

УДК 622.7

**РАЗЛОЖЕНИЕ ФОСФАТОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ОБЖИГОМ
ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МОНАЦИТА
С ОСТРОВА БАНГКА, ИНДОНЕЗИЯ**

Т. Пурванти^{1,2}, М. Сетяджи³, В. Астути⁴, И. Пердана¹, Х. Т. Б. М. Петрус¹

¹Университет Gadjah Mada, E-mail: bayupetrus@ugm.ac.id,
ул. Графика, 2, 55281, г. Джокьякарта, Индонезия

²Центр технологии ядерных минералов, Национальное агентство по ядерной энергетике,
ул. Лебак Булус Рая, 9, 12440, Пасар Джумат, г. Джакарта, Индонезия

³Центр развития науки и технологий, Национальное агентство по ядерной энергетике,
ул. Бабарсари Котак Зцы, 6101, 55281, г. Джокьякарта, Индонезия

⁴Индонезийский научный институт LIPI,
ул. Ир. Сутами Км, 15, Танджунг Бинтанг, Лампунг Селатан, Индонезия

Рассмотрены извлечение редкоземельных элементов из монацита путем разложения фосфатов и процесс их выщелачивания. Проведено разложение фосфатов восстановительным обжигом. Показано, что степень разложения фосфатов, содержащихся в монаците с острова Бангка, повышается с увеличением температуры и весового соотношения NaOH/монацит. С помощью анализа степени разложения по модели “сжимающееся ядро” установлено, что степень разложения выражается уравнением на основе смешанного контроля диффузии через остаточный слой и поверхностную химическую реакцию.

Редкоземельные элементы, монацит, восстановительный обжиг, разложение фосфатов

DOI: 10.15372/FTPRPI20200316

Редкоземельные элементы представляют собой набор из 17 элементов и обладают высокой ценностью и уникальными свойствами. Они применяются в разных отраслях промышленности. Около 90 % производства редкоземельных элементов сконцентрировано в Китае [1 – 3]. Во избежание монополии на данном рынке, другим странам требуется собственное производство этих элементов. Многие азиатские страны имеют запасы, позволяющие конкурировать с Китаем [4]. Примером нереализованного потенциала по производству редкоземельных элементов в Юго-Восточной Азии является Индонезия. В форме минералов они встречаются в большом количестве в регионах с высокой вулканической активностью. Необходимо разработать метод извлечения редкоземельных элементов, подходящий для условий Индонезии [5, 6].

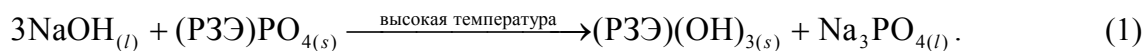
Фосфатный минерал монацит — основной источник редкоземельных элементов в Индонезии наряду с ксенотимом. Совместно с цирконом данные минералы являются сопутствующим продуктом при добыче олова на острове Бангка [7]. Монацит с этого острова содержит 60–70 % редкоземельных оксидов. В основном присутствует церий и лантан, а также значи-

тельное количество неодима, празеодима, тория и урана. Именно этим элементам уделяется внимание при обработке монацита [8]. Возможность получения концентрата и экономическая выгода от производства редкоземельных элементов побуждают проводить исследования по их извлечению из месторождений Индонезии, в основном из монацита [9].

Монацит — устойчивый фосфатный минерал. Несмотря на то, что большинство исследований по разложению фосфатов направлены на использование щелочного разложения, процент извлечения остается низким. Разложение фосфатов из монацита при высокой температуре представляет собой сложную задачу из-за высокой термостойкости. Используя методы металлургической обработки, можно осуществить формирование различных фосфидов, которые, в свою очередь, приведут к образованию комплексов молекул, содержащих редкоземельные элементы. Таким образом, первый этап извлечения редкоземельных элементов из монацита — разложение фосфатов [10]. Существует множество подходов к извлечению редкоземельных элементов из сложных молекул. Например, в биогидрометаллургическом методе применяются бактерии, позволяющие извлечь непосредственно молекулу, в гидрометаллургическом методе для повреждения фосфатной матрицы используется сильная кислота [3, 11, 12].

Разложение фосфатной матрицы в минерале перед дальнейшим извлечением происходит с помощью химической реакции сильной кислотой или сильной щелочью. Кислотный метод применяется редко, так как полученный фосфат нельзя использовать в качестве сопутствующего продукта [7, 8].

Разложение фосфатов из монацита осуществляется путем щелочного выщелачивания или восстановительного обжига при высокой температуре [6, 9, 10]. Восстановительный обжиг — эффективное средство отделения редкоземельных элементов от загрязнителей [13]. При этом разложение фосфатов протекает по следующей реакции:



В [10] установлено, что 99.9% фосфатов разлагаются из монацитового песка путем выщелачивания в течение 4 ч в 50%-м растворе NaOH при плотности пульпы 100 г/л и температуре 170 °С. В [14] сообщается, что 99.9% фосфатов разлагаются обжигом монацита с добавлением NaOH в весовом соотношении 1 : 1 при 900 °С в течение 120 мин, в то время как 99% фосфатов разлагаются обжигом монацита с добавлением NaOH в соотношении 1 : 1 (w/w) при 400 °С в течение 120 мин. В качестве сырья для исследований использовался корейский монацит из железной руды (гематит и магнетит).

Цель настоящей работы — исследование разложения фосфатов монацита с острова Бангка, являющегося сопутствующим продуктом при добыче олова. Изучено разложение фосфатов обжигом смеси монацита с NaOH в различных массовых соотношениях и при разной температуре. Степень разложения проанализирована на основе метода сжимающегося ядра.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Монацит предоставлен индонезийской оловодобывающей компанией PT. Timah, Tbk, осуществляющей добычу на островах Бангка и Белитунг. Монацитный песок измельчается в шаровой мельнице и просеивается до класса крупности 200 меш. Кристалл NaOH, используемый для обжига, относится к техническому сорту.

Анализ элементного состава монацита выполнен с помощью XRF-метода (прибор Advant XP ARL9900, Thermo Scientific) в Центре лабораторной геологии (г. Бандунг); анализ химического состава монацита — XRD-методом (прибор XRD-6000, Shimadzu) в Университете

Gadjah Mada (г. Джокьякарта); анализ фосфатного состава — методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) (прибор Optima 8300, Perkin Elmer) в Центре технологии ядерных минералов; анализ тепловых свойств — с помощью DTG-метода (прибор DTG-60, Shimadzu) в Центре применения изотопов и радиации (г. Джакарта).

В ходе эксперимента по наблюдению влияния температуры восстановительного обжига на монацит 10 мг монацитового порошка смешивали с NaOH в кристаллической форме в следующих соотношениях NaOH/монацит, w/w: 0.50; 0.75; 1.00; 1.25; 1.50; 1.75. Образцы каждой смеси NaOH/монацит подвергались обжигу в муфельной печи в течение 2 ч при температурах 300, 400, 500, 600 и 700 °С.

После окончания времени обжига образцы извлекались из муфельной печи и помещались в сушильный шкаф для остывания. Затем каждый образец промывался в 100–150 мл дистиллированной воды при 60 °С в течение 60 мин при постоянном помешивании. Фильтрат и осадок отделялись друг от друга с помощью бумаги. Осадок промывался горячей дистиллированной водой несколько раз, пока pH не становился нейтральным. После каждого промывочного цикла собирался фильтрат. Содержание фосфора в фильтрате анализировалось методом ICP-EOS. На основе полученной доли разложения фосфатов определялось оптимальное соотношение NaOH/монацит, необходимое для выявления степени разложения фосфатов из монацита. Смесь NaOH с монацитом в оптимальном соотношении обжигалась в муфельной печи в течение 2 ч при температурах 300, 400, 500, 600 и 700 °С. При каждой температуре образцы обжигались 5, 10, 20, 40, 80 и 160 мин, затем извлекались из печи, охлаждались и промывались. Фильтраты анализировались на содержание фосфора методом ICP-OES. Остаток, содержащий редкоземельные элементы (ОН)₃, высушивался в печи при температуре 110 °С до полного высыхания. Сухой остаток анализировался на химический состав XRD-методом, после чего проводился спектральный анализ с помощью программного обеспечения Match! ver. 3.0.

Предлагается использовать математическую модель степени разложения фосфатов из монацита на основе модели “сжимающееся ядро”. Она разработана в 1955 г. и широко используется для моделирования реакции “жидкость–твердое вещество”, в которой твердое вещество принимается сплошным без пор и в начальной стадии окружено жидкостной пленкой, через которую происходит передача массы между твердой частицей и жидкостью.

В настоящей работе принято, что частицы обладают сферической формой, реактивная жидкость (расплавленный NaOH) постоянна или в избытке, эффект передачи массы в слое пленки минимален, сформирован зольный слой, диаметр частиц не изменяется на протяжении всей реакции [15].

Кинетическое уравнение реакции (1) получено на лимитирующей стадии, которая может выражаться в трех возможных контролируемых механизмах:

- диффузия через зольный/инертный слой твердого вещества;
- химическая реакция на поверхности нереагирующего ядра;
- сочетание двух описанных выше механизмов [15].

Модель 1 отражает контроль диффузией через зольный/инертный слой твердого вещества:

$$k_1 t = [1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)];$$

модель 2 — контроль химической реакции на поверхности нереагирующего ядра:

$$k_3 t = [1 - (1 - X)^{1/3}] ;$$

модель 3 — сочетание обоих механизмов контроля:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{\alpha(1 - X)^{-2/3} + \beta \left[\frac{1}{(1 - X)^{1/3}} - 1 \right]},$$

где $k_1 = (2D_e C_{Al}) / \rho_B R^2$; $k_3 = (k_2 C_{Al}) / 3\rho_B R$; $\alpha = (k_2 C_{Al}) / \rho_B R$; $\beta = (D_e C_{Al}) / \rho_B R^2$.

Основой выбора уравнения для модели является наивысшее значение R^2 математического уравнения каждой модели.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ элементного состава монацита с острова Бангка выполнен методами оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) и рентгеновской флуоресценции (XRF) (табл. 1). ICP-OES и XRF-измерения показали различия в массовом соотношении редкоземельных элементов в монацитовом песке. Прибор измерения по методу ICP-OES более точен для измерения массового соотношения по сравнению с XRF-прибором. Результаты, полученные по методу ICP-OES, отражают реальное содержание элементов в пробе.

ТАБЛИЦА 1. Элементный состав монацита с острова Бангка

Элементный состав	Массовое соотношение, %	
	ICP-OES	XRF
Общее количество редкоземельных элементов	36.4569	25.016
Ce	14.4013	9.890
La	6.3715	4.250
Nd	5.0735	4.240
Pr	3.4187	0.943
Y	3.6280	3.190
Sm	0.8666	0.616
Dy	0.7438	0.653
Gd	0.6140	0.512
Er	1.1771	0.399
Ho	0.0840	0.129
Lu	0.0303	0.047
Tb	0.0332	0.095
Tm	0.0148	0.052
P	8.9520	8.810
Th	2.2700	2.460
Th	0.1900	0.120

Монацит содержит 36.46% редкоземельных элементов, или 78% редкоземельных оксидов (табл. 1). Их содержание в монаците с острова Бангка выше, чем из Кореи. В [10, 14] сообщается о ~60%. Подобно монациту из Кореи, наиболее встречающиеся редкоземельные элементы в монаците с острова Бангка — церий, лантан, неодим, празеодим, торий и уран, поэтому его обработка должна сопровождаться специалистом по контролю радиации.

На рис. 1 показан XRD-спектр монацита с острова Бангка. Наибольшие пики наблюдаются при 27.16, 29.00, 31.37, 34.90, 42.00, 48.96, 51.99, 54.90, 55.77 и 61.38 град. В соответствии с измерениями ICP-OES, анализ спектра с помощью ПО Match! 3.0 выявил следующие основные минералы: фосфат цезия, фосфат лантана, фосфат неодима и фосфат ксинотима. Наивысший пик соответствует дифракционному пику CePO_4 .

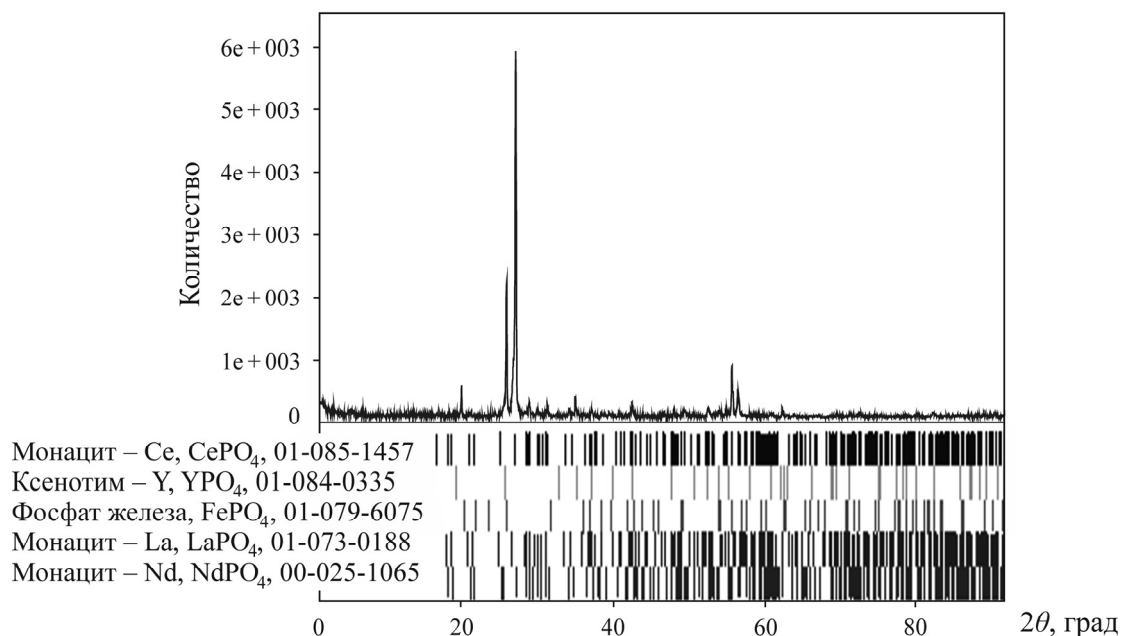


Рис. 1. XRD-спектр монацита с острова Бангка

На рис. 2 представлена DTG-термограмма смеси монацита с кристаллами NaOH в соотношении 1 : 1 (w/w). На кривой 1 эндотермический пик отмечается при температуре 288.86 °С, что соответствует плавлению кристаллов NaOH. Эта температура выбрана минимальной температурой обжига, при которой запускается химическая реакция разложения фосфатов. Небольшие экзотермические пики наблюдаются при 300–650 °С. Весовые потери в течение первого этапа реакции между 297 и 377 °С составляют 1.40%, при 377–571 °С — 0.41, при 571–641 °С — 0.70% (кривая 2, рис. 2). При 600–800 °С прослеживаются большие эндотермические и экзотермические пики, не сопровождающиеся значительными весовыми потерями.

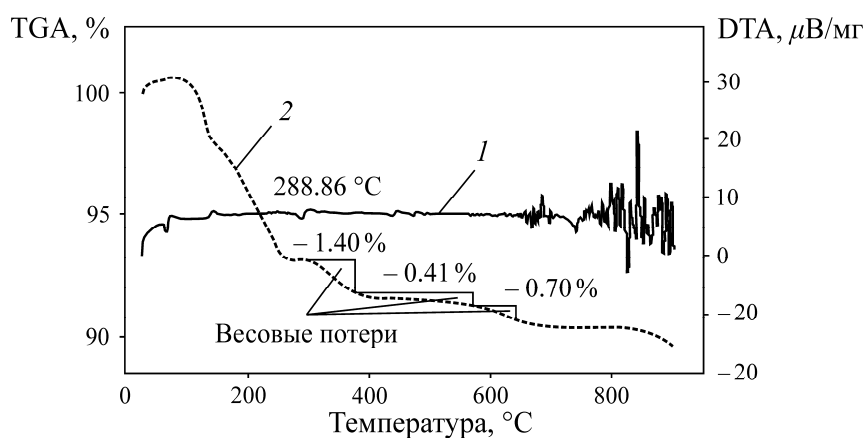


Рис. 2. DTG-термограмма смеси монацита с NaOH в соотношении 1 : 1: 1 — дифференциальный термоанализ (TGA); 2 — термический гравиметрический анализ (DTA)

Влияние температуры и соотношения NaOH/монацит на разложение фосфатов показано на рис. 3. Температура реакции заметно влияет на разложение фосфатов (рис. 3а). Степень разложения фосфатов увеличивается с повышением температуры обжига с 300 до 600 °С, а при 600–700 °С уменьшается до более низкого уровня. Также она увеличивается с повышением содержания щелочи (рис. 3б). Тем не менее повышение соотношения NaOH/монацит более чем 1 : 1 не показало дальнейшего влияния на степень разложения фосфатов.

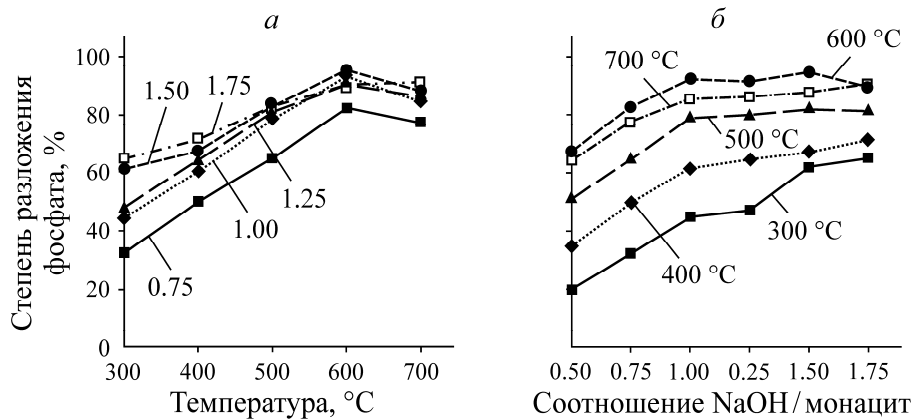


Рис. 3. Степень разложения фосфатов при разной температуре (а) и разном соотношении NaOH/монацит (w/w) (б)

Наиболее оптимальными условиями разложения фосфатов из монацита являются соотношение NaOH/монацит 1 : 1 (w/w) и температура 600 °С (рис. 3). Вероятно, расплавленный NaOH, выступающий в качестве реагирующей жидкости в соотношении 1 : 1 (w/w), не изменяется в количестве или становится больше. Его влияние на передачу массы через пленку минимально. В [14] оптимальное соотношение NaOH/монацит для восстановительного обжига корейского монацита составляет 1 : 1 (w/w), а оптимальная температура обжига 400 °С. В настоящей работе разложение фосфатов при оптимальных условиях составило 92.04 % при обжиге в течение 120 мин, что меньше результатов, полученных в [14], которые составили 99 % (w/w). Различия результатов можно объяснить различиями свойств монацитового песка.

В табл. 2 приведены результаты измерения степени разложения фосфатов монацита с острова Бангка при температуре 300–700 °С и разной продолжительности обжига. Доля разлагаемых фосфатов при каждой температуре увеличивается со временем от 5 до 160 мин. Доля разлагаемых фосфатов для каждой продолжительности обжига повышается с увеличением температуры с 300 до 600 °С.

ТАБЛИЦА 2. Влияние температуры на разложение фосфатов при разном времени и соотношении NaOH/монацит 1 : 1 (w/w)

Время обжига, мин	Степень разложение фосфатов, %				
	300 °С	400 °С	500 °С	600 °С	700 °С
5	14.3332	30.2851	34.4372	40.5233	44.3811
10	13.8691	34.2058	42.1044	50.2200	53.2217
20	25.2588	40.4123	51.5689	56.7117	58.0300
40	27.2583	49.1250	65.6966	72.4900	68.5700
80	39.9063	60.3692	73.4724	83.1100	80.2200
160	51.0663	72.0506	84.6207	90.3300	87.3200

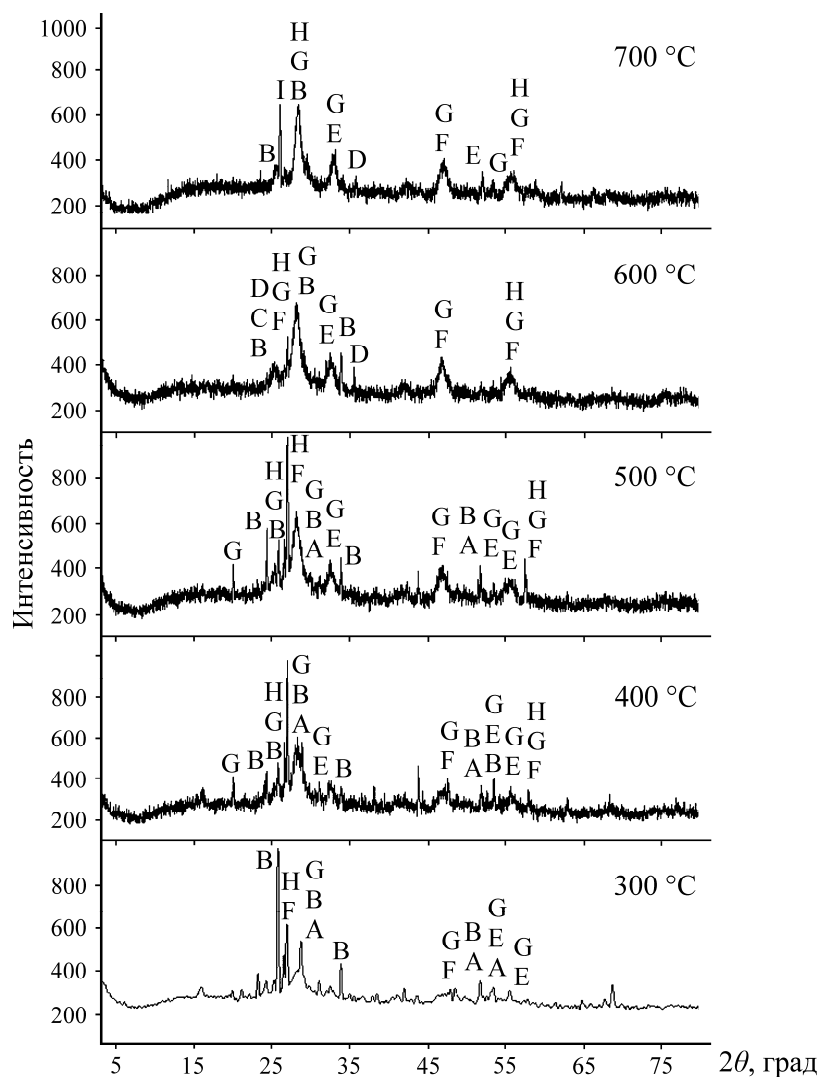


Рис. 4. XRD-спектр остатка монацита, обожженного при разной температуре в течение 160 мин: А — LaPO_4 ; В — $\text{CeO}_{14}\text{P}_5$; С — NdPO_4 ; D — CePO_4 ; E — La_2O_3 ; F — Nd_2O_3 ; G — Pr_2O_3 ; H — Cr_2O_3 ; I — $\text{La}_4\text{Mo}_7\text{O}_{27}$

Степень разложения фосфатов подтверждается XRD-спектральным анализом остатка обожженного монацита (рис. 4). На рис. 1 показано, что XRD-спектр монацитового песка имеет пики, соответствующие кристаллам $(\text{PЗЭ})\text{PO}_4$, в то время как на рис. 4 видны дополнительные пики, соответствующие наличию кристаллов $(\text{PЗЭ})\text{O}$ в матрице остатка. Степень разложения фосфатов при 700 °C оказалась ниже, чем при 600 °C после 40 мин обжига. Таким образом, разложение фосфатов при 700 °C исключено из анализа степени разложения.

Изучено три этапа определения степени разложения фосфатов. В модели 1 степень контролируется диффузией через зольный/инертный слой твердого вещества, в модели 2 — химической реакцией на поверхности нереагирующего ядра, в модели 3 — сочетанием диффузии и химической реакции из моделей 1 и 2. На основании доли разлагаемого фосфата из табл. 2 для модели 1 построена зависимость $[1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)]$ от времени, модель 2 характеризует зависимость времени относительно $[1 - (1 - X)^{1/3}]$, имеющий линейную зависимость степени разложения (рис. 5). Коэффициент Y для модели 3 рассчитан в ПО Matlab, значение X

определено на основании постоянных α и β . Зависимость времени от X имеет логарифмическую линию тренда. Окончательные значения коррелирующих постоянных зависимости времени от X , α и β представлены в табл. 3.

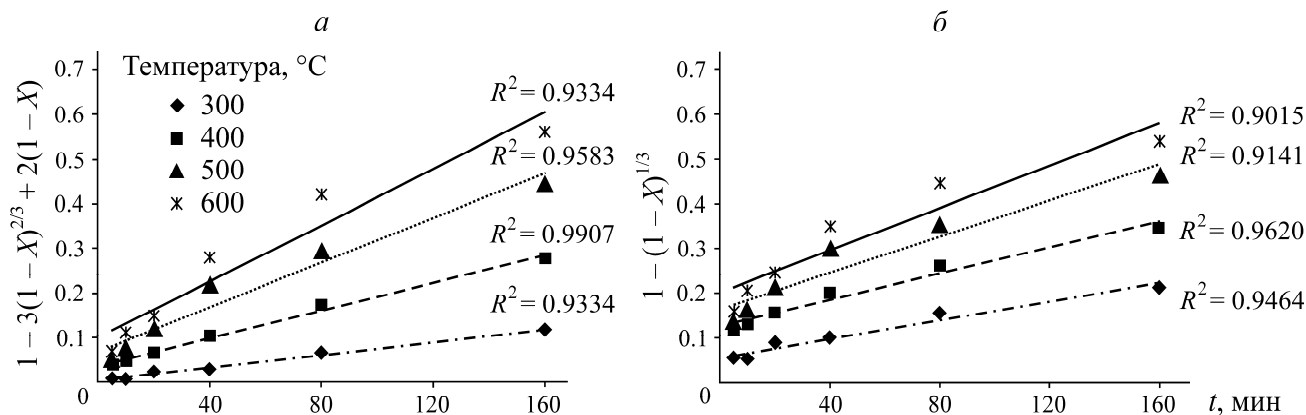


Рис. 5. Линейная регрессия зависимости $1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$ (а) и $1 - (1 - X)^{1/3}$ (б) от времени при разной температуре

Коэффициент корреляции R^2 математических моделей 1–3 показал хорошее соответствие экспериментальных и рассчитанных данных, для которых R^2 имеет значение выше 0.9 (рис. 5, табл. 3). Однако модель 3 показала бóльшее значение R^2 по сравнению с моделями 1 и 2. Следовательно, разложение фосфатов контролируется сочетанием диффузии через зольные /инертные слои твердого вещества с химической реакцией на поверхности нереагирующего ядра.

ТАБЛИЦА 3. Рассчитанные значения α и β на основе модели 3 при разной температуре

Температура, °C	α	β	R^2
300	0.0195	2517.3	0.9587
400	0.0119	808.92	0.9861
500	0.0106	420.53	0.9912
600	0.0101	268.13	0.9911

Сравнение экспериментальных результатов, полученных в [14] для корейского монацита (гидрометаллургический процесс которого соответствует модели 2 химического контроля), подтвердило, что на разных месторождениях наблюдается разная морфология частиц руды. Этот факт свидетельствует о том, что разная морфология требует различных подходов к процессу обработки и необходимо исследовать процесс до построения модели для каждого типа монацита.

ВЫВОДЫ

Разложение фосфатов монацита с острова Бангка повышается с увеличением температуры и массового соотношения NaOH/монацит. Выявлены оптимальные условия разложения фосфатов (температура обжига 600 °C, соотношение NaOH/монацит 1 : 1), при которых степень разложения фосфатов составляет 92.04%. По результатам анализа степени разложения на основе модели “сжимающееся ядро” установлено, что степень разложения можно выразить уравнением на основе смешанного контроля диффузии через остаточный слой и поверхностную химическую реакцию.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры химической инженерии Университета Gadjah Mada и Национального агентства по ядерной энергетике за поддержку на протяжении исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Anastopoulos I., Bhatnagar A., and Lima E. C.** Adsorption of rare earth metals: a review of recent literature, *J. Mol. Liq.*, 2016, Vol. 221. — P. 954–962.
2. **Blissett R. S. and Rowson N. A.** A review of the multi-component utilisation of coal fly ash, *Fuel*, 2010, Vol. 97. — P. 1–23.
3. **Wu S., Wang L., L. Zhao L., Zhang P., El-Shall H., Moudgil B., Huang X., and Zhang L.** Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes — a critical review, *Chem. Eng. J.*, 2018, Vol. 335. — P. 774–800.
4. **Chen Z.** Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry, *J. Rare Earths*, 2011, Vol. 29, No. 1. — P. 1–6.
5. **Wulaningsih T., Humaida H., Harijoko A., and Watanabe K.** Major element and rare earth elements investigation of merapi volcano, Central Java, Indonesia, *Procedia Earth Planet. Sci.*, 2013, Vol. 6, No. 1949. — P. 202–211.
6. **Kramadibrata S.** Review of the mineral development in Indonesia, *Procedia Earth Planet. Sci.*, 2013, Vol. 6. — P. 6–7.
7. **Suprpto S.J.** Tinjauan tentang unsur tanah jarang, *Buletin Sumber Daya Geol.*, 2009. — P. 36–47.
8. **Harjanto S., Virdhian S., and Afrilinda E.** Characterization of Indonesia rare earth minerals and their potential processing techniques, *J. Rare Earth*, 2013, Vol. 52. — P. 99–108.
9. **Hastiawan I., Bings N. H., and Broekaert J. A. C.** Development and optimization of pre-concentration procedure of rare earth elements (REEs) in their minerals, using microwave — assisted sample dissolution for ICP-atomic emission spectrometric detection, *Procedia Chem.*, 2015, Vol. 17. — P. 93–98.
10. **Panda R., Kumari A., Jha M. K., Hait J., Kumar V., Kumar J. R., and Lee J. Y.** Leaching of rare earth metals (REMs) from Korean monazite concentrate, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2014, Vol. 20, No. 4. — P. 2035–2042.
11. **Shin D., Kim J., Kim B., Jeong J., and Lee J.** Use of phosphate solubilizing bacteria to leach rare earth elements from monazite-bearing ore, *Minerals*, 2015, Vol. 5, No. 2. — P. 189–202.
12. **Brisson V. L., Zhuang W. Q., and Alvarez-Cohen L.** Bioleaching of rare earth elements from monazite sand, *Biotechnol. Bioeng.*, 2016, Vol. 113, No. 2. — P. 339–348.
13. **Liao C., Li Z., Zeng Y., Chen J., Zhong L., and Wang L.** Selective extraction and recovery of rare earth metals from waste fluorescent powder using alkaline roasting-leaching process, *J. Rare Earths*, 2017, Vol. 35, No. 10. — P. 1008–1013.
14. **Kumari A., Panda R., Jha M. K., Kumar J. R., and Lee J. Y.** Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: a review, *J. Miner. Eng.*, 2015, Vol. 79. — P. 102–115.
15. **Levenspiel O.** Chemical reaction engineering, New Jersey, John Wiley & Sons, 1999, Vol. 38.

*Поступила в редакцию 09/X 2018
После доработки 25/IV 2019
Принята к публикации 29/V 2020*