхности которых также находится большое количество более мелких частиц (4,4 мкм и менее), но практически нет пористой поверхности, что указывает на тесное срастание продуктов реакции. Частицы для образца,

измельчаемого в процессе фторирования, более оплавлены и сформированы (рисунок 5.1, б). Они образованы мелкими округлыми частицами размером до 5 мкм, а пористая поверхность имеет более выраженную локализацию.



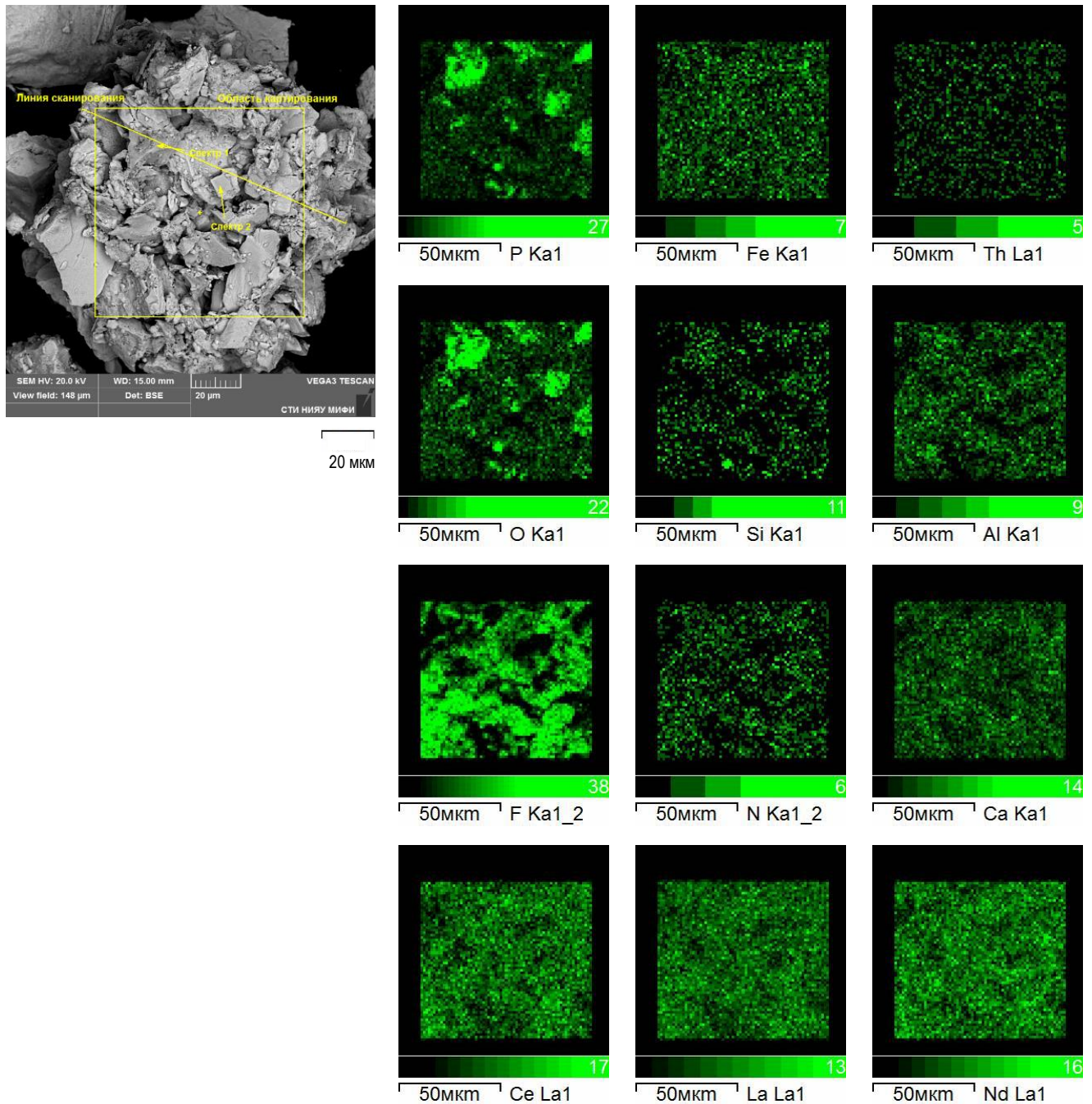
1 – пористая поверхность, 2 – мелкие округлые частицы

Рисунок 5.1 – SE-изображения частиц продукта, полученных (а) без измельчения в процессе фторирования, (б) – с измельчением

На рисунке 5.2 приведено BSE-изображение частицы с рисунка 5.1 (а), а также результаты картирования по ее поверхности по некоторым элементам. Из карт распределения и построенному профилю концентраций видно, что фосфор и кислород распределены по поверхности частицы в целом неоднородно, локализуясь по отдельным зернам. Распределение фтора также неоднородно, причем в некоторых областях он встречается совместно с фосфором, в некоторых – в отсутствии фосфора. Железо распределено по всей области сканирования, встречаются зерна, в которых его присутствие сопровождается повышенным содержанием как фтора, так и фосфора. Точка максимального содержания тория соответствует зерну с повышенным содержанием фтора. Кальций более сконцентрирован в областях с наибольшим содержанием фтора. Лантан, церий и неодим распределены по области сканирования весьма равномерно.

На рисунке 5.3 приведены профили концентраций вдоль линии сканирования, указанной на рисунке 5.2 (а). При расчете коэффициентов корреляции (ρ) для профилей пар элементов получено, что фтор связан с РЗЭ, кальцием и железом ($\rho_{F/Nd} = 0.75$, $\rho_{F/Ce} = 0.70$, $\rho_{F/La} = 0.61$, $\rho_{F/Ca} = 0.74$, $\rho_{F/Fe} = 0.73$) в большей степени, чем фосфор ($\rho_{P/Nd} = 0.36$, $\rho_{P/Ce} = 0.36$, $\rho_{P/La} = 0.61$, $\rho_{P/Ca} = 0.24$, $\rho_{P/Fe}$

= 0.27). Профили распределения фосфора и кислорода имеют схожий характер ($\rho_{P/O} = 0.96$), также схожи распределение фосфора и кремния ($\rho_{P/Si} = 0.70$).



(a)

(б)

Рисунок 5.2 – BSE-изображение частицы продукта фторирования, полученных без измельчения в процессе фторирования (а) с указанием точек снятия спектров и области сканирования, а также карты распределения ряда элементов (б)

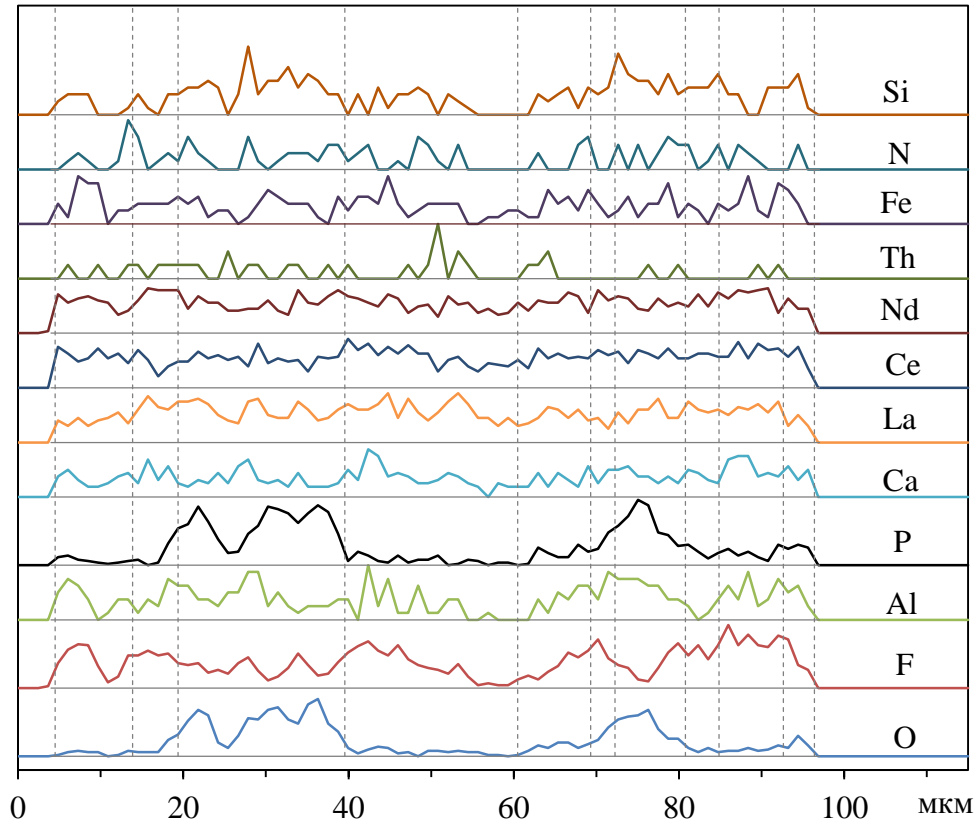


Рисунок 5.3 – Профиль распределения концентраций вдоль линии (отмечена на рисунке 5.2 (а)); вертикальные пунктирные линии приблизительно соответствуют границам зерен

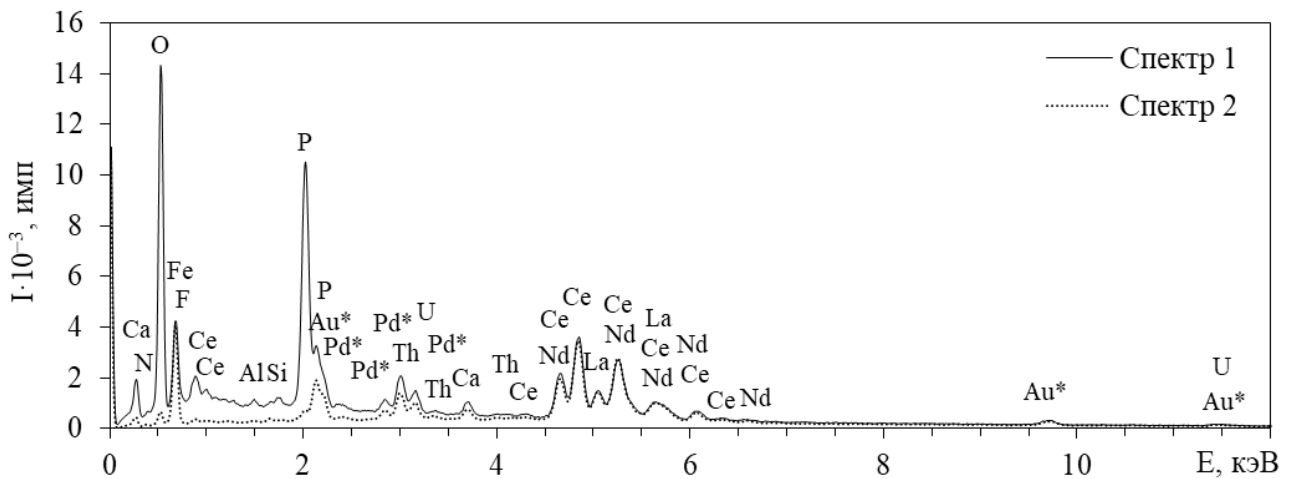


Рисунок 5.4 – Отдельные спектры для частицы продукта фторирования, полученных без измельчения в процессе фторирования (* – материал напыления)

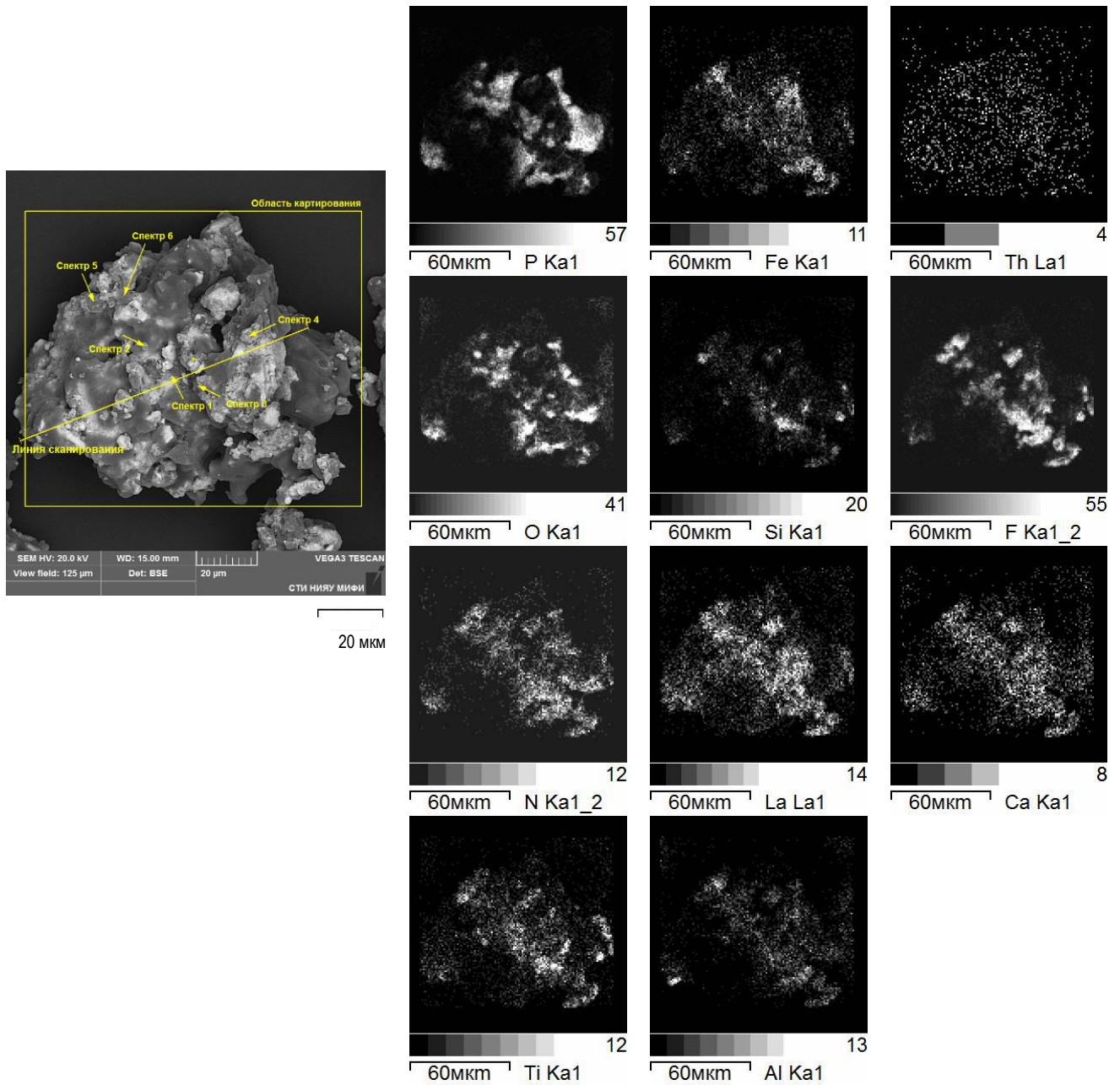
На основании данных картирования были выбраны отдельные точки для снятия спектров, отмеченные на рисунке 5.2 (а). Полученные спектры приведены

на рисунке 5.4. Судя по общему виду спектра 1 на рисунке 5.4, он может соответствовать спектру исходного монацитового концентрата, за исключением присутствия фтора. Во втором спектре содержание фосфора значительно меньше, чем в первом, а кремния – ниже предела определения, в то же время значительно выше содержание фтора. Следует отметить практически полное совпадение спектров в области 4,0-6,5 кэВ, что подтверждает равномерное распределение РЗЭ между фазами фосфата и фторида. Следствием этого, судя по всему, является неполнота последующей сульфатизации данных продуктов и низкие степени выщелачивания РЗЭ в раствор, что было указано в п. 4.4.2.

Для агрегата пробы, полученной при измельчении шихты в процессе фторирования, наблюдается большая локальность в распределении элементов (рисунок 5.5). Четко выражена зависимость между контрастностью BSE-изображения и содержанием фтора и фосфора: темные области на BSE-изображении соответствуют увеличенному содержанию фосфора, светлые (с большим количеством пор) – увеличенному содержанию фтора. Так как темные области на BSE-изображениях соответствуют фазе, имеющей меньший средний атомный номер, чем светлые, можно предположить, что фосфор в основном связан с элементами, имеющими небольшой атомный номер (Fe, Si, Al), а фтор – с более «тяжелыми» РЗЭ. Следует отметить, что для частиц, для которых измельчение не проводилось, явной зависимости контрастности изображения и содержания фосфора или фтора, как и присутствия явного контраста на BSE-изображении, не обнаружено. Данное предположение подтверждается результатами картирования.

С учетом того, что практически во всех экспериментах по фторированию при продолжительности процесса 1,5 ч и более содержание фтора достаточно высоко, это связано не с тем, что большая часть концентрата осталась непрофторированной, а с тем, что распределение продуктов фторирования происходит относительно равномерно по поверхности исходных частиц, в то время как при измельчении присутствует локальность в их распределении. Вероятно, за счет этого РЗЭ в меньшей мере связаны с образующейся в процессе

фторирования малорастворимой фазой, содержащей фосфор, и в дальнейшем подвергаются более полной сульфатизации и выщелачиванию. Равномерным распределением также можно объяснить схожесть спектров, снятых с профторированных частиц (рисунок 5.4, спектр 1), со спектром зерна монацита из исходного концентрата (рисунок 2.6).



(a)

(б)

Рисунок 5.5 – BSE-изображение частицы продукта фторирования, полученных с измельчением в процессе фторирования (а) с указанием точек снятия спектров и области картирования, а также карты распределения ряда элементов (б)

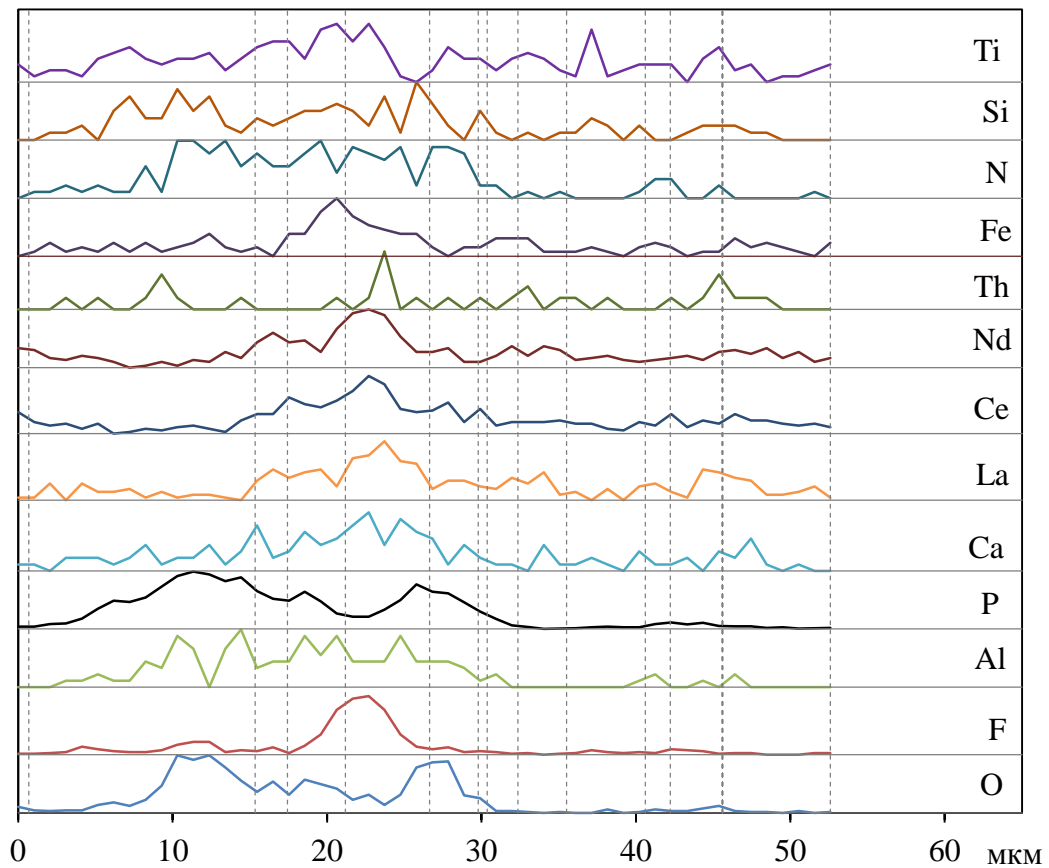


Рисунок 5.6 – Профиль распределения концентраций вдоль линии (отмечена на рисунке 5.5 (а)); вертикальные пунктирные линии приблизительно соответствуют границам зерен или контрастным фазам

Присутствие значительного количества пор в светлых областях, отвечающих большему содержанию фтора, говорит о том, что процесс образования этих фаз сопровождался значительным газовыделением, в первую очередь, газообразных NH_3 и HF , даже при остывании расплава. Поверхность темных областей более монолитна. Это указывает на то, что в процессе ее формирования и охлаждения расплава газообразные продукты вступали в реакцию с компонентами расплава.

По результатам картирования, видно, что повышенному содержанию фосфора в основном соответствуют повышенные содержания кремния, железа и тория. Данные элементы присутствуют и во фторсодержащих областях, что может быть обусловлено также ее пористостью. Кремний также обнаруживается и в областях, содержащих фтор.

Профили распределения (рисунок 5.6) подтверждают сделанные ранее выводы о распределении тория, железа и кремния между фтор- и фосфор-содержащей фазами. Наибольшим содержаниям фосфора соответствуют минимальные содержания РЗЭ. Это позволяет предположить, что частицы образца содержат новые, образованные в ходе гидрофторирования монацитового концентрата фосфор-содержащие фазы. Также видно, что характер распределения титана схож с характером распределения кремния, а алюминия – с железом. Распределение РЗЭ, а также кальция вдоль линии сканирования имеет схожий характер. Их наибольшие содержания отвечают наибольшим концентрациям фтора, что указывает на образование их фторидов.

При расчете коэффициентов корреляции (ρ) для профилей пар элементов получено, что содержание фтора для образцов с измельчением коррелирует с содержанием кальция, неодима и церия в большей степени ($\rho_{F/Ca} = 0.74$, $\rho_{F/Nd} = 0.80$, $\rho_{F/Ce} = 0.76$), чем для образца без измельчения, с лантаном и железом – практически без изменения ($\rho_{F/La} = 0.60$, $\rho_{F/Fe} = 0.74$). При этом корреляция содержания фосфора и неодима, церия, лантана, железа, кальция и фтора отсутствует ($\rho_{P/Nd} = -0.03$, $\rho_{P/Ce} = 0.06$, $\rho_{P/La} = 0.03$, $\rho_{P/Fe} = 0.15$, $\rho_{P/Ca} = 0.36$, $\rho_{P/F} = 0.15$). Профили распределения фосфора и кислорода имеют схожий характер ($\rho_{P/O} = 0.91$), также снова схожи профили распределения фосфора и кремния ($\rho_{P/Si} = 0.63$). Более выражена связь между содержанием фосфора и азота (аммиака) ($\rho_{P/N} = 0.75$) по сравнению с образцом, полученным без измельчения ($\rho_{P/N} = 0.32$).

На рисунке 5.7 приведены спектры для точек, указанных на рисунке 5.5 (а). Спектр 1 соответствует фторидам и фтораммонийным соединениям РЗЭ, тория, алюминия, кремния, а спектр 2 близок по составу к исходному монациту. Спектр 3 отвечает фторсиликату, фторалюминату и фтортитанату аммония. Спектр 4 отвечает повышенному содержанию железа при наименьшем содержании РЗЭ и достаточно высоком содержании фосфора и алюминия.

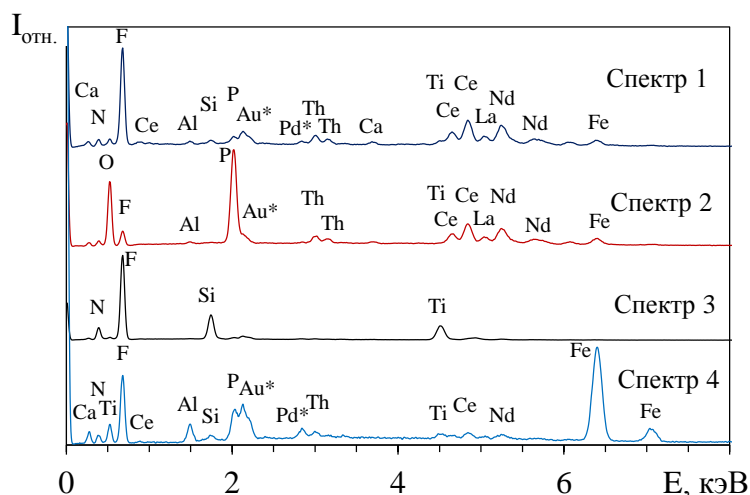


Рисунок 5.7 – Отдельные спектры для частицы продукта фторирования, полученных с измельчением в процессе фторирования

Кроме того, были обнаружены отдельные частицы, имеющие нетипичную морфологию (рисунок 5.8, а-в) тетрагональной структуры.

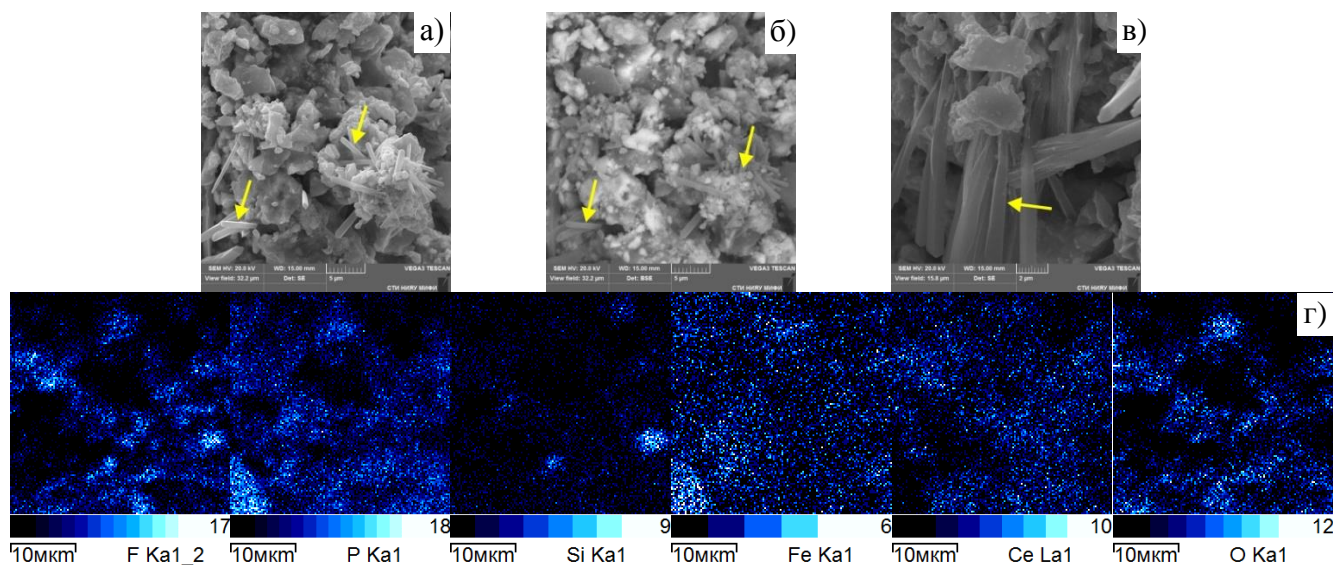


Рисунок 5.8 – Изображение агломерата в продуктах фторирования (а) во вторичных и (б) в обратно отраженных электронах; (в) – увеличенное изображение фазы, содержащей железо и фосфор, во вторичных электронах; (г) – распределение ряда элементов (указаны под каждой картой) по поверхности

Из карт распределения элементов (рисунок 5.8, г) видно, что церий, в основном, связан с фтором (светлая область на рисунке 5.8, б), но также присутствует в областях с повышенным содержанием фосфора, которые, по-видимому, относятся к непрореагировавшему монациту. Кремний образует

отдельную фазу с фтором, соответствующую, судя по всему, кремнефториду аммония. Железо, фосфор и кислород в некоторых областях встречаются совместно, причем атомарное соотношение фосфора и кислорода приблизительно равно 2,5:9,3, что может соответствовать $[\text{PO}_4]^{3-}$. Также в данных областях обнаруживаются примеси алюминия и кальция, содержание фтора варьируется, а содержание азота ниже предела обнаружения. Образование данного соединения объясняет характер зависимостей степеней выщелачивания железа и фосфора от температуры процесса (их уменьшения с увеличением температуры).

Далее провели **анализ методом СЭМ частиц нерастворенного остатка после выщелачивания водой продуктов сульфатизации**, полученных из исследованных проб продуктов фторирования при условиях, описанных в п. 4.1.2.

На рисунке 5.9 приведены SE-изображения частиц нерастворенных остатков после выщелачивания. Агрегат на рисунке 5.9 (а) представляет собой частично прореагировавшее зерно монацита с продуктами реакции на его поверхности в виде пластинок размером 7-10 мкм и множества округлых частиц диаметром 0,4-1,0 мкм и менее. Эти продукты образуют отдельную фазу с меньшим средним атомным номером и со множеством мелких пор.

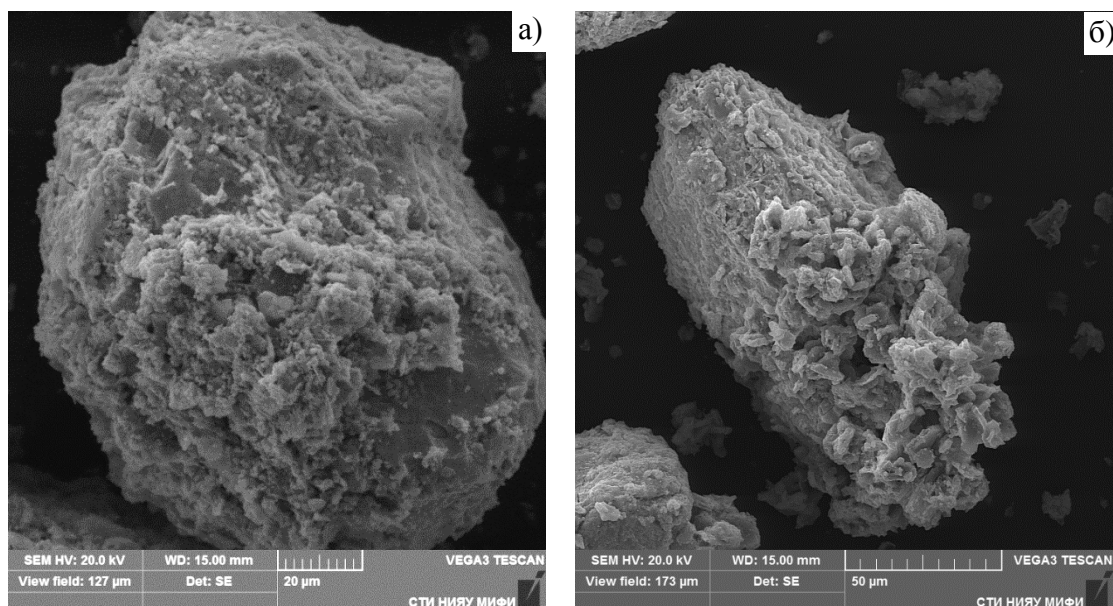


Рисунок 5.9 – SE-изображения частиц нерастворенного остатка, полученного при сульфатизации продукта фторирования монацита (а) без измельчения в процессе фторирования, (б) – с измельчением до крупности 1-

25 мкм

Агрегат на рисунке 5.9 (б) состоит из небольшого числа непрореагировавших зерен монацита, а основная часть поверхности представлена «тяжелой» фазой со следами кристаллизации и частицами, состоящими из большого количества сплавленных мелких округлых частиц, и «легкой» фазой, представленной вытянутыми частицами длиной до 10 мкм и шириной 2-5 мкм, с достаточно крупными порами (6-12 мкм), образующими, судя по всему, «каркас» из нерастворимых в воде соединений, получающихся в результате гидрофторирования, но не содержащих в себе непрореагировавшие частицы монацита.

На рисунке 5.10 приведены результаты картирования для частицы, представленной на рисунке 5.9 (а). Из результатов картирования видно, что повышенные содержания РЗЭ в основном соответствуют областям с пониженным содержанием ряда примесных элементов (железа, титана, алюминия).

Небольшое количество остаточного фтора локализовано в областях, содержащих в первую очередь РЗЭ, кальций, алюминий, азот, и практически не содержащих серу, фосфор, титан и железо. В основном РЗЭ представлены непрореагировавшими фторидами и сульфатами, оставшимися после выщелачивания, а также, судя по всему, связанными с фосфором.

Титан практически во всех случаях встречается вместе с фосфором и кислородом, что позволяет предположить образование фосфатных соединений титана. При этом темная, «легкая» фаза на BSE-изображении представлена фосфатными соединениями, в основном, алюминия, титана и железа, а также содержит сульфат-ион.

Распределение тория имеет схожий с железом характер, хотя торий встречается также и в областях с повышенным содержанием РЗЭ. Можно предположить, что торий связан в фосфатные соединения.

На рисунке 5.11 приведены спектры для точек, указанных на рисунке 5.10 (а). Спектр 1, снятый с поверхности предполагаемой частицы монацита, в целом соответствует спектру, снятому с исходного монацита, за исключением присутствия значительного количества фтора. Это можно объяснить

присутствием на поверхности частицы монацита частиц фторидов РЗЭ, кальция и тория, которым соответствует спектр 4.

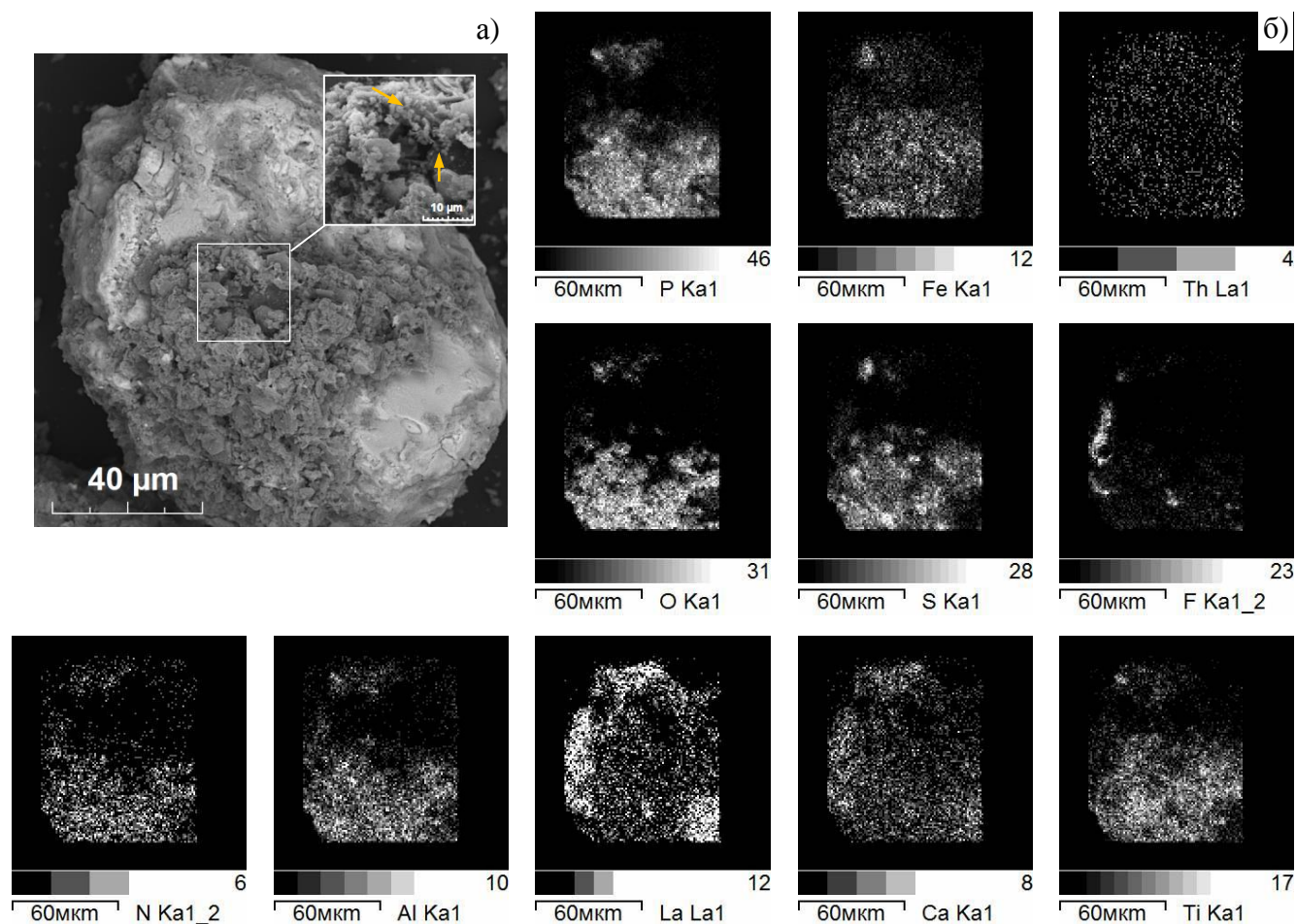


Рисунок 5.10 – BSE-изображение частицы нерастворенного остатка (рисунок 5.9, а), полученного из продукта без измельчения в процессе фторирования (а) с указанием точек снятия спектров и области картирования, а также карты распределения ряда элементов (б)

Спектры 2 и 5 сняты с морфологически схожих участков поверхности, для которых характерно повышенное содержание серы, фосфора и титана (судя по всему, в виде фосфатного соединения) и практически полное отсутствие РЗЭ. В то же время в спектре 2 обнаруживается большее содержание тория и железа. Спектр 3 соответствует пластинчатой частице «легкой» фазы, для него характерно повышенное содержание железа и серы, отсутствие фтора, кальция, алюминия. Спектр 6 имеет схожий характер, но содержание серы выше, железа – ниже; также присутствует фтор. Это позволяет сделать вывод о присутствии железа в пробе в виде фосфатного соединения.

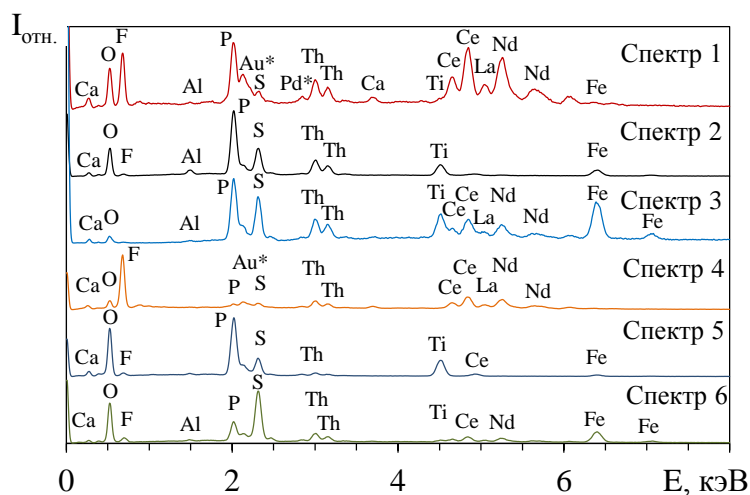


Рисунок 5.11 – Отдельные спектры для частицы продукта сульфатизации монацита, полученного без измельчения в процессе фторирования

На рисунке 5.12 приведены результаты картирования для агрегата, приведенного на рисунке 5.9 (б). Результаты распределения в целом схожи с результатами для предыдущего образца: наибольшее количество фтора находится в области с повышенным содержанием РЗЭ и кальция, а также небольшим содержанием железа.

Остальные элементы, в большей степени, встречаются в больших концентрациях в областях с повышенным содержанием серы и фосфора. В то же время видно, что практически весь фосфор расположен на поверхности вновь образованной фазы. Это указывает на полноту разложения исходного монацитового концентрата с переводом его фосфорсодержащей составляющей в новые малорастворимые соединения.

На рисунке 5.13 приведено сравнение распределения ряда элементов вдоль линии сканирования для частицы, полученной без измельчения (рисунок 5.8), и с измельчением (рисунок 5.10). Видно, что в обоих случаях повышенным содержаниям фтора, в основном, отвечают повышенные содержания РЗЭ и кальция. В то же время для образца, полученного без измельчения, на длине линии сканирования около 100 мкм, присутствует область, в которой повышенным концентрациям РЗЭ отвечают пониженные содержания фтора при среднем содержании фосфора, поэтому можно предположить, что данная область

относится к зерну непрореагировавшего монацита.

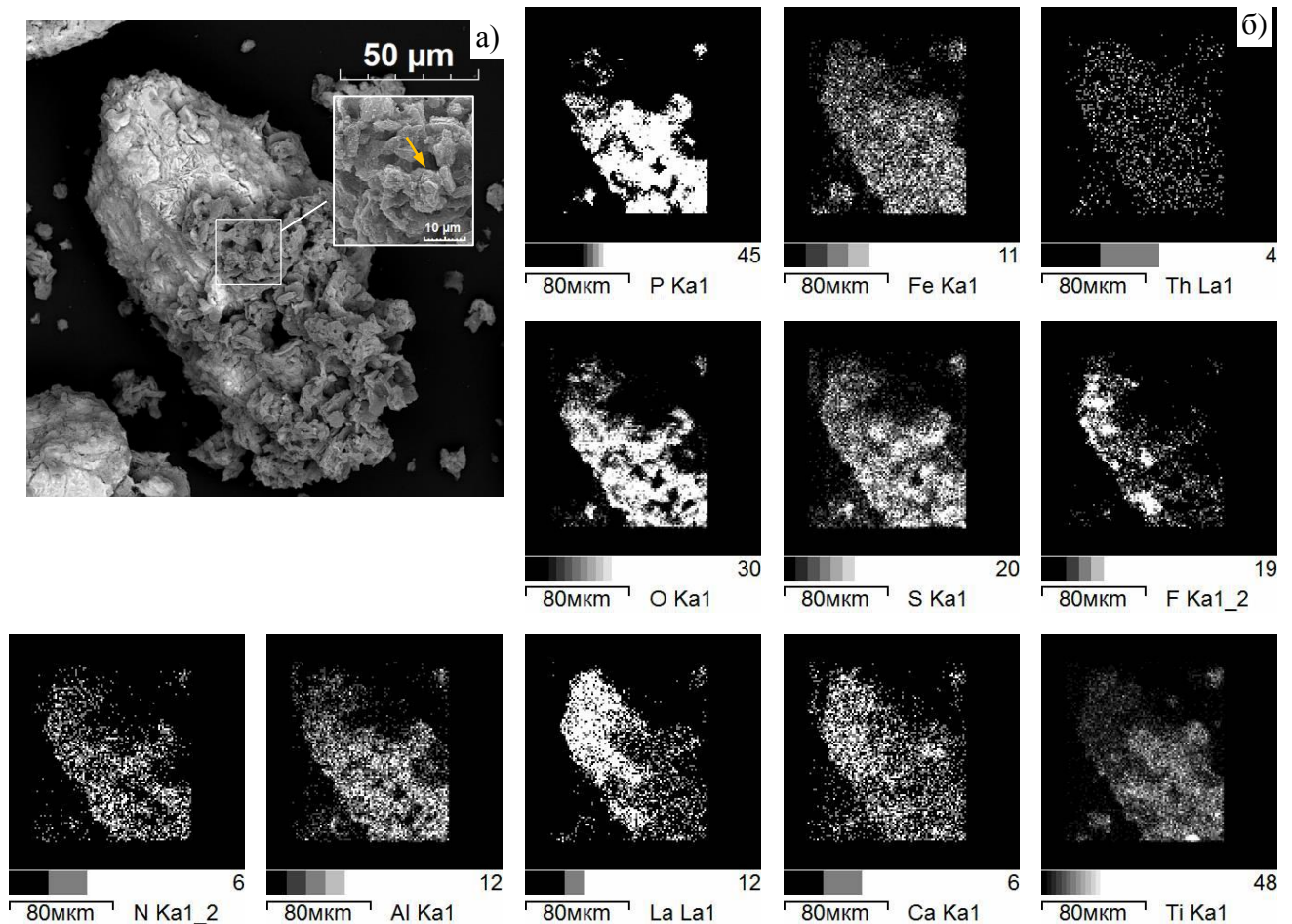


Рисунок 5.12 – BSE-изображение частицы нерастворенного остатка (рисунок 5.6, б), полученного из продукта с его измельчением в процессе фторирования (а) с указанием точек снятия спектров и области картирования, а также карты распределения ряда элементов (б)

Это подтверждается рассчитанными коэффициентами корреляции: для агрегата без измельчения коэффициент корреляции $\rho_{\text{Ce/P}} = (-0,23)$, а с измельчением он снизился до $(-0,41)$, то есть отрицательная связь между содержаниями РЗЭ и фосфора стала более выраженной, и фосфор присутствует в областях, отвечающих вновь образованной фазе. Также в обоих случаях прослеживаются схожие зависимости в распределении фосфора, титана и железа. При измельчении становится более ярко выраженной схожесть распределений алюминия и железа с фосфором. Коэффициенты корреляции в паре фосфора и титана, полученные для агрегата без измельчения и с измельчением, практически не отличаются друг от друга и равны 0,85, а для пар фосфора, железа и алюминия

возрастают: $\rho_{P/Fe} = 0,36$ и $0,52$, $\rho_{P/Al} = 0,64$ и $0,79$. Также увеличивается схожесть зависимости распределения фосфора и серы: $\rho_{P/S} = 0,49$ до измельчения и $0,63$ после. Торий встречается как в областях с повышенным содержанием фтора, так и фосфора как до, так и после измельчения.

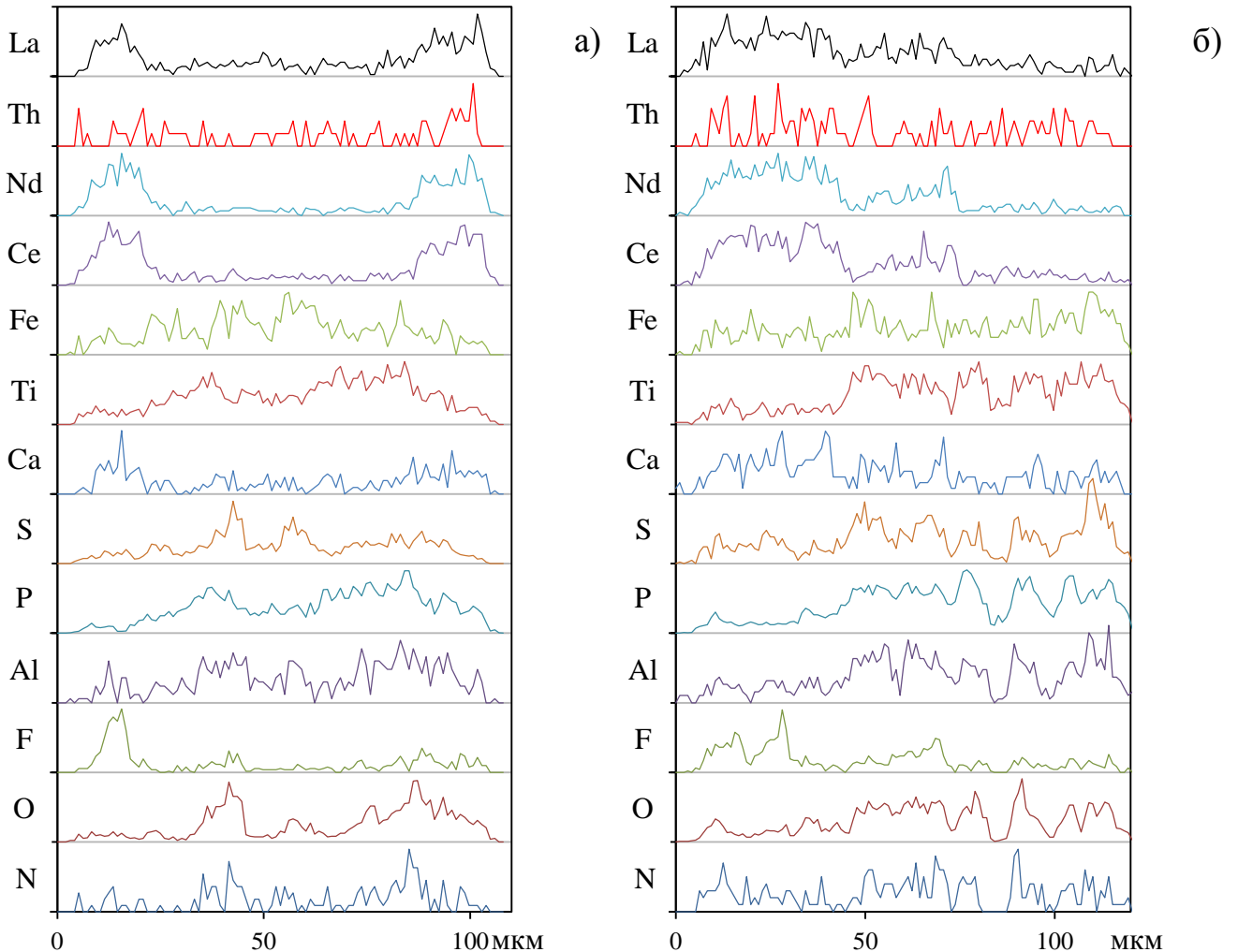


Рисунок 5.13 – Распределение ряда элементов вдоль линии сканирования для частицы, полученной без измельчения (а) и с измельчением (б)

На рисунке 5.14 приведены спектры 1-3, снятые с более «тяжелой» фазы, и спектры 4-6, снятые с легкой фазы. Спектры 1-2 схожи со спектром 1 на рисунке 5.9 – спектром исходного монацита, содержащего также фтор. В спектре 3, имеющем схожий характер, заметно ниже содержание фтора. Спектры 4 и 6 отвечают, судя по всему, фосфатному соединению титана, а спектр 5 – фосфатам тория и РЗЭ. Во всех спектрах, за исключением спектра 4, значительно ниже содержание серы, чем для спектров, приведенных на рисунке 5.9. Так как сера в

основном встречается совместно с фосфатной фазой, можно предположить, что без измельчения продуктов в процессе обработки происходит тесное срастание фаз растворимых сульфатов РЗЭ с нерастворимыми фосфатами железа, тория, титана, формируя области, определяемые на BSE-изображении как фаза с меньшим средним атомным номером. При измельчении же продуктов в процессе гидрофторирования и последующей сульфатизации поверхность «легкой» фазы имеет более крупные поры, хорошо сформированные крупные частицы, в результате чего при выщелачивании из «каркаса» нерастворимых фосфатов и пирофосфатов происходит практически полный перевод сульфатов РЗЭ в раствор, а нерастворимые фосфаты вышеуказанных элементов (Fe, Th, Ti) остаются в твердой фазе в н.о. Это указывает **на необходимость получения продуктов фторирования в порошкообразном виде**, причем измельчение необходимо проводить не для исходных веществ перед стадиями гидрофторирования и сульфатизации, а непосредственно в процессе взаимодействия.

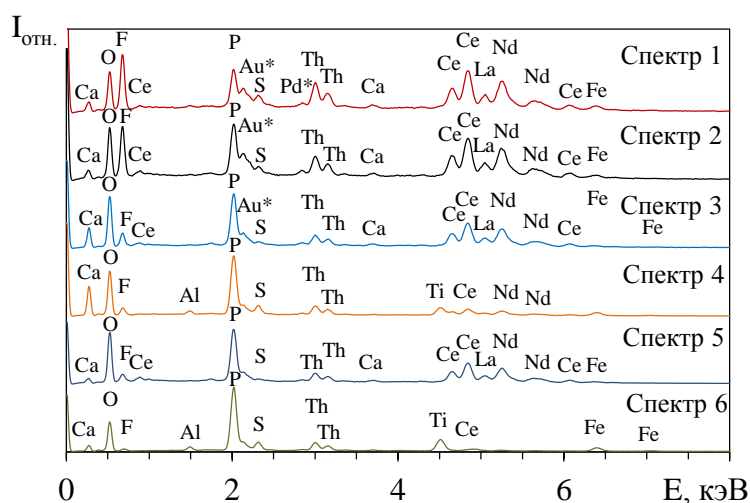


Рисунок 5.14 – Отдельные спектры для частицы продукта сульфатизации, полученных с измельчением в процессе фторирования

По результатам анализа образцов продуктов гидрофторирования МК, последующей сульфатизации образовавшихся продуктов и обработки их водой при помощи СЭМ с микроанализом получено:

– при гидрофторировании монацитового концентрата, сопровождающегося измельчением продуктов, увеличивается степень его фторирования. Это видно по

снижению равномерности распределения РЗЭ между фтором и фосфором, связанного с образованием фторидов РЗЭ. Такие элементы, как Fe, Th, в большей степени присутствуют в областях с повышенным содержанием фосфора, причем при измельчении продуктов в процессе гидрофторирования практически весь фосфор расположен на поверхности вновь образованной малорастворимой фазы;

– после сульфатизации и выщелачивания в образцах значительно снижается содержание фтора, связанного в основном с РЗЭ и кальцием. Фосфор в большей степени остается в нерастворенном остатке. Области его распределения совпадают с областями распределения серы, титана, железа и тория, и визуально представляют собой пластинчатые частицы с достаточно крупными порами, содержащими преимущественно примесные элементы.

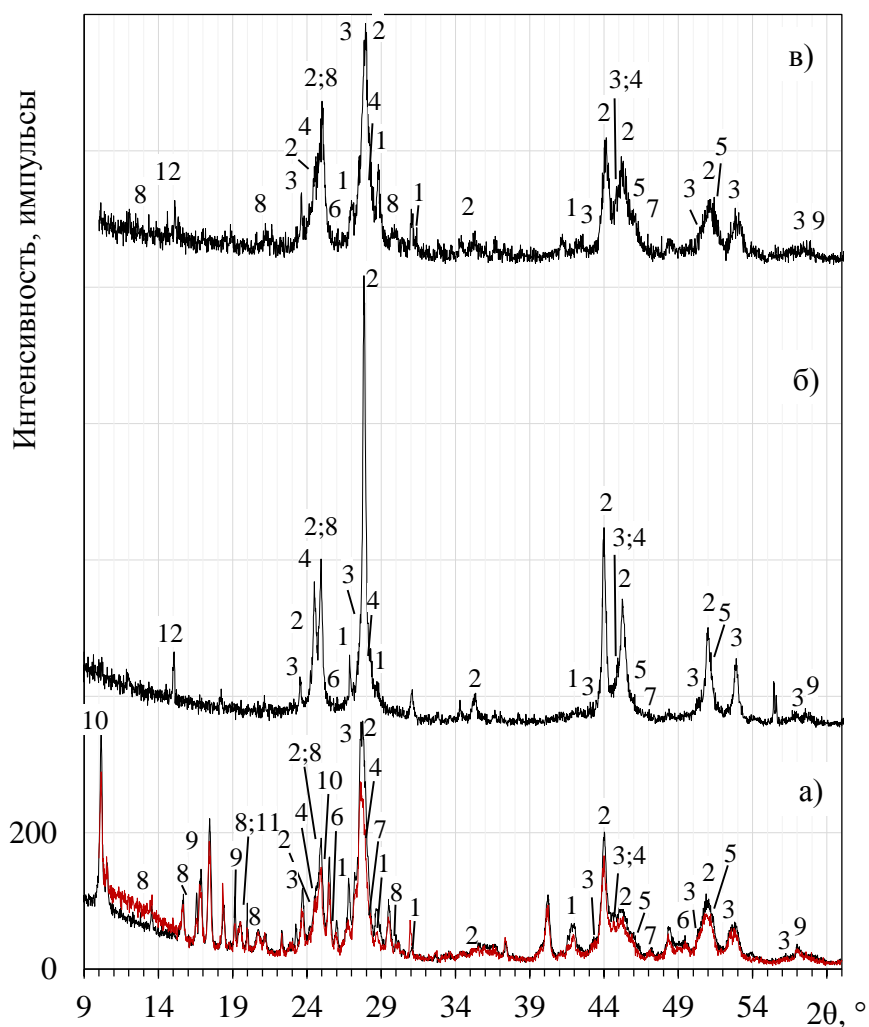
Для установления особенностей поведения компонентов МК при его **обработке ГФА и сульфатизации** образующихся продуктов провели **РФА** в соответствии с методикой, приведенной в п. 4.1.3. Выбраны образцы продуктов фторирования, полученные при температурах 210 и 230 °С с недостатком и избытком ГФА от стехиометрически необходимого для установления различий их фазового состава, объясняющих поведение фосфора и железа при выщелачивании. На рисунке 5.15 представлены дифрактограммы этих образцов.

По общему виду и форме пиков представленных дифрактограмм можно предположить, что образец, полученный при использовании избытка ГФА, в значительной мере аморфен (рисунок 5.15, в). Так как данный образец анализировали до промывки его водой, то судя по всему, его аморфность вызвана присутствием фаз **$\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$** , **$\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{F}$** и **фторфосфатных стекол** переменного состава на их основе. Аморфизация данного образца затруднила идентификацию фаз, содержание которых невелико.

Из данных, представленных на рисунке 5.15, видно, что при взаимодействии компонентов монацитового концентрата с расплавом ГФА [78]:

– **фосфаты РЗЭ** (рисунок 5.15) образуют соответствующие **малорастворимые фториды** (по аналогии с реакцией (3.6):





1 – монацит, карточка PDF [029-0403]; 2 – CeF_3 [08-0045]; 3 – LaF_3 [32-0483]; 4 – NdF_3 [09-0416]; 5 – PrF_3 [06-0325]; 6 – YF_3 [74-0911]; 7 – CaF_2 [02-1302]; 8 – ThP_2O_7 [17-0576]; 9 – $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ [22-1040]; 10 – NH_4CeF_4 [009-8867]; 11 – FePO_4 [012-1492]; 12 – $\text{Th}_{0.75}\text{F}_3$ [005-7319]

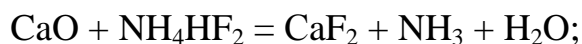
Рисунок 5.15 – Дифрактограммы образцов продуктов взаимодействия МК и ГФА: а) при $t = 230^\circ\text{C}$, $v_{\text{ГФА}} = 90\%$ (при скорости сканирования 0,2 и 0,5 °/мин); б) при $t = 210^\circ\text{C}$, $v_{\text{ГФА}} = 90\%$; в) при $t = 230^\circ\text{C}$, $v_{\text{ГФА}} = 110\%$

При этом фториды празеодима, неодима, лантана, церия имеют гексагональную сингонию; наиболее интенсивная линия в снятом спектре принадлежит фториду церия, что соответствует составу исходного концентрата (см. главу 2). Так как фториды РЗЭ имеют достаточно близкие параметры кристаллической решетки, то, судя по форме пиков, РЗЭ средней и тяжелой групп, содержащиеся в небольшом количестве, также представлены в виде фторидов, причем по данным соответствующих карточек, с гексагональной сингонией. Фторид иттрия представлен орторомбической сингонией.

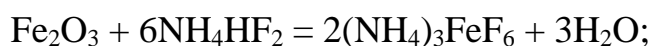
При проведении процесса гидрофторирования при 230 °С и $v_{ГФА} = 90 \%$ (рисунок 5.15, а) в образце также присутствует **фтораммонийный комплекс церия**. Поэтому можно предположить его образование из фторида церия:



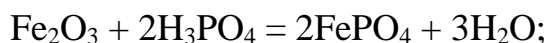
– соединения кальция переходят во **фторид кальция** кубической сингонии:



– соединения **примесных металлов** образуют соответствующие **фторметаллаты**, что подтверждается присутствием гексафторферрата аммония (сингония кубическая) в продуктах фторирования и согласуется с литературными данными [90]:



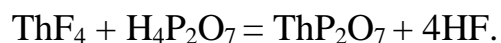
Присутствие данного соединения в твердой фазе можно объяснить его не очень высокой растворимостью (4,3 г/дм³, таблица 1.3), остальные фтораммонийные соединения примесей (алюминия, титана, кремния, циркония) имеют большие величины растворимости, и, соответственно, более полно при выщелачивании водой переходят в жидкую фазу. Также следует отметить, что фаза $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ обнаружена только для образца, дифрактограмма которого приведена на рисунке 5.15, а. Также в данном образце обнаружена еще одна железо-содержащая фаза – **FePO₄**, предположение об образовании которой было сделано в п. 4.4. Присутствие данной фазы можно объяснить взаимодействием с фосфорной кислотой:



– в образцах, дифрактограммы которых приведены на рисунках 5.15, б и в, торий представлен в виде **нестехиометрического фторида Th_{0.75}F₃**.

Также в образцах, полученных при гидрофторировании при 230 °С (рисунок 5.15, а и в), присутствует **пирофосфат тория** кубической сингонии. Присутствие пирофосфата тория можно объяснить тем, что образующаяся по реакции (4.4) фосфорная кислота при нагревании в расплаве может частично переходить в пирофосфорную при дегидратации, которая затем вступает во

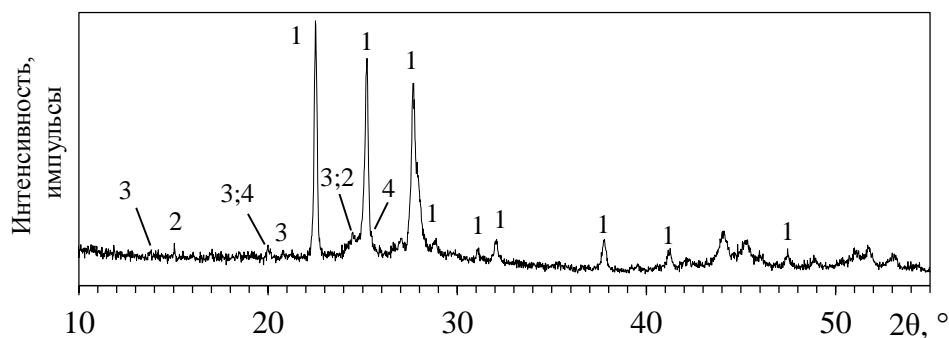
взаимодействие с компонентами расплава, в частности, фторидом тория, с образованием нерастворимых пирофосфатов:



Изменение энергии Гиббса данной реакции принимает отрицательные значения при температурах выше 150 °С, а при 230 °С становится равным (-33,4) кДж (рассчитано по данным [15] и базе данных HSC Chemistry 7.1) [78].

РФА образца нерастворенного остатка выщелачивания продукта сульфатизации профторированного МК проводили в соответствии с описанием методики, приведенным в п. 4.1.2. Для анализа был выбран образец нерастворенного остатка продукта сульфатизации профторированной пробы монацитового концентрата, полученный при условиях: 300 °С, 3 часа, количество серной кислоты 90 % от стехиометрически необходимого. На рисунке 5.16 приведена полученная дифрактограмма этого образца, анализ которой указывает на присутствие в нерастворенном остатке (н.о.) продукта сульфатизации МК фаз: **Th_{0.75}F₃**, **ThP₂O₇**, **FePO₄** и **TiP₂O₇**, который не был обнаружен в продуктах гидрофторирования (рисунок 5.15). Присутствие данных фаз косвенно подтверждается результатами полуколичественного анализа методом РФА-ВД данного образца, проведенного по методике по п. 4.1.1: нерастворенный остаток в основном состоит из фосфатных соединений титана, тория и железа; также обнаружено небольшое содержание кальция, судя по всему, в виде фторида или сульфата (таблица 5.1).

Об образовании пирофосфата тория при сульфатизации монацита указано в ряде источников разных лет [15, 61]. При этом в источнике [61] отмечается снижение выхода РЗЭ в раствор выщелачивания при 300 °С, а в [15] – наоборот, их практически количественное извлечение при этой температуре и снижение извлечения при дальнейшем ее повышении. В то же время при исследовании фторирования и сульфатизации ранее не было отмечено образование фосфата железа и пирофосфата титана, который является основной фазой н.о.



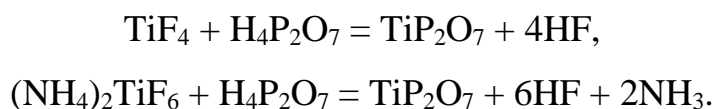
1 – TiP_2O_7 [082-9529]; 2 – $\text{Th}_{0.75}\text{F}_3$ [005-7319]; 3 – ThP_2O_7 [17-0576]; 4 – FePO_4 [012-1492]

Рисунок 5.16 – Дифрактограмма нерастворенного остатка продукта сульфатизации МК после фторирования

Таблица 5.1 – Результаты полуколичественного анализа нерастворенного остатка продукта сульфатизации МК после фторирования

Элемент	P	S	Ca	Ti	Fe	Th
мас. %	7,34	0,39	0,31	13,42	10,04	24,06

Так как пирофосфат титана не был обнаружен на дифрактограммах образцов со стадии гидрофторирования (рисунок 5.15), следует предположить, что его образование происходит либо из фторида титана, либо фтортитаната аммония при взаимодействии с образующейся пирофосфорной кислотой:



В источниках [124, 125] рассмотрены способы получения пирофосфата титана из диоксида титана или металлического титана при взаимодействии с пирофосфорной кислотой. Указано, что получение пирофосфата титана с мольным соотношением $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$, близким к стехиометрическому, возможно при температурах более 250 °С (а наиболее вероятно – начиная с 400 °С), при этом при использовании металлического титана процесс протекает более эффективно в присутствии окислителя (H_2O_2), способствующего доокислению титана и выступающего также в качестве комплексообразователя. Судя по всему, в проведенных экспериментах в роли комплексообразователя может выступать ГФА, образуя промежуточный фтортитанат аммония, который затем при 300 °С переходит в пирофосфат.

В результате проведенных РФА продуктов гидрофторирования и сульфатизации установлено, что:

– продукты фторирования, в основном, состоят из фторидов РЗЭ, фторидов или фтораммонийных соединений примесных металлов и относительно небольшого количества непрореагировавшего МК. Железо представлено фазами гексафтоферрата аммония и фосфата. Фосфор образует растворимые гидрофосфаты аммония ($\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$, $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{F}$) или фторфосфатные стекла переменного состава, а также малорастворимые фосфат железа и пирофосфат Th;

– нерастворенный остаток от выщелачивания водой продукта сульфатизации профторированного МК содержит фазу пирофосфата титана, образовавшуюся при сульфатизации, а также фазы фосфата железа и фторида и пирофосфата тория, образовавшихся при гидрофторировании МК.

Таким образом, получено, что:

– основные стадии и закономерности гидрофторирования монацитового концентрата соответствуют таковым для гидрофторирования синтезированного модельного вещества фосфата неодима в присутствии примесных компонентов: примесные минералы концентрата начинают взаимодействовать с ГФА уже при комнатной температуре до разложения ГФА, а сам монацит – при температуре, несколько большей температуры разложения ГФА;

– в процессе гидрофторирования монацитового концентрата происходит локализация образующихся фаз малорастворимых пирофосфата тория и фосфата железа и фторидов РЗЭ, причем локальность увеличивается при измельчении продуктов в процессе гидрофторирования. После сульфатизации и выщелачивания в образцах значительно снижается содержание фтора, связанного в основном с РЗЭ и кальцием. Фосфор также в значительной степени остается в нерастворенном остатке; области его распределения совпадают с областями распределения серы (сульфатов), титана, тория и железа;

– продукты гидрофторирования состоят из фторидов РЗЭ, фторидов или фтораммонийных соединений примесных металлов, гексафтоферрата аммония, фосфата железа, пирофосфата тория и небольшого количества

непрореагировавшего МК. Нерастворенный остаток от выщелачивания продукта сульфатизации профторированного МК состоит из пирофосфата титана, фосфата железа и фторида и пирофосфата тория.

5.3 Принципиальная технологическая схема процесса

На основании проведенных исследований предложены принципиальная и аппаратурно-технологическая схемы фтораммонийно-сернокислотной переработки МК, рассчитан материальный баланс процессов гидрофторирования и сульфатизации, приведено распределение тория по потокам, проведен подбор оборудования, представлены экономические показатели переработки.

Принципиальная блок-схема процесса фтораммонийно-сернокислотной переработки монацитового концентрата, включающая основные стадии процесса, приведена на рисунке 5.17.

Монацитовый концентрат вскрывают расплавленным гидродифторидом аммония при температуре 210 °С в течение 1,5 ч в шнековом реакторе с осциллирующим шнеком, изготовленном из 06ХН28МДТ (старое обозначение ЭИ943).

Образующиеся газы, содержащие часть фосфора в виде POF_3 , часть кремния в виде тетрафторида, аммиака и фтороводорода, а также воду, направляют на конденсацию и далее на выделение гидродифторида аммония.

Порошок фторидов передают в следующий шнек осциллятор, в котором при 300 °С за 3,0 часа проводят сульфатизацию – разложение фторидов серной кислотой (94 мас. %) до сульфатов металлов и фтороводорода, при этом степень вскрытия монацита увеличивается. На этой стадии продолжают улетучиваться фтороводород, аммиак, тетрафторид кремния.

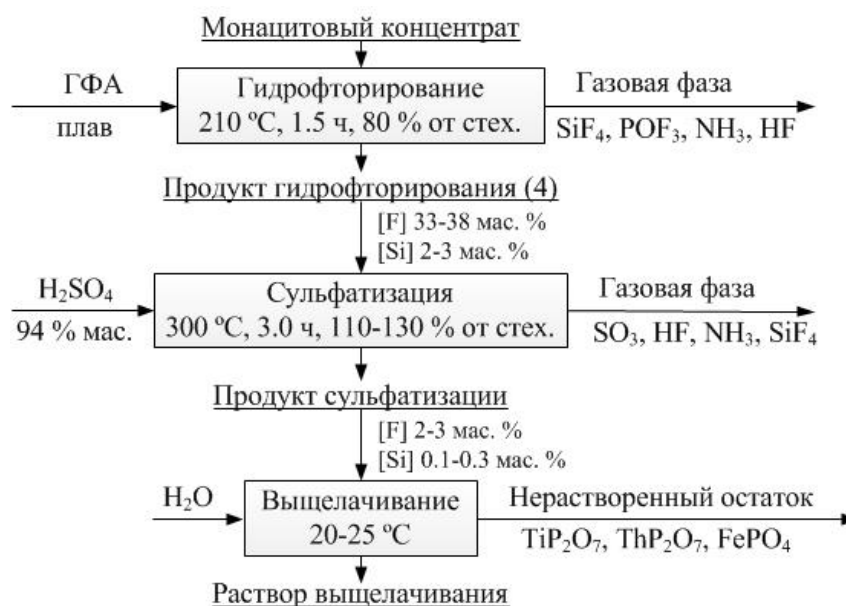


Рисунок 5.17 – Принципиальная блок-схема процесса фтораммонийно-сернокислотной переработки МК

Гексафторсиликат аммония под действием серной кислоты переходит в сульфат аммония и тетрафторид кремния, который поступает в систему нейтрализации с получением гидрофторида аммония и белой сажи. Избыток серной кислоты от стехиометрически необходимого – 10-30 %, таким образом при 300 °C в сульфатах останется часть серной кислоты, которая необходима для обеспечения полноты выщелачивания сульфатов [122].

Апробирование приведенных в диссертационной работе результатов теоретических и практических исследований показало положительный эффект при переработке РЗЭ-содержащих концентратов, а для реализации технологии на АО СХК рекомендовано использование реакторов с осциллирующим шнеком для повышения эффективности переработки и получения полупродуктов в виде сухих порошков, что отражено в акте о реализации научных положений кандидатской диссертации (Приложение А).

Аппаратурно-технологическая схема фтораммонийно-сернокислотной переработки МК, материальный баланс процессов гидрофторирования и сульфатизации, распределение тория по потокам, подбор оборудования и экономические показатели переработки рассмотрены в Приложении Б.

Выводы

1 Анализ образцов методом СЭМ показал, что при измельчении продуктов в процессе гидрофторирования железо и торий в большей степени присутствуют в областях с повышенным содержанием фосфора, причем практически весь фосфор расположен на поверхности вновь образованной малорастворимой фазы. После сульфатизации и выщелачивания в образцах значительно снижается содержание фтора, связанного в основном с РЗЭ и кальцием. Фосфор также в значительной степени остается в нерастворенном остатке, а области его распределения совпадают с областями распределения титана и железа. В связи с этим предложено проводить гидрофторирование и сульфатизацию МК в шнековых аппаратах для повышения эффективности процессов за счет отделения при измельчении РЗЭ-содержащих продуктов реакции от малорастворимых соединений титана, тория и железа и непрореагировавшей части шихты, а также для получения продуктов в порошкообразном виде.

2 По результатам РФА получено, что продукты гидрофторирования, в основном, состоят из фторидов РЗЭ, фторидов или фтораммонийных соединений примесных металлов, а железо и торий образуют фосфат и пирофосфат, соответственно. Нерастворенный остаток от выщелачивания продукта сульфатизации профторированного МК содержит фазу пирофосфата титана, образовавшуюся при сульфатизации, а также фазы фосфата железа и фторида и пирофосфата тория, образовавшихся при гидрофторировании МК.

3 На основании проведенных исследований предложены принципиальная и аппаратурно-технологическая схемы фтораммонийно-сернокислотной переработки МК, рассчитан материальный баланс процессов гидрофторирования и сульфатизации, приведено распределение тория по потокам, проведен подбор оборудования, представлены экономические показатели переработки.

Заключение

Определены основные физико-химические характеристики образца монацитового концентрата базы хранения ГКУ СО «УралМонацит» и выявлены его особенности. Содержание РЗЭ находится на уровне 44 мас. % (на оксиды), причем РЗЭ представлены в основном легкой группой. Содержание ThO_2 находится в пределах 5,88-6,11 мас. %, U_3O_8 – 0,16-0,28 мас. %. Основной компонент концентрата – монацит-(Се), в монаците также присутствуют вросстки хаттонита и обнаружена фаза $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

При гидрофторировании фосфата неодима в полученном продукте обнаружены фазы фторида и фосфата неодима, а также $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$. По методу Фридмана уставлено пять стадий этого процесса и определены величины их кажущихся энергий активации. Наибольшее значение энергии активации получено для разложения $\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$ (176 ± 33 кДж/моль), что указывает на кинетическую область реагирования. Энергии активации остальных стадий находятся в интервале ($(39 \pm 14) \dots (75 \pm 13)$ кДж/моль) и отвечают диффузионно-кинетической области реагирования.

При разложении МК азотной (под давлением) и серной кислотами максимальные степени извлечения РЗЭ не очень высоки: 56,3 и 88,4 %. Полученные результаты связаны с особенностями вещественного состава исследуемого сырья: достаточно полное извлечение РЗЭ не происходит из-за наличия в нем фазы силиката, которую рекомендовано разрушать ГФА.

Выбраны оптимальные условия гидрофторирования МК (210 °С; количество ГФА 80 % от стехиометрически необходимого; продолжительность 1,5 часа), и последующей сульфатизации (300 °С; количество H_2SO_4 110-130 % от стехиометрически необходимого; 3,0 часа; измельчение продуктов фторирования до 1-25 мкм), позволяющие получить на стадии выщелачивания степени извлечения РЗЭ до 94,0-99,0 %. При этом до 97,3 % тория, 90,1 % железа, 99,6 % титана и 79,8 % фосфора остается в твердой фазе.

Продукты гидрофторирования монацитового концентрата в основном состоят из фторидов РЗЭ, фторидов или фтораммонийных соединений примесных

металлов и небольшого количества непрореагировавшего монацита. Фосфор образует растворимые гидрофосфаты аммония ($\text{NH}_4\text{PO}_2\text{F}_2$, $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{F}$ или фторфосфатные стекла). Нерастворенный остаток от выщелачивания продукта сульфатизации профторированного концентрата содержит пирофосфат титана, а также образовавшиеся при гидрофторировании МК фосфат железа, фторид и пирофосфат тория. РЗЭ-содержащих фаз не обнаружено, что свидетельствует об их переходе в раствор выщелачивания в виде сульфатов.

Рекомендовано проводить гидрофторирование и сульфатизацию в шнековых аппаратах для повышения эффективности этих процессов и получения продуктов в порошкообразном виде.

Предложена принципиальная схема фтораммонийно-сернокислотной переработки монацитового концентрата.

Список сокращений и условных обозначений

- BSE – backscattered electrons;
- JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards;
- Ln – лантаноиды;
- Me – металл;
- PDF – Powder Diffraction File;
- SE – secondary electrons;
- YAG – алюмо-иттриевый гранат;
- АО – акционерное общество;
- АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;
- ВИМС – Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья
- ВНИИХТ – Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии;
- ГК – группа компаний;
- ГКУ СО – Государственное казенное учреждение Свердловской области;
- ГФА – гидродифторид аммония;
- Д2ЭГФК – 2-этилгексил фосфорная кислота;
- ДРОН – дифрактометр рентгеновский общего назначения;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- ДТА – дифференциальный термический анализ;
- ДТГ – дифференциальный термогравиметрический / дифференциальная термогравиметрия;
- ЖРО – жидкие радиоактивные отходы;
- ИХХТ СО РАН – Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук
- КА – калориметрический анализ;
- КНР – Китайская Народная Республика;
- ЛРЗЭ – редкоземельные элементы легкой группы (Ce-Sm);
- М – моль/дм³;
- МК – монацитовый концентрат;
- МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;
- н. – г-экв./дм³;
- н.о. – нерасворенный остаток;
- НАА – нейтронно-активационный анализ;
- НИ ТПУ – Национальный исследовательский Томский политехнический университет;
- НИЯУ МИФИ – Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт»;

НПП – научно-производственное объединение;
ОАО – открытое акционерное общество;
ОКР – область когерентного рассеяния;
ООО – общество с ограниченной ответственностью;
о.ф. – органическая фаза;
ПАО – публичное акционерное общество;
ПР – произведение растворимости;
РЗ – редкоземельный;
РЗМ – редкоземельные металлы;
РЗЭ – редкоземельные элементы;
РФА – рентгенофазовый анализ;
РФА-ВД – рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный анализ;
РФА-ЭД – рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ;
РХТУ – Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
СОП – стандартный образец предприятия;
СССР – Союз Советских Социалистических Республик;
СТИ НИЯУ МИФИ – Северский технологический институт НИЯУ МИФИ;
СТРЗЭ – редкоземельные элементы средне-тяжелой группы (Eu-Lu);
СХК – Сибирский химический комбинат;
США – Соединенные штаты Америки;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
Т : Ж – соотношение массы твердой и жидкой фаз;
ТБФ – трибутилфосфат;
ТБФ – трибутилфосфат;
ТГ – термогравиметрический / термогравиметрия;
ТГА – термогравиметрический анализ;
ТГУ – Томский государственный университет;
ТМЦКП – Томский материаловедческий центр коллективного пользования;
УрО РАН – Уральское отделение Российской академии наук;
ФГБУ – Федеральное государственное бюджетное учреждение;
ФП – (метод) фундаментальных параметров;
ХАЦ – химико-аналитический центр;
ЮАР – Южно-Африканская Республика;
ЯР ТПУ – ядерный реактор Томского политехнического университета;
ЯТЦ – ядерно-топливный цикл.

Список литературы

1. Редкие металлы Сергея Махова [Электронный ресурс] // Редкие земли: [сайт]. [2016]. URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20161029/02819.html> (дата обращения: 14.04.2017) .
2. Семенов А.А. Технология разделения редкоземельного концентрата, выделенного из фосфогипса, с получением диоксида церия и оксида неодима: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 25 с .
3. Данчев В.И., Лапинская Т.А. Месторождения радиоактивного сырья. М.: Недра, 1956. 254 с.
4. Быховский Л.З., Потанин С.Д., Котельников Е.И., Ануфриева С.И., Лихникевич Е.Г. и др. Редкоземельное и скандиевое сырье России. Минеральное сырье. № 31. М.: ВИМС, 2016. 217 с .
5. Репина С.А., Попова В.И., Баженова Л.Ф. Минералогия монацитовых концентратов ОГУ «Уралмонацит» // Уральский минералогический сборник. 2008. №15. С. 17-26.
6. Репина С.А. Распределение редкоземельных элементов в кристаллах монацита из концентратов ОГУ "Уралмонацит" // Уральский минералогический сборник. 2009. №16. С. 100-112.
7. Хаумдас А. Технологические особенности обогащения и переработки редкоземельных руд Монголии. Улаанбаатор, 2006. 125 с.
8. Каплан Г.Е., Успенская Т.А., Зарембо Ю.И. и др. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология. М.: Изд-во государственного комитета совета министров СССР по использованию атомной энергии, 1960. 224 с .
9. Hutton C. O. Occurrence, optical properties and chemical composition of huttonite // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. 1951. Т. 36. №. 1-2. С. 66-69 .
10. Nash K.L. A review of the basic chemistry and recent developments in trivalent f-element separations // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1993. Т.11. №4. P. 729-768 .
11. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные

металлы. М.: Metallurgy, 1987. 232 с .

12. Anvia M. Radionuclide Department in Rare Earth Processing from Monazite and Bastnasite using Conventional and Alternative Processing Routes: diss. ... doct. of phil. Sydney, 2015. 274 p National Institute for Metallurgy: Ranburg, 1982.

13. Shaw K.G. A Process for Separating Thorium Compounds from Monazite Sands: a diss. ... doct. chem. eng. Iowa, 1953. 167 p .

14. Takeuchi T. Hydrometallurgical Treatment of Acid-Resistant Ores // Transactions of National Research Institute for Metals. 1976. V. 18. P. 31-41 .

15. Demol J., Ho E., Senanayake G. Sulfuric acid baking and leaching of rare earth elements, thorium and phosphate from a monazite concentrate: Effect of bake temperature from 200 to 800 °C // Hydrometallurgy. 2018. V. 179. P. 253-267 .

16. Process of Obtaining Salts of Mesothorium and of Radium from Thorium-Bearing Minerals: pat. US 1100743A; app. 23.06.1914; pub. 23.06.1914 .

17. Hammond P.R. Technology and Uses of Monazite Sand // Transactions of the American institute of mining and metallurgical engineers. 1947. T. 173. P. 596-600 .

18. Pilkington E.S., Wylie A.W. Production of rare earth and thorium compounds from monazite. Part I // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 1947. T. 66. № 11. С. 387-394 .

19. Improvements in the Extraction and Purification of Thorium Compounds: pat. 127555A US. App. 14.03.1919; pub. 02.10.1919 .

20. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шацкий В.М., др. и Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы. М. : Наука, 1986. 366 с .

21. Бойко В.И., Власов В.А., Жерин И.И. и др. Торий в ядерном топливном цикле. М.: Издательский дом "Руда и металлы", 2006. 360 с .

22. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. Москва, ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. 407 с .

23. Радионуклиды в технологии переработки концентратов редких и редкоземельных металлов / О.С. Андриенко [и др.] ; под ред. Н.П. Лавёрова. Томск: Изд-во НТЛ, 2015. 280 с .

24. Вальков А.В., Сергиевский В.В., Степанов С.И., Чекмарев А.М. Красноуфимский монацит как сырье для производства редкоземельных элементов и удобрений // Цветные металлы. 2012. №3. С. 21-23 .
25. Meerson G.A., Kaplan G.E., Uspenskaia T.A. An improved process for the caustic soda decomposition of monazite // Atomic Energy. 1957. Т.3. № 3. С. 1054-1056 .
26. Abdel-Rehim A.M. An innovative method for processing Egyptian monazite // Hydrometallurgy. 2002. Т. 67. № 1. С. 9-17 .
27. Kumari A., Jha M.K., Hait J., Sahu S.K., Kumar V. Processing of Korean monazite concentrate for the recovery of rare earth metals (REMs) // Journal of The Indian Chemical Society. 2013. Т. 90. С. 2105-2110 .
28. El-Nadi Y.A., Daoud J.A., Aly H.F. Modified leaching and extraction of uranium from hydrous oxide cake of Egyptian monazite // International Journal of Mineral Processing. 2005. V. 76. P. 101-110 .
29. Goswami D., Das A. Preconcentration and recovery of uranium and thorium from Indian monazite sand by using a modified fly ash bed // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. 2003. Т. 258. № 2. С. 249-254 .
30. Колчин О.П. Извлечение и очистка редких металлов: сб. докладов на Симпозиуме по металлургии редких металлов, Лондон, 1956 / М. : Атомиздат, 1960. 512 с .
31. Gupta C.K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of Rare Earths. Washington, D.C.: CRC Press, 2005. 537 с .
32. Рябов А.С. Азотнокислая технология переработки ортитовых рудных концентратов: дис. ... канд. техн. наук. Северск, 2003. 183 с .
33. Separation of Radium and Rare Earth Elements from Monazite: pat. 12/441835 US. № US20100018347 A1; 28.01.10 .
34. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты. М.; Л. : ГНТИ Химической литературы, 1949. 376 с .
35. Кузьмин В.И., Пашков Г.Л., Кузьмина В.Н. и др. Технологические аспекты переработки редкометалльных руд Чуктуконского месторождения //

Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. С. 331-338 .

36. Meor Y. Rate of Rare Earths Leaching in HCl, H₂SO₄ and HNO₃ // Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2013. Т. 795. С. 1-4 .

37. Крайденко Р.И. Фтороаммонийное разделение многокомпонентных силикатных систем на индивидуальные оксиды: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Томск, 2008. 21 с .

38. Kaplan, G. E.; Uspenskaya, T. A. Investigations on Alkaline Methods for Monazite and Zircon Processing / In International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, U.S.S.R.: Geneva, 1959 .

39. Панюшкин В.Т., Афанасьев Ю.А., Ханаев Е.И. и др. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. Ростов: Издательство Ростовского университета, 1980. 296 с .

40. Kember N.F. Inorganic chromatography on cellulose. Part VII. The determination of thorium in monazite and of thorium and uranium in uranothorianite // Analyst. 1952. Т. 77. № 911. С. 78-85 .

41. Туманов Ю.Н. Электротехнологии нового поколения в производстве неорганических материалов: экология, энергосбережение, качество. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 816 с .

42. Kemp D., Cilliers A.C. Fluorination of rare earth, thorium and uranium oxides and phosphates from monazite: a theoretical approach // Advanced Materials Research. 2014. Т. 1019. С. 439-445 .

43. Нефедов Р.А. Синтез и свойства фтороаммонийных комплексных соединений редкоземельных металлов (NH₄LnF₄): дисс. ... канд. хим. наук. Томск, 2013. 127 с .

44. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 456 с .

45. Dyachenko A.N., Kraydenko R.I., Petlin I.V., Malyutin L.N. The research of (NH₄)₂BeF₄ solution purification effectiveness // Procedia Engineering. 2016. Т. 152. С. 51-58 .

46. Исикава Н., Кобаяси Ё. Фтор. Химия и применение. М.: Мир, 1982. 280с.

47. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Ч. II. Ленинград : Химия, 1974. 1550 с .
48. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. 720 с .
49. Крайденко Р.И. Фтороаммонийное разделение многокомпонентных силикатных систем на индивидуальные оксиды: дисс. ... канд. хим. наук. Томск, 2008. 137 с .
50. Саймонс Дж. Фтор и его соединения. М.: Изд-во иностранной литературы, 1953. Т.2. 512 с .
51. Способ переработки монацитового концентрата: пат. 2549412 Рос. Федерация. № 2013145917/05; заявл. 14.10.13; опубл. 27.04.15, Бюл. № 12. 7 с .
52. Акимов Д.В., Дьяченко А.Н., Егоров Н.Б., Киселёв А.Д., Обмуч К.В. Исследование вскрытия монацита смесью серной кислоты и гидрофторида аммония / Фторидные технологии в атомной промышленности. Громовские Чтения. Томск: ТПУ, 2014. С. 41-42 .
53. Egorov N., Dyachenko N., Akimov D., et al. Influence of adding ammonium bifluoride when leaching monazite using sulphur acid // Procedia Chemistry. 2014. Т.10. С. 168-172 .
54. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Томск: ТГУ, 1954. Т. 1. 531 с .
55. Акимов Д.В., Дьяченко А.Н., Егоров Н.Б., Киселёв А.Д., Обмуч К.В. Сернокислотное выщелачивание редкоземельных элементов в присутствии бифторида аммония / Физико-технические проблемы атомной науки, энергетики и промышленности. Томск: ТПУ. 2014 С. 104 .
56. Литовкин С.В., Обмуч К.В. Синтез фосфатов РЗЭ и исследование их взаимодействия с бифторидом аммония / Химия и химическая технология в XXI веке. Томск: ТПУ, 2015 Т.2. С. 119-121 .
57. Лапташ Н.М., Кайдалова Т.А. Твердофазное взаимодействие фторapatита с гидрофторидом аммония // Журнал неорганической химии. 1996. Т. 41, 4. С. 557-559 .

58. Willard H.H., Gordon L. Thorium in Monazite Sand // *Analitical Chemistry*. 1948. Т. 20. P. 165-169 .
59. Clinch J., Simpson E.A. The determination of thorium and lanthanons in monazite // *Analyst*. 1957. Т. 82. № 973. С. 258-269 .
60. Gordon L., Vanselow C.H., Willard H.H. Precipitation of Thorium from Homogeneous Solution // *Analitical Chemistry*. 1949. Т. 21. P. 1323-1325 .
61. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. II / Под ред. Большакова К.А. М.: Высшая школа, 1976. 360 с .
62. Lopes F.W.B., et al. Determination of RE₂Ce₂O₇ pyrochlore phases from monazite–allanite ores // *Hydrometallurgy*. 2009. Т. 97. №. 3. С. 167-172 .
63. Способ вскрытия монацитового концентрата: пат. 2242528 Рос. Федерация. № 2002108901/02; заявл. 08.04.02 .
64. Caplan G.E., Uspenskaya T.A. Investigations on Alkaline Methods for Monazite and Zircon Processing / In International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy. U.S.S.R.: Geneva, 1959. P. 21-54 .
65. Merritt R.R. High temperature methods for processing monazite: II. Reaction with sodium carbonate // *Journal of the Less Common Metals*. 1990. Т. 166. №. 2. С. 211-219 .
66. Merritt R.R. High temperature methods for processing monazite: I. Reaction with calcium chloride and calcium carbonate // *Journal of the Less Common Metals*. 1990. Т. 166. № 2. С. 197-210 .
67. Wu W.Y., Xue B., Wu Z.Y., Sun S.C., Tu G.F. Reaction process of monazite and bastnaesite mixed rare earth minerals calcined by CaO-NaCl-CaCl₂ // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2007. Т. 17. №. 4. С. 864-868.
68. 时文中, et al. Recovery of RE from Baotou rare earth concentrate with chlorination roasting // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2003. Т. 13. № 2. С. 438-442.
69. Бобрин В.М. Соосаждение РЗЭ в системах трех гетеровалентных ионов с сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов // *Радохимия*. 1977. № 5. С.

606-610 .

70. Способ извлечения редкоземельных металлов из минерального фосфатного сырья: пат. 2092602 Рос. Федерация. № 96105337/02; заявл. 21.03.96; опубл. 10.10.97 .

71. Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Винокуров С.Е. и др. Выделение редкоземельных элементов, урана и тория из монацитового концентрата методом сверхкритической флюидной экстракции // Радиохимия. 2015. Т. 57. №4. С. 291-294 .

72. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М.: Metallurgy, 1991. 432 с .

73. Судыко А.Ф. Определение урана, тория, скандия и некоторых редкоземельных элементов в двадцати четырех стандартных образцах сравнения инструментальным нейтронно-активационным методом: материалы / Томск: STT, 2016. С. 620-624 .

74. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа / Под ред. А.А. Ищенко. М. : Издательский центр "Академия", 2010. Т. 2 : 2. 416 с .

75. Муслимова А.В., Буйновский А.С., Софронов В.Л. Особенности извлечения соединений редкоземельных элементов из различного сырья: материалы / Томск: Дельтаплан, 2018. С. 129 .

76. Буйновский А.С., Ануфриева А.В., Софронов В.Л., Рихванов Л.П. и др. Особенности переработки РЗЭ-содержащих руд и концентратов / VII Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы урановой промышленности». Алматы. 2014. С. 305-309 .

77. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера. 2008. 232 с .

78. Муслимова А.В., Буйновский А.С., Молоков П.Б., Софронов В.Л. Взаимодействие монацита и бифторида аммония // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2019. Т. 330, № 2. С. 95-107 .

79. Ануфриева А.В., Буйновский А.С., Молоков П.Б., Рихванов Л.П.

Разработка технологии вскрытия РЗМ-содержащих руд: материалы / Томск: Изд-во ТПУ, 2014. Т.2. С. 113 .

80. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985. Т.4. 1203-1204 с.

81. Onoda H., Nariai H., Maki H., Motooka I. Mechanochemical effects on synthesis of Rhabdophane-type neodymium and cerium phosphates // Materials chemistry and physics. 2003. Т. 78. №2. С. 400-404 .

82. Бондарь И.А., Виноградова Н.В., Демьянец Л.Н., и др. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. М.: Наука, 1983. 86-87 с .

83. Ключников Н.Г., Горичев И.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М. : Химия, 1997. 282 с .

84. Friedman H.L. Kinetics of thermal degradation of char- forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. Т. 6. №1. С. 183-195 .

85. Софронов В.Л., Ануфриева (Муслимова) А.В., Макаеев А.Ю., Молоков П.Б., Русаков И.Ю. Исследование процесса фторирования оксидов редкоземельных металлов и железа, а также их смесей // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 87-89 .

86. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. М.: Изд.МХТИ им.Менделеева, 1990. 162 с .

87. Основные свойства неорганических фторидов / Э.Г. Раков, Ю.Н. Туманов, Ю.П. Бутылкин, А.А. Цветков и др. М. Атомиздат, 1976.

88. Справочник по термическим константам веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1978. Вып. IV. 431 с.

89. Справочник по термическим константам веществ / Под ред. Глушко В.П. М. : ВИНТИ, 1979. Выпуск V. 529 с.

90. Раков Э.Г., Мельниченко Е.И. Свойства и реакции фторидов аммония // Успехи химии. 1984. Т. LIII, 9. С. 1463-1492 .

91. Везер Ван Дж. Фосфор и его соединения. М.: Изд-во иностранной

литературы, 1962. 688 с .

92. Лапташ Н.М. Фторо- и оксофторометаллаты аммония: химия, строение, динамический ориентационный беспорядок: автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. Владивосток, 2011. 50 с .

93. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов . М.: НИУИФ, 1975. 215 с .

94. Аринушкина А.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1970. 488 с .

95. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. М. : Изд-во ин. лит-ры, 1957. 216 с .

96. Редкие и редкоземельные металлы: технологии, функциональные материалы и применение / под ред. А.С. Буйновского, М.А. Казаряна, В.И. Сачкова. Томск: Изд-во НТЛ, 2014. 496 с .

97. Карапетьянц М.Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. М.: "Химия", 1974. 302 с .

98. Kim E., Osseo-Asare K. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh–pH diagrams for the systems Th–, Ce–, La–, Nd–(PO₄)–(SO₄)–H₂O at 25 C // Hydrometallurgy. 2012. Т. 113. С. 67-78 .

99. Anufrieva A.V., Buinovskii A.S., Molokov P.V. et al. Processing of REE-containing ores and concentrates // Procedia Chemistry. 2014. №11. С. 119-125 .

100. Ануфриева А.В., Софронов В.Л., Буйновский А.С. и др. Исследование азотнокислого автоклавного способа вскрытия монацита: материалы / Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2013. С. 93 .

101. Ануфриева А.В., Агеева И.И., Гулюта М.А. и др. Исследование процесса переработки монацитового концентрата по азотнокислой технологии: материалы / Томск: Изд-во ТПУ. 2013. С. 82 .

102. Кузьмин В.И., Кузьмин Д.В., Жижаяев А.М. Изучение вещественного состава и технологических свойств редкометалльных руд Чуктуконского месторождения // Журнал СФУ. Химия. 2013. Т. 6, 3. С. 303-312 .

103. Vujnovskij A.S., Sachkov V.I., Molokov P.V., Anufrieva A.V. The study of rare earth production based on processing of phosphorus-containing concentrates // Key

Engineering Materials. 2016. Т. 683. С. 395-401 .

104. Разработка технологии вскрытия монацитового концентрата азотной кислотой. Отчет о НИР // Руководители Софронов В.Л., Тинин В.В. Северск, 2012. 93 с. №14/449Н . — №14/449Н.

105. Радионуклиды в технологии переработки концентратов редких и редкоземельных металлов / под ред. Н.П. Лаверова. Томск: Изд-во НТЛ, 2015. 280 с .

106. Кайров Е.Е., Муслимова А.В., Молоков П.Б. Вскрытие монацита по азотнокислой технологии: материалы / Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2016. С. 29 .

107. Способ переработки монацита: пат. 2633859 Рос. Федерация. № 2016147847; заявл. 06.12.16; опуб. 18.10.2017, Бюл. №29. 1 с .

108. Ануфриева А.В., Молоков П.Б. Исследование процесса получения РЗЭ при переработке фосфор-содержащих концентратов: сб. науч. тр. / Томск: Изд-во ТПУ, 2015. С. 332-334 .

109. Яблокова Ю.А., Муслимова А.В., Молоков П.Б. и др. Экстракционные процессы в технологии переработки монацита по азотнокислой технологии: материалы / Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2016. С. 60 .

110. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Торий в ядерной энергетике. — М. : Техносфера, 2014. 294 с .

111. Способ экстракционной очистки нитратных растворов, содержащих РЗМ: пат. 2517651 Рос. Федерация. № 2013121523/02; заявл. 07.05.13; опубл. 27.05.2014, Бюл. №15. 10 с .

112. Софронов В.Л., Буйновский А.С., Ануфриева А.В. и др. Переработка торийсодержащих отходов, полученных после азотнокислого вскрытия РЗЭ-содержащего сырья / Материалы конференции «РЗЭ: : геология, химия, производство и применение». 2012. С. 77 .

113. Ануфриева А.В., Гулюта М.А., Молоков П.Б. Исследование распределения радионуклидов при вскрытии монацитового концентрата растворами азотной кислоты: материалы / Томск: Изд-во ТПУ. 2013. С. 25 .

114. Способ разделения редкоземельных элементов экстракцией: пат. 2596245 Рос. Федерация. № 2015109364/05; заявл. 17.03.15; опуб. 10.09.2016, Бюл. №25. 5 с .

115. Вальков А.В., Сергиевский В.В., Ануфриева А.В., Буйновский А.С. Комплексная технология разделения редкоземельных элементов и особенности ее реализации в промышленных условиях // Цветная металлургия. 2015. № 4. С. 59-60 .

116. Ануфриева А.В., Софронов В.Л., Буйновский А.С. и др. Исследование сернокислого способа вскрытия монацита: материалы / Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ. 2013. С. 94 .

117. Ануфриева А.В., Буйновский А.С., Гулюта М.А. и др. Способы вскрытия промышленного РЗ-содержащего сырья: материалы / Северск: Изд-во СТИ. 2014. С. 15 .

118. Anufrieva A.V., Buinovskii A.S., Molokov P.B., Ageeva L.D. Processing of REE-containing ores and concentrates // Procedia Chemistry. 2014. № 11. С. 119 .

119. Способ переработки монацитового концентрата: пат. 2151206 Рос. Федерация. № 99113391/12; заявл. 28.06.99; опубл. 20.06.00, Бюл. №17 .

120. Ануфриева А.В. Влияние вещественного состава монацита на эффективность его переработки [Электронный ресурс] / Материалы конференции «Ломоносов»: [сайт]. [2014]. URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_30_2745.htm (дата обр. 20.03.19) .

121. Hu X.W., Lin L.I., Gao B.L., Shi Z.N. et al. Thermal decomposition of ammonium hexafluoroaluminate and preparation of aluminum fluoride // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2011. Т. 21. №9. С. 2087-2092 .

122. Муслимова А.В., Шамин В.И., Молоков П.Б. и др. Исследование сернокислотной переработки монацита с предварительной обработкой бифторидом аммония: материалы / Железногорск: Изд-во "Перо", 2017. С. 106-108 .

123. Способ переработки монацитового сырья: пат. 2667932 Рос. Федерация. № 2017130644; заявл. 29.08.17; опубл. 25.09.2018, Бюл. № 27. 2 с .

124. Способ получения пирофосфата титана: пат. 1101407 СССР. № 3583360/23-26; заявл. 26.04.83; опубл. 07.07.84, Бюл. № 25. 3 с .

125. Способ получения пирофосфата титана: пат. 1738754 СССР. № 4868682/26; заявл. 03.07.90; опубл. 07.06.92, Бюл. № 21. 3 с .

Приложение А

Акт о реализации научных положений кандидатской диссертации



Акционерное общество
«СИБИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ»
(АО «СХК»)
Курчатова ул., 1, г. Северск Томской обл.,
636039
21.11.2017 № 11-02-81/19851
[Об использовании материалов
диссертационной работы]

УТВЕРЖДАЮ



И.о. технического директора,
канд. техн. наук

В.В. Тинин

11 2017 г.

А К Т

научно-технической комиссии о реализации научных положений кандидатской диссертации
Муслимовой Александры Валерьевны

Научно-техническая комиссия в составе председателя, ведущего специалиста производственно-технического отдела АО СХК, канд. физ.-мат. наук Крутых В.Н. и членов комиссии: руководителя проектного офиса АО СХК, канд. техн. наук Макасева А.Ю. и главного эксперта проектного офиса АО СХК, д-ра техн. наук, Шамина В.И., констатирует, что диссертационная работа А.В. Муслимовой, посвященная исследованиям переработки РЗЭ-содержащих концентратов, по своему содержанию рассматривает вопросы научного и производственного характера, соответствующие одному из неядерных направлений, разрабатываемых АО СХК.

Результаты проведенной работы способствовали решению важной задачи – разработке технологии РЗЭ-содержащих концентратов (монацита, ортита), состоящей из следующих основных стадий: предварительная обработка фторирующими агентами и отгонки части примесей в виде летучих соединений; взаимодействие с минеральными кислотами; выщелачивание в раствор ценных компонентов; очистка полученных растворов выщелачивания от радиоактивных и нерадиоактивных примесей различными методами. В результате проведенной работы получены очищенные коллективные растворы РЗЭ, пригодные для дальнейшего поэлементного разделения.

Апробирование приведенных в диссертационной работе результатов теоретических и практических исследований показало положительный эффект при переработке РЗЭ-содержащих концентратов с извлечением редкоземельных элементов по предложенной технологии. Для реализации технологии на АО СХК рекомендовано использование имеющегося оборудования, в частности шнековых реакторов с осциллирующим шнеком, с целью повышения эффективности переработки и получения полупродуктов в виде сухих порошков.

Председатель комиссии:

Ведущий специалист производственно-технического
отдела АО СХК, канд. физ.-мат. наук

Члены комиссии:

Руководитель проектного офиса АО СХК, канд. техн. наук
Главный эксперт проектного офиса АО СХК, д-р техн. наук

В.Н. Крутых

А.Ю. Макасеев

В.И. Шамин

Приложение Б

Технология переработки монацитовых концентратов фтораммонийно-сернокислотным способом

На основании проведенных исследований были предложены принципиальная и аппаратурно-технологическая схемы фтораммонийно-сернокислотной переработки МК, включающая стадии гидрофторирования МК, сульфатизации получаемого продукта и выщелачивания порошка сульфатов водой, представленная в п.5.3. Блок-схема с нумерацией потоков приведена на рисунке Б.1.

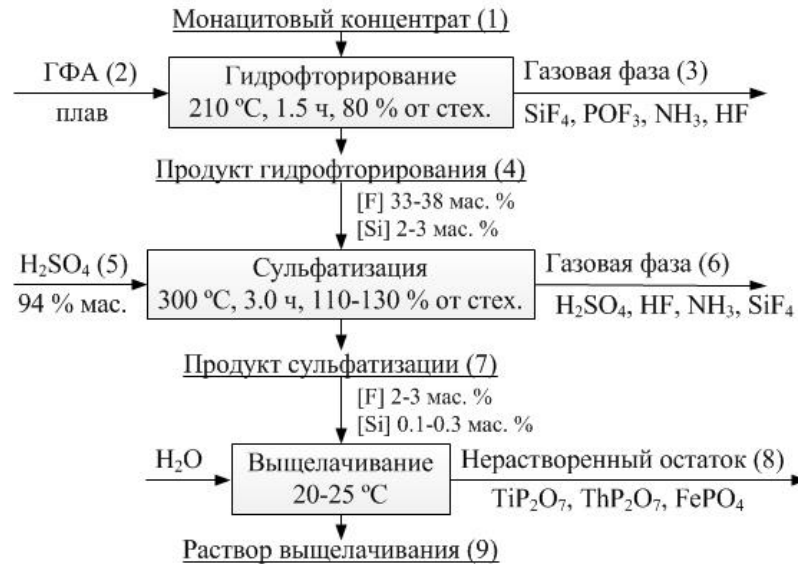


Рисунок Б.1 – Принципиальная блок-схема процесса фтораммонийно-сернокислотной переработки МК с нумерацией потоков

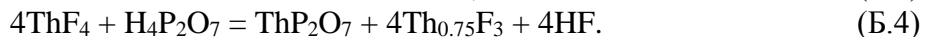
Материальный баланс. За основу расчета материального баланса процесса разложения монацитового концентрата был принят усредненный состав концентрата, приведенный в таблице Б.1.

Таблица Б.1 – Усредненный состав монацитовых концентратов (г. Красноуфимск)

Компонент	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	MgO	ZrO ₂	U ₃ O ₈	P ₂ O ₅	ThO ₂	P ₂ O	LP ₂ O	СТР ₂ O
Содержание, мас. %	3,6	2,8	4,0	2,2	1,4	1,2	3,0	0,2	22,2	4,8	54,0	50,81	3,19
Компонент	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
Содержание, мас. % к ΣР ₂ O	23,5	45,5	5,1	20,0	1,9	1,16	0,15	0,8	0,15	0,08	0,17	0,07	0,07

В таблицах Б.2 и Б.3 приведен материальный баланс процессов фторирования и сульфатизации МК в расчете на производительность по МК 100 т.

Так как торий в монаците может находиться в виде ортосиликата по хаттонитовой схеме замещения (п. 2.1.1), а также на основании результатов РФА (рисунок 5.15) для расчета приняты реакции:



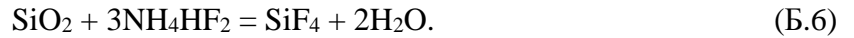
Условно примем, что при гидрофторировании выделяется столько пирофосфорной кислоты, сколько необходимо для образования пирофосфата тория.

По результатам микронзондирования (таблица 2.3) было получено, что содержание кремния в зерне монацита равно 0,71 мас. %, или 1,52 % мас. % в расчете на SiO₂. Примем, что

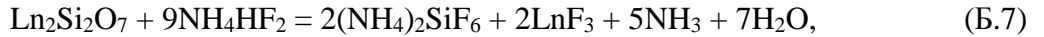
остальная часть кремния (2,48 мас. %) относится к примесным минералам концентрата (качество концентрата по результатам усредненного состава соответствует примерно 85 % обогащению по монациту), для которых запишем обобщенную реакцию:



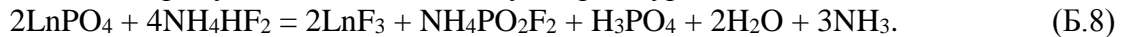
Также учтем, что при 210 °С часть кремния (21,6 % от содержания в исходном концентрате) реагирует непосредственно с фтороводородом (таблица 3.23):



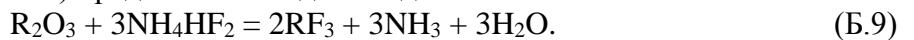
Небольшая часть РЗЭ легкой группы (Ln, расчетный средний атомный номер 141 г/моль) представлена дисиликатами (рисунок 2.7):



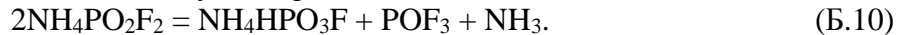
остальная часть – в виде фосфатов. Учитывая термодинамические расчеты (таблица 3.8), а также то, что выделяющаяся фосфорная кислота будет вступать во взаимодействие с аммиаком и фтороводородом или напрямую с ГФА, запишем суммарное уравнение:



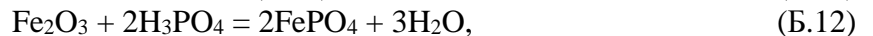
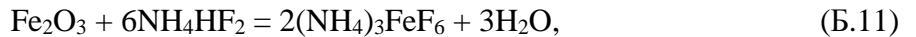
С учетом содержания фосфора часть РЗЭ средне-тяжелой группы (R, включая иттрий, средний атомный номер 144 г/моль) представим в виде оксидов:



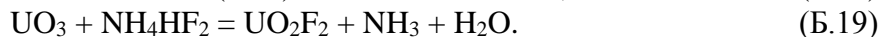
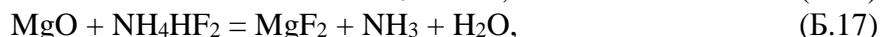
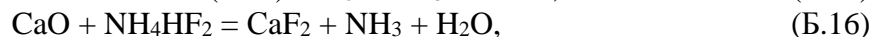
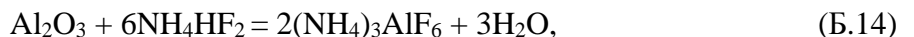
При проведении экспериментов при температуре, выбранной в качестве оптимальной, было получено, что 14,6 % фосфора от его содержания в исходном концентрате (таблица 3.23) переходит в газовую фазу, тогда необходимо учесть реакцию:



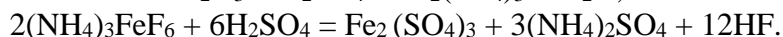
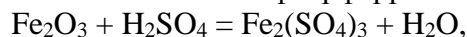
При 210 °С степень извлечения железа составила 31,6 % при максимально полученной в экспериментах 77,8 % (таблица 3.21). Учитывая, что по данным термогравиметрического анализа, соединения железа вступают в реакцию с ГФА раньше, чем фосфаты ЛРЗЭ (термогравиграмммы на рисунках 4.7 и 4.9), и соответственно, до начала выделения фосфорной кислоты, запишем расчет будем вести по следующим реакциям, предполагая, что часть фосфата железа образуется из оксида:



Для остальных компонентов расчет вели по реакциям взаимодействия соответствующих оксидов с ГФА:



Полученная твердая фаза далее направляется на стадию сульфатизации небольшим избытком серной кислоты (**30 % от стехиометрически необходимого**) при 300 °С. При этой температуре примем, что вся фосфорная кислота переходит в пиррофосфорную по реакции (Б.3) и происходит окончательное формирование фосфата железа по реакции (Б.13). Также учтем, что 12,3 % железа переходят в раствор выщелачивания при данных условиях (таблица 3.24), что связано с сульфатизацией н.о., а также частично гексафторферрата аммония:



оставшийся гексафторферрата аммония переходит в фосфат железа по реакции (Б.13).

Торий из нерастворенного остатка переходит в сульфат (степень выщелачивания 10,0 %, таблица 3.24):

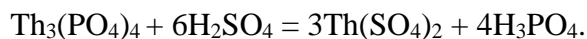


Таблица Б.2 – Материальный баланс процесса фторирования МК (на 100 тонн МК)

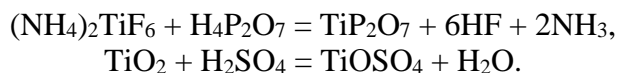
Приход				Расход			
Статья прихода		G, т	%	Статья расхода		G, т	%
1	Твердая фаза	168,096	100,0	1	Твердая фаза	135,244	80,5
1.1	Монацит	99,98	59,5	1.1	Продукты фторирования	119,272	71,0
1.1.1	Th ₃ (PO ₄) ₄	3,26	1,9	1.1.1	Малорастворимые	66,60	39,6
1.1.2	ThSiO ₄	2,95	1,8	1.1.1.1	Th _{0,75} F ₃	3,78	2,2
1.1.3	LnPO ₄	67,02	39,9	1.1.1.2	ThP ₂ O ₇	1,66	1,0
1.1.4	Ln ₂ Si ₂ O ₇	5,39	3,2	1.1.1.3	LnF ₃	49,73	29,6
1.1.5	RPO ₄	3,93	2,3	1.1.1.4	RF ₃	3,17	1,9
1.1.6	R ₂ O ₃	0,42	0,2	1.1.1.5	FePO ₄	3,83	2,3
1.1.7	SiO ₂	2,01	1,2	1.1.1.6	CaF ₂	2,79	1,7
1.1.8	Fe ₂ O ₃	3,60	2,1	1.1.1.7	MgF ₂	1,67	1,0
1.1.9	Al ₂ O ₃	2,80	1,7	1.1.2	Хорошо растворимые	52,672	31,3
1.1.10	TiO ₂	2,20	1,3	1.1.2.1	(NH ₄) ₂ SiF ₆	10,42	6,2
1.1.11	CaO	2,00	1,2	1.1.2.2	H ₃ PO ₄	9,442	5,6
1.1.12	MgO	1,20	0,7	1.1.2.3	NH ₄ PO ₂ F ₂	3,48	2,1
1.1.13	ZrO ₂	3,00	1,8	1.1.2.4	NH ₄ HPO ₃ F	5,32	3,2
1.1.14	UO ₃	0,20	0,1	1.1.2.5	(NH ₄) ₃ FeF ₆	4,0	2,4
1.1.15	H ₂ O	0,02	0,01	1.1.2.6	(NH ₄) ₃ AlF ₆	9,63	5,7
1.2	NH₄HF₂	68,096	40,5	1.1.2.7	(NH ₄) ₂ TiF ₆	4,90	2,9
–	–	–	–	1.1.2.8	(NH ₄) ₂ ZrF ₆	5,29	3,1
–	–	–	–	1.1.2.9	UO ₂ F ₂	0,19	0,1
–	–	–	–	1.2	Неразложившийся остаток	15,972	9,5
–	–	–	–	1.2.1	Th ₃ (PO ₄) ₄	0,652	0,4
–	–	–	–	1.2.2	LnPO ₄	13,40	7,9
–	–	–	–	1.2.3	RPO ₄	0,79	0,5
–	–	–	–	1.2.4	SiO ₂	0,05	0,03
–	–	–	–	1.2.5	Fe ₂ O ₃	0,14	0,1
–	–	–	–	1.2.6	Al ₂ O ₃	0,28	0,2
–	–	–	–	1.2.7	TiO ₂	0,22	0,1
–	–	–	–	1.2.8	MgO	0,12	0,1
–	–	–	–	1.2.9	ZrO ₂	0,30	0,2
–	–	–	–	1.2.10	UO ₃	0,02	0,01
–	–	–	–	2	Газовая фаза	32,852	19,5
–	–	–	–	2.1	HF	2,194	1,3
–	–	–	–	2.2	NH ₃	12,008	7,1
–	–	–	–	2.3	H ₂ O	13,17	7,8
–	–	–	–	2.4	SiF ₄	0,75	0,4
–	–	–	–	2.5	POF ₃	4,73	2,8
ИТОГО		168,096	100,0	ИТОГО		168,096	100,0

Примечание: Ln – сумма редкоземельных элементов легкой группы (La-Nd), а R – средне-тяжелой (Y, Sm-Lu).

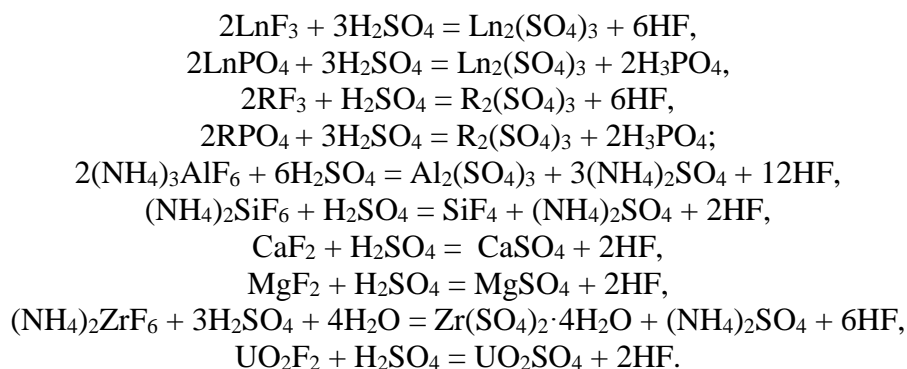
Таблица Б.3 – Материальный баланс процесса сульфатизации продукта фторирования МК

Приход				Расход			
Статья прихода		G, т	%	Статья расхода		G, т	%
1	Твердая фаза	135,244	54,3	1	Продукты сульфатизации	206,949	83,1
1.1	Продукты фторирования	119,272	47,9	1.1	Растворимые	188,039	75,5
1.1.1	Малорастворимые	66,60	26,8	1.1.1	H ₄ P ₂ O ₇	2,64	1,1
1.1.1.1	Th _{0,75} F ₃	3,78	1,5	1.1.2	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1,07	0,4
1.1.1.2	ThP ₂ O ₇	1,66	0,7	1.1.3	(NH ₄) ₂ SO ₄	21,12	8,5
1.1.1.3	LnF ₃	49,73	20,0	1.1.4	Th(SO ₄) ₂	0,77	0,3
1.1.1.4	RF ₃	3,17	1,3	1.1.5	TiOSO ₄	0,02	0,0
1.1.1.5	FePO ₄	3,83	1,5	1.1.6	NH ₄ PO ₂ F ₂	3,48	1,4
1.1.1.6	CaF ₂	2,79	1,1	1.1.7	NH ₄ HPO ₃ F	5,32	2,1
1.1.1.7	MgF ₂	1,67	0,7	1.1.8	H ₃ PO ₄	5,90	2,4
1.1.2	Хорошо растворимые	52,672	21,2	1.1.9	Ln ₂ (SO ₄) ₃	86,90	34,9
1.1.2.1	(NH ₄) ₂ SiF ₆	10,42	4,2	1.1.10	R ₂ (SO ₄) ₃	5,44	2,2
1.1.2.2	H ₃ PO ₄	9,442	3,8	1.1.11	Al ₂ (SO ₄) ₃	8,44	3,4
1.1.2.3	NH ₄ PO ₂ F ₂	3,48	1,4	1.1.12	CaSO ₄	4,86	2,0
1.1.2.4	NH ₄ HPO ₃ F	5,32	2,1	1.1.13	MgSO ₄	3,23	1,3
1.1.2.5	(NH ₄) ₃ FeF ₆	4,0	1,6	1.1.14	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	7,79	3,1
1.1.2.6	(NH ₄) ₃ AlF ₆	9,63	3,9	1.1.15	UO ₂ SO ₄	0,23	0,1
1.1.2.7	(NH ₄) ₂ TiF ₆	4,90	2,0	1.1.16	H ₂ SO ₄ (избыток 30 %)	24,67	9,9
1.1.2.8	(NH ₄) ₂ ZrF ₆	5,29	2,1	1.1.17	H ₂ O	6,159	2,5
1.1.2.9	UO ₂ F ₂	0,19	0,1	1.2	Малорастворимые	18,91	7,6
1.2	Н.о.	15,972	6,4	1.2.1	FePO ₄	5,98	2,4
1.2.1	Th ₃ (PO ₄) ₄	0,652	0,3	1.2.2	Th _{0,75} F ₃	3,78	1,5
1.2.2	LnPO ₄	13,40	5,4	1.2.3	ThP ₂ O ₇	1,66	0,7
1.2.3	RPO ₄	0,79	0,3	1.2.4	TiP ₂ O ₇	6,08	2,4
1.2.4	SiO ₂	0,05	0,0	1.2.5	SiO ₂	0,05	0,0
1.2.5	Fe ₂ O ₃	0,14	0,1	1.2.6	LnF ₃	0,60	0,2
1.2.6	Al ₂ O ₃	0,28	0,1	1.2.7	RF ₃	0,04	0,0
1.2.7	TiO ₂	0,22	0,1	1.2.8	Al ₂ O ₃	0,28	0,1
1.2.8	MgO	0,12	0,0	1.2.9	MgO	0,12	0,0
1.2.9	ZrO ₂	0,30	0,1	1.2.10	ZrO ₂	0,30	0,1
1.2.10	UO ₃	0,02	0,0	1.2.11	UO ₃	0,02	0,0
2	Серная кислота	113,715	45,7	2	Газовая фаза	42,04	16,9
2.1	H ₂ SO ₄	82,222	33,0	2.1	NH ₃	1,57	0,6
2.2	H ₂ SO ₄ (избыток 30 %)	24,67	9,9	2.2	HF	34,38	13,8
2.3	H ₂ O	6,823	2,7	2.3	SiF ₄	6,09	2,4
ИТОГО			100,0	ИТОГО			100,0

Степень выщелачивания титана не превышает 0,4 %, что связано с преимущественным образованием его пирофосфата:



Для остальных компонентов расчет вели с учетом известных степеней извлечения по реакциям:



Аппаратурно-технологическая схема процесса. Аппаратурно-технологическая схема процесса фтораммонийно-сернокислотной переработки МК приведена на рисунке Б.2. В таблицу Б.4 сведено основное оборудование аппаратурно-технологической схемы и его характеристики с учетом производительности по МК 8000 тонн/год.

Исходный гидрофторид аммония загружают в ёмкости-дозаторы А4, где происходит его плавление. МК подают при помощи дозатора А2.

Фторированием МК происходит в аппарате А4. Гидрофторид аммония подают в недостатке 10 % – основная цель вскрыть кремний-составляющую концентрата и высвободить РЗМ для более полной сульфатизации. Использование недостатка реагента позволяет получить сыпучий порошок для последующих операций, что снижает вероятность забивки штуцеров разгрузки шнекового аппарата и повышает эффективность следующей сульфатизации за счет увеличения поверхности реагирования. Отходящие газы поступают в конденсатор А31 для выделения NH_4F и далее на очистку.

Полученный продукт гидрофторирования поступает на сульфатизацию в аппарат А5, куда также подают концентрированную серную кислоту из емкости А32. Отходящие газы поступают в конденсатор А31 для выделения H_2SO_4 и далее на очистку.

Продукт сульфатизации направляют на выщелачивание в аппараты А6 и А7. Порошок сульфатов РЗМ выщелачивают при температуре 20 °С, Т:Ж = 1:3. Выщелачивание проводят при интенсивном перемешивании 2 часа в каскаде из 2-х аппаратов. Пульпа из реактора А6 перетоком поступает во второй реактор каскада А7 на центрифугирование в аппарата А8, откуда нерасстворенный остаток, содержащий основную часть тория, титана и железа в виде фосфорных соединений, собирается в емкость А9, а фугат направляется далее на очистку РЗЭ.

Дальнейшая переработка получаемых растворов выщелачивания возможна по стандартным схемам аффинажа растворов сульфатов РЗЭ от радиоактивных и балластных примесей, в частности:

1) методы избирательного осаждения фосфата тория при определенном значении рН раствора (метод ступенчатой нейтрализации);

2) методы выделения тория в виде безводных или гидратированных сульфатов, менее растворимых, чем сульфаты РЗЭ;

3) методы избирательного осаждения РЗЭ в виде двойных сульфатов с натрием с последующим выделением из раствора оксалата тория;

и другие. Далее рассмотрен вариант осаждения гидроксидов РЗЭ растворами щелочей, аппаратурно-технологическая схема переработки приведена на рисунке Б.3.

Фугат из аппарата А8 поступает перетоком в аппарат осаждения примесей А10. Осаждение проводят 20 % (мас.) раствором NaOH . Сульфат радия из цепочек распада Th-232, U-238 не растворяется в NaOH и адсорбируется и сокристаллизуется с сульфатами и

гидроксидами (преимущественно 2-х валентными) и с ними же отделяется от РЗМ. Глубокая очистка тория и урана от радия проводится при карбонатном отделении примесей от тория и радия. Во второй аппарат каскада осаждения гидроксидов примесей А11 добавляют флокулянт-коагулянт ВПК-402, в результате происходит флокуляция тонких осадков гидроксидов в относительно крупные глобулы с целью увеличения скорости центрифугирования пульпы. Флокулянт ВПК-402 применяется для очистки питьевой воды. При температуре более 45 °С он разлагается.

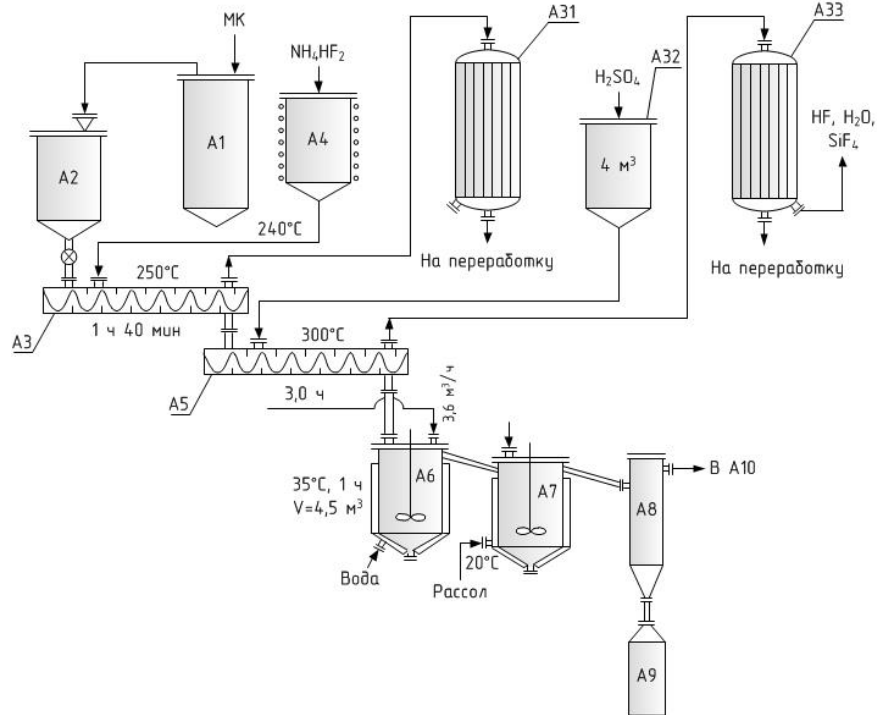


Рисунок Б.2 – Аппаратурно-технологическая схема переработки монацитового концентрата фтораммонийно-сернокислотным способом

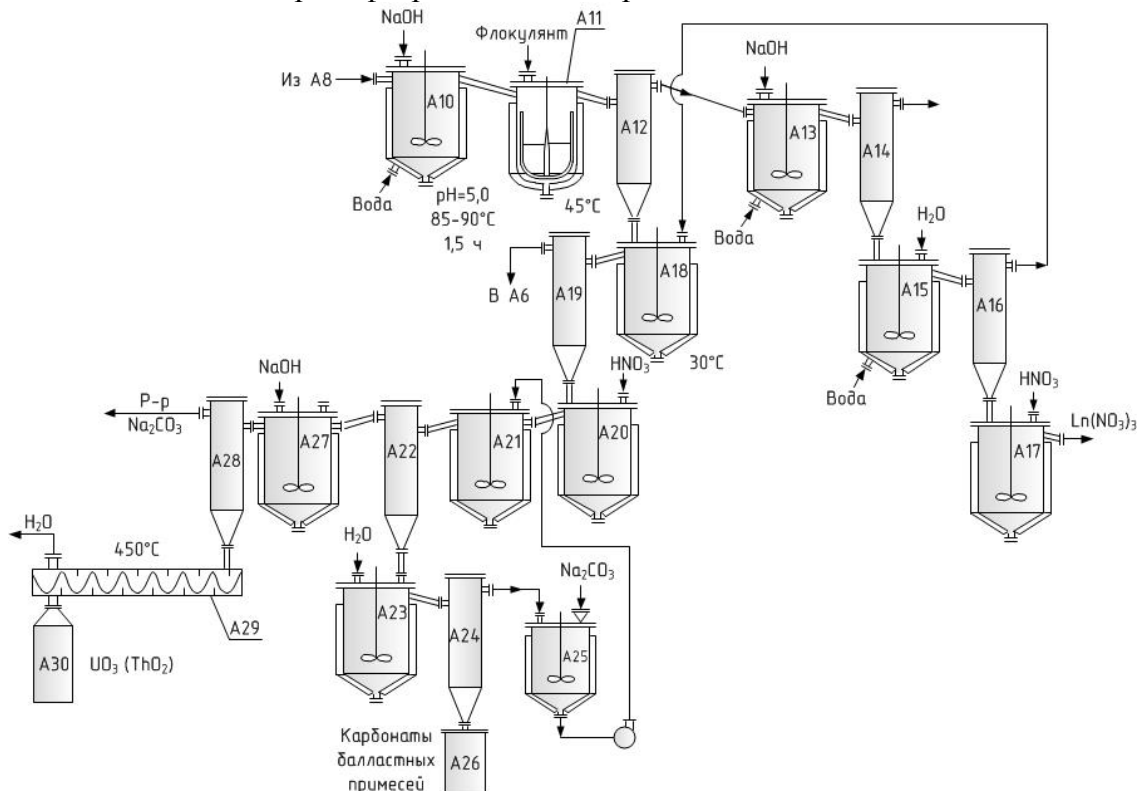


Рисунок Б.3 – Аппаратурно-технологическая схема переработки растворов выщелачивания, полученных по фтораммонийно-сернокислотному способу

Таблица Б.4 – Характеристики основного оборудования аппаратурно-технологической схемы

№	Наименование	Назначение	Характеристика
A1	Емкость-сборник	Хранение МК	–
A2	Емкость-дозатор	Дозирование МК	Материал сталь Ст.10. Оборудован секторным питателем для подачи монацита во фторатор А3. Диаметр секторного питателя 250 мм.
A3	Печь с шнеком-осциллятором	Вскрытие монацита NH_4HF_2	$G = 1,25$ т/час. $\varphi = 0,25$. Время пребывания реакционной массы в аппарате 1,5 ч, $d = 0,6$ м $l = 5$ м, диаметр вала шнека 0,15 м. Материал реактора сталь 06ХН28МДТ. Толщина стенки 14-16 мм. Редуктор обеспечивает скорость вращения вала шнека от 0 до 90 об./мин и возвратно-поступательное движение вала на период витка шнека.
A4	Емкость-дозатор	Подготовка и дозирование плава NH_4HF_2	$G = 205$ кг/сутки, 140 °С. Объем аппарата 1,5 м ³ . Аппараты оборудованы якорными мешалками, 60 об/мин. Материал аппаратов сталь 12Х18Н10Т. Толщина стенки > 8 мм.
A5	Печь с шнеком-осциллятором	Сульфатизация продукта фторирования МК	Температура реакционной смеси 300-310 °С. Материал реактора сталь 06ХН28МДТ. Толщина стенки 14-16 мм. Редуктор обеспечивает скорость вращения вала шнека от 0 до 90 об/мин и возвратно-поступательное движение вала на период витка шнека.
A6	Реактор выщелачивания	Выщелачивание сульфатов	$G = 1$ т/час. Температура 30 °С. Реактор оборудованы мешалкой, объем реактора 4,5 м ³ . Материал полипропилен.
A7	Реактор выщелачивания	Выщелачивание сульфатов	Температура 20 °С. Реактор оборудованы мешалкой, объем реактора 4,5 м ³ . Материал полипропилен.
A8	Центрифуга	Разделение на раствор, содержащий сульфаты РЗМ и примесей, и нерастворенный остаток, содержащий фосфаты и пирофосфаты тория, титана, железа	Центрифуга СвердловскийХиммаша вертикальная, тарельчатая, Н-350, материал 12Х18Н10Т. Мощность двигателя 11 кВт
A9	Емкость-сборник	Сбор нерастворенного остатка	–
A10	Реактор осаждения	Осаждение гидроксидов примесей	$\text{pH} = 4,5-5,2$. Температура осаждения 85-90 °С. Концентрация NaOH 20 %. Объем 6,0 м ³ . Материал аппаратов – полипропилен. Время осаждения 1,5 часа.
A11	Коагулятор	Доосаждение и коагуляция гидроксидов примесей	Коагулянт ВПК-402. Объем 6,0 м ³ . Объем аппарата 5,0 м ³ . Аппарат оборудован тихоходной якорной мешалкой. Материал полипропилен. Добавка коагулянта ВПК-402 0,05 % от массы твердого материала.
A12	Центрифуга	Разделение на раствор, содержащий сульфат натрия и сульфаты РЗМ, и осадок гидроксидов примесей	Центрифуга СвердловскийХиммаша вертикальная, тарельчатая, Н-350, материал 12Х18Н10Т. Мощность двигателя 11 кВт
A13	Реактор осаждения	Осаждение гидроксидов РЗМ	Материал аппарата – полипропилен. Объем аппарата 6 м ³ . $\text{pH} = 6,3 - 6,5$. Аппарат оборудован мешалкой. Время реакции 1,5 часа.
A14	Центрифуга	Отделение гидроксидов РЗМ	$V_{\text{пульпы}} = 4,5$ м ³ /час/ Содержание твердого в пульпе 264 кг/час. Расход. Центрифуга СвердловскийХиммаша вертикальная, тарельчатая, Н-350 их 12Х18Н10Т.
A15	Репульпатор	Промывка гидроксидов РЗМ от балластных примесей	$\text{pH} = 6,0 - 6,5$, Т:Ж = 1:3. Температура 20-25 °С. $G = 264$ кг/час. Объем воды на промывку 3,6 м ³ /час. Объем реактора 4,5 м ³ . Материал полипропилен.
A16	Центрифуга	Центрифугирование гидроксидов РЗМ после промывки	Содержание твердого в пульпе 264 кг/час. Расход пульпы 4,6 м ³ /час. Центрифуга СвердловскийХиммаша вертикальная, тарельчатая, Н-350 их 12Х18Н10Т.
A17	Реактор	Растворение гидроксидов	$G(\text{гидроксидов РЗМ}) = 264$ кг/час. Для растворения

№	Наименование	Назначение	Характеристика
	растворения	РЗМ в азотной кислоте	применяется азотная кислота 56 %, расход 408 л/час. Для кондиционирования добавлено воды 271 л/час. Материал сталь 12Х18Н10Т. Объем аппарата 1,5 м ³ . Аппарат оборудован мешалкой. Время растворения 1,0 час.
A18	Репульпатор	Отмывка гидроксидов примесей от сульфатов РЗМ	Температура 20-25 °С. Материал полипропилен. Интенсивное перемешивание. продолжительность 1 ч.
A19	Центрифуга	Центрифугирование пульпы гидроксидов примесей	Центрифуга СverdНИИХиммаша вертикальная, тарельчатая, Н-350, материал 12Х18Н10Т. Мощность двигателя 11 кВт
A20	Реактор растворения	Растворение гидроксидов примесных элементов	Для растворения применяется азотная кислота 56 %, расход 336 л/час. Материал сталь 12Х18Н10Т. Объем аппарата 1,0 м ³ . Аппарат оборудован мешалкой. Время растворения 1,0 час.
A21	Реактор осаждения	Осаждение карбонатов примесей и растворение карбонатов урана и тория с Na ₂ CO ₃	pH 8,5-9,0. Температура 85 ± 5 °С, реактор с мешалкой, объем реактора 2,5 м ³ . Материал полипропилен.
A22	Центрифуга	Центрифугирование пульпы гидроксидов примесей	Содержание твёрдого в пульпе 96 кг/час. Расход пульпы 1,230 м ³ /час. Центрифуга СverdНИИХиммаша вертикальная, тарельчатая, Н-350 их 12Х18Н10Т. Мощность двигателя 11 кВт.
A23	Репульпатор	Промывка карбонатов примесей	Промывка горячей водой при Т:Ж = 1:3. Температура 60-65 °С. Промывка проводится при интенсивном перемешивании 1 час. На промывку поступает карбонатов 96 кг/час (691 т/год). Объем воды на промывку 1,1 м ³ /час. Объем реактора 2,5 м ³ . Материал полипропилен.
A24	Центрифуга	Центрифугирование пульпы гидроксидов примесей	Содержание твёрдого в пульпе 96 кг/час. Расход пульпы 1,15 м ³ /час. Центрифуга СverdНИИХиммаша вертикальная, тарельчатая, Н-300 из 12Х18Н10Т. Мощность двигателя 11 кВт.
A25	Реактор приготовления соды	Приготовление раствора 18 мас. % Na ₂ CO ₃	Температура 60-65 °С. Материал полипропилен. Объем одного реактора 4,0 м ³ .
A26	Контейнер	Сбор осадка карбонатов примесей	Содержание твёрдого в пульпе 96 кг/час. Расход пульпы 1,3 м ³ /час. Центрифуга СverdНИИХиммаша вертикальная, тарельчатая, Н-300 из 12Х18Н10Т.
A27	Реактор получения Th(OH) ₄	Осаждение гидроксидов тория и урана из карбонатов	V = 1,23 м ³ /час. Объем аппарата 2,5 м ³ . Материал – полипропилен. Время осаждения при температуре 80-85 °С 1,5 часа.
A28	Центрифуга	Центрифугирование	-
A29	Печь с шнеком-осциллятором	СушкаПрокатка гидроксида тория	G(Th(OH) ₄) = 37 кг/ч. ω (H ₂ O) = 20 %. ρ = 2,1. V _{загр.} = 21 л. φ = 0,25 V _{печи} = 82 л. Длина греющей камеры 4,0 м, диаметр 0,16 м.
A30	Емкость-сборник	Сбор продукта после сушки гидроксида тория	-
A31	Конденсатор	Кондесация NH ₄ F	S = 250 м ² . Ø = 1,6 м. Н = 4,5 м. Материал 06ХН28МДТ (графит)
A32	Мерник	Подача H ₂ SO ₄	Материал 12Х18Н10Т
A33	Конденсатор	Конденсация H ₂ SO ₄	S = 80 м ² . Ø = 1,4 м, Н = 3 м. Материал 12Х18Н10Т

Пульпа гидроксидов примесей самотёком поступает в устройство разделения пульпы (A12) на раствор и осадок гидроксидов. После центрифугирования раствор, содержащий сульфат натрия и сульфаты РЗМ, направляется на осаждение гидроксидов РЗМ при pH=6,3-6,5 в аппарат A13. Осадок гидроксидов примесей направляется на отмывку от РЗМ в аппарат A18.

Промывка в аппарате A18 происходит в слабокислой среде pH = 5,0-5,5 в течение

1,0 часа, пульпа затем поступает самотёком поступает в устройство разделения пульпы на раствор и осадок гидроксидов примесей (A19). После центрифугирования раствор (фугат), содержащий некоторое количество сульфатов РЗМ, направляют на выщелачивание в А6. Осадок гидроксидов примесей направляется на растворение азотной кислотой в А20.

В осадителе А13 происходит осаждение гидроксидов РЗМ при добавлении 20 % NaOH до pH = 6,3-6,5 при температуре 80-85 °С. Раствор самотёком перетекает в аппарат А14 на центрифугирование. После центрифугирования раствор, содержащий сульфат и фосфат натрия, направляется на утилизацию. Осадок гидроксидов РЗМ направляется на промывку водой в аппарат А15.

Пульпа из А15 переливом поступает на центрифугу А16. После центрифугирования раствор, содержащий некоторое количество РЗМ, примеси и основную массу сульфата и фосфата натрия, направляется на утилизацию. Осадок гидроксидов РЗМ направляется на растворение минеральной кислотой для подготовки к экстракции в аппарат А17. Растворение проводят в азотной кислоте 56 мас. %. В результате получают раствор с концентрацией группы нитратов РЗМ 250-300 г/дм³, который далее направляют на экстракционную переработку.

В аппарате А20 происходит растворение гидроксидов примесных элементов, полученных после центрифугирования в аппарате А19), в азотной кислоте. Для растворения применяется азотная кислота 56 %. Избыток кислоты в нитратах примесных элементов 1 моль/л. Раствор самотёком перетекает в аппарат А21 на карбонатное осаждение примесей. Также в реактор А21 из аппарата А25 поступает раствор Na₂CO₃ (18 мас. %) до достижения pH = 8,5-9,0. Слив пульпы карбонатов происходит на центрифугу А22.

После центрифугирования в аппарате А22 фугат, содержащий растворённые карбонаты урана и тория, направляют на осаждение гидроксидов урана и тория в А27. Осадок карбонатов примесей направляется на промывку горячей водой от остатков карбонатов тория и урана в А23. Промытая пульпа переливом поступает на центрифугу А24, полученный фугат, содержащий растворённые карбонаты урана и тория, направляют на приготовление раствора соды. Осадок карбонатов примесей собирается в бочки и направляется на захоронение.

В аппарат А27 также поступает раствор NaOH (20 мас. %). Осаждение проводят при 80-85 °С. Полученная пульпа самотёком перетекает в аппарат А28 на центрифугирование.

На сушку-прокалку в А29 при температуре 50 °С поступают гидроксиды урана и тория. Осадок содержит воду и карбонат натрия (соду), также в аппарат поступает аммиак. После получения гидроксидов РЗМ в аппарате А17 получают концентрацию группы нитратов РЗМ 250-300 г/дм³. После прокалки гидроксида тория в аппарате А29 получают концентрат оксида урана с оксидом тория (~6 %) с некоторым содержанием карбоната натрия (~5 %).

Распределения тория по продуктам технологии и характеристика получаемых продуктов. На основании полученных экспериментальных данных составили схему **распределения тория по продуктам** технологии (до переработки растворов выщелачивания) при условии измельчения продуктов в процессе фторирования и сульфатизации, с нумерацией потоков, обозначенных на рисунке Б.1, и приведенную в таблице Б.5.

При анализе твердых продуктов фторирования и сульфатизации не обнаружено значительных перераспределений тория между твердой и газообразной фазами – содержание тория в твердых продуктах соответствовало количеству тория, внесенного с монацитом.

В раствор выщелачивания сульфатной массы переходит лишь 2,7-6,2 % тория от исходного количества, что при 10-кратном избытке выщелачивающей воды соответствует концентрации 0,07-0,58 г/дм³.

Основная часть тория (до 97,3 %) остается в нерастворенном остатке от выщелачивания, связанная в малорастворимые фосфаты. Дальнейшая переработка полученного продукта с целью отделения фосфора от тория может быть проведена щелочным способом по аналогии с щелочной схемой переработки монацита. В то же время следует отметить присутствие в нерастворенном остатке значительных количеств железа и титана, что усложнит щелочную переработку из-за образования тонких гидроксидов железа, усложняющих процесс фильтрации.

Из таблицы Б.5 видно, что получаемый после выщелачивания сульфатов

нерастворенный остаток может содержать до 8,7 мас. % Th, а также значительное количество фосфора, железа. Часть примесей представлена в виде нерастворенных при выщелачивании сульфатов. Также может присутствовать до 3,7 мас. % РЗЭ. Масса нерастворенного остатка в зависимости от условий сульфатизации и выщелачивания составляет величину от 60 до 100 % от исходно взятого МК, рассчитанная активность 1200,0 кБк/кг. Получаемый торий-содержащий нерастворенный остаток направляют на хранение национальному оператору.

Раствор в зависимости от выбранных условий выщелачивания может составлять по массе 250-2000 % от исходно взятого МК. Необходимость применения избытка воды для выщелачивания связана с полнотой перевода сульфатов РЗЭ в раствор. Основной примесью в растворе является фосфор.

Технико-экономическая оценка. В рамках совместных работ с АО «СХК» был разработан бизнес-план производства по переработке рудных концентратов редкоземельных металлов и получению высокотехнологичной продукции на их основе (№ 100/63.БП, 2013 г.). В результате было получено, что при переработке 2000 тонн/год концентрата прогнозируемые инвестиционные затраты по проекту составят 2 546 544,4 тыс. руб. Прогнозируемая отпускная цена единицы готовой продукции с НДС составит:

- для концентрата, содержащего оксиды La, Ce, Pr, Nd, Sm, – 471,4 руб./кг;
- для концентрата, содержащего оксиды Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, – 12 735,6 руб./кг;
- для концентрата, содержащего оксиды Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, – 4 123,3 руб./кг,

кроме того, в качестве готовой продукции рассмотрен выпуск оксидов иттрия и самария, лигатур Nd-Fe и Dy-Fe, сплава Nd-Fe-B и высокоэнергетических постоянных магнитов на его основе. Чистый дисконтированный доход составил 2 348,7 млн. руб., внутренняя норма рентабельности – 31,4 % на 10-м шаге реализации проекта. Срок окупаемости с учетом дисконтирования 5,87 лет.

Рассчитанные технико-экономические показатели указывают на экономическую привлекательность коммерческого проекта и целесообразность его реализации.

Таблица Б.5 – Распределение ряда соединений по потокам технологии при $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 110\text{-}130\%$

Элемент или соединение, взятое для расчета	Моначит (1)		ГФА (2)		Г.ф. (3)		Фториды (4)		H_2SO_4 92 мас. % (5)		Г.ф. (6)		Сульфаты (7)		н.о. (8)		Раствор (9)	
	мас. %	% от исх.	мас. %	% от исх.	мас. %	% от исх.	мас. %	% от исх.	мас. %	% от исх.	мас. %	% от исх.	мас. %	% от исх.	мас. %	% от исх.	г/дм ³	% от исх.
Si	1,6	100	-	-	0,8	27,6	0,9	78,4	-	-	1,2	75,7	<0,1	<2,7	0,04-0,07	<2,7	<0,01	<0,1
P	8,7	100	-	-	1,3	14,6	5,1	85,4	-	-	0,9	11,1	$\frac{3,2}{2,7}$	74,3	$\frac{5,16-4,01}{8,60-6,68}$	79,8-62,1	$\frac{5,20-9,80}{0,65-1,23}$	20,2-37,9
Fe	2,4	100	-	-	-	-	1,7	100	-	-	-	-	$\frac{1,2}{1,0}$	100	$\frac{2,11}{3,52}$	88,0	$\frac{1,16}{0,15}$	12,0
Ti	1,7	100	-	-	-	-	1,17	100	-	-	-	-	$\frac{0,85}{0,71}$	100	$\frac{1,69}{2,82}$	99,6	$\frac{0,03}{0,003}$	0,4
Th	5,4	100	-	-	-	-	3,7	100	-	-	-	-	2,7-2,2	100	$\frac{5,04-5,23}{8,40-8,72}$	93,8-97,3	$\frac{1,33-0,58}{0,17-0,07}$	6,2-2,7
U	0,16	100	-	-	-	-	0,11	100	-	-	-	-	0,08	100	0,01	3,6	$\frac{0,62}{0,08}$	96,4
PЗЭ	37,1	100	-	-	-	-	25,6	100	-	-	-	-	$\frac{18,6}{15,5}$	100	$\frac{2,23-0,37}{3,72-0,62}$	6,0-1,0	$\frac{139,5-146,9}{17,4-18,4}$	94,0-96,0
NH ₃	-	-	29,9	100	29,3	47,6	9,2	52,4	-	-	8,2	33,2	2,8	19,3	3,9	9,9	2,5	26,1
HF	-	-	70,1	100	54,6	37,8	25,7	62,2	-	-	32,4	56,0	2,1	6,2	3,0	2,7	1,9	7,1
SO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	75,1	100	17,2	9,1-23,1	50,4	76,9-90,9	36,9	10,3	53,5	85,0

A(U-235)* 1,6·10⁵A(Th-232)* 1,3·10⁶A(Th+U)* 1,5·10⁶1,1·10⁵9,0·10⁵1,0·10⁶8,0·10⁴5,4·10⁵6,2·10⁵10,0·10³ Бк/кг1,2·10⁶ Бк/кг1,2·10⁶ Бк/кг

Примечание: * – Расчетная величина без дочерних продуктов распада. ** – Масса по отношению к массе исходного МК.