

УДК 622.7:661.632.1

*А.П. Мухачев<sup>а</sup>, В.Г. Нефедов<sup>б</sup>, Д.О. Єлатонцев<sup>в</sup>***КОМПЛЕКСНА ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ УРАН-ФОСФОРИТНОЇ СИРОВИНИ**<sup>а</sup> Інститут геотехнічної механіки ім. Н.С. Полякова Національної академії наук України, м. Дніпро, Україна<sup>б</sup> ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна<sup>в</sup> Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське, Україна

В роботі надано опис комплексної технології вилучення урану та супутніх йому рідкісноземельних елементів, скандію, фосфору з уран-фосфоритних рудних матеріалів з утилізацією витрачених реагентів для виробництва азотно-фосфорних добрив. Показано, що збільшення частки азотної кислоти в суміші із сірчаною кислотою (меланж) для вилуговування урану до 100% дозволяє підвищити вилучення всіх цінних елементів до 95–98%. Визначено оптимальні параметри (гідромодуль, тривалість, кислотність) процесу переробки сировини. Зниження вмісту сірчаної кислоти в меланжі до 15% дозволяє скоротити вихід гіпсу із вмістом радіонуклідів природного походження, який підлягає захороненню. Виділення урану, торію, рідкісноземельних елементів, скандію та радіоактивних ізотопів (Ra, Po, Ac, Pb) проводиться методом хімічного осадження із застосуванням заліза у формі чавунної стружки. В результаті переробки утворюється очищений від радіоактивних елементів і домішок нітратно-фосфатний розчин, на основі якого отримують комплексне азотно-фосфорне добриво «Нітрофос».

**Ключові слова:** фосфорит, уран, торій, азотна кислота, добриво.**DOI:** 10.32434/0321-4095-2023-147-2-117-126**Вступ**

Світовий ринок урану в останні роки суттєво скоротився через падіння цін на концентрат закису-окису  $U_3O_8$  [1]. Подолання кризи виробництва урану може бути забезпечено переробленням руд, які крім урану можуть містити значну кількість інших мінеральних елементів, у тому числі цінні рідкісні мінерали, такі як золото, молібден, ванадій, скандій, ітрій, диспрозій, мідь, нікель, кобальт, ніобій і тантал, фосфор і сірка. Вилучення супутніх цінних елементів, передусім фосфору, рідкісноземельних елементів (РЗЕ) і скандію, сприятиме зниженню собівартості виробництва добрив і урану [2].

Споживання фосфорних добрив у світі досягло позначки 50 млн т [3]. У зв'язку зі зростанням населення та загостренням продовольчої проблеми споживання добрив має ще більше зрости, перш за все, в Африці, Азії та Північній

Америці. Переробка урановмісних фосфоритів у світі дозволяє щорічно видобувати до 15 тис.т урану, що становить не більше 25% його світового виробництва [1–3].

Зростаючі вимоги до захисту навколишнього природного середовища підвищують витрати на реалізацію ефективних процесів перероблення урану [4]. Наявність дочірніх продуктів розпаду урану-238 та торію-232 у фосфоритах вимагає застосування спеціальних методів їх повного виділення в окремий концентрат задля безпечного захоронення. Світовий досвід переробки фосфоритів з комплексним вилученням урану, РЗЕ і фосфору все ще недостатньо вивчений, оскільки родовища поліметалічних фосфоритних руд, що містять уран, є досить рідкісними [5].

Наявність урану у фосфоритах та потреби у фосфорних добривах для розвитку сільського

© А.П. Мухачев, В.Г. Нефедов, Д.О. Єлатонцев, 2023

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

господарства України зумовила необхідність створення виробництва комплексного азотно-фосфорного добрива типу «Нітрофос» із загальним вмістом корисних компонентів 38% (24% азоту, 14% фосфору) потужністю 300 тис.т на рік [6]. Для виробництва фосфорних добрив на колишньому ВО «ПХЗ» використовували апатит Кольського півострова (РФ) та фосфоритний концентрат «Меловое» (Республіка Казахстан). Для виробництва фосфорних добрив на колишньому ВО «ПХЗ» в Україні було створено перше в СРСР супутнє виробництво рідкісно-земельних елементів у вигляді концентратів легкої (Л) та середньо-важкої (СВ) груп РЗЕ загальною потужністю до 1,6 тис.т на рік.

Вихідний фосфоритовий концентрат містив РЗЕ, у складі яких до 35% становили дуже дефіцитні елементи, такі як диспрозій, гадоліній, ербій, ітрій, тербій, європій, самарій [7]. Розвиток атомної енергетики, електротехніки, виробництва люмінофорів і систем зв'язку вимагав створення технології отримання чистих концентратів РЗЕ як сировини для одержання індивідуальних елементів.

Переробка фосфатних порід із вилученням урану докладно описана у роботах Хабаши і співавт. [8]. Однак питання комплексного вилучення цінних компонентів, очищення від радіоактивних домішок та утилізації витрачених реагентів висвітлені не достатньо. Перші відомості про технологію переробки концентрату «Меловое» із застосуванням суміші азотної та сірчаної кислот (меланжу) наведено у роботі [9], але техніко-економічні показники описаної технології були невисокими.

Наявність радіонуклідів природного походження у підвищених концентраціях у фосфоритній сировині обумовлює доцільність застосування сірчаної кислоти, яка при взаємодії з кальцієм утворює гіпс. У процесі його осадження основна кількість радіонуклідів осаджується разом з дигідратом сульфату кальцію, вихід твердої фази при цьому може досягати 1,5 т/т сировини [10]. Захоронення радіоактивного гіпсу разом із нерозчинним залишком від вилуговування у спецховищах, призводить до зростання собівартості урану до 5%.

Для удосконалення традиційної технології сірчаної кислотної переробки апатиту та фосфоритів необхідно визначити оптимальні умови переробки сировини, їх вплив на ступінь вилучення цінних компонентів, вихід гіпсу та якість отриманих добрив [11]. Вивчення фізико-хімічних засад комплексної переробки уран-

фосфоритної сировини на прикладі концентрату «Меловое» дозволить застосувати нову технологію для переробки інших видів комплексної уранової сировини, наприклад, руд Ново-полтавського родовища (Україна).

Метою промислових випробувань технології комплексної переробки уран-фосфоритної сировини було визначення оптимальних технологічних параметрів переробки сировини з максимальним вилученням урану, РЗЕ, фосфору і скандію, утилізації фосфору і азоту, забезпечення радіаційних вимог щодо якості продукції і охорони навколишнього природного середовища.

#### *Методика експерименту*

Характеристики досліджуваної уранвмісної сировини наведено у табл. 1.

Концентрат був представлений часточками крупністю 95% (-3 мм +0 мм), з питомою вагою 3 г/см<sup>3</sup> (з урахуванням пористості 1,45 г/см<sup>3</sup>) вміст сульфідної сірки досягав 8%. Концентрат містив уран, торій і дочірні продукти їхнього розпаду, які визначали активність сировини. Аналіз хімічного складу концентрату показав наявність особливо цінних РЗЕ середньо-важкої групи (табл. 2).

Концентрат «Меловое» містить до 0,2% урану, у той час як вміст фосфору в ньому нижчий, ніж у стандартній фосфатній сировині (апатитах та фосфоритах). До складу концентрату входить фтор, що визначає підвищені вимоги до корозійної стійкості обладнання. РЗЕ і уран є домішками у фосфаті кальцію та не утворюють власних мінералів. Індивідуальні мінеральні

Таблиця 1  
Хімічний та мінералогічний склад рудного концентрату «Меловое»

Компонент	Вміст, %
U	0,173
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18,5
ΣTR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73
CaO	38,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0
S	7,0
F	1,6
H <sub>2</sub> O	20
SiO <sub>2</sub>	4,5
CaO:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,65
Мінералогічний склад	
франколіт	65
пірит	15
глинистий залишок	20

Таблиця 2  
Вміст індивідуальних РЗЕ у збагаченому концентраті

Елемент	Вміст, %	Вміст, (% до $\Sigma TR_2O_3$ )
La	0,15	20
Ce	0,27	28
Pr	0,05	4,2
Nd	0,15	11,1
Sm	0,043	3,3
Eu	0,002	0,55
Gd	0,033	3,3
Tb	0,02	2,2
Dy	0,012	1,3
Ho	0,005	0,63
Er	0,022	1,65
Tm	0,003	0,3
Yb	0,01	1,0
Y	0,175	25

форми урану в сировині відсутні, причому основна маса РЗЕ знаходиться в чотиривалентному стані, ізоморфно заміщуючи кальцій в кристалічній решітці франколіту  $Ca_{10}(PO_4)_6[F_2(OH)_2(CO_3)_3O]$ , завдяки близькості іонних радіусів ( $r(TR^{3+}) = 0,99 - 1,22 \cdot 10^{-10}$  м;  $r(Ca^{2+}) = 1,06 \cdot 10^{-10}$  м) [3]. Сірка переважно надана піритом  $FeS_2$ .

Технологічні випробування здійснювались відповідно до схеми, що включала наступні основні процедури [13]:

1. Азотнокислотне та азотно-сірчанокислотне вилуджування рудного концентрату.
2. Фільтрація одержаної пульпи та водна обробка твердої фази.
3. Осадження урану, торію, РЗЕ і радіоактивних домішок з нітратно-фосфатного розчину (НФР) у колективний хімічний концентрат (КХК).
4. Вилуговування урану, РЗЕ, скандію, торію і фосфору з КХК азотною кислотою.
5. Екстракційне відокремлення урану, РЗЕ і торію.
6. Осадження кальцію з НФР сірчаною кислотою і/або сульфатом амонію.
7. Конверсія гіпсу карбонатом амонію.
8. Переробка НФР із одержанням добрива «Нітрофос».

У ході випробувань вивчалися характеристики рецептур для кожної процедури, підбирали їх апаратурне оформлення та визначали оптимальні технологічні показники (витрати та хімічний склад реагентів), ступінь вилучення цінних компонентів, якість готової продукції та супутніх продуктів.

Наявність значної кількості піриту в сировині суттєво ускладнювало безпечне вилуговування сировини азотною кислотою, оскільки при цьому спостерігалось активне виділення оксидів азоту. Для визначення умов безпечного ведення процесу випробували режими вилуговування азотною кислотою, її сумішшю з сірчаною кислотою, параметри фільтрації при різних співвідношеннях Т:Ж та тривалості процесу.

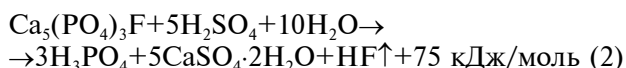
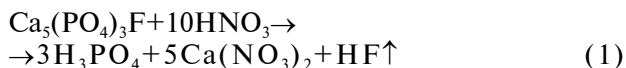
Для часткової заміни сірчаної кислоти та збереження високого ступеня вилучення урану, фосфору і РЗЕ, азотнокислу пульпу після вилуговування вводили крупнокристалічний гіпс, одержаний у процесі сірчанокислотної переробки апатиту. При цьому визначали продуктивність процесу фільтрації, вміст фосфору, урану і РЗЕ у твердій фазі, а також радіохімічний склад НФР. Безпека процесу вилуговування контролювалася вимірюванням електрорушійної сили (ЕРС) розчину за рахунок введення необхідної кількості карбаміду та іонів тривалентного заліза.

Концентрування урану і РЗЕ виконували в процесі відновлення урану U(VI) до U(IV) залізним скрапом (у вигляді чавунної стружки). Осадження фосфатів урану, заліза, торію та інших домішок проводили при значеннях рН від 0,9 до 1,6 після попередньої нейтралізації НФР аміаком до рН в межах 0,4–0,9. У процесі концентрування визначали залишковий вміст урану в розчині, щоб уникнути радіаційного забруднення добрива.

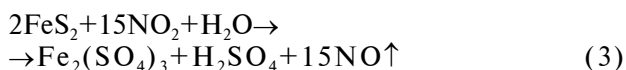
Комплексний хімічний концентрат згущували, фільтрували і розчиняли в 45%-й азотній кислоті при різних режимах, щоб забезпечити максимальний перехід цінних компонентів у розчин. Після фільтрації нерозчинного залишку визначали вміст U,  $P_2O_5$ , Th, Sc і РЗЕ у фільтраті та у твердої фазі, а також її вихід для оцінювання втрат цінних компонентів.

Дослідження впливу витрати сірчаної кислоти на співвідношення  $(FeO+CaO)/P_2O_5$  у НФР після осадження урану проводилося шляхом аналізу його хімічного складу. Контроль співвідношення  $N/P_2O_5$  в межах 0,65–0,70 проводили шляхом подачі 45%-ї азотної кислоти в процесі осадження гіпсу з розчину.

**Результати та обговорення**  
Отримані результати показали, що процес розкриття сировини відбувається з виділенням тепла відповідно до хімічних реакцій, які можна описати рівняннями (1) і (2):



При розкладанні 1 т сировини сумішшю  $\text{HNO}_3$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у співвідношенні 1:1 виділяється 25,1 МДж теплоти, що підвищує температуру середовища до  $65^\circ\text{C}$ . Наявність сульфідної сірки та органічних речовин у піриті активізує його взаємодію з оксидами азоту, що містяться в азотній кислоті, відповідно до рівняння реакції (3):



Оксид азоту(II), що утворюється, окислюється киснем повітря за реакцією (4):

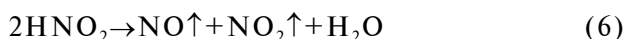


Утворений діоксид азоту знову окислює пірит і органіку, що призводить до підвищення температури і прискорює процес окислення, що супроводжується бурхливим виділенням оксидів азоту і викидом пульпи з реактора.

При розкладанні рудного концентрату азотна кислота частково відновлюється до азотистої кислоти за реакцією (5):



Азотиста кислота, у свою чергу, самочинно розкладається за реакцією (6):



Реакція протікає тим швидше, чим вища температура і кислотність середовища. Цей процес суттєво уповільнюється введенням у реакційну суміш сечовини, яка взаємодіє з азотистою кислотою та оксидами азоту за реакціями:

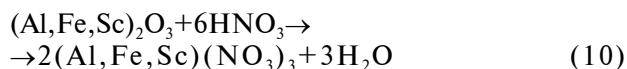
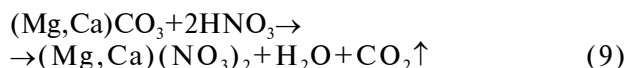


При цьому припиняється автокаталітичний характер реакції окислення піриту та органіки, а процес розкладання сировини стає можливим проводити вже за  $40^\circ\text{C}$ . Витрата сечовини залежить від температури розкладання, оскільки саме

вона визначає швидкість побічних реакцій (5) і (6) і кількість оксидів азоту, що утворюються за одиницю часу. Концентрація фосфорної кислоти при постійному гідромодулі є величина стала, тому швидкість окислення піриту, головним чином, залежить від концентрації надлишкової азотної кислоти: чим вона вища, тим нижчою має бути температура процесу.

Було встановлено, що при витраті сечовини 20 кг/т та температурі  $35\text{--}40^\circ\text{C}$  та надлишкової кислотності за  $\text{HNO}_3$  20–30 г/л процес розкладання концентрату протікає стабільно, без автокаталітичного окислення домішок. Оптимальною концентрацією азотної кислоти є  $25 \pm 5$  г/л, окислювально-відновний потенціал (або електрорушійна сила, ЕРС) не повинен перевищувати 435 мВ. За таких умов уран, торій і РЗЕ повністю переходять у розчин у вигляді нітратів.

Домішки, що містяться в концентраті (карбонати кальцію і магнію, сульфати і оксиди заліза, алюмінію, скандію), також взаємодіють з азотною кислотою по реакціям (9) і (10):



Утворені нітрати реагують з фосфорною кислотою з утворенням фосфатів, що мають обмежену розчинність у подібних середовищах. Тому вони після селективного розчинення КХК разом з нерозчинним осадом (н/о), що містить основну кількість скандію, залишки урану і радіоактивних елементів, направляються на вилучення скандію і урану.

Було виявлено наступну закономірність: чим більше у концентраті збагачення розчиненого заліза (продукт окислення піриту), тим більше втрат фосфору. Якщо при кислотному розкладі КХК вміст заліза в розчині не перевищує 3–4 г/л, то вилучення фосфору становить 92–94%. При подальшому підвищенні концентрації  $\text{Fe}^{3+}$  ступінь вилучення фосфору падає до 80–83% через випадання опадів  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  та  $\text{FePO}_4$ .

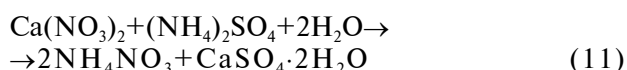
Для одержання добрива, що містить до 50% фосфору у водорозчинній формі, необхідно отримати співвідношення  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5=0,3:1$  у НФР. Це вимагає видалення надлишку кальцію за допомогою сірчаної кислоти чи її солей. При цьому сірчану кислоту не можна вводити в пульпу,

одержану після розкладання концентрату азотною кислотою, оскільки це призводить до збільшення кислотності, окислення піриту в твердій фазі та виділення радіоактивного гіпсу. При вилуговуванні урану азотною кислотою, пірит і глиниста фракція переходять в нерозчинний залишок, який практично не піддається фільтрації.

Для одержання пульпи, що добре фільтрується, і скорочення витрати кислоти досліджувалися різні співвідношення  $\text{HNO}_3$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Заміна половини  $\text{HNO}_3$  на  $\text{H}_2\text{SO}_4$  знижує вилучення РЗЕ до ~75%, але підвищує питому продуктивність процесу фільтрації до 3,5 т/м<sup>2</sup>·добу. У разі використання 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  продуктивність збільшується до 5–7 т/м<sup>2</sup>·добу, але вилучення РЗЕ знижується до 30–35%.

При розкладанні сировини сумішшю  $\text{HNO}_3$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у співвідношенні 1:1, співвідношення  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  було знижено до 0,65–0,70:1. Подальше виділення кальцію можна здійснити трьома способами:

а) введенням у пульпу сульфату амонію відповідно до реакції:



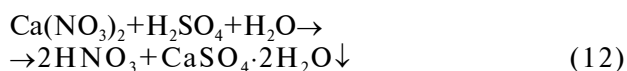
При цьому частина РЗЕ (10–15%) осаджується разом з гіпсом, тому даний варіант не був реалізований в промисловому масштабі;

б) введенням сірчаної кислоти в НФР, після виділення з нього урану, торію і РЗЕ в КХК, з подальшою амонізацією розчину для одержання добрива (нітрату амонію);

в) введенням у НФР сульфату амонію разом із сірчаною кислотою.

Другий метод дозволяє отримати гіпс, придатний для конверсії карбонатом амонію з отриманням сульфату амонію і крейди. Найбільш технологічний третій варіант дозволяє суттєво знизити витрату сірчаної кислоти та втрати РЗЕ.

Процес розкладання концентрату передбачає розчинення франколіту азотною кислотою. Утворений нітрат кальцію взаємодіє з сірчаною кислотою по реакції:



Утворена азотна кислота реагує з непрореагованим франколітом з утворенням нітрату кальцію, який знову взаємодіє з сірчаною кислотою з утворенням азотної кислоти, аж до по-

вного розкладання франколіту.

Необхідний рівень вилучення урану і фосфору при розкладанні досягається за 45–60 хв, а РЗЕ – за 4 год. Такий час необхідний для утворення великих кристалів гіпсу, які добре відфільтровуються, тому тривалість розкладання із застосуванням меланжу рекомендується приймати рівною 4 год.

Технологічний режим процесу розкладання підтримували наступним: надлишкова кислотність 20–30 г/л; температура  $38 \pm 2^\circ\text{C}$ ; ЕРС  $400 \pm 50$  мВ. Пульпа рудного концентрату з гідромодулем 1:3,3 та добавкою 10% розчину сечовини, перемішувалась протягом 15 хв. Потім в пульпу подавали суміш азотної (~30%) і сірчаної (~27%) кислот, яку готували шляхом змішування 47%  $\text{HNO}_3$  і 92%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з додаванням 1 кг сечовини на 1 т меланжу. Вихід основного розчину становив 2,49 м<sup>3</sup>/т, його хімічний склад був наступним, г/л: U 0,67;  $\text{P}_2\text{O}_5$  68;  $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$  2,05; CaO 50; Fe 3; Mg 1,5; Al 1,25; F 8;  $\text{HNO}_3$  383;  $\text{SO}_4^{2-}$  7. Ступінь вилучення основних компонентів складала, %: уран 94,4; фосфор 91,8; РЗЕ 71,2. Вихід твердого залишку становив 1100 кг/т сировини, його склад був представлений такими компонентами, %: U 0,009;  $\text{P}_2\text{O}_5$  1,35;  $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$  0,2; Fe 9,8; N 0,16;  $\text{H}_2\text{O}$  50.

Тверда фаза, що утворюється в результаті розкладання концентрату збагачення сумішшю кислот, так званий «фосфогіпс», складається з кристалів сульфату кальцію (65–70%), піриту, глини і невеликої кількості нерозкладеного франколіту. Вона містить основну кількість радіоактивних елементів, що потребує її поховання.

Ключовим фактором, що визначає швидкість фільтрації азотно-фосфорнокислої пульпи, є кількість та якість гіпсу у твердій фазі. Кількість фосфогіпсу на одиницю вихідного концентрату зростає пропорційно витраті сірчаної кислоти, що подається на розкладання.

Швидкість кристалізації сульфату кальцію залежить від інтенсивності перемішування – вона пропорційна сумарній поверхні кристалів та величині перенасичення розчину. Для покращення структури осаду слід проводити циркуляцію пульпи з кінця системи у перший реактор – це збільшує розміри кристалів гіпсу. Осад, отриманий за схемою з циркуляцією, фільтрується швидше та утримує менше вологи.

Фільтрація пульпи проводилася на дискових та карусельних фільтрах. Після промивання водою та фільтрації, фосфогіпс розпулювався до гідромодуля 1:0,8–1,0, нейтралізувався цемен-

тним пилом або крейдою та відкачувався на хвостосховище. Хімічний склад основного фільтрату і фосфогіпсу наведено в табл. 3 і 4.

Таблиця 3

## Хімічний склад фільтрату

Компонент	Вміст, г/л
$\Sigma TR_2O_3$	2,4
U	0,8
$P_2O_5$	70,1
MgO	2,0
CaO	0,5
$SO_4^{2-}$	8,0
Al	1,5
F	8,0
Радіоактивні елементи	
$^{226}Ra$	140 Бк/л
$^{210}Po$	3,15 Бк/л

Таблиця 4

## Вміст цільових компонентів у фосфогіпсі

Компонент	Вміст, %
$\Sigma TR_2O_3$	0,3
U	0,007
$P_2O_5$	3,0
Fe	9,8
N	0,16
$H_2O$	50

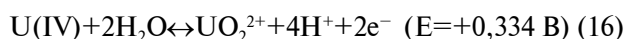
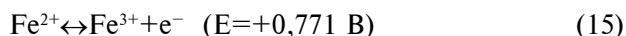
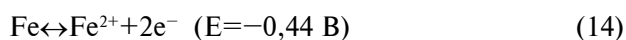
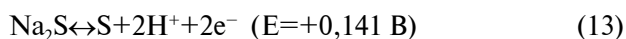
При використанні меланжу вилучення РЗЕ з НФР у концентрат становило 63,2%, урану – 99,5%, фосфору – 87,0%. Отримані результати підтвердили ефективність технічних рішень щодо первинного збагачення сировини.

При виборі методу виділення урану і РЗЕ з рудного розчину було досліджено процеси сорбції [13] та хімічного осадження урану [14]. Для виділення урану і РЗЕ з НФР спочатку було обрано процес осадження нерозчинних фосфатів залізною стружкою. Залізна стружка набагато доступніша ніж сульфід натрію, оскільки вона є відходом процесу металообробки.

Вибір відновника було зроблено з урахуванням аналізу хімічного складу рудного розчину. Окисно-відновний потенціал розчину визначається концентрацією U(VI) та  $Fe^{3+}$ . Відомо, що розчинність ураніл-іону у фосфатному середовищі значно вища, ніж розчинність сполук U(IV). При цьому ступінь співосадження кальцію у формі  $Ca_3(PO_4)_2$  з фосфатного розчину в 4 рази більше для U(IV), ніж для U(VI). Це пояснює режим ведення процесу відновлення урану

U(VI) до U(IV) за pH 1,35. У цих умовах уран, торій, РЗЕ і скандій осаджуються максимально.

Порівняння нормальних окисно-відновних потенціалів у кислому середовищі показало, що і залізо, і сульфід натрію здатні відновлювати уран та тривалентне залізо згідно з реакціями (13)–(16):



Таким чином, металеве залізо та сульфідна сірка є відновниками як по відношенню до U(VI), так і до  $Fe^{3+}$ .

Дослідження [13–15] показали, що уран та  $Fe^{3+}$  в НФР ефективно відновлюються залізним скрапом у широкому діапазоні кислотності. Однак швидкість процесу різко знижується в сильноокислому середовищі, а при pH 2 стає технологічно неприйнятною. Витрата заліза на відновлення U(VI) і  $Fe^{3+}$  у кілька разів перевищує стехіометричну. Найбільш істотно на витрату відновників впливає надлишкова кислотність середовища у перерахунку на вільну  $HNO_3$ : чим вища кислотність розчину, тим більша витрата стружки. Тому розчин перед відновленням частково нейтралізують аміаком до pH 0,4–0,9. При цьому було встановлено, що чим більше іонів заліза присутне у розчині, тим нижче pH нейтралізації і, навпаки. При збільшенні pH нейтралізації  $Fe^{2+}$  може випадати в осад і погіршувати якість концентрату урану. Цей процес активізується із підвищенням температури відновлення. Через низьку розчинність  $FePO_4$  температура відновлення не повинна перевищувати 40–45°C.

У процесі відновлення кислотність розчину знижується за рахунок розчинення стружки і в кінці процесу досягає значень pH 1,0–1,8, при яких весь уран осаджується. Його концентрація у розчині при цьому знижується до 10 мг/л. Основні компоненти НФР та КХК наведено у табл. 5.

З наведених даних видно, що радій і полоній частково залишаються у НФР, що досягається при наступних технологічних параметрів:

– pH розчину перед відновленням 0,6–1,0;

– питома витрата відновника (чавунної стружки) 50 кг/т;

Таблиця 5  
Хімічний склад НФР та КХК

Компонент	Вміст у НФР, г/л	Вміст у КХК, %
$\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$	0,25	11,75
U	0,004	$\leq 4,0$
$\text{P}_2\text{O}_5$	67	38,7
CaO	41,5	5,2
Fe	1,8	10
$\text{NO}_3$	$\leq 55$	$\leq 5,0$
F	7,5	2,7
Радіоактивні елементи		
$^{226}\text{Ra}$	222 Бк/л	3,5
$^{210}\text{Po}$	1,85 Бк/л	0,15

- температура розкладання 40–45°C;
- тривалість процесу відновлення 25–30 хв;
- ЕРС 120–160 мВ.

Вихід КХК становив 43,8 кг/т сировини. Ступінь вилучення цінних компонентів у концентрат складала, %: U 99,43;  $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$  83,6–92,4, Sc 99,5.

Таким чином, отримані результати підтверджують обґрунтованість технічних рішень щодо азотнокислого розкладання сировини.

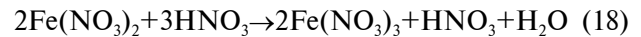
Вміст урану в н/о після азотнокислотного вилуговування та відмивання КХК може досягати 0,6%, що вимагає його вилучення. Вихід н/о становить 16,5–17 кг/т сировини, тому втрати урану з твердою фазою досягають 0,5%. Н/о є цінним концентратом урану та фосфору. При цьому більша частина урану може бути селективно переведена з КХК в розчин і вилучена з нього методом екстракції.

Для вилучення урану, н/о повторно вилуговували 45% азотною кислотою при надмірній кислотності не більше 150 г/л і температурі 60–70°C у присутності твердого екстрагенту (ТВЕКСу), насиченого сумішшю Ди2ЕГФК та ТБФ [15].

У рідкій фазі містилося до 50 мг/л урану, до 60 г/л  $\text{P}_2\text{O}_5$  і до 20 г/л Fe, а ємність ТВЕКСу по урану досягала 3 мг/г. Насичений ТВЕКС направляли на десорбцію розчином  $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Товарний регенерат після десорбції містив до 3 г/л урану, а також нітрат натрію (150–250 г/л) і соду (30–40 г/л). Він повертався до технологічного циклу.

Таким чином, технологічна схема переробки н/о може бути вдосконалена для додаткового вилучення урану (рис. 1).

Для зниження вмісту кальцію в розчині можна використовувати сірчану кислоту або сульфат амонію. Температура реакції при цьому піднімається до 60°C, водночас відбувається окиснення заліза за реакцією (18):



При температурі 60–70°C і кислотності 40–60 г/л  $\text{HNO}_3$  залізо осаджується разом із гіпсом у вигляді кислого фосфату  $\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Азотна кислота зв'язується сечовиною, що спричиняє втрати фосфору до 10%. Для запобігання цього у розчин вводили 45%-у  $\text{HNO}_3$  до досягнення кислотності  $\geq 100$  г/л.

Осадження кальцію сульфатом амонію скорочує втрати фосфору майже вдвічі, оскільки при

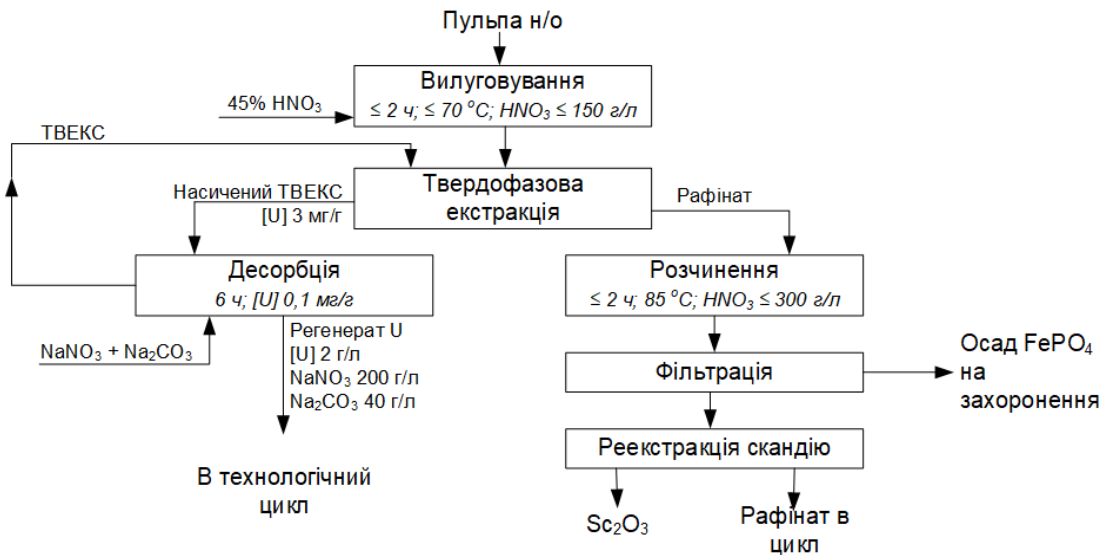


Рис. 1. Технологічна схема переробки нерозчинного осаду

цьому вільна  $\text{HNO}_3$  не утворюється, а реакція відбувається вже при  $40^\circ\text{C}$ .

Конверсія гіпсу аміаком та вуглекислим газом дозволяє одержати сульфат амонію та крейду для нейтралізації кислого фосфогіпсу після фільтрації. Витрата пари для концентрування НФР компенсується зниженням виходу гіпсу на захоронення та збільшенням ступеня вилучення  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Оптимальна питома витрата  $\text{H}_2\text{SO}_4$  становить 226 кг/т,  $\text{HNO}_3$  – 97,4 кг/т. Вихід очищеного гіпсу становить 235 кг/т. Склад НФР після осадження кальцію з нього наведено у табл. 6.

Таблиця 6  
Хімічний склад НФР після осадження кальцію

Компонент	Вміст, г/л
$\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$	0,26
U	$\leq 0,005$
$\text{P}_2\text{O}_5$	51
CaO	11,9
Fe	8
$\text{SO}_4^{2-}$	28,2
N	36,0
$\text{HNO}_3$	120
Радіоактивні елементи	
$^{226}\text{Ra}$	185 Бк/л
$^{210}\text{Po}$	1,67 Бк/л

Співвідношення  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  було знижено до 0,4:1. Радіоактивність добрива «Нітрофос» складала, Бк/г:  $^{226}\text{Ra}$  2,96,  $^{210}\text{Po}$  1,67, що задовольняло нормам радіаційної безпеки за ОСПУ-2005. Співвідношення нітратного азоту до  $\text{P}_2\text{O}_5$  в добриві становило  $\sim 0,7$ .

Таким чином, запропоновані методи виділення кальцію сумішшю  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{HNO}_3$  або сульфатом амонію забезпечують одержання розчину, придатного для виробництва добрива «Нітрофос». Для завантаження потужностей діючого виробництва добрива «Нітрофос» потрібно переробляти до 400 т/добу концентрату «Меловое» та 110 т/добу апатиту. При переробці апатиту утворюється до 1800 т/добу гіпсу. Таким чином, сумарна тверда фаза становить 50% (200 т від концентрату «Меловое» та 180 т гіпсу, одержаного з апатиту). Це дає змогу підвищити питому продуктивність процесу фільтрації з 0,1 т/м<sup>2</sup>·добу до 2 т/м<sup>2</sup>·добу. Гіпс апатиту попередньо відмивали фільтратом сорбції РЗЕ, розчином  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  і розпулювали першим рафінатом фільтрації твердої фази.

Змішування пульпи фосфориту «Меловое» з гідромодулем рівним 1:0,5 з питомою вагою 1800 г/л і пульпи гіпсу апатиту з гідромодулем рівним 1:6 виконували до загального гідромодуля рівного 1:2 і питомої ваги пульпи 1370 г/л.

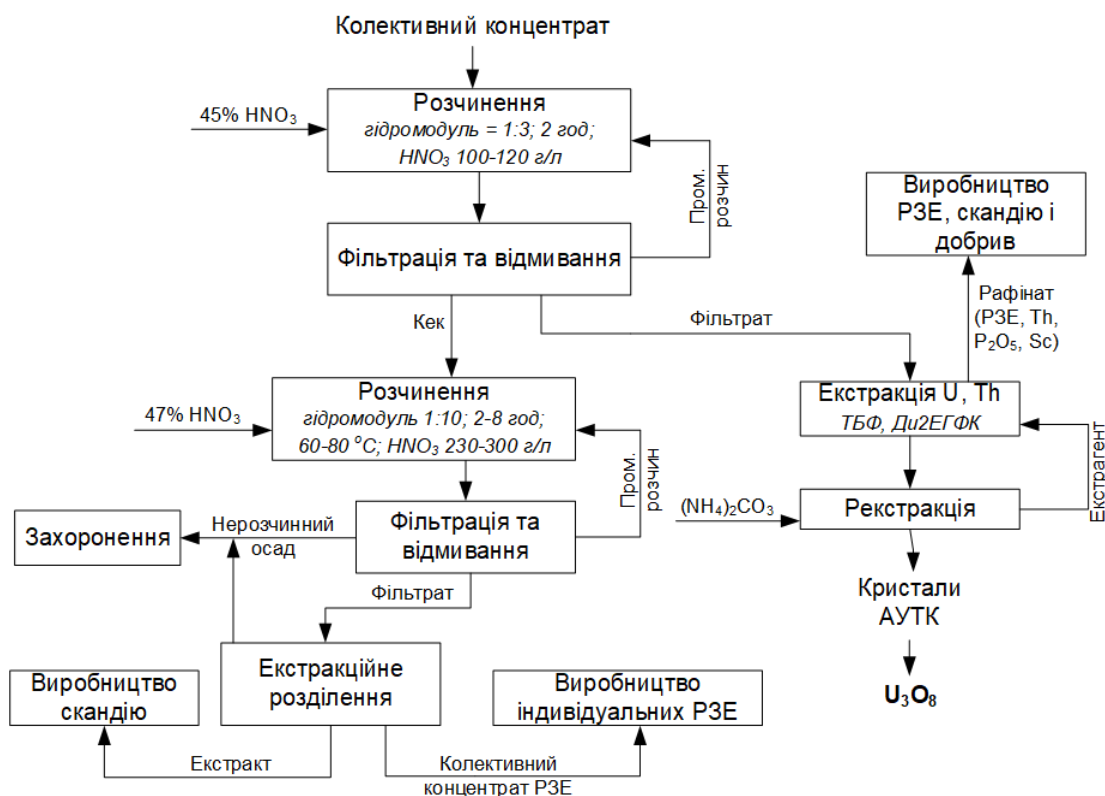


Рис. 2. Технологічна схема комплексної переробки уран-фосфоритної сировини



Розчин сечовини концентрацією 22% подавали перед процесом вилуговування азотною кислотою до питомої витрати  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  40 кг/т сировини. Оптимальні параметри процесу наступні:

- надлишкова кислотність  $25 \pm 5$  г/л;
- концентрація  $\text{P}_2\text{O}_5 \leq 65 \pm 5$  г/л;
- температура  $\leq 42^\circ\text{C}$ ;
- ЕРС  $\leq 435$  мВ.
- тривалість розкладання 2 год.

Вміст цінних компонентів після розтину коливалася в межах, г/л: РЗЕ 2–3; Fe 2–4; CaO 70–80; N 50–55; U 0,5–0,8; Sc  $\leq 25 \cdot 10^{-3}$ .

Пульпа після розтину мала гідромодуль рівний 1:5. Ступінь вилучення металів та фосфору в розчин склав, %: U 98,8;  $\text{P}_2\text{O}_5$  98,4; РЗЕ 93,4; Sc  $\geq 99,0$ .

Залишковий вміст  $\text{P}_2\text{O}_5$  у твердій кислотній фазі не перевищував 2%, урану – 0,004%. Після фільтрації та відмивання водою, н/о нейтралізувалася цементним пилом або крейдою до рН 7 і спрямовувався на хвостосховище.

Низький вміст урану (до 9 г/л) і високий вміст домішок (>50 г/л фосфору, до 14 г/л заліза) не дозволяли селективно вилучити уран за одну стадію екстракції, оскільки ємність екстрагента по урану в рідкій органічній фазі не перевищувала 10 г/л. При цьому в органічну фазу разом з ураном частково переходили РЗЕ, скандій, а також домішки (торій, залізо, тощо). Рафінат після першої екстракції урану, що містив РЗЕ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  повторно екстрагували сумішшю екстрагентів ТБФ+ФОР для вилучення скандію в 2%-й чорновий концентрат, який перероблявся екстракційним методом для отримання 99,9%-го  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Таким чином забезпечувалось глибоке залучення всіх цінних компонентів із сировини.

На основі отриманих результатів було визначено оптимальну технологічну схему вилучення урану, РЗЕ та скандію, наведену на рис. 2.

#### **Висновки**

1. В результаті промислових випробувань переробки уран-фосфорного концентрату «Меловое» було визначено оптимальні умови безпечного вилуговування сировини та максимального вилучення цінних компонентів у розчин азотною кислотою. Для підвищення швидкості фільтрації пульпи після вилуговування урану до 2 т/м<sup>2</sup>·добу, концентрат слід змішувати з крупнокристалічним гіпсом, отриманим у виробництві фосфорної кислоти з апатиту.

2. Застосування залізної стружки як відновнику дозволило практично повністю перевести уран, торій, скандій та РЗЕ в КХК, збагативши

його таким чином по урану до 4%.

3. Необхідне співвідношення  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  в НФР забезпечується осадженням  $\text{CaO}$  сірчаною кислотою або сульфатом амонію. Конверсія гіпсу аміаком та вуглекислим газом дозволяє використовувати карбонат кальцію для нейтралізації твердої кислій фази, що утворюється в процесі вилуговування. Двостадійна переробка КХК дозволяє знизити втрати урану та скандію з відвальним кеком фосфату заліза.

4. Азотнокисла схема переробки концентратів дозволяє практично повністю перевести радіоактивні ізотопи  $^{226}\text{Ra}$  та  $^{210}\text{Po}$  у тверду фазу для захоронення, що забезпечує необхідну чистоту мінерального добрива.

5. В результаті комплексного перероблення сировини були одержані концентрати закису-окису урану, скандію і РЗЕ, азотно-фосфорне добриво «Нітрофос», що містить 24% N та 14% P, та концентрат радіоактивних елементів.

#### **Подяка**

Автори висловлюють подяку за участь у дослідженнях спеціалістам Придніпровського хімічного заводу Л.С. Івановій, А.В. Дударовій, М.І. Белобородову та І.М. Кузьменко.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. *Grancea L.* Uranium resources, production and demand 2020. – Organisation for Economic Co-Operation and Development, 2020. – No. NEA-7551.
2. *Extraction of rare earth elements from waste products of phosphate industry / Soukeur A., Szymczyk A., Berbar Y., Amara M.* // Sep. Purif. Technol. – 2021. – Vol.256. – Art. No. 117857.
3. *Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – a critical review / Wu S., Wang L., Zhao L., Zhang P., et al.* // Chem. Eng. J. – 2018. – Vol.335. – P.774-800.
4. *Mukhachev A.P., Yelatontsev D.A., Kharytonova O.A.* Purification of rare earth elements from thorium, uranium, and radioactive isotopes // Probl. At. Sci. Technol. – 2021. – Vol.132. – P.95-99.
5. *Form of uranium found in phosphate ores in northern Kazakhstan / Smirnov K.M., Men'shikov Y.A., Krylova O.K., et al.* // At. Energy. – 2015. – Vol.118. – No. 5. – P.337-340.
6. *Smirnov I.P., Matveev A.A.* Scientific principles, technology, and equipment for hydrometallurgical processing of uranium and complex ores // At. Energy. – 2001. – Vol.91. – No. 4. – P.815-823.
7. *Selective nitric acid leaching of rare-earth elements from calcium and phosphate in fluorapatite concentrate / Banihashemi S.R., Taheri B., Razavian S.M., Soltani F.* // JOM. – 2019. – Vol.71. – P.4578-4587.

8. Habashi F., Awadalla F.T., Zailaf M. The recovery of uranium and the lanthanides from phosphate rock // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 1986. – Vol.36. – No. 6. – P.259-266.

9. Rare earths industry of today in the Commonwealth of Independent States / Kosynkin V.D., Moiseev S.D., Peterson C.H., Nikipelov B.V. // *J. Alloys Compd.* – 1993. – Vol.192. – No. 1-2. – P.118-120.

10. Nitrophosphate solution purification by calcium precipitation as gypsum / Banihashemi S.R., Taheri B., Razavian S.M., Soltani F. // *JOM.* – 2021. – Vol.73. – P.27-31.

11. Acid treatment as a beneficiation method for phosphorite waste of KyzylKum phosphorite plant / Tagaev I.A., Doniyarov N.A., Andriyko L.S., Murodov I.N., et al. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2022. – No. 4. – P.75-83.

12. Sorption of uranium and rare-earth elements to remove radioactive impurities in the processing of phosphate-containing raw materials / Elatontsev D.A., Mukhachev A.P., Korovin Y.F., Voloshin N.D. // *Radiochemistry.* – 2021. – Vol.63. – No. 4. – P.477-483.

13. Mukhachev A.P., Yelatontsev D.A., Kharytonova O.A. Physical and chemical foundations of the technology for obtaining uranium oxides // *Probl. At. Sci. Technol.* – 2022. – Vol.138. – No. 2. – P.62-67.

14. Elatontsev D.A., Korovin Y.F., Mukhachev A.P. Development of a sorption technology for separating uranium and rare-earth elements // *At. Energy.* – 2020. – Vol.128. – No. 6. – P.356-361.

Надійшла до редакції 25.10.2022

#### AGGREGATE TECHNOLOGY FOR PROCESSING URANIUM-PHOSPHORITE ORE

A.P. Mukhachev <sup>a, \*</sup>, V.G. Nefedov <sup>b</sup>, D.O. Yelatontsev <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institute of Geotechnical Mechanics named by N. Poljakov, National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, Ukraine

<sup>b</sup> Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

<sup>c</sup> Dniprovsky State Technical University, Kamianske, Ukraine

\* e-mail: map45@ukr.net

The paper describes an aggregate technology for extraction of uranium and related rare earth elements, scandium and phosphorus from uranium-phosphorite ores with the recycling of spent reagents for the production of nitrogen-phosphorus fertilizers. It is shown that increasing the fraction of nitric acid in the mixture with sulfuric acid (melange) for leaching uranium to 100% increases the extraction of all valuable elements up to 95–98%. Optimal parameters (hydro module, duration and acidity) of the raw material processing have been determined. Reducing the content of sulfuric acid in melange to 15% reduces the yield of gypsum with the content of radionuclides of natural origin, which must be buried. The isolation of uranium, thorium, rare earth elements, scandium and radioactive isotopes (Ra, Po, Ac, Pb) is carried out by chemical precipitation using iron in the form of cast iron chips. As a result of processing, a nitrate-phosphate solution purified from radioactive elements and impurities is formed, based on which a complex nitrogen-phosphorus fertilizer «Nitrofos» is fabricated.

**Keywords:** phosphorite; uranium; thorium; nitric acid; fertilizer.

#### REFERENCES

1. Grancea L. *Uranium resources, production and demand 2020*. Organisation for Economic Co-Operation and Development, 2020. NEA-7551.

2. Soukeur A, Szymczyk A, Berbar Y, Amara M. Extraction of rare earth elements from waste products of phosphate industry. *Sep Purif Technol.* 2021; 256: 117857. doi: 10.1016/j.seppur.2020.117857.

3. Wu S, Wang L, Zhao L, Zhang P, El-Shall H, Moudgil B, et al. Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – a critical review. *Chem Eng J.* 2018; 335: 774-800. doi: 10.1016/j.cej.2017.10.143.

4. Mukhachev AP, Yelatontsev DA, Kharytonova OA. Purification of rare earth elements from thorium, uranium, and radioactive isotopes. *Probl At Sci Technol.* 2021; (2): 95-99. doi: 10.46813/2021-132-095.

5. Smirnov KM, Men'shikov YA, Krylova OK, Bugrieva EP, Naimanbaev MA, Lokhova NG, et al. Form of uranium found in phosphate ores in northern Kazakhstan. *At Energy.* 2015; 118: 337-340. doi: 10.1007/s10512-015-0003-9.

6. Smirnov IP, Matveev AA. Scientific principles, technology, and equipment for hydrometallurgical processing of uranium and complex ores. *At Energy.* 2001; 91: 815-823. doi: 10.1023/A:1013844206056.

7. Banihashemi SR, Taheri B, Razavian SM, Soltani F. Selective nitric acid leaching of rare-earth elements from calcium and phosphate in fluorapatite concentrate. *JOM.* 2019; 71: 4578-4587. doi: 10.1007/s11837-019-03605-6.

8. Habashi F, Awadalla FT, Zailaf M. The recovery of uranium and the lanthanides from phosphate rock. *J Chem Technol Biotechnol.* 1986; 36: 259-266. doi: 10.1002/jctb.280360604.

9. Kosynkin VD, Moiseev SD, Peterson CH, Nikipelov BV. Rare earths industry of today in the Commonwealth of Independent States. *J Alloys Compd.* 1993; 192: 118-120. doi: 10.1016/0925-8388(93)90204-Z.

10. Banihashemi SR, Taheri B, Razavian SM, Soltani F. Nitrophosphate solution purification by calcium precipitation as gypsum. *JOM.* 2021; 73: 27-31. doi: 10.1007/s11837-020-04374-3.

11. Tagaev IA, Doniyarov NA, Andriyko LS, Murodov IN, Asrorov AA. Acid treatment as a beneficiation method for phosphorite waste of KyzylKum phosphorite plant. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2022; (4): 75-83. doi: 10.32434/0321-4095-2022-143-4-75-83.

12. Elatontsev DA, Mukhachev AP, Korovin YuF, Voloshin ND. Sorption of uranium and rare-earth elements to remove radioactive impurities in the processing of phosphate-containing raw materials. *Radiochemistry.* 2021; 63: 477-483. doi: 10.1134/S1066362221040111.

13. Mukhachev AP, Yelatontsev DO, Kharytonova OA. Physical and chemical foundations of the technology for obtaining uranium oxides. *Probl At Sci Technol.* 2022; (2): 62-67. doi: 10.46813/2022-138-062.

14. Elatontsev DA, Korovin YF, Mukhachev AP. Development of a sorption technology for separating uranium and rare-earth elements. *At Energy.* 2020; 128: 356-361. doi: 10.1007/s10512-020-00700-9.