

УДК 546:[791+795+65]

С.А. Куликова¹, М.Д. Самсонов², С.Е. Винокуров^{2*}, Е.А. Тюпина¹¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19

*e-mail: vinokurov@geokhi.ru

РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТОДА ВЫДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, УРАНА И ТОРИЯ ИЗ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Разработаны подходы к переработке монацитового концентрата (МК) с целью выделения и разделения РЗЭ, урана и тория. Подходы основаны на использовании сверхкритической флюидной экстракции элементов либо из растворов, полученных при кислотном вскрытии МК под воздействием микроволнового излучения, либо из твердых образцов МК, в том числе после перевода фосфатов элементов в их оксиды.

Ключевые слова: уран, торий, редкоземельные элементы, сверхкритическая флюидная экстракция, микроволновое излучение, трибутилфосфат.

Введение

В качестве перспективного сырья для производства редкоземельных элементов (РЗЭ) и тория можно рассматривать красноуфимский монацитовый концентрат (МК) [1]. Вскрытие МК проводят в основном с использованием водных растворов минеральных кислот или щелочей, что является длительным и высокочатратным процессом, приводящим к накоплению больших объемов отходов. Представляется перспективным для интенсификации вскрытия МК использовать сверхвысокочастотное воздействие [2], однако литературные данные об подобном опыте отсутствуют. Для выделения и разделения РЗЭ, урана и тория из растворов, полученных после вскрытия МК, применяют преимущественно экстракционные методы с использованием ТБФ и Д2ЭГФК. Сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) [3] в диоксиде углерода, содержащем указанные органические реагенты или их аддукты с азотной кислотой, является перспективным способом выделения РЗЭ и их очистке от урана и тория, однако ранее для переработки МК не применялся.

Основной целью исследования являлось создание научных основ эффективного способа выделения РЗЭ, тория и урана из минерального сырья (на примере МК).

Экспериментальная часть

Определение исходного химического состава образцов МК и ФГ проводили после разложения анализируемых образцов путем кислотного вскрытия в открытой системе. Содержание РЗЭ, Th и U в образцах МК определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе X-7, Thermo Scientific, США.

Особенности СКФЭ элементов из МК изучены на созданной оригинальной установке в ГЕОХИ РАН, основные параметры проведения процессов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Условия проведения экспериментов в сверхкритических условиях

Оборудование	Шприцевой насос высокого давления ISCO Model 260D Syringe Pump
Флюид	CO ₂
Температура, °С	45
Давление, атм	200
Средняя скорость флюида, мл/мин	0,4±0,1
Режим процесса	Чередование статического и динамического циклов
Время цикла, мин / количество циклов	15 / 4
Экстрагенты	100% ТБФ, аддукт ТБФ-ННО ₃ , ТТА, Д2ЭГФК

Автоклавное вскрытие МК в азотной кислоте выполняли в микроволновой системе Discover SP-D (СЕМ Corp., USA) при температурах менее 200⁰С в стеклянных пробирках объемом 10 и 35 мл. Управление системой осуществляли с помощью персонального компьютера и программного обеспечения SynergyD. Оптимальные условия для проведения процесса вскрытия: [ННО₃]=6-7 моль/л, температура 150⁰С, продолжительность 1-1,5 часа.

Превращение фосфатов РЗЭ и актиноидов, находящихся в МК, в оксиды элементов проводили в открытой системе путем спекания

образца с карбонатом натрия в модифицированной микроволновой печи «Samsung» (модель MW83UR, частота излучения 2450 МГц, мощность 800 Вт) в течение 10 минут. После остывания продукт был промыт водой, высушен и обработан 6М HNO₃ при 150^oC в условиях МВИ с последующим определением содержания РЗЭ, Th и U в полученном растворе методами МС-ИСП, радиометрии (α -Analyst, Canberra, США) и спектрофотометрии (UV 400, США).

Результаты и обсуждение

Полученные данные о химическом составе МК представлены в табл. 2 и 3. Установлено, что соотношение содержания суммы радиоактивных элементов и РЗЭ составляет 0,09.

Таблица 2
Содержание РЗЭ, Th и U в монацитовом концентрате

Элементы	Содержание, масс. %
ΣРЗЭ	54,0
Th	4,80
U	0,14
Σ(Th+U)	4,94

Таблица 3
Содержание отдельных РЗЭ в их общей массе в монацитовом концентрате, масс. %

La	23,3	Tb	0,1
Ce	47,2	Dy	0,4
Pr	5,7	Ho	0,06
Nd	19,4	Er	0,11
Sm	2,5	Tm	0,008
Eu	0,03	Yb	0,04
Gd	1,1	Lu	0,002

Вскрытие монацитового концентрата под воздействием микроволнового излучения

Результаты вскрытия МК азотной кислотой под воздействием МВИ, а также после конверсии фосфатов РЗЭ, Th и U монацита в их оксиды представлены в табл. 4.

Таблица 4
Вскрытие монацитового концентрата в растворе азотной кислоты (6 моль/л)

Элементы	Исходное содержание в МК, мг	Эффективность вскрытия, %	
		МК	Оксидная форма МК
ΣРЗЭ	163	79	99
Th	17,7	100	100
U	1,1	75	98

Как видно из полученных данных, использование МВИ при вскрытии МК 6М азотной кислотой или предварительного перевода фосфатов металлов монацита в их оксиды обеспечивает количественное извлечение РЗЭ, Th и U и позволяет отказаться от использования длительных операций по обработке монацита растворами крепких минеральных кислот.

Использование СКФЭ для выделения РЗЭ, урана и тория из растворов после вскрытия монацитового концентрата

Результаты извлечения РЗЭ, тория и урана методом СКФЭ из азотнокислого раствора после микроволнового вскрытия МК представлены в табл. 5.

Таблица 5
Выделение РЗЭ, тория и урана методом СКФЭ из 6М азотнокислых растворов

Экстрагент	Элементы	Содержание в исходном растворе, мкг	Эффективность извлечения, %
100% ТБФ	ΣРЗЭ	1840	5
	Th	424	0,5
	U	14	43
Д2ЭГФК	ΣРЗЭ	1840	5
	Th	424	100
	U	14	100

Условия рекстракции: для ТБФ использовали 0,1М HNO₃, в случае Д2ЭГФК - 10% раствор (NH₄)₂CO₃

Полученные данные по использованию СКФЭ в присутствии Д2ЭГФК показывают возможность количественного выделения тория и урана из азотнокислого раствора после вскрытия МК, что обеспечивает радиационную безопасность при дальнейшем производстве редкоземельной продукции.

Применение СКФЭ для вскрытия монацитового концентрата

Полученные результаты приведены в табл. 6. Приведенные в табл. 6 данные показали, что при вскрытии МК СКФЭ в условиях эксперимента наиболее эффективными комплексообразующими веществами являются ТТА и Д2ЭГФК, используя которые можно выделить из монацита до 25% РЗЭ, тория до 45% и до 17% урана. Установлено повышение эффективности СКФЭ РЗЭ и урана из МК аддуктом ТБФ-HNO₃ после предварительного перевода содержащихся в монаците фосфатов элементов в их оксиды. В результате этого происходит количественное выделение из МК урана, а степень извлечения РЗЭ увеличивается от 5 до 60% по сравнению с исходным МК.

Заключение

Можно полагать, что изменение условий проведения СКФЭ металлов из МК (время, температура, давление, природа экстрагента и др.) может повысить эффективность извлечения РЗЭ, тория и урана. Таким образом, использование метода СКФЭ для вскрытия МК требует проведения дополнительных исследований, оптимизации процесса и повышения его эффективности.

Таблица 6

Результаты вскрытия монацитового концентрата с использованием СКФЭ

Экстрагент	Элементы	Содержание в исходных образцах, мг	Содержание элементов в фазах, мг		Эффективность вскрытия, %
			Остаток после вскрытия	Резэкстракт	
100% ТБФ	ΣРЗЭ	30,9	31,3±1,5	< п.о.*	<0,1
	Th	4,1	3,0±0,2	1,0±0,1	25
	U	0,19	0,2±0,01	< п.о.	<0,1
Аддукт ТБФ - HNO ₃	ΣРЗЭ	33,9	31,7±2,0	1,8±0,1	5
	Th	4,5	2,6±0,2	2,0±0,1	44
	U	0,21	0,19±0,02	0,02±0,005	10
Аддукт ТБФ - HNO ₃ (оксидная форма МК)	ΣРЗЭ	20,9	8,4±0,8	12,5±1,0	60
	Th	3,5	2,4±0,2	1,1±0,05	30
	U	0,16	< п.о.	0,16±0,01	100
ТТА	ΣРЗЭ	48,7	37,9±2,0	10,0±0,5	21
	Th	6,5	3,5±0,2	3,0±0,2	46
	U	0,30	0,24±0,02	0,05±0,01	17
Д2ЭГФК	ΣРЗЭ	56,2	40,2±2,4	14,8±1,0	26
	Th	7,5	3,8±0,3	3,3±0,3	44
	U	0,35	0,28±0,03	0,06±0,01	17

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-12069-офи_м).

Куликова Светлана Анатольевна, студент Ф-45 кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Самсонов Максим Дмитриевич, к.х.н., с.н.с. ФГБУН ГЕОХИ РАН, Россия, Москва

Винокуров Сергей Евгеньевич, к.х.н., с.н.с. ФГБУН ГЕОХИ РАН, Россия, Москва

Тюпина Екатерина Александровна, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Вальков А.В., Сергиевский В.В., Степанов С.И., Чекмарев А.М. // Цветные металлы. 2012. №3. С. 21-23.
2. Kulyako Yu.M., Trofimov T.I., Samsonov M.D. et al. Use of microwave radiation for preparing uranium oxides from its compounds // Radiochemistry. – 2011. – Vol. 53. - Issue 6. – P. 604-607
3. Samsonov M.D., Shadrin A.Yu., Shafikov D.N. et al. Supercritical fluid extraction in modern radiochemistry // Radiochemistry. – 2011. – Vol. 53. - Issue 2. – P. 111-122

Kulikova Svetlana Anatol'evna¹, Samsonov Maksim Dmitrievich², Vinokurov Sergey Evgen'evich^{2}, Tyupina Ekaterina Alexandrovna¹*

¹D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia

* e-mail: vinokurov@geokhi.ru

DEVELOPMENT OF A NEW METHOD FOR EXTRACTION OF REE, URANIUM AND THORIUM FROM MONAZITE CONCENTRATE

Abstract

A new method of processing monazite concentrate (MC) for the purpose of isolation and separation of REE, uranium and thorium was developed. Approaches based on the use of supercritical fluid extraction of components from acid solutions obtained by dissolution of MK under microwave irradiation, or from solid MK, including solid samples obtained after the transfer of phosphate of elements to their oxides

Key words: uranium, thorium, and rare earth elements, supercritical fluid extraction, microwave radiation, tributyl phosphate.