

УДК 546:65

DOI: 10.17223/00213411/64/2-2/67

*А.В. МУСЛИМОВА, В.Л. СОФРОНОВ, А.С. БУЙНОВСКИЙ, К.Е. ПОПОВА*

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ МОНАЦИТА ФТОРИДНО-СУЛЬФАТНЫМ МЕТОДОМ

Монацит является ценным источником редкоземельных элементов (РЗЭ), но в России концентрат на данный момент не перерабатывают. Это связано с отсутствием эффективных и экономически оправданных технологий, а также с радиоэкологическими проблемами, возникающими при его переработке. В настоящей работе рассмотрен способ переработки монацита в три стадии: на первой стадии – фторирование концентрата бифторидом аммония (БФА), на второй стадии – сульфатизация продуктов гидрофторирования для перевода малорастворимых фторидов РЗЭ в форму растворимых сульфатов. На третьей стадии изучали возможность глубокой очистки полученных продуктов от кремния и фосфора при помощи прокалки. Проведен термогравиметрический анализ процесса сульфатизации продукта гидрофторирования монацитового концентрата. В результате исследования были выявлены оптимальные условия фторирования. Получено, что проведение сульфатизации продукта фторирования монацита принципиально возможно в две стадии: при температурах 280–300 °С с отгонкой кремния и при температуре более 400 °С для глубокой очистки.

**Ключевые слова:** монацит, монацитовый концентрат, редкоземельные элементы, торий, вскрытие, гидродифторид аммония, серная кислота.

#### Введение

Благодаря уникальным свойствам редкоземельные элементы (РЗЭ) находят широкое применение в различных отраслях, которые обеспечивают научно-технический прогресс (электронно-вычислительная техника, магниты нового поколения и др.). На данный момент Китай является основным поставщиком РЗМ. В последние годы производство редкоземельных металлов в России постепенно возрождается, в основном, за счет источников, из которых РЗЭ можно извлекать попутно. С учетом указанных тенденций необходимо также обратить внимание на еще один источник РЗЭ, уже представленный в виде концентрата и не требующий вложений в разведку, добычу и обогащение, – монацитовый концентрат (МК), хранящийся на складе «УралМонацит» в г. Красноуфимске. Концентрат на данный момент не перерабатывают в связи с отсутствием эффективных и экономически оправданных технологий: щелочная технология предъявляет высокие требования к качеству концентрата, при серно-кислотной технологии требуется значительный расход реагентов, что в дальнейшем приводит к необходимости нейтрализации кислых продуктов реакции, а это значительно повышает объемы перерабатываемых растворов [1].

Монацит – минерал, безводный фосфат РЗЭ и тория  $(Ln,Th)PO_4$  [1]. Монацит наряду с бастнезитом относится к основным промышленным минералам-концентратам РЗЭ, на их долю приходится около 80 % всех запасов РЗЭ. Концентраты монацита, хранящиеся на базе «УралМонацит», представляют собой примерно 800 различных партий концентрата из различных, в том числе иностранных, источников. Их минеральный и химический составы различаются, иногда существенно. Обобщенная характеристика концентратов с содержанием монацита 78–100%, данная в работе [2], приведена в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что для монацита-1 характерно наличие вростков хаттонита и чералита, для монацита-2 – повышенное содержание иттрия и средне-тяжелых РЗЭ; для монацита-3 – низкое содержание тория, а монацит-4 включает все остальные типы. Присутствие в части партий монацита вростков минералов-силикатов может привести к снижению степени извлечения РЗЭ при кислотной переработке, а в связи с невысоким качеством концентрата нецелесообразна его щелочная переработка из-за увеличения расхода щелочи.

С учетом этого, а также того, что монацит относится к достаточно устойчивым минералам, эффективными способами разложения монацитовых концентратов базы «УралМонацит» могут стать способы с применением фторирующих агентов. С точки зрения удобства транспортировки, экологических аспектов, возможности регенерации интерес представляют фторид и бифторид аммония, которые по значениям величин констант и скорости многих реакций занимают промежуточное положение между газообразным фтором и безводным фтороводородом [3]. Для перевода образующихся в результате фторидов РЗЭ в растворимую форму возможно использование серной

кислоты, так как это позволит воспользоваться хорошо известными методами очистки сульфатных растворов суммы РЗЭ перед экстракционным аффинажом [4] и выделить в газообразную фазу  $\text{SiF}_4$  при разложении образовавшихся на стадии гидрофторирования фторсиликатов аммония.

Таблица 1

## Характеристика монацитовых концентратов [2]

Тип	Другие минералы	Особенности
Монацит-1	Вростки хаттонита $\text{ThSiO}_4$ , чералит $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$	Наличие участков с вростками хаттонита с повышенным содержанием Th и Si. Повышенному содержанию Th соответствует пониженное содержание Ce и повышенное U, Pb, Si, и наоборот. Присутствие метамиктных зерен с содержанием оксида железа до 2.5 мас. %
Монацит-2	Рутил, циркон	Содержание $\text{Y}_2\text{O}_3$ до 3.0 мас. %, увеличенные концентрации оксидов Sm, Gd, Dy, Eu и Ca до 1–2 мас. %
Монацит-3	–	Содержание $\text{ThO}_2$ не превышает 4.0 мас. %, либо ниже предела обнаружения; малое содержание Ca и Si, заметно увеличено содержание Ce и La
Монацит-4 (а, б)	–	Присутствие 4.0–10.5 мас. % $\text{ThO}_2$ , во многих анализах имеется Pb. В монаците-4а в среднем меньше $\text{SiO}_2$ и больше CaO, а в монаците-4б содержание $\text{SiO}_2$ выше (до 1.5–2.0 мас. %) при меньшей концентрации примеси CaO (0.15–0.70 мас. %)

Таким образом, цель работы – определение оптимальных условий фторирования и последующей сульфатизации монацитовых концентратов на примере образцов из двух партий, а также определение возможности более глубокой очистки получаемых продуктов от кремния на стадии сульфатизации.

## Результаты исследования исходного сырья

До начала экспериментов был проведен анализ элементного и вещественного составов исследуемых проб монацитов для определения их типа. Исходный монацитовый концентрат подвергали ситовому анализу при помощи аналитической просеивающей машины AS 200 («RETSCH GmbH», Германия) методом сухого отсева. Предварительную оценку химического состава МК проводили методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) при помощи волнодисперсионного спектрометра «Спектроскан МАКС-GVM». Количественную оценку химического состава МК проводили методами нейтронно-активационного анализа (НАА) (ЯР ТПУ, г. Томск) и атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) на приборе iCAP-6200. Шлифы зерен МК исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «Hitachi S-3400N» (ТПУ, г. Томск). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с идентификацией фаз по картотеке JCPDS [5]. Результаты анализов приведены в табл. 2.

По результатам элементного анализа получили, что содержание тория в исследуемых пробах монацита несколько выше усредненного состава, приведенного для всех концентратов базы хранения в г. Красноуфимске [6], а содержание РЗЭ ниже на 10%. Данная зависимость характерна для монацита типа 1. Содержание РЗЭ, тория, урана в двух имеющихся пробах весьма однородно. Различия в содержании титана, железа связано с различным содержанием ильменита  $\text{FeTiO}_3$ .

Вещественный анализ состава пробы монацита проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионной приставкой. По его результатам было обнаружено следующее:

1) содержание тория в монаците составляет 4.2%, а концентрация урана находится на уровне аналитического предела метода (не более 0.2%);

2) характер распределения изученных элементов по профилю минерала – равномерный;

3) пространственное распределение РЗЭ и радиогенного Pb по поверхности минерала – равномерное. При этом по результатам картирования наблюдается некоторая неоднородность в распределении Th, Si, Ca. Это позволило предположить присутствие в пробе хаттонита  $\text{ThSiO}_4$  и чералита (смешанного фосфата кальция и тория)  $(\text{Ca}, \text{Ce})(\text{Th}, \text{Ce})(\text{PO}_4)_2$ .

Для подтверждения указанного предположения был проведен рентгеноструктурный анализ пробы монацита, показавший присутствие  $\text{CePO}_4$ ,  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{ThSiO}_4$ .

Таким образом, исследуемые пробы можно отнести к типу монацит-1, для которого характерно:

- присутствие вростков силиката тория;
- обратная зависимость между содержанием тория и РЗЭ.

Таблица 2

Состав монацитовых концентратов

Соединение	Усредненный состав концентрата из г. Красноуфимска, мас. % [6]	Составы концентратов, использованных в исследованиях, г. Красноуфимск, мас. %	
		Проба 1	Проба 2
Сумма $\text{Ln}_2\text{O}_3$	54.0	44.2	43.6
Оксид фосфора $\text{P}_2\text{O}_5$	22.2	19.9	20.7
Оксид тория $\text{ThO}_2$	5.4	6.1	5.9
Оксид железа $\text{Fe}_2\text{O}_3$	3.6	3.4	1.2
Оксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3$	2.8	0.7	0.7
Оксид кремния $\text{SiO}_2$	4.0	3.4	3.1
Оксид титана $\text{TiO}_2$	2.2	2.9	0.7
Оксид кальция $\text{CaO}$	1.4	0.7	0.7
Оксид циркония $\text{ZrO}_2$	3.0	0.04	0.04
Оксид урана $\text{U}_3\text{O}_8$	0.2	0.28	0.3

### Результаты исследования переработки монацита фторидно-сульфатным методом

В литературе предложено большое число методов вскрытия монацита, из них промышленное применение нашли серно-кислотный [7] и щелочной [8]. Для усовершенствования щелочной технологии предложено использовать автоклавы [9], двустадийную обработку [10], выщелачивание получаемых гидроксидов карбонатными растворами [11]. Также имеется информация о сплавлении монацита с щелочами [12] при температуре 800 °С.

При изучении распределения элементов и по результатам рентгенофазового анализа в минералах монацита исследуемой пробы обнаружено присутствие вростков хаттонита ( $\text{ThSiO}_4$ ). Присутствие таких вростков может привести к снижению степени извлечения РЗЭ при кислотной переработке и значительно увеличить время вскрытия. С учетом этого было предложено проводить обработку концентрата перед серно-кислотным вскрытием фторирующими агентами для удаления кремний-составляющей [5, 13].

В патенте [14] рассмотрена модификация серно-кислотного метода, предполагающая разложение монацита смесью серной кислоты и фторида аммония. К недостаткам данного способа можно отнести неполноту отделения кремния и продолжительность его отгонки в серной кислоте: при несвоевременном удалении диоксида кремния из-за гелеобразования процессы фильтрования и центрифугирования будут значительно осложнены.

В связи с этим нами было предложено проводить процесс в три стадии:

- 1) фторирование концентрата фторидом или бифторидом аммония (БФА);
- 2) сульфатизация продукта фторирования с отгонкой кремнефторида;
- 3) прокалка сульфатов для их глубокой очистки от кремния и фосфора.

Исследования первой стадии – фторирования монацита показали, что увеличение времени фторирования более 1.5 ч не оказывает значительного влияния на степень фторирования. Содержание кремния при этом также мало изменяется – с 0.27 до 0.20 мас. %

При температурах 170 и 250 °С степень фторирования концентрата ниже, чем в интервале от 190 до 230 °С. Это связано с тем, что температура в 170 °С, видимо, является недостаточной, а при температуре 250 °С происходит частичное разложение бифторида аммония. Наименьшее содержание кремния получено при температуре 230 °С – 0.17 мас. %.

Выявлено также, что увеличение количества БФА выше стехиометрического не оказывает значительного влияния как на степень фторирования, так и на степень отгонки кремнефторида. Расчет стехиометрически необходимого количества БФА проводили с учетом образования фторидов РЗЭ, кальция, магния и фтораммонийных соединений железа, алюминия, кремния, титана. При этом можно предположить, что при фторировании фосфатов образующаяся фосфорная кислота взаимодействует с  $\text{F}^-$  с получением дифторфосфорной кислоты, которая затем взаимодействует с аммиаком, образуя дифторофосфат аммония, разлагающийся при 220 °С до  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{F}$ , который

плавится при 226 °С без разложения [3, 15]. При дальнейшем повышении температуры происходит удаление фосфора с образованием аммоний диамидодиокси фосфата.

Таким образом выбраны оптимальные условия фторирования:

- продолжительность процесса 1.5–2.0 ч;
- температура 210–230 °С;
- массовое соотношение концентрат : БФА = 1 : (0.9–1.0).

На второй стадии проводили сульфатизацию гидрофторированного монацитового концентрата для перевода малорастворимых фторидов РЗЭ в форму растворимых сульфатов. Для этого примерно при 300 °С проводили сульфатизацию полученного после гидрофторирования монацита порошка, при этом степень вскрытия монацита увеличивалась. Полученные сульфаты растворяли в воде, а остаточные серная и фосфорная кислоты создавали кислую среду, раствор направляли на дальнейшую очистку РЗЭ.

Проведен анализ процесса взаимодействия полученных после фторирования продуктов с серной кислотой методом термогравиметрического анализа (ТГА)/дифференциально-термического анализа (ДТА)/дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). На ТГ- и ДТГ-кривых отчетливо видно два экстремума изменения массы при температурах ( $t$ ) 282 и 378 °С (рис. 1), которым соответствуют эндотермические эффекты. По кривой изменения массы видна сложность и многостадийность процесса, что усложняет установление механизма реагирования по расчету изменения массы ( $\Delta m$ ).

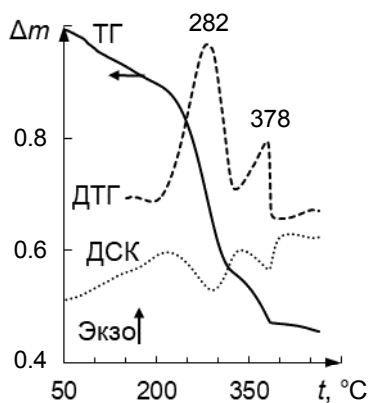
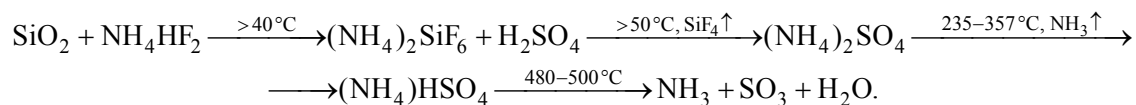


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа методом ТГА/ДТА/ДСК

При фторировании кремнийсодержащей части концентрата образуется фторсиликат аммония (температура возгонки 240–320 °С). При его взаимодействии с серной кислотой может образоваться сульфат аммония с выделением  $\text{SiF}_4$  в газовую фазу. В интервале температур 235–357 °С сульфат аммония разлагается с выделением аммиака и гидросульфата аммония, который разлагается при 500 °С с поглощением теплоты, чем можно объяснить наличие пика при 480 °С. По результатам анализа шихты того же состава, выдержанной при 280 °С в течение 2 ч, на содержание кремния было получено, что степень его отгонки составила 81.8% относительно содержания в исходном монаците, а при выдержке при 400 °С достигала 95.4%. На основании данных ТГ-анализа и анализа на содержание кремния предложена следующая схема превращений:



Содержание фосфора при данных температурах изменялось в меньшей степени. Так, при выдержке шихты при 280 °С степень отгонки фосфора была близка к нулю, а при 400 °С — достигала величины лишь 29.3%. Это указывает на то, что выделяющаяся в ходе реакций гидрофторирования монацита и сульфатизации непрореагировавшей части монацита фосфорная кислота также вступает в реакцию с компонентами расплава, образуя, в частности, малорастворимый пирофосфат тория. Это позволяет значительно снизить выход тория в раствор выщелачивания (2.7–6.2% при комнатной температуре), достигая очистки РЗЭ от тория на стадии вскрытия и выщелачивания (степень извлечения РЗЭ варьируется в интервале 90.1–99.0%). При снижении же температу-

ры выщелачивания в интервале 20–5 °С за счет разницы в зависимости растворимостей сульфатов тория и РЗЭ от температуры удастся снизить степень извлечения тория в раствор до 1.0%, содержание тория в нерастворенном остатке составляет величину 5.1–8.9 мас. %. В стандартной серно-кислотной технологии торий также выделяют в виде пирофосфата, но лишь при нейтрализации и кипячении раствора выщелачивания, что ведет к потере и части РЗЭ [4].

Таким образом, выбраны оптимальные условия сульфатизации продуктов гидрофторирования монацитового концентрата:

- продолжительность процесса 3.0 ч;
- температура 300 °С;
- массовое соотношение исходный концентрат: серная кислота = 1: 1.3.

Несмотря на большую температуру стадии сульфатизации, проведение предварительного гидрофторирования монацитового концентрата позволило использовать меньшее количество серной кислоты по сравнению со стандартной сульфатной технологией (1.5–2 т серной кислоты на 1 т концентрата [4]), повысить выход РЗЭ за счет удаления кремний-составляющей монацита и оставить до 99.0% тория в нерастворенном остатке после выщелачивания.

Так как дальнейшая переработка полученных сульфатных РЗЭ-содержащих растворов выщелачивания возможна по уже известным условиям и технологиям, были приняты следующие стадии переработки монацитовых концентратов:

- последовательное разложение монацитового концентрата бифторидом аммония и концентрированной серной кислотой в шнековых реакторах;
- выщелачивание получаемого после сульфатизации порошкообразного продукта, последовательная гидролитическая доочистка РЗЭ: сначала осаждение гидроксидов примесных элементов (U, Th, Fe, Zr, Ti, Al), далее – осаждение гидроксидов или карбонатов РЗЭ;
- растворение полученных гидроксидов или карбонатов РЗЭ в азотной кислоте с получением раствора суммы нитратов РЗЭ, пригодного для экстракционной переработки;
- экстракционное выделение групповых концентратов и индивидуальных РЗЭ с применением центробежных экстракторов.

С учетом суммарной массы концентратов, хранящихся на базе «УралМонацит», в качестве производительности по исходному сырью принята величина 8000 т/год. Для данной производительности электроэнергетические затраты составили 4.2 кВт/ч в расчете на 1 кг редкоземельных оксидов. Для сравнения, в работе [16] приведены расчеты стоимости диоксида тория при его извлечении из монацита по серно-кислотной технологии, при этом электроэнергетические затраты составили величину 12.5–20.9 кВт/ч на кг ThO<sub>2</sub> в зависимости от масштабов производства.

### Заключение

Таким образом, на основании проведенных экспериментов определено, что увеличение продолжительности процесса фторирования монацита бифторидом аммония более 1.5 ч слабо влияет на изменение степени фторирования. Установлены оптимальные параметры стадий гидрофторирования и сульфатизации монацитового концентрата (количество реагентов, продолжительность, температура). Получено, что проведение сульфатизации продукта фторирования монацита бифторидом аммония возможно в две стадии: при температурах 280–300 °С с отгонкой кремния и при температуре более 400 °С для более глубокой очистки.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. – М.: Metallurgizdat, 1960.
2. Репина С.А., Попова В.И., Баженова Л.Ф. // Урал. минерал. сб. – 2008. – № 15. – С. 17–26.
3. Раков Э.Г., Мельниченко Е.И. // Успехи химии. – 1984. – Т. LIII. – Вып. 9. – С. 1463–1492.
4. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов. – М.: Metallurgizdat, 2018.
5. Муслимова А.В., Буйновский А.С., Молоков П.Б., Софронов В.Л. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 2. – С. 95–107.
6. Медведев В.П. и др. // Вестн. Дальневост. отд. РАН. – 2016. – № 1. – С. 53–57.
7. Demol J., Ho E., and Senanayake G. // Hydrometallurgy. – 2018. – V. 179. – P. 253–267.
8. Быховский Л.З., Потанин С.Д., Котельников Е.И. и др. // Минерал. сырье. – № 31. – М.: ВИМС, 2016.
9. Abdel-Rehim A.M. // Hydrometallurgy. – 2002. – Т. 67. – № 1. – P. 9–17.
10. Kumari A., Jha M.K., Hait J., et al. // J. Indian Chem. Soc. – 2013. – V. 90. – P. 2105–2110.
11. El-Nadi Y.A., Daoud J.A., and Aly H.F. // Int. J. Mineral Process. – 2005. – V. 76. – P. 101–110.

12. Goswami D. and Das A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2003. – V. 258. – No. 2. – P. 249–254.
13. Софронов В.Л. и др. // Патент 2667932 Россия, кл. C22B. – № 2017130644. Заявл. 29.08.2017. Опубл. 25.09.2018.
14. Акимов Д.В. и др. // Патент 2549412 Россия, кл. C01F6 C22B. – № 2013145917/05. Заявл. 14.10.2013. Опубл. 27.04.2015.
15. Лапташ Н.М., Кайдалова Т.А. // Журн. неорганической химии. – 1996. – Т. 41. – № 4. – С. 557–559.
16. Salehuddin A.H.J.M., Ismail A.F., Bahri C.N.A.C.Z., and Aziman E.S. // Nucl. Eng. Technol. – 2019. – V. 51. – No. 2. – P. 631–640.

Поступила в редакцию 20.10.2020.

Северский технологический институт Национального исследовательского  
ядерного университета «МИФИ», г. Северск, Россия

**Муслимова** Александра Валерьевна, к.х.н., доцент каф. химии и технологии материалов современной энергетики СТИ  
НИЯУ «МИФИ», e-mail: avmuslimova@mephi.ru;

**Софронов** Владимир Леонидович, д.т.н., профессор СТИ НИЯУ «МИФИ», e-mail: vlsofronov@mephi.ru;

**Буйновский** Александр Сергеевич, д.т.н., профессор СТИ НИЯУ «МИФИ», e-mail: asbujnovskij@mephi.ru;

**Попова** Ксения Евгеньевна, студентка СТИ НИЯУ «МИФИ», e-mail: ksenya.ksenia.popova@mail.ru.

*A.V. MUSLIMOVA, V.L. SOFRONOV, A.S. BUINOVSKY, K.E. POPOVA*

## INVESTIGATION OF MONAZITE PROCESSING BY FLUORIDE-SULFATE METHOD

Monazite is a valuable source of rare earth elements (REE), but the concentrate is not currently processed in Russia. This is due to the lack of effective and cost-effective technologies, as well as radioecological problems that arise during its processing. This paper considered a method for processing monazite in three stages: at the first stage, the concentrate is fluorinated with ammonium bifluoride (AB), and at the second stage, the products are sulfated with hydrofluorination products to convert low – soluble REE fluorides into the form of soluble sulfates. In the third stage, was studying the possibility of deep purification of silicon and phosphorus obtained by calcination. Thermogravimetric analysis of the process of sulfatization of the monazite concentrate hydrofluorination product was performed. As a result of the study, optimal conditions for fluoridation were identified. It is found that the sulfatization of the monazite fluorination product can be carried out in two stages: at temperatures of 280–300 °C with silicon distillation and at a temperature of more than 400 °C for deep purification.

**Keywords:** monazite, monazite concentrate, rare earth elements, thorium, opening, ammonium hydrodifluoride, sulfuric acid.

Seversk Technological Institute National Research Nuclear University «MEPHI», Seversk, Russia

**Muslimova** Alexandra Valeryevna, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Technology of Modern Energetics Materials Department STI NRNU «MEPHI», e-mail: avmuslimova@mephi.ru;

**Sofronov** Vladimir Leonidovich, Doctor of Technical Sciences, Professor STI NRNU «MEPHI», e-mail: vlsofronov@mephi.ru;

**Buinovsky** Alexander Sergeevich, Doctor of Technical Sciences, Professor STI NRNU «MEPHI», e-mail: asbujnovskij@mephi.ru;

**Popova** Ksenia Evgenievna, Student STI NRNU «MEPHI», e-mail: ksenya.ksenia.popova@mail.ru