На правах рукописи

Муслимова Александра Валерьевна

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре «Химия и технология материалов современной энергетики» Северского технологического института – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт» (СТИ НИЯУ МИФИ).

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор **Софронов Владимир Леонидович,** профессор кафедры «Химия и технология материалов современной энергетики» Северского технологического института – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт»
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, доцент **Крайденко Роман Иванович,** директор департамента химических технологий, легирующих и армирующих добавок Общества с ограниченной ответственностью «Институт легких материалов и технологий»
	кандидат технических наук **Галиева Жанетта Николаевна**, заместитель генерального директора по науке Общества с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных Технологий», группа компаний «Скайград»
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»)

Защита состоится 27 июня 2019 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.09 при Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева (125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1) в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева и на официальном сайте https://diss.muctr.ru/author/1104/.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.09,
кандидат технических наук, доцент Растунова И.Л

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Новейшие технологии, которые обеспечивают научно-технический прогресс (атомная энергетика, лазерные технологии, электронно-вычислительная техника, волоконная оптика, высокоэнергетические магниты и т.д.), опираются на уникальные физические свойства редкоземельных элементов (РЗЭ) и их соединений.

Китай является основным поставщиком РЗМ (до 95 % мирового производства). В России в настоящее время производство РЗЭ практически отсутствует, за исключением извлечения РЗЭ в небольших количествах из апатитового сырья, продуктов его переработки (ООО «ЛИТ», ГК «Скайград», ОАО «ГМЗ», ПАО «Акрон») 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 источником экологической и социальной напряженности в регионе. На данный момент не сделан окончательный выбор способа переработки концентратов. Щелочная и сернокислотная технологии предполагают отделение тория от РЗЭ при гидрометаллургической переработке, что увеличивает объем жидких радиоактивных отходов (ЖРО). 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», и 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. Исследованиям по переработке РЗ-сырья, в том числе монацита, посвящены работы Косынкина В.Д., Моисеева С.Д. (АО «ВНИИХТ»); Чекмарева А.М. (РХТУ им. Д.И. Менделеева); Валькова А.В. (НИЯУ МИФИ); Ануфриевой С.И. (ФГБУ «ВИМС»); Кузьмина В.И. (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). Исследования

вещественного состава разных партий концентратов с базы хранения ГКУ СО «УралМонацит» проведены Репиной С.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.), египетских (Abdel-Rehim A.M.), индийских (Goswami D.), китайских (Wu W.Y.), американских (Brisson V.L.) 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 термогравиметрическим методом;

3) исследовать фтораммонийно-сернокислотный способ вскрытия монацитового концентрата, сравнить его с кислотными методами (азотнокислотным и сернокислотным) и предложить технологическую схему его переработки.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1) установлены условия фтораммонийно-сернокислотного 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 гидродифторидом аммония термогравиметрическим методом, и определены кажущиеся энергии активации стадий процесса;

3) показано, что при взаимодействии монацитового концентрата с гидродифторидом 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 пирофосфорную кислоту, образует пирофосфат тория;

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

Практическая значимость:

1) разработан фтораммонийно-сернокислотный 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 гидродифторида аммония в количестве 80 % и серной кислоты в количестве 110-130 % от стехиометрически необходимых;

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрены актуальность работы, степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методы исследования, научные положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

В первой главе представлен обзор научно-технической литературы и патентных источников. На данный момент предложено большое число различных методов вскрытия монацита, из которых нашли промышленное применение сернокислотный и щелочной. Методы спекания зачастую позволяют уже на первой стадии химической переработки монацита очиститься от ряда примесей, но требуют проведения процесса при достаточно высоких температурах.

Для монацита, в целом, характерна высокая взаимная растворимость и широкий изоморфизм с хаттонитом ($ThSiO_4$). В случае, если он представлен вростками, возможно снижение степени извлечения РЗЭ при кислотной переработке. Применение фторсодержащих реагентов позволяет эффективно разрушить кристаллическую решетку минерала монацита и удалить кремний-составляющую. Предложена двухстадийная переработка монацитового концентрата: фторирование гидродифторидом аммония и сульфатизация 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.

Во второй главе рассмотрены результаты исследований особенностей вещественного состава исходного сырья методами ситового, рентгенофлуоресцентного, атомно-эмиссионного и масс-спектрального, нейтронно-активационного анализов, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с микрозондовым анализом и рентгенофазового анализа (РФА).

Для исследований в рамках хоздоговорных работ с АО «СХК» в 2012 г. была сформирована партия монацитового концентрата массой 50 кг из склада № 12 ГКУ СО «УралМонацит» (партия 158, место 45). По результатам ситового анализа получено, что основная фракция концентрата (79,8 %) относится к классу крупности (+0,16)…(–0,5) мм. Содержание РЗО (включая иттрий) в концентрате соответствует 44,19-44,43 мас. %, преобладают РЗЭ легкой группы (94,5 % к сумме РЗО), содержание ThO_2 – 5,88-6,11 мас. %, U_3O_8 – 0,16-0,28 мас. %.

Методом СЭМ изучили особенности распределения элементов по зерну исследуемого образца монацита. Получено, что характер распределения изученных элементов по профилю минерала равномерный (рисунок 1, а, б). В то же время **наблюдается неоднородность** в пространственном **распределении Th, Si, Ca**, что позволило предположить присутствие в монаците вростков хаттонита $ThSiO_4$ и чералита $(Ca,Ce)(Th,Ce)(PO_4)_2$ (результаты картирования представлены в материалах диссертации). РФА (рисунок 1, в) подтвердил выявленную особенность исследуемой пробы монацита – **обнаружены фазы: монацит-Ce, ортосиликата тория** (хаттонита) и **дисиликата неодима**. Наличие фазы хаттонита подтверждает присутствие в монаците силикатной фазы, а $Nd_2Si_2O_7$ – указывает на их тесное срастание. Это может привести к снижению выхода РЗЭ при кислотной переработке. Поэтому рекомендовано провести исследования с использованием гидродифторида аммония (ГФА) для разрушения кристаллической решетки.

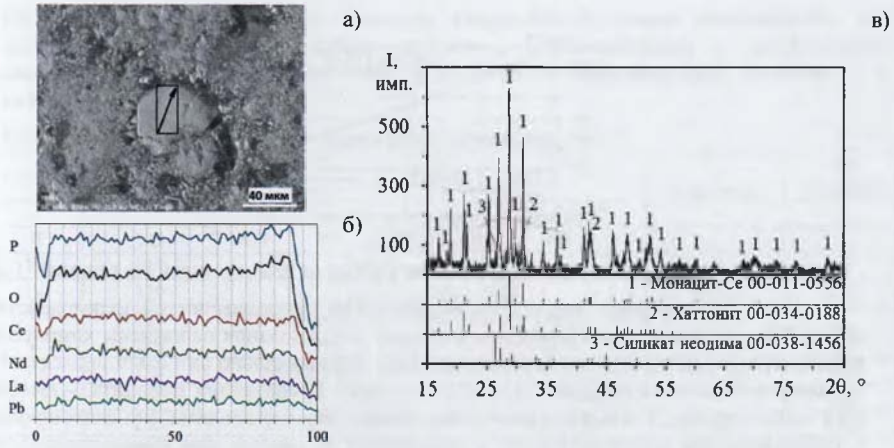


Рисунок 1 – Изображение кристалла образца МК, полученное методом СЭМ (а), распределение элементов вдоль линии сканирования (б) и дифрактограмма образца (в)

В третьей главе рассмотрены результаты исследования закономерностей взаимодействия монацитового концентрата (МК) и его основных составляющих с ГФА термогравиметрическим (ТГ) методом и термодинамические расчеты этих процессов.

Термодинамические расчеты реакций основных компонентов монацита с ГФА показали (таблица 1), что возможно взаимодействие фосфатов РЗЭ с ГФА с образованием фторидов РЗЭ, фосфата аммония и ортофосфорной кислоты, либо фторида аммония и ортофосфорной кислоты, а выделение HF – маловероятно. При гидрофторировании торий-составляющей монацита реакция взаимодействия ортосиликата тория с ГФА с образованием фторида тория и фторсиликата аммония возможна даже без нагревания, а взаимодействие фосфата тория с ГФА становится вероятной лишь при температурах более 400 °С.

Из сравнения зависимостей изменения энергии Гиббса по реакциям сульфатизации фосфатов и фторидов РЗЭ видно (рисунок 2), что с ростом температуры несколько снижается вероятность протекания реакции (1) в прямом направлении:

$$2LaPO_4 + 3H_2SO_4 = La_2(SO_4)_3 + 2H_3PO_4, \quad (1)$$

и значительно возрастает вероятность протекания реакции (2):

$$2LaF_3 + 3H_2SO_4 = La_2(SO_4)_3 + 6HF. \quad (2)$$

Установлено, что перевод фторидов в сульфаты становится возможным при температурах более 155 °С.

Таблица 1 – Результаты термодинамических расчетов

Реакция	ΔH^0_{298}, кДж	ΔG^0_{298}, кДж	ΔG_T, кДж
$2LaPO_4 + 3NH_4HF_2 = 2\,LaF_3 + (NH_4)_3PO_4 + H_3PO_4$	–137,0	–106,7	–99,4 (373 К)
$LaPO_4 + 3NH_4HF_2 = LaF_3 + H_3PO_4 + 3NH_4F$	–68,8	–65,4	–66,8 (373 К)
$LaPO_4 + 3NH_4HF_2 = LaF_3 + (NH_4)_3PO_4 + 3HF$	117,9	28,3	8,2 (373 К)
$Th_3(PO_4)_4+12NH_4HF_2=3ThF_4+4H_3PO_4+12HF+12NH_3$	1548,5	878,7	485,4 (473 К)
$ThSiO_4+5NH_4HF_2 = (NH_4)_2SiF_6+ThF_4+3NH_3+4H_2O$	28,4	–156,3	–264,8 (473 К)

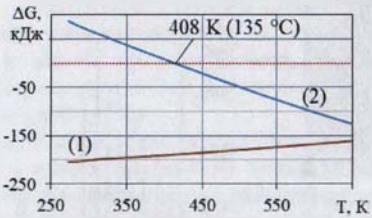


Рисунок 2 – Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакций (1-2)

Далее рассмотрены результаты исследований закономерностей взаимодействия **МК с ГФА термогравиметрическим методом**. Исследования осложнены химическим и вещественным составом концентрата, поэтому первоначально они были проведены на примере модельного вещества, одного из основных компонентов монацита, – фосфата РЗЭ легкой группы, в качестве которого был выбран фосфат неодима. Его синтезировали с использованием механоактивации и твердофазного синтеза при температурах более 600 °С из нитрата неодима и гидроортофосфата аммония. Полученный однофазный образец со структурой, соответствующей монациту-Nd моноклинной сингонии (рисунок 3, б), использовали для ТГ экспериментов.

Из результатов исследования следует (рисунок 4, а), что процесс является многостадийным со значительными наложениями. Пик на ДТГ-кривой на участке VI при 219 °С (рисунок 4, б), соответствует увеличению массы навески, что свидетельствует о вступлении в реакцию газообразных веществ. По выявленным экстремумам на ДТГ- и ДСК-кривых было выделено 8 стадий, подробнее поясненных в таблице 2.

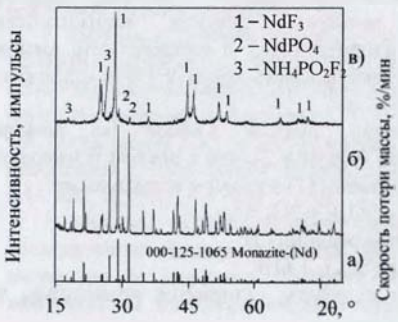


Рисунок 3 – Штрих-диаграмма карточки фосфата неодима (а), дифрактограмма синтезированного $NdPO_4$ (б) и продукта его гидрофторирования (в)

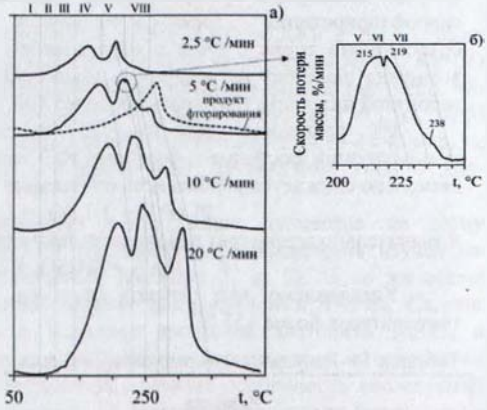


Рисунок 4 – ДТГ-кривые (а) взаимодействия фосфата неодима и ГФА при разной скорости нагрева; (б) – отдельный участок ДСК-кривой (скорость нагрева 5 °/мин)

Для ДТГ-кривых построены изоконверсионные линии и по методу Фридмана определены кажущиеся энергии активации (E_a) (рисунок 5). На основании изменения углов наклона изоконверсионных линий подтверждено присутствие **пяти стадий** (IV-

VIII). По найденным средним значениям кажущейся E_a можно предположить, что процессы взаимодействия фосфата неодима с ГФА протекают в диффузионно-кинетических областях реагирования. а разложение дифторфосфата аммония – в кинетической.

Таблица 2 – Описание участков термограмм (рисунок 4)

Стадия	t_{max} (5°/мин), °С	Процесс	E_a, кДж/моль	№ реакции
I	–	удаление абсорбированных NH_3 и HF	–	–
II	105	удаление влаги	–	–
III	121	плавление ГФА	–	–
IV	179	NH_4HF_2=NH_3+2HF	61±5	(3)
V	215	$NdPO_4$+3NH_4HF_2=NdF_3+H_3PO_4+3NH_3+3HF	75±13	(4)
VI	219	H_3PO_4 + NH_3 = $NH_4H_2PO_4$	39±14	(5)
VII	238	$NH_4H_2PO_4$ + 2HF = $NH_4PO_2F_2$ + 2H_2O	64±16	(6)
VI+VII	–	2H_3PO_4 + 2NH_4HF_2 = 2$NH_4PO_2F_2$ + 4H_2O	–	(7)
VIII	255	2$NH_4PO_2F_2$ = NH_4HPO_3F+POF_3+NH_3	176±33	(8)

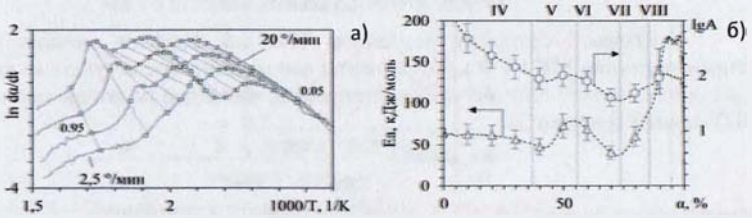


Рисунок 5 – Результаты анализа по Фридману при скоростях нагрева 2.5- 20 °/мин (а) и зависимость кинетических параметров от степени превращения (б)

Расчетная суммарная потеря массы (17,1 %) по предложенным реакциям удовлетворительно совпала с экспериментальной (17,7 %).

Для более детального изучения **поведения примесей** при гидрофторировании провели ТГА на смеси фосфата неодима, ГФА и оксида железа (III), как одного из основных примесных компонентов МК (рисунок 6). Одновременно с плавлением ГФА образуется фтораммонийный комплекс железа:

$$Fe_2O_3+8NH_4HF_2 = 2(NH_4)_3FeF_6 \cdot 2NH_4F+3H_2O+2HF,$$

который при дальнейшем повышении температуры (максимумы при 132, 153, 170 °С) разлагается ступенчато до $(NH_4)_3FeF_6$. Максимум при 180 °С отвечает разложению ГФА, а при 216 °С – взаимодействию фосфата неодима с ГФА по реакции (4). То есть в реакцию в первую очередь будут вступать соединения примесных элементов, находящиеся в концентрате, и только потом сам минерал монацита.

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. Учитывая отсутствие пиков в области образования трифторида железа (310-400 °С) и в области образования фторфосфатного стекла (450-600 °С), можно предположить реакцию образования фосфата железа из фторферрата аммония при взаимодействии с фосфорной кислотой:

$$(NH_4)_3FeF_6 + H_3PO_4 = FePO_4 + 3NH_3 + 6HF. \quad (9)$$

Максимум при 253 °С соответствует разложению дифторфосфата аммония.

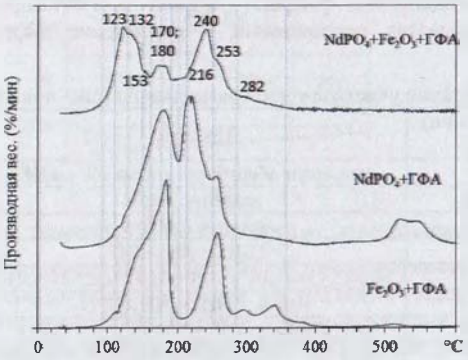


Рисунок 6 – ДТГ-кривые взаимодействия смеси фторида неодима и оксида железа, а также индивидуальных веществ с ГФА

Учитывая полученные результаты ТГА для фосфата неодима, провели **ТГА взаимодействия МК с ГФА.** Компоненты шихты начинают вступать во взаимодействие уже при комнатной температуре при истирании, что видно по потере массы при 30 °С на ДТГ-кривой (рисунок 7).

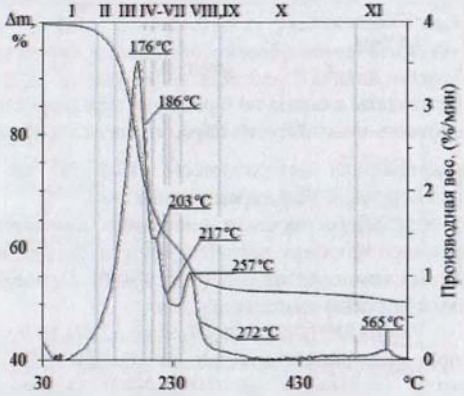


Рисунок 7 – ТГ и ДТГ-кривые взаимодействия МК с ГФА

Взаимодействие минералов-примесей концентрата с ГФА начинается при 50 °С, по аналогии с взаимодействием Fe_2O_3 с ГФА, но достигает максимальной скорости при 176 °С. При этом образуются двойные соли железа, алюминия, титана, кремния. На эти процессы налагается разложение ГФА. Процесс с максимумом при 203 °С отвечает разложению образованных ранее двойных солей. Максимум на ДТГ-кривой при 217 °С соответствует взаимодействию монацита и ГФА по аналогии с реакцией (4), при 257 и 272 °С – реакциям (7-8). При 565 °С происходит взаимодействие ранее образованных фторидов металлов с NH_4HPO_3F с образованием соответствующих фторфосфатов.

Таким образом, особенностью взаимодействия МК с ГФА является то, что примесные компоненты вступают в реакцию в первую очередь и при более низких температурах, чем монацит, а образовавшиеся, в частности, фторметаллаты железа реагируют с фосфорной кислотой с образованием фосфата железа.

В четвертой главе рассмотрены закономерности фторамонийно-сернокислотной переработки МК. На основании аналитического обзора, выявленных особенностей вещественного состава исходного сырья и закономерностей взаимодействия МК с ГФА были предложены следующие способы переработки: азотнокислотный с применением автоклавов; сернокислотный и фтораммонийно-сернокислотный.

При разложении **МК азотнокислотным способом** в автоклавах эксперименты проводили при варьировании температуры, концентрации азотной кислоты и продолжительности вскрытия. В результате получено, что изменение температуры и продолжительности процесса оказывает незначительное влияние на выход РЗЭ, а увеличение концентрации HNO_3 до 9 М позволило повысить выход РЗЭ до 50 % (рисунок 8). Степень извлечения тория во всех случаях была ниже, чем РЗЭ. При проведении процесса при установленных оптимальных условиях (200 °С, $[HNO_3]$ = 9 М, 2 часа) на укрупненной установке с возможностью перемешивания степень извлечения РЗЭ составила 56,3 %, тория – 54,7 %.

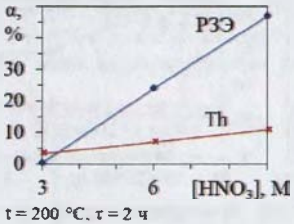


Рисунок 8 – Зависимость степени извлечения РЗЭ и тория от концентрации HNO_3 при автоклавном разложении МК

По результатам исследований **сернокислотного разложения МК**, получено, что при оптимальных условиях (230 °С, $[H_2SO_4]$ = 17 М, ν = 200 %, 6 часов) максимальная степень извлечения РЗЭ составила величину 88,4 %, что несколько ниже данных, представленных в литературных источниках (92,0-99,0 %).

Таким образом, при разложении МК азотной кислотой под давлением и серной кислотой максимальные степени извлечения РЗЭ были недостаточно высокими, что можно связать с особенностями вещественного состава сырья: более полного извлечения РЗЭ не происходит из-за наличия в нем фазы силиката в виде вростков.

В экспериментах по **фтораммонийной обработке МК** продукты гидрофторирования промывали водой, определяли элементный состав растворов выщелачивания и анализировали нерастворенные остатки на содержание фтора, кремния и фосфора. Установлено (рисунок 9), что влияние исследованных факторов на содержание фтора в продуктах гидрофторирования незначительно. Снижение содержания фтора отмечено в экспериментах при температурах 170 и 250 °С. Это связано с тем, что температуры 170 °С недостаточно для интенсификации процесса, а выше 230 °С происходит разложение части ГФА. Во всех экспериментах наблюдалось снижение содержания в продуктах фторирования кремния до 0,17-0,51 мас. %.

Показано, что при увеличении температуры более 210 °С степень извлечения растворимых соединений примесных элементов снижается (рисунок 10), поэтому она выбрана в качестве оптимальной. Обращает на себя внимание схожесть зависимостей степени извлечения железа и фосфора от продолжительности процесса фторирования. Варьирование количеством ГФА оказывает незначительное влияние на показатели извлечения, а так как при его недостатке получаемые продукты приобретают

порошкообразный вид, либо являются легкоизмельчаемыми спеками, то для дальнейших исследований ГФА применяли в недостатке. Выбраны оптимальные условия гидрофторирования МК ГФА (210 °С, $\nu_{ГФА}$ = 80 %, τ = 1,5 часа).

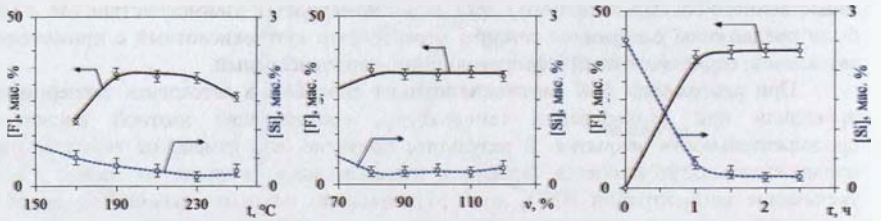


Рисунок 9 – Зависимость содержания фтора и кремния в продуктах гидроторирования после их выщелачивания водой

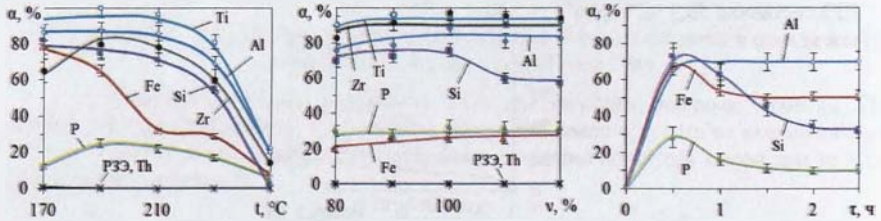


Рисунок 10 – Зависимость степени извлечения некоторых элементов из продуктов гидрофторирования при их выщелачивании водой

По результатам исследований составили материальный баланс и построили гистограммы распределения фосфора и кремния между фазами (рисунок 11). В интервале температур 190-230 °С: 55,3-75,9 % кремния от исходного содержания в концентрате представлены растворимым фторсиликатом аммония, до 14,9 % остается в твердой фазе, 10,4-38,4 % – переходит в газовую фазу в виде кремнефторида. Последний образуется при взаимодействии кремний-содержащей части концентрата с выделяющимся фтороводородом, причем при 250 °С происходит практически полный его перевод в газовую фазу.

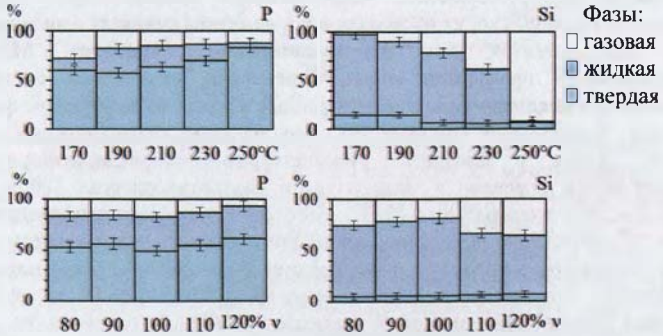


Рисунок 11 –Зависимость распределения P и Si между фазами от температуры и количества ГФА от стехиометрически необходимого (ν)

В интервале температур 170-250 °С часть фосфора (12,0-32,8 %) переходит в

жидкую фазу в виде фосфорной кислоты и продуктов ее реакции с ГФА, при разложении которых образуется POF_3, чем объясняется переход фосфора на 11,2-28,1 % в газовую фазу. Основная же часть фосфора (49,2-83,3 %) остается в твердой фазе, причем с ростом температуры эта величина возрастает. Предположительно, фосфор остается частично в непрореагировавшем монаците, а частично – в нерастворимых фосфатах или пирофосфатах.

При дальнейшей **сульфатизации продуктов гидрофторирования** получено (рисунок 12), что без измельчения и с измельчением этих продуктов до крупности 10-100 мкм степени извлечения РЗЭ оставались невысокими (не более 37,2 %). В то же время достаточно эффективный перевод фторидов РЗЭ в растворимые сульфаты возможен в случае измельчения продуктов фторирования перед сульфатизацией до крупности 1-25 мкм даже при использовании реагентов в количестве меньше стехиометрически необходимого и при снижении продолжительности процесса до трех часов.

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 100 % и далее не изменяется. Степени извлечения тория и железа в целом невысоки и мало изменяются при измельчении или увеличении количества серной кислоты.

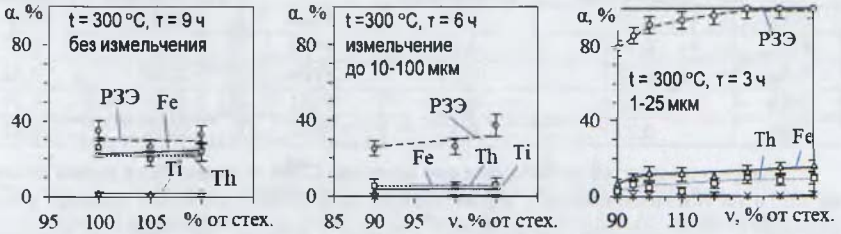


Рисунок 12 – Зависимость степени извлечения элементов от количества (ν) серной кислоты при разном измельчении

На основании проведенных исследований выбраны оптимальные условия сульфатизации продукта гидрофторирования МК: $\nu(H_2SO_4)$ = 110-130 %; τ = 3,0 часа; t = 300 °C; измельчение продуктов фторирования до крупности 1-25 мкм. При этом степень извлечения составила для РЗЭ 94,0-99,0 %, тория – 2,7-8,5 %, железа – 9,9-14,7 %. При сульфатизации происходит эффективная очистка от кремния, а при использовании недостатка реагентов полученные продукты получаются порошкообразными и не образуют спеков.

В **пятой главе** приведены результаты анализа **нерастворенных остатков от выщелачивания продуктов гидрофторирования МК методом сканирующей электронной микроскопии** (СЭМ) (рисунок 13).

Визуально частицы продуктов гидрофторирования, полученные без измельчения и с измельчением (рисунок 13, а, б), имеют схожую морфологию – крупные агрегаты, состоящие из более мелких частиц, причем для образца, измельченного в процессе фторирования, они более оплавлены и сформированы. Для них ярко выражен контраст на BSE-изображении, свидетельствующий о локализации фаз с большим и меньшим средним атомными номерами по отдельным областям, что подтверждается результатами картирования. Церий после измельчения локализуется в областях, соответствующих повышенному содержанию фтора (таблица 3). Не смотря на снижение коэффициента корреляции для пары P/Fe, полученного для агрегатов, при исследовании продукта с

измельчением были обнаружены отдельные железосодержащие частицы (рисунок 13, в), имеющие нетипичную морфологию, для которых атомарное соотношение фосфора и кислорода соответствует $[PO_4]^{3-}$, что свидетельствует об образовании фосфата железа.

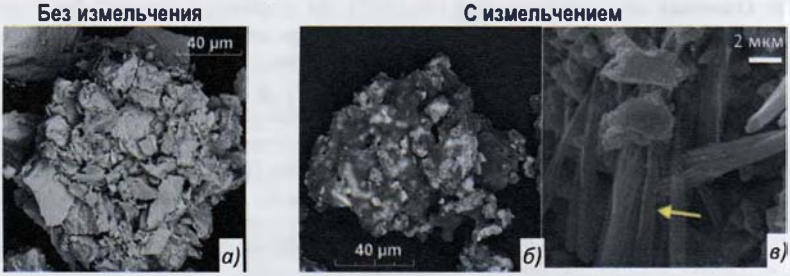


Рисунок 13 – Результаты анализа продуктов фторирования методом СЭМ

Таблица 3 – Коэффициенты корреляции (ρ) распределения элементов (к рисункам 13, а-б, 14, а-б)

Пара	Продукты гидрофторирования МК		Пара	Продукты сульфатизации	
	$\rho_{без\ измельчения}$	$\rho_{с\ измельчением}$		$\rho_{без\ измельчения}$	$\rho_{с\ измельчением}$
F/Ce	0,70	0,76	P/Ce	–0,23	–0,41
F/Ca	0,74	0,74	P/Ti	0,85	0,85
F/Fe	0,73	0,74	P/Fe	0,36	0,52
P/Ce	0,36	0,06	P/Al	0,64	0,79
P/Fe	0,27	0,15	P/S	0,49	0,63

Анализ **продуктов сульфатизации методом СЭМ** показал, что в целом частицы и на SE, и на BSE-изображениях имеют схожий вид, фаза с меньшим средним атомным номером в обоих случаях локализована (рисунок 14, а, б). При этом при измельчении данная фаза представлена более крупными вытянутыми частицами (в среднем до 10 мкм) по сравнению с частицами округлой формы (в среднем до 1 мкм), полученными без измельчения, которые образуют «каркас» из нерастворимых в воде соединений с более крупными порами (рисунок 14, в, г). Большая часть фосфора расположена на поверхности вновь образованной фазы (таблица 3), а не исходного монацита, что является следствием образования новых малорастворимых соединений, вероятно, пирофосфатов.

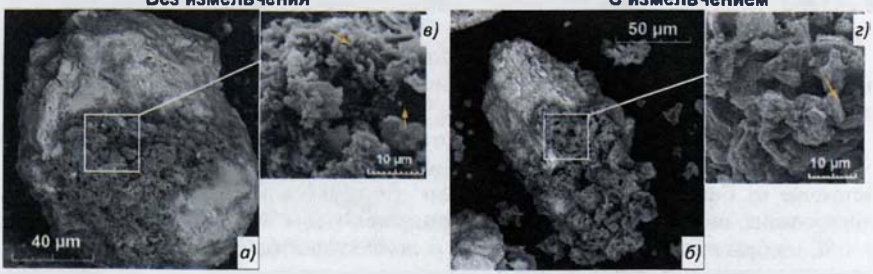


Рисунок 14 – Результаты анализа продуктов сульфатизации методом СЭМ

Таким образом, измельчение продуктов фторирования в процессе получения до крупности 1-25 мкм позволяет разрушать срастания фторидов РЗЭ с пирофосфатом, образующимися при взаимодействии МК с NH_4HF_2, и уменьшить вероятность их срастания с частицами пирофосфата титана, образующимися при сульфатизации, повысив за счет этого степень извлечения РЗЭ в раствор.

РФА для некоторых продуктов переработки монацита показал, что РЗЭ образуют малорастворимые фториды (рисунок 15, а, б), причем при 230 °С также обнаружен фтораммонийный комплекс церия.

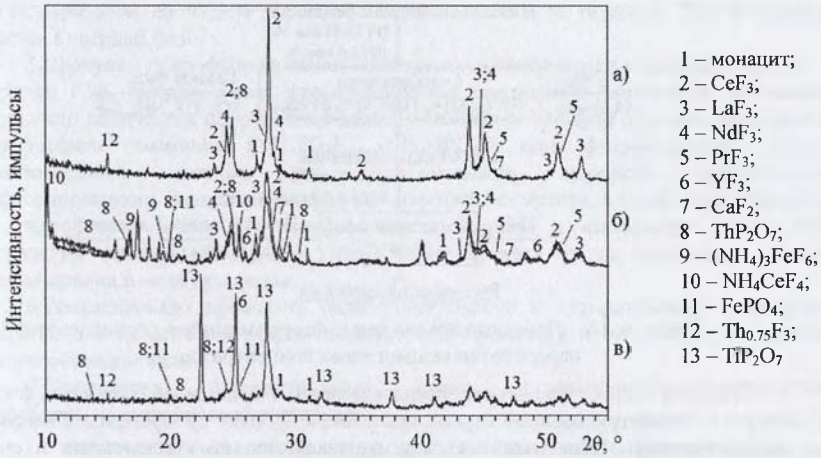


Рисунок 15 – Дифрактограммы продуктов взаимодействия МК и ГФА при 230 (а) и 210 °С (б) и нерастворенного остатка продукта сульфатизации МК (в) после обработки их водой

Соединения кальция переходят во фторид кальция:

$$CaO+NH_4HF_2= CaF_2+NH_3+H_2O,$$

а примесных металлов – во фторметаллаты, что подтверждается присутствием гексафторферрата аммония:

$$Fe_2O_3 + 6NH_4HF_2 = 2(NH_4)_3FeF_6 + 3H_2O.$$

Наличие фазы $FePO_4$ (рисунок 15, б, в), образующейся по реакции (9), подтверждает данные, полученные методом СЭМ. Торий присутствует в образце уже при гидрофторировании в виде фторида и пирофосфата (рисунок 15, а, б), остающихся в виде данных соединений в нерастворенном остатке и при сульфатизации (рисунок 15, в):

$$ThF_4 + H_4P_2O_7 = ThP_2O_7 + 4HF.$$

В образце **продукта сульфатизации** (рисунок 15, в) также присутсвует фаза пирофосфата титана, что подтверждает результаты СЭМ. Так как TiP_2O_7 не был обнаружен на дифрактограммах образцов со стадии гидрофторирования, можно утверждать, что его образование происходит на стадии сульфатизации либо из фторида титана, либо фтортитаната аммония при взаимодействии с пирофосфорной кислотой, образующейся при дегидратации фосфорной кислоты:

$$TiF_4 + H_4P_2O_7 = TiP_2O_7 + 4HF,$$

$$(NH_4)_2TiF_6+H_4P_2O_7= TiP_2O_7+6HF+2NH_3.$$

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. Основная часть материалов представлена в тексте диссертации, часть принципиальной схемы – на рисунке 16.

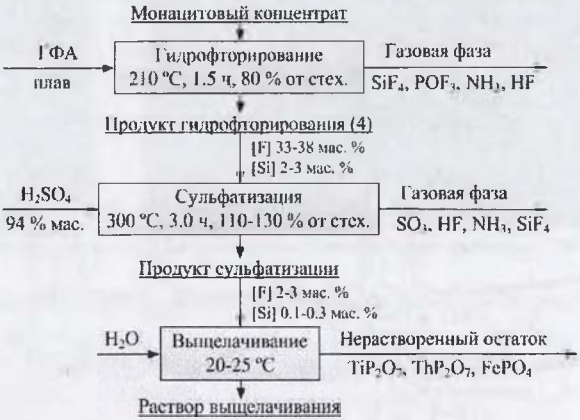


Рисунок 16 – Принципиальная схема фтораммонийно-сернокислотной переработки монацитовых концентратов

Исходное сырье вскрывают расплавленным ГФА, далее порошок фторидов реагирует с концентрированной серной кислотой, а продукт сульфатизации направляют на выщелачивание. Образующиеся газы направляются на конденсацию и очистку, раствор сульфатов РЗЭ – на очистку и выделение РЗЭ, а торий-содержащий нерастворенный остаток – на хранение.

Рекомендовано проводить процессы фторирования и сульфатизации в аппаратах с осциллирующими шнеками. Это позволит повысить эффективность процессов за счет разрушения при измельчении тесных срастаний фторидов, фосфатов и пирофосфатов, а также получать продукты в порошкообразном виде.

ВЫВОДЫ

1 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-(Ce), в монаците также присутствуют вростки хаттонита и обнаружена фаза $Nd_2Si_2O_7$.

2 При гидрофторировании фосфата неодима в полученном продукте обнаружены фазы фторида и фосфата неодима, а также $NH_4PO_2F_2$. По методу Фридмана уставлено пять стадий этого процесса и определены величины их кажущихся энергий активации. Наибольшее значение энергии активации получено для разложения $NH_4PO_2F_2$ (176±33 кДж/моль), что указывает на кинетическую область реагирования. Энергии активации остальных стадий находятся в интервале ((39±14)…(75±13) кДж/моль) и отвечают диффузионно-кинетической области реагирования.

3 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.

4 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.

5 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 ($NH_4PO_2F_2$, NH_4HPO_3F 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.

6 Рекомендовано проводить гидрофторирование и сульфатизацию в шнековых аппаратах для повышения эффективности этих процессов и получения продуктов в порошкообразном виде.

7 Предложена принципиальная схема фтораммонийно-сернокислотной переработки монацитового концентрата.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в журналах, входящих в перечень ВАК и/или включенных в базы цитирования Scopus и Web of Science:

1 **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. (Scopus)

2 Софронов В.Л., **Ануфриева (Муслимова) А.В.,** Макасеев 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. (Scopus, Chemical Abstracts)

3 **Anufrieva (Muslimova) A.V.,** Buinovskii A.S., Molokov P.B., Ageeva L.D. Processing of REE-containing ores and concentrates // Procedia Chemistry. 2014. № 11. С. 119-125. (Web of Science)

4 Bujnovskij A.S., Sachkov V.I., Molokov P.B., **Anufrieva (Muslimova) A.V.** The study of rare earth production based on processing of phosphorus-containing concentrates // Key Engineering Materials. 2016. Т. 683. С. 395-401. (Scopus)

Патенты на изобретения:

5 **Муслимова А.В.,** Молоков П.Б., Русаков И.Ю., Буйновский А.С. Патент RU № 2633859 «Способ переработки монацита», опуб. 18.10.2017, бюл. № 29.

6 Софронов В.Л., **Муслимова А.В.,** Русаков И.Ю., Макасеев Ю.Н., Молоков П.Б., Шамин В.И., Макасеев А.Ю. Патент RU № 2667932 «Способ переработки монацитового сырья», опуб. 25.09.2018, бюл. № 27.

Монографии:

7 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.

8 Радионуклиды в технологии переработки концентратов редких и редкоземельных металлов / под ред. Н.П. Лаверова. Томск, Изд-во НТЛ, 2015, 280 с.

Тезисы докладов на конференциях:

9 **Ануфриева (Муслимова) А.В.**, Софронов В.Л., Буйновский А.С., Гулюта М.А., Макасеев Ю.Н. Исследование азотнокислого автоклавного способа вскрытия монацита // Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России: материалы Всероссийской конференции по редкоземельным материалам «РЗМ-2013». Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ. 2013. С. 93.

10 Буйновский А.С., **Ануфриева (Муслимова) А.В.,** Софронов В.Л., Рихванов Л.П., Жиганов А.Н., Вальков А.В., Сачков В.И. Особенности переработки РЗЭ-содержащих руд и концентратов // VII Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы урановой промышленности»: Сборник докладов. Алматы. 2014. С. 305-309.

11 Ануфриева **(Муслимова)** А.В., Буйновский А.С., Молоков П.Б., Рихванов Л.П. Разработка технологии вскрытия РЗМ-содержащих руд // Материалы XV Международной научно-практической конференции им. Проф. Л.П. Кулева студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». Т. 2. 2014. С. 113.

12 **Ануфриева (Муслимова) А.В.** Влияние вещественного состава монацита на эффективность его переработки [Электронный ресурс] // Материалы XX международной молодежной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014»: [сайт]. [2014]. URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_30_2745.htm (дата обращения 20.03.2019).

13 **Ануфриева (Муслимова) А.В.,** Молоков П.Б. Исследование процесса получения РЗЭ при переработке фосфор-содержащих концентратов // Перспективы развития фундаментальных наук. Сборник научных трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых. г. Томск, 21-24 апреля 2015 г. С. 332-334.

14 Кайров Е.Е., **Муслимова А.В.**, Молоков П.Б. Вскрытие монацита по азотнокислой технологии // Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий. Материалы конференции в рамках Научной сессии НИЯУ МИФИ. Северск, 21-25 марта 2016 г. С. 29.

15 **Муслимова А.В.**, Шамин В.И., Молоков П.Б., Софронов В.Л., Буйновский А.С. Исследование сернокислотной переработки монацита с предварительной обработкой бифторидом аммония // Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность. Материалы отраслевой научно-практической конференции. Железногорск, 2017 г. С. 106-108.

16 **Муслимова А.В.**, Буйновский А.С., Софронов В.Л. Особенности извлечения соединений редкоземельных элементов из различного сырья // Материалы IX школы-конференции молодых атомщиков Сибири. Томск, 17-19.10.2018. С. 129.

Подписано в печать «___» _____ 2019 г.
Формат 60 90 1/16. Бумага офсет. Гарнитура Таймс
Уч.-изд. л. 2. Тираж 100 экз. Заказ _____
Отпечатано в СТИ НИЯУ МИФИ
636036, г. Северск, пр. Коммунистический, д. 65, 32 Тел.: (382-3)780-171

АР-П-19-
--003496

2018593359