

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

ТРУБАКОВ ЮРИЙ МИХАЙЛОВИЧ

**ЩЕЛОЧНАЯ АВТОКЛАВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВСКРЫТИЯ
МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Специальность 05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных
элементов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидат технических наук

Москва - 2020 г.

Работа выполнена в Акционерном обществе «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор, Косынкин Валерий Дмитриевич, главный научный сотрудник лаборатории «Редких, редкоземельных и радиоактивных элементов» Акционерного общества «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, старший научный сотрудник Милютин Виталий Витальевич, заведующий лабораторией хроматографии радиоактивных элементов Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Кандидат технических наук Юрасова Ольга Викторовна, Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», начальник лаборатории «Технологии получения веществ особой чистоты»

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Защита диссертации состоится 11 февраля 2021 года в 16-00 на заседании диссертационного совета РХТУ.05.03 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет 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 диссертационной работой можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ.05.03, кандидат химических наук

О.А. Боева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Редкоземельные элементы (РЗЭ) являются критическим сырьем для передовых высокотехнологичных отраслей промышленности таких, как: атомная, автомобильная, электронная, космическая, металлургическая, нефтеперерабатывающая, фотоника, ядерная медицина, а также используются в ключевых оборонных технологиях – в производстве лазеров, ракет, средств связи и др.

В СССР производство редкоземельной продукции достигало 8,5 тыс. тонн в год. После распада СССР уровень производства РЗЭ значительно снизился и в настоящее время Россия на 80% зависит от импортных поставок редкоземельных элементов.

В сложившейся ситуации, успешная реализация ряда приоритетных программ, в т.ч. связанных с укреплением обороноспособности Российской Федерации, в значительной мере зависит от зарубежных поставщиков редкоземельных элементов. Без РЗЭ невозможно полноценное внедрение 14 из 27 критических технологий, утвержденных Указом Президента Российской Федерации

Одним из основных источников получения редкоземельных элементов в мире является монацитовый концентрат.

В настоящее время в мире переработка монацитового концентрата проводится сернокислотным и азотнокислотным способами.

Каждый применяемый метод переработки монацита обладает своими преимуществами и недостатками. Сернокислотный метода переработки монацита не требует тонкого измельчения, в то же время его сложность и многостадийность выделения ценных компонентов в первоначальном варианте вызвала необходимость разработки щелочной технологии вскрытия монацита. При азотнокислотной переработке, которая была разработана в ОАО «ВНИИХТ» и внедрена на заводе Московском заводе полиметаллов (МЗП), необходима щелочная технология вскрытия монацита, требующая предварительного тонкого измельчения монацитового концентрата.

Существенные недостатки существующей щелочной технологии:

- необходимость предварительного тонкого измельчения монацита
- сложное аппаратное оформление процесса.

Для России сейчас необходимо широко развернуть работы по промышленным технологиям с целью быстрее налаживания выпуска РЗЭ как для внутреннего потребления, так и для импорта, тем более, что цены на редкие земли достаточно высоки, и, по оценкам западных специалистов, цены на такие как европий, тербий, диспрозий, лютеций (более 500 долларов за кг.) снижаться не будут.

Следует также отметить, что за последние 3-4 года в мировой практике по переработке монацита наблюдается тенденция по применению в промышленном масштабе упрощенной схемы, когда извлекается только суммарный редкоземельный концентрат, а все остальное (уран, торий, фосфор) направляются в «хвосты», которые будут перерабатываться, когда возникнет экономическая целесообразность и практическая необходимость. Это существенно упрощает технологическую схему, однако данное упрощение вызывает понижение сквозного извлечения РЗЭ в суммарный продукт до 65-70%. Таким путем пошли австралийская компания «Lynas» и южноафриканская «Frontier», которые планируют выпуск по 20 000 тонн/год суммарного редкоземельного концентрата каждая.

Данное обстоятельство заставило нас разработать вариант щелочной схемы, когда продуктом переработки монацита является дезактивированный суммарный редкоземельный концентрат, тринатрийфосфат, уран, торий, а радиоактивный твердый продукт направляется на захоронение.

Переработка монацита началась в России в 1946 г. на Московском Заводе Полиметаллов («МЗП»). Целью этих работ было получение ядерно-чистого тория и концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ). «МЗП» прошёл две стадии в развитии технологии переработки монацита, что соответствовало общемировой тенденции. Вначале на заводе использовалась сернокислотная технология переработки монацита, которая была заменена на щелочную. Завод перерабатывал 700 тонн монацита в год. Щелочная технология постепенно совершенствовалась и, как результат, давала хорошие показатели по извлечению и чистоте продукции. Недостатком этой технологии было аппаратурное оформление процесса.

Позже, в 2000 году были проведены полупромышленные испытания в ОАО «ЧМЗ» (г. Глазов) по методу вскрытия монацита путём взаимодействия с содой при температуре 700 - 800 °С. Результаты испытаний не позволили рекомендовать метод для промышленного применения, так как извлечение было недостаточным, не удалось очиститься от урана. Работы по проекту были прекращены в связи с отказом инвестора.

На складах в г. Красноуфимск хранятся 83 тыс. тонн монацитового концентрата (МК), который содержит более 40 тыс. тонн РЗЭ в пересчёте на суммарный оксид (РЗО). По мировым ценам на редкие земли на 01.05.2020 там накоплено более 400 млн. долларов

Кроме того, МК г. Красноуфимска содержит 7980 Ки радиоактивности, что недопустимо с экологической точки зрения. Поэтому создание экономичной и экологически благоприятной технологической схемы его переработки с одновременной иммобилизацией радиоактивной составляющей является актуальной задачей.

Цель диссертационной работы – Разработка комплексной технологии переработки монацитового концентрата методом щелочного автоклавного вскрытия с получением дезактивированного концентрата суммы РЗЭ и химических концентратов тория и урана.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- определить минеральный и вещественный состав пробы красноуфимского монацитового концентрата (МК);
- определить оптимальные условия автоклавного вскрытия пробы МК с обеспечением степени извлечения РЗЭ - не менее 95%, Th - не менее 98%, U - не менее 90%, фосфора - не менее 96%;
- установить оптимальные технологические режимы разделения пульпы и промывки осадков в процессе вскрытия МК;
- определить условия перевода РЗЭ и других компонентов в раствор азотной кислоты при переработке гидроксидных кеков;
- провести исследования по очистке азотнокислого раствора от радия и урана;
- разработать принципиальную технологическую схему получения дезактивированного концентрата суммы РЗЭ и химических концентратов тория и урана

Научная новизна

В результате проведенных исследований вскрытия монацита в автоклаве с использованием едкого натра предложены следующие новые технические решения:

1. Определены оптимальные условия автоклавного щелочного вскрытия монацитового концентрата: крупность помола - 44 мкм; расход щелочи (гидроксида натрия) - 2 кг/кг МК; время контактирования - 3 ч; температура процесса - 170 °С, давление - 2-3 атм.
2. Определены условия растворения гидроксидных кеков в азотной кислоте с получением раствора, содержащего 150-200 г/л суммы РЗЭ и минимальной остаточной концентрацией HNO_3 (0,3-0,5 моль/л).
3. Определена возможность глубокой очистки азотнокислых растворов от радионуклидов радия в «голове» технологического процесса путем соосаждения с осадком сульфата бария.
4. Впервые в процессе переработки МК показана возможность разделения твердой и жидкой фаз с использованием фильтр-пресса с отжимными мембранами и центрифуги.
5. Разработана принципиальная технологическая схема переработки монацитового концентрата с получением дезактивированного концентрата суммы РЗЭ, оксида тория и химического концентрата урана.

Практическая значимость и реализация результатов работы

1. Разработанный способ щелочного автоклавного вскрытия монацитового концентрата с применением стандартного автоклавного оборудования позволяет упростить технологическую схему переработки за счет снижения количества технологического оборудования и увеличить производительность за счет сокращения времени переработки.
2. Предложенный метод разделения твердой и жидкой фаз после щелочной обработки монацита с использованием фильтр-пресса с отжимными мембранами позволяет достичь более высокой степени отмывки осадка и снизить его конечную влажность.
3. Использование центрифугирования при фильтрации растворов после азотнокислотного выщелачивания позволяет значительно сократить время получения целевых продуктов, уменьшить влажность осадка и исключить дополнительную операцию осветления раствора.
4. Проведение извлечения радионуклидов радия на начальных стадиях процесса значительно (~в 5 раз) сокращает количество образующихся радиоактивных отходов.
5. Предложенная технологическая схема переработки монацитового концентрата с использованием щелочного автоклавного метода вскрытия позволяет организовать комплексную переработку сырья с извлечением всех ценных элементов: РЗЭ, тория и урана. Разработанная технология может быть рекомендована в качестве базовой для получения РЗЭ и тория из Красноуфимского монацитового концентрата.

Положения, выносимые на защиту:

- режимы автоклавного щелочного вскрытия пробы монацитового концентрата;
- условия разделения пульпы и промывки осадков, полученных после автоклавного выщелачивания монацита и обработки гидратных кеков азотной кислотой;
- результаты исследований по извлечению Ra в «голове» технологической схемы;

- принципиальная технологическая схема комплексной переработки монацитового концентрата с получением дезактивированного концентрата суммы РЗЭ, оксида тория и химического концентрата урана.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на первой Международной конференции «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение» (29-31 октября 2012 года, г. Москва), на конференции «Атомтех 2013» (12 апреля 2013 г., г. Москва).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, из них 4 в научных журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, 5 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Зарегистрировано 2 ноу-хау.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка используемых источников, включающего 115 библиографических источника, и содержит 130 страниц машинописного текста, включая 45 таблиц, 23 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В общей характеристике работы обоснована актуальность работы, сформулирована цель, задачи, научная новизна практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе выполнен литературный обзор теоретических и экспериментальных работ, рассмотрены характеристика монацитов и существующих технологий переработки монацитовых концентратов и известные способы разделения пульпы и промывки осадков, образующихся при обработке монацита натриевой щелочью.

Отмечено, что существующие технологии сернокислотной и азотнокислотной переработки монацита имеют ряд недостатков.

На основе анализа технической литературы сформулированы цель и задачи проведения исследований.

Во второй главе описан объект исследований, методики проведения исследований, использованные для выполнения работы, результаты химического и минералогического анализа исходного монацитового концентрата (далее-МК).

Для проведения минералогического изучения использована средняя проба исходного МК весом 350 г и для аналитических исследований – навеска 217 г материала, измельченного до крупности -0,074 мм.

Проба представляла собой мелкозернистый песок красновато-коричневого цвета. Для изучения вещественного состава пробы были выполнены гамма-спектрометрический, оптико-спектральный и химический анализы на главные элементы. По данным химического анализа содержание урана в исходной пробе составляет 0,19 %, тория 4,86 %, фосфора 10,25 %, суммы редкоземельных оксидов (РЗО) 57,45 %.

В результате оптического изучения протолочек МК с помощью стереомикроскопа МБС-2 был установлен минералогический состав. Основное количество в концентрате составляет монацит (80-85 %).

Кроме того, в монацитовом концентрате установлено наличие кварца, рутила, ильменита, лейкоксена, циркона, пироксена, карбонатов, флюорита, оксидов железа, глинистых минералов.

Минеральный состав исходного МК, полученный статистическим способом, приведен в таблице 1.

Результаты ситового анализа показывают, что 90 % пробы представлены слабоокатанными зернами крупностью 0,6-0,15 мм. Шламовая часть практически отсутствует, что указывает на россыпной источник концентрата.

Таблица 1 – Минеральный состав исходного монацитового концентрата

Минерал	Содержание, %
Монацит	80-85
Ильменит, лейкоксен	8-10
Кварц	3-5
Рутил, анатаз	2-3
Циркон	2-3
Глинистые минералы, гидрослюды	2-3
Прочие (пироксены, флюорит, уранинит, оксиды железа, карбонаты, органика)	до 1

По результатам изучения минералогического и химического состава монацитового концентрата была составлена программа исследований по щелочному автоклавному методу вскрытия МК.

Планом работ конечная крупность измельченного материала, подаваемого на автоклавное вскрытие, была определена в 0,15; 0,10 0,044, 0,0010 мм. Измельчение монацитового концентрата проводили до этих крупностей.

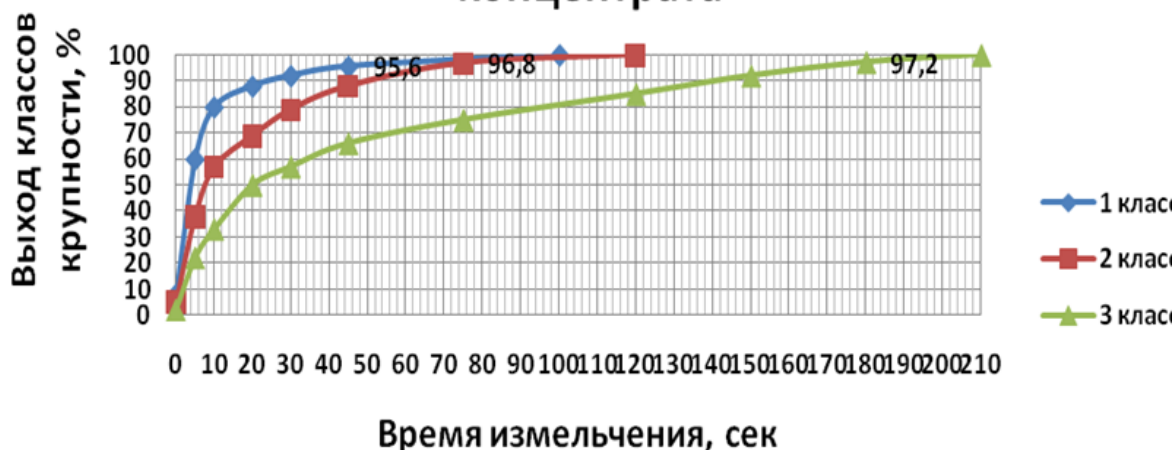
На первом этапе проводили измельчение опытной партии в течение времени, определенном по кривым кинетики измельчения, полученных на модельной минеральной смеси. Затем выполнялся мокрый рассев материала, по результатам которого уточнялось необходимое время измельчения, на последнем этапе проходила наработка материала для автоклавного вскрытия в выбранном режиме.

Ситовый состав измельченного монацитового концентрата в зависимости от времени измельчения приведен в таблице 2. По данным таблицы 2 построены кривые кинетики измельчения концентрата до конечных крупностей 0,15; 0,10 и 0,044 мм, приведенные на рисунке 1.

Таблица 2 – Ситовый состав измельченного монацитового концентрата

Класс крупности, мм	Выход (%), при времени измельчения (сек)									
	0	5	15	20	30	45	60	120	150	180
+0,6	2,83	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
-0,6+0,315	49,55	15,3	7,1	-	-	-	-	-	-	-
-0,315+0,15	39,40	22,9	12,5	2,6	-	-	-	-	-	-
-0,15+0,10	4,26	18,3	17,4	11,4	9,4	4,4	2,8	-	-	-
-0,10+0,074	2,86	13,8	10,6	21,6	22,2	8,3	6,5	0,2	-	-
-0,074+0,044	0,16	7,4	8,6	14,4	10,2	19,8	18,3	13,0	6,8	2,8
-0,044+0	0,06	22,2	43,8	50,0	58,2	67,5	72,4	86,8	93,2	97,2
Итого:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Кинетика измельчения монацитового концентрата



1 класс - 0,15 мм, 2 класс - 0,10 мм, 3 класс - 0,044 мм

Рисунок 1 – Кинетика измельчения монацитового концентрата

В третьей главе представлены результаты исследований по вскрытию монацитового концентрата щелочным способом в автоклаве и процесса разделения пульпы и промывки осадков, полученных после автоклавного выщелачивания монацита.

Целью стадии щелочного вскрытия являлось извлечение фосфорных соединений в раствор. Поскольку в результате щелочной обработки ценный компонент остается в виде гидратов в осадке и степень извлечения РЗЭ можно определить только после азотнокислотной обработки гидратного кека, было решено контролировать эффективность автоклавного вскрытия по остаточному количеству фосфора.

Исследования по вскрытию МК проводили в автоклаве. Автоклав (AMAR EQUIPMENTS PVT. LTD. MUMBAI – 400) имеет объем 400 мл, выполнен из нержавеющей стали AISI 316, оснащен внешним электрическим обогревателем и внутренним змеевиком для охлаждения и контроля температуры путем циркуляции теплоносителя, скорость вращения мешалки – 1000 об/мин, в отдельных опытах скорость оборотов увеличивали до 1200 об/мин.

В ходе исследований определены следующие зависимости степени извлечения фосфора:

- от продолжительности взаимодействия (1, 2, 3 часа);
- от температуры (130, 150, 170, 190°C);
- от давления (от 2 до 7 атм);
- от расхода едкого натра (от 55 до 400 кг на 100 кг МК);
- от соотношения Т:Ж (1:2 -1:4);
- от крупности помола (-0,15, -0,10, -0,044, -0,010 мм).

Обработанную пульпу передавали для изучения разделительных процессов и отмывки гидратного кека от соединений фосфора.

Результаты исследований, представленные в таблице 3, показывают, что основное влияние на остаточное содержание фосфора в гидратном кеке, а значит и на степень вскрытия РЗЭ, оказывают степень измельчения сырья (не более -0,044 мм) и условия промывки кека. При высоком расходе щелочи и степени измельчения сырья - 0,010мм снижение температуры и продолжительности взаимодействия щелочи и

материала не оказывают существенного влияния на остаточное содержание фосфора в кеке.

Таблица 3 – Исследования зависимости процесса извлечения фосфора при вскрытии монацитового концентрата от времени, температуры, числа оборотов мешалки (n)

№ оп	Расход щелочи, кг/100кг монацита	Число оборотов мешалки, об/мин	Время, час	Температура, °С	Содержание фосфора в кеке, %	Извлечение фосфора, %
29	400	1000	3	170	1,68	90,0
30	160	1000	3	140	1,90	86,8
31	400	1200	3	170	1,29	93,0
32	400	1200	3	170	1,63	86,5
33	200	1000	3	170	0,59	96,0
34	80	1000	3	170	1,75	88,5
35	80	1000	3	170	2,65	81,6
36	400	1000	1	170	0,87	92,1
37	160	1200	3	170	1,99	84,4
38	160	1200	2	170	1,70	87,2
39	160	1200	3	170	1,32	90,2

Относительно влияния гидродинамического режима можно сказать, что в исследованных пределах $n = 1000-1200$ об/мин он либо не влияет на степень вскрытия, либо не играет решающей роли. Хотя в опытах №№34,35, проведенных при $n = 1000$ об/мин и в опытах №№ 37, 38 – при $n = 1200$ об/мин, наблюдается большая разница в остаточном содержании фосфора в кеке, нельзя определенно сказать, что это влияние скорости перемешивания; этого не наблюдается в опытах №№ 31,32 ($n = 1200$ об/мин) и опытах №№ 33,36 ($n = 1000$ об/мин). Вероятно, режим перемешивания при $n = 1000$ об/мин является достаточным при щелочной обработке монацитового концентрата.

Технологическая схема стадии автоклавного выщелачивания монацита приведена на рисунке 2.

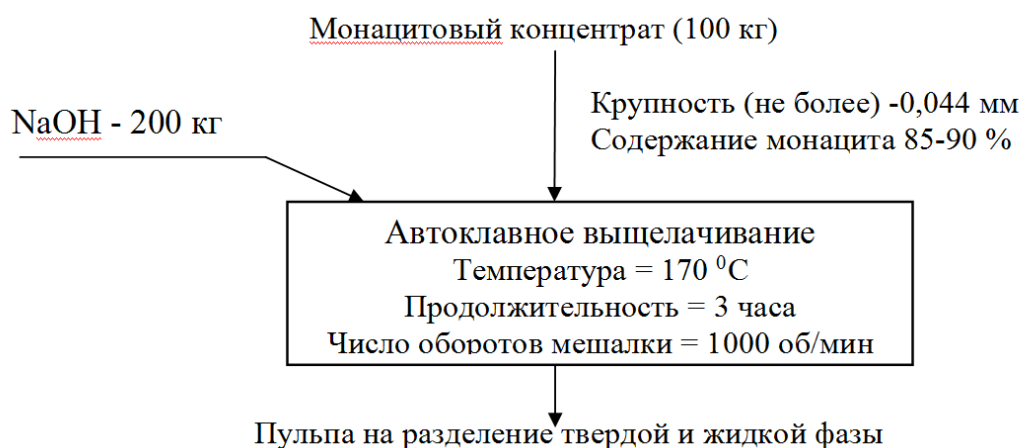


Рисунок 2 – Технологическая схема стадии автоклавного выщелачивания монацита

Процесс промывки осадков после выщелачивания проводили следующим образом. Выщелоченную пульпу в количестве ~350 мл выливали из автоклава в стакан с мешалкой и разбавляли водой (~200 мл), которую использовали для смыва остатков пульпы из автоклава и промывки нагревателя автоклава. Полученную пульпу в

количестве ~550 мл нагревали на водяной бане до температуры 90-95 0С и перемешивали при этой температуре в течение 1 часа, после чего фильтровали под вакуумом. Полученный на фильтре осадок толщиной 6 мм дважды промывали кипящей водой порциями по 550 мл. Время фильтрования, первой и второй промывок составляло, соответственно, 16 и 25 минут. С учетом проведенных исследований эффективность отмывки растворённого фосфора составила 99,9 %. По данным 18 опытов средняя влажность отфильтрованных и промытых осадков составила 21,5 % при времени подсушки кека на фильтре 10 минут.

В опытах для подтверждения получения высоких показателей промывки осадок после промывки в количестве ~20 г перемешивали в 500 мл нагретой до ~ 95 0С воде в течение 40 минут и определяли содержание фосфора в жидкой фазе. Оно составило 0,001 г/л, что свидетельствовало о том, что промывка осадков от растворённого фосфора осуществлялось с высокой эффективностью.

В разделе 3.3 представлены результаты исследований процесса обработки гидроксидных кеков растворами азотной кислоты.

Исследования по обработке кеков азотной кислотой проводились на образцах кеков, полученных в различных условиях щелочного вскрытия.

На извлечение компонентов в раствор оказывают существенное влияние условия проведения процесса щелочного вскрытия МК. Концентрации фосфора в растворах варьируются от 7,34 до 0,59 %, что связано с различной степенью щелочного вскрытия монацита и условиями проведения промывки кека.

При расходе щелочи 0,8 г/г МК степень извлечения основных компонентов – тория, урана и РЗЭ – составляет примерно 20 %. Увеличение расхода щелочи до 2-4 г/г МК, при прочих равных условиях вскрытия (температуре и времени контактирования), позволяет поднять извлечение тория до 94 %, РЗЭ – 98 %, урана – 90 %. Снижение температуры от 170 0С до 130 0С уменьшает степень извлечения в раствор с 90 % до 50 %, что предполагает низкую степень вскрытия МК. Уменьшение времени контактирования МК со щелочью с 3 часов до 1 часа также понижает степень извлечения РЗЭ, тория и урана.

Снижение концентрации азотной кислоты до 6 N, то есть ее расхода, привело к резкому падению извлечения тория и фосфора в раствор. При этом необходимо отметить, что извлечение РЗЭ составило более 90 %. Использование растворов азотной кислоты с концентрацией 6,5 N позволило получать растворы с достаточно низкой концентрацией азотной кислоты 0,5-0,3 N при высоком извлечении тория, урана и РЗЭ в раствор. Концентрации РЗО достаточно высоки и достигают 150-200 г/л, не требуя операций концентрирования растворов.

В разделе 3.4 представлены результаты исследований по выделению радия из азотнокислых растворов вскрытия гидроксидного кека.

Исследования по очистке азотнокислого раствора от радиоактивности проводились с использованием пульпы, полученной при обработке кеков азотной кислотой.

При необходимости пульпа нейтрализовалась до рН 1. В нейтральную пульпу, с целью отделения радия, вводились растворы нитрата бария и сульфата натрия. Расход нитрата бария варьировался в соотношении Ва/Th 110, 80, 50 %. Расход сульфата натрия составлял 105 % от стехиометрии на барий. После введения реагентов пульпа перемешивалась в течение 2 часов при температуре 60 0С. Затем пульпа отстаивалась в течение 72 часов и фильтровалась.

Концентрация РЗО в растворе после выделения радиоактивности уменьшается по сравнению с растворами, полученными до дезактивации за счет введения нейтрализующего раствора и растворов осадителей. В полученных азотнокислых растворах и промывных водах определялась активность. Анализ выполнялся лабораторией радиационного контроля АО «ВНИИХТ» Методика выполнения измерений: МВИ гамма-излучающих нуклидов, свид. №61/10. Средства измерения спектрометр ГАММА – 1П №040, свид. №0566. Полученные растворы соответствуют нормам активности по радию – ≤ 10 Бк/г (СПОРО -2002) и пригодны к дальнейшей переработке. Таким образом, экспериментально установлена возможность соосаждения радия с $BaSO_4$ в пульпе, полученной при азотнокислой обработке кека щелочного вскрытия, и получения очищенного от радия фильтрата.

В разделе 3.5 приведены результаты исследований по экстракционному извлечению урана из полученных растворов с использованием 5%-го раствора ТБФ в керосине, а также смеси 5 % ТБФ + 2,5 % ФОР. Изучено также поведение тория в процессе экстракционного извлечения урана. Показано, что при концентрации азотной кислоты 0,5 моль/л коэффициенты распределения тория ничтожно малы. В результатах предложена технологическая схема очистки растворов от урана.

В разделе 3.7 проведены исследования по получению дезактивированных оксидов РЗЭ и оксида тория из азотнокислых растворов

Изложены результаты по получению оксида тория. Азотнокислый раствор, полученный после выделения урана, поступал в реактор, снабженный мешалкой, затем при перемешивании в реактор подавался раствор NaOH до pH 4,8. Концентрация NaOH 8 N. Нейтрализация раствора проводилась при комнатной температуре. После достижения pH 4,8 пульпа перемешивалась в течение 2 часов. Затем перемешивание прекращалось, и пульпа выдерживалась в течение суток. После этого пульпа разделялась в центробежном поле в лабораторной центрифуге при числе оборотов 3000 об/мин, времени центрифугирования 30 мин. Осадок железо-ториевого кека промывался репульпацией водой с pH 4,8 в течение 1 часа при температуре 20-25 0С. После отделения промывного раствора центрифугированием, промывной раствор объединялся с азотнокислым раствором, полученным после отделения железо-ториевого кека. Объединенный азотнокислый раствор поступал на стадию осаждения оксалатов РЗЭ. Железо-ториевый кек направлялся на стадию растворения азотной кислотой.

В реактор, снабженный мешалкой, подавалась азотная кислота. Затем в реактор при перемешивании порционно подавался железо-ториевый кек. Растворение кека проводили до достижения в растворе 4 N HNO_3 . Полученный раствор поступал на экстракционное выделение тория ТБФ.

Также изучен процесс получения суммарного оксида РЗЭ из раствора осажденного железо-ториевого кека. Азотнокислый раствор, полученный после осаждения железо-ториевого кека, поступал в реактор, снабженный мешалкой. В реактор подавалась азотная кислота до достижения в растворе концентрации 0,2 N. Затем в реактор вводился раствор щавелевой кислоты с концентрацией 90 г/л. Перемешивание осуществлялось в течение 2 часов. Затем полученная пульпа выдерживалась в течение суток. Пульпа фильтровалась на нутч-фильтре, затем промывалась раствором щавелевой кислоты с концентрацией 2 г/л при Т:Ж = 1:5. Маточный и промывной растворы объединялись. Оксалат РЗЭ направлялся на сушку, которая осуществлялась в сушильном шкафу в течение 2 часов при температуре 100 0С. Высушенный оксалат направлялся на прокаливание в муфельную печь.

Предложена технологическая схема получения оксида тория и суммарного редкоземельного концентрата, которая представлена на рисунке 3. Состав исходного раствора, поступающего на осаждение Fe-Th кека, представлен в таблице 4.

Таблица 4 - Состав объединенного раствора, поступающего в экстракционную секцию каскада

эл-т	ΣРЗМ	Th	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb	к-ть	ρ, г/мл	$\nu \cdot 10^3, \text{ м}^2/\text{с}$
г/л	19,218	72,828	0,078	2,258	0,903	10,565	24,404	0,542	2,856	0,217	3,048	4	1,1569	1,1918
%	14,036	53,191	0,057	1,649	0,660	7,716	17,824	0,396	2,086	0,158	2,226			

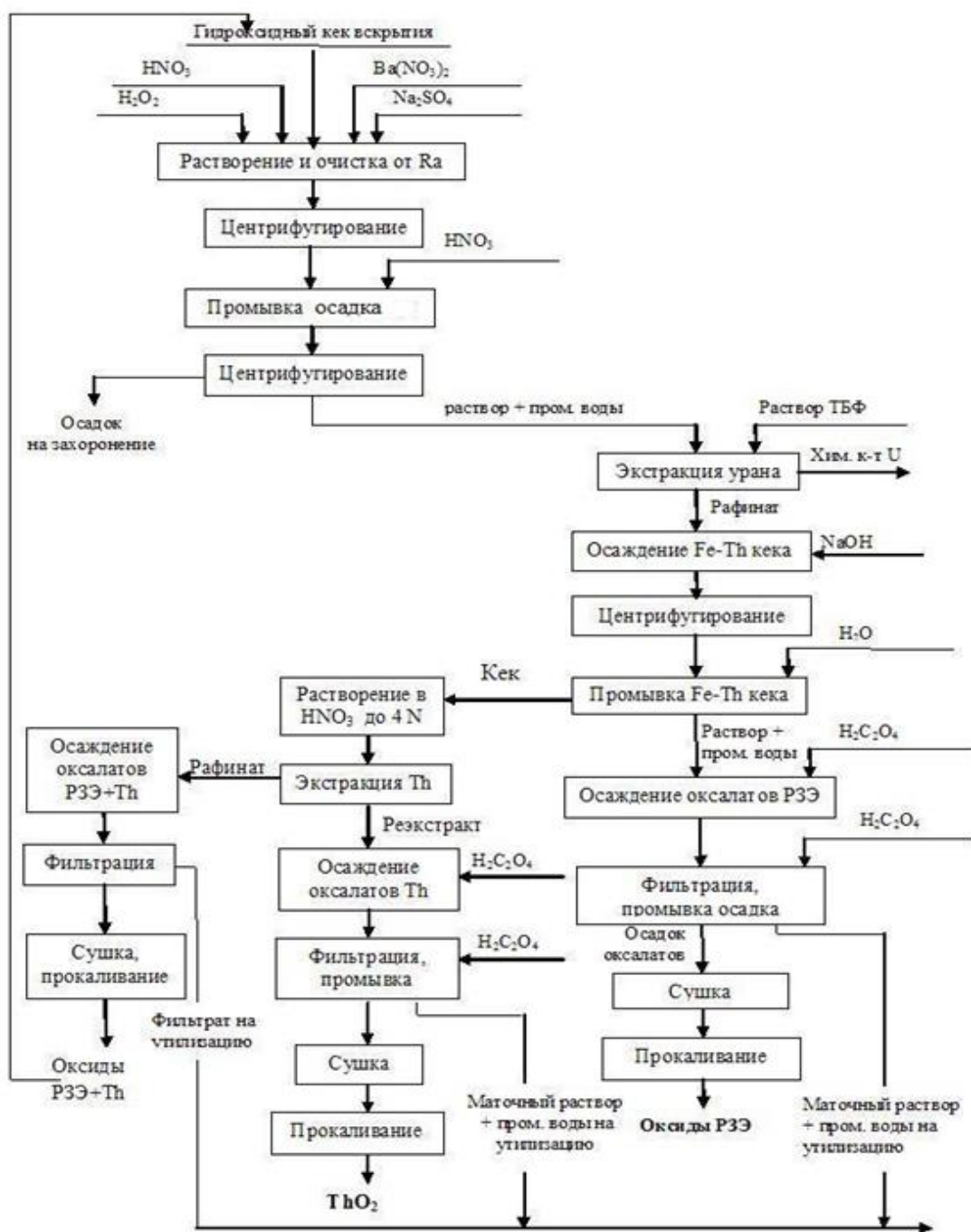


Рисунок 3 – Принципиальная схема получения оксида Th и суммарного оксидного концентрата РЗЭ при переработке гидроксидного кека

Таблица 5 Состав азотнокислотного раствора щелочного кека вскрытия монацита

эл-т	∑РЗО	Th	U	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb	Ra ²²⁸ +Ra ²²⁶ кБк/кг _{р-ра}
г/л	182,05	12,59	0,42	0,37	0,37	0,68	0,46	3,02	0,86	5,30	0,13	0,91	51602
%	13,75	0,95	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03	0,23	0,07	0,40	0,01	0,07	

Таблица 6 Состав нитратного раствора

эл-т	∑РЗО	Th	U	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb	Ra ²²⁸ +Ra ²²⁶ кБк/кг _{р-ра}
г/л	159,69	0,0012	0,04	0,34	0,17	0,00	0,00	2,79	0,80	0,00	0,12	0,84	2,63
%	12,28	0,00009	0,003	0,03	0,01	0,00	0,00	0,21	0,06	0,00	0,01	0,06	

Таблица 7 Состав карбонатного концентрата

эл-т	∑РЗО	Th	U	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb	Ra ²²⁸ +Ra ²²⁶ кБк/кг
% сухой	95,00	0,0009	0,00	0,64	0,00	0,00	0,00	3,78	н.д.	0,00	н.д.	0,58	0,018
40% влажность	57,00	0,0006	0,00	0,39	0,00	0,00	0,00	0,21	н.д.	0,00	н.д.	0,35	0,011

Таблица 8 Состав радиоактивного кека

эл-т	∑РЗО	Th	U	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb	Ra ²²⁸ +Ra ²²⁶ кБк/кг
% сухой	29,92	39,94	1,19	0,00	1,32	1,67	1,12	0,00	н.д.	24,82	н.д.	0,00	1676,47
70% влажность	8,98	11,98	0,36	0,00	0,40	0,50	0,34	0,00	н.д.	7,45	н.д.	0,00	502,94

В разделе 3.6 приведены технологические режимы проведения процессов технологической схемы переработки МК с получением дезактивированного редкоземельного концентрата и тория, и выбраны оптимальные технологические режимы проведения процессов (Таблица 9).

Таблица 9 – Технологические режимы проведения процессов переработки монацитового концентрата по разработанной технологии

Вскрытие монацита	
Крупность помола	44 мкм
Расход щелочи	2 г/г монацитового концентрата
Время контактирования	3 часа
Температура процесса	170 °С
Промывка кека вскрытия	
Промывка проводится водой	рН 7-8
Температура промывки	95 °С
Время контактирования	1 час
Обработка гидроксидного кека азотной кислотой	
Расход азотной кислоты (100 %)	0,8204 г/г сухого кека
Концентрация азотной кислоты	6,5 N
Расход перекиси водорода (100 %)	0,087 г/г сухого кека
Температура процесса	60 °С
Время процесса	2 часа
Очистка азотнокислого раствора от радия	
Расход нитрата бария в отношении Ва/Th	110 %
Расход сульфата натрия	105 % от стехиометрии на Ва
Температура процесса	60 °С
Время контактирования	2 часа
Время отстаивания	72 часа
Содержание Ra ²²⁸ + Ra ²²⁶	2,63 Бк/г раствора
Экстракционная очистка от урана	
Экстрагент	5 %-ный раствор ТБФ в керосине
Поток экстрагента	100-120 л/час
Число ступеней экстракции	6
Соотношение объемов органической и водной фаз (О:В)	1:2-3
Концентрация азотной кислоты в промывном растворе	10 %
Резкстрагент	техническая вода
Число ступеней резкстракции	10
Поток воды на резкстракцию	10-12 л/час
Соотношение объемов фаз О:В на резкстракции	10:1
Разделение тория и РЗЭ методом осаждения железо-ториевого кека	
Расход щавелевой кислоты	120 % от стехиометрии
Температура процесса	70 °С
Выделение тория и получение оксида тория	
Расход щавелевой кислоты	120 % от стехиометрии
Экстрагент	40 %-ный раствор ТБФ в керосине
Время контактирования	2 часа
Время отстаивания	24 часа

Температура процесса	70 °С
Температура сушки	100 °С
Время сушки	2 часа
Температура прокаливания	900 °С
Время прокаливания	4 часа
Получение суммарных оксидов РЗЭ	
Концентрация щавелевой кислоты	90 г/л
Время контактирования	2 часа
Время отстаивания	24 часа
Температура сушки	100 °С
Время сушки	2 часа
Температура прокаливания	900 °С
Время прокаливания	4 часа

В разделе 3.9 приведены результаты сравнения разработанной технологии переработки монацитового концентрата с промышленной схемой, использованной 60 годы прошлого столетия на Московском заводе полиметаллов. Преимущества разработанной технологии приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Преимущества разработанной АО «ВНИИХТ» технологии переработки монацита

Технологический передел	Схема МЗП	Разработанная схема	Преимущества
Щелочное вскрытие	Каскад реакторов	Автоклав	Упрощение схемы, автоматизация процесса, улучшение экономики
- продолжительность	3-4 часа	2-3 часа	Сокращение времени процесса на 1 час
- крупность монацита	10 мкм	44 мкм	Применение автоклава позволило перерабатывать монацит более крупного помола, что значительно снижает затраты на измельчение и улучшает процессы фильтрации
- температура процесса	120-145 °С	170 °С	Увеличение температуры несущественно влияет на экономику, кроме того при проведении ОПИ температура может быть снижена
- аппаратное оформление	5 реакторов	1 автоклав	Автоматизация процесса, организация непрерывного процесса (необходимо проведение ОПИ)
Разделение твердой и жидкой фазы после обработки щелочью	Система непрерывно-противоточной декантации	Система фильтр-пресс с отжимными мембранами	Более высокая степень отмывки, меньшая влажность осадка
- отмывка	99 %	99,5 %	При больших объемах переработки разница 0,5 % улучшит экономику процесса

- влажность	50 %	35-40 %	Требуется меньше затрат на сушку полупродукта для проведения дальнейших операций
Деактивация Ra	Суммарное осаждение Ra и Th	Предварительное выделение наиболее опасного элемента Ra	Сокращение отходов и упрощение их локализации, выделение дополнительного продукта – тория
Фильтрация после азотнокислого выщелачивания	Затрудненные операции фильтрации. Применялись нутч-фильтры	Применение Центрифугирования	Сокращение времени, получение более чистых продуктов, уменьшение затрат на захоронение РАО
- время	около 10 часов	1 час	Уменьшение затрат
- влажность	50 %	35-40 %	Уменьшение затрат
- освещение	Непрозрачный раствор на дальнейшее освещение	Раствор на дальнейшую переработку	Исключение одной технологической операции

В главе 4 даны рекомендации по выбору оборудования для переработки монацитового концентрата в полупромышленном масштабе.

В разделе 4.1 приведены технологические параметры вскрытия МК и даны рекомендации по рекомендуемому типу автоклава с указанием характеристик.

Рекомендуемый тип автоклава – горизонтальный четырехкамерный с четырьмя вращающимися турбинными мешалками. Интенсивность перемешивания, выраженная в критерии числа Рейнольдса для вращающихся мешалок должна быть не ниже 24500 единиц. Автоклав должен быть рассчитан на давление до 15-20 кг/см² (20 ат) и температуру до 200 0С.

В разделе 4.2 приведена аппаратная схема процессов обработки гидроксидного кека азотной кислотой, деактивации, выделения урана. При выборе основного и вспомогательного оборудования пилотной установки принимался периодический режим работы при смене 6 часов. Также в разделе указано оборудование в соответствии с аппаратной схемой.

В разделе 4.3 в качестве разделительного аппарата для промышленного использования предложены некоторые виды центрифуг. Также указано, какая центрифуга была использована при проведении исследований в лабораторных условиях.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Исследованы минеральный и вещественный состав пробы монацитового концентрата, предоставленной для проведения работ. Содержание монацита в концентрате - 85%. Остальные минералы, входящие в состав концентрата: ильменит, циркон, рутил, кварц, пироксены, карбонаты и др. Содержания тория и суммы РЗЭ в концентрате составляют 4,86 и 57,45% соответственно.

2. Разработан, ранее не применявшийся, эффективный способ автоклавного щелочного вскрытия пробы монацитового концентрата, обеспечивающий извлечение

фосфора более 96%. Определены оптимальные параметры выщелачивания: крупность помола - 44 мкм; Т:Ж=1:2; температура процесса 170 °С; время процесса 2 часа.

3. Установлены условия разделения твердой и жидкой фазы после обработки щелочью с применением систем фильтр-пресс с отжимными мембранами.

4. Установлено, что для растворения гидроксидных осадков необходимо использовать растворы азотной кислоты с концентрацией 6,5 моль/л. При этом достигается концентрация РЗЭ в растворе 150 - 200 г/л при остаточной концентрации азотной кислоты 0,3-0,5 моль/л, что положительно влияет на условия последующего выделения радия.

5. Определены оптимальные условия очистки азотнокислого раствора от радионуклидов радия: расход нитрата бария в мольном отношении Ва/Th =1,1; расход сульфата натрия в мольном отношении $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Ba} = 1,05$; температура процесса 60°С. Полученные растворы соответствуют нормам активности по радию (СПОРО-2002).

6. Подтверждена возможность применения жидкостной экстракции урана 5%-ным раствором ТБФ в керосине для его отделения от Th и РЗЭ с получением химического концентрата урана.

7. Разработан эффективный способ центрифугирования для получения осветленного азотнокислотного раствора направляемого для извлечения тория и суммарного концентрата редкоземельных элементов, ранее не применявшийся в технологии переработки монацитового концентрата. Рекомендован оптимальный режим - число оборотов 3000 об/мин, время центрифугирования 6 мин.

8. На основании проведенного комплекса исследований по автоклавному выщелачиванию, дезактивации и утилизации продуктов переработки монацитового концентрата разработана технологическая схема переработки МК с получением концентрата суммы РЗЭ, химического концентрата U, оксида Th, тринатрийфосфата и оксидов РЗЭ с чистотой – 98,4%, ThO₂ - 99,8% и при степени извлечения РЗЭ– 96,9%, Th – 99,5%.

Публикации, содержащие результаты работы

1. Бугриева Е.П., Дякин В.И., Селивановский А.К., Трубаков Ю.М. Исследования возможности извлечения легковоскисляемой части редких металлов из ниобий-редкоземельных руд месторождения Томтор // Цветные металлы. 2020. № 2. С.50-56 (*Scopus, Chemical abstracts*).

2. Трубаков Ю.М. Некоторые аспекты гидрометаллургической переработки уранового сырья/ Молчанова Т.В., Толкачев В.А., Крылова О.К., Майников Д.В.// «Химическая промышленность сегодня». 2020. №1. С.58-64 (*Chemical abstracts*).

3. Трубаков Ю.М., Косынкин В.Д., Криволапова О.Н. Современные технологические подходы к переработке монацитового концентрата// Цветные металлы. 2019. №12. С.50-56. (*Scopus, Chemical abstracts*)

4. Кулифеев В.К., Трубаков Ю.М., Кропачев А.Н., Паршин Б.Д., Подрезов С.В. Разработка экспрессного метода оценки полноты протекания реакций в процессах, идущих с выделением газовой фазы // Технология металлов. 2014. № 2. С. 3-7. (*Chemical abstracts*)

5. Косынкин В.Д., Трубаков Ю.М. Элементы будущего, сегодня и завтра// Металлы Евразии. 2011, № 5. С. 40-44.

6. Сарычев Г.А., Тарасов А.В., Косынкин В.Д., Трубаков Ю.М. Разработка промышленной технологии переработки руд месторождения Томтор// В сб. тезисов

докладов научно-практической конференции «Актуальные вопросы и применение РЗМ и РМ-2017». Москва. 21 -22 июня 2017 г.

7. Косынкин В.Д., Сарычев Г.А., Селивановский А.К., Трубаков Ю.М., Федулова Т.Т. Технология получения индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ) из суммарного концентрата, выделенного из монацита, основанная на отечественных экстрагентах// В сб. тезисов докладов сателлитной конференции XX-ого Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград, 16-20 мая 2016. Изд.: ВолгГТУ. Т.1. С.124-126.

8. Косынкин В.Д., Трубаков Ю.М., Сарычев Г.А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России // В сб. научных трудов Евразийского научного объединения – материалы VI Международной научно-практической конференции Евразийского Научного Объединения «Интеграция науки в современном мире». Москва, 29-30 июня 2015. Т.1, № 6 (6). С. 49-60.

9. Трубаков Ю.М., Мельников С.А., Паршин А.П., Паршин Б.Д., Мануйлов Р.Н., Ржеуцкий А.А., Косенков О.М., Силюк Н.П., Подрезов С.В., Кулифеев В.К., Кропачев А.Н., Тарасов В.П. Разработка экспрессного метода оценки полноты протекания реакций в процессах, идущих с выделением газовой фазы // В сб. докладов Всероссийской конференции по редкоземельным металлам «Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России». Томск, 20-22 ноября 2013 г. Изд.: ТПУ. С. 105.

10. Косынкин В.Д., Смирнов К.М., Трубаков Ю.М., Крылова О.К., Толкачев В.А., Селивановский А.К., Федулова Т.Т. Красноуфимский монацит - надежный источник редкоземельных элементов // В сб. трудов Международной конференции «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение». Москва, 29-31 октября 2012. Изд. ОАО «ВНИИХТ». С.94.

Трубаков Ю.М. Автоклавное вскрытие монацитового концентрата / Косынкин В.Д., Смирнов К.М., Крылова О.К., Пoryгин И.А., Коржов К.Т., Радушинский С.М. // Приказ ОАО «ВНИИХТ» от 30.11.2012 № 341 «О регистрации НОУ-ХАУ: Автоклавное вскрытие монацитового концентрата».

Трубаков Ю.М. Очистка азотнокислотного редкоземельного раствора от радия, полученного из кека автоклавного вскрытия монацитового концентрата/ Косынкин В.Д., Селивановский А.К., Федулова Т.Т., Трунов А.Ф.// Приказ ОАО «ВНИИХТ» от 29.11.2012 № 338 «О регистрации НОУ-ХАУ: Очистка азотнокислотного редкоземельного раствора от радия, полученного из кека автоклавного вскрытия монацитового концентрата».