

УДК 546.161.541.127/.127.4
DOI: 10.18799/24131830/2024/9/4749
Шифр специальности ВАК: 2.6.8

Применение ультразвука для выщелачивания вьетнамского монацитового концентрата растворами NaOH с получением хлоридов редкоземельных элементов

С.Т. Хоанг¹, Н. Хоанг¹, Т.М. Нгуен¹, Т.Т. Хоанг¹, В.Т. Нго¹, В.Д. Хоанг¹,
Н.Х. Тран¹, Х.А. Выонг¹, Х.Д. Нгуен¹, Х.Ш. Ле¹, В.А. Карелин²✉

¹ Институт технологии радиоактивных и редких элементов, Вьетнам, г. Ханой

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉ vakarelin@tpu.ru

Аннотация. Актуальность. Несмотря на использование технологии щелочного вскрытия для переработки монацитового концентрата в промышленности, такой метод имеет ряд ограничений, таких как низкая эффективность вскрытия концентрата, необходимость применения большого избытка щелочи и длительное время протекания процесса. **Цель.** Усовершенствование существующей технологии для преодоления указанных ограничений. **Методы.** Сплавления с NaOH под давлением и сплавления с NaOH в сочетании с измельчением на шаровой мельнице, а также сплавление с NaOH с помощью ультразвука высокой интенсивности. Проводятся исследования по изучению влияния ультразвуковых колебаний высокой интенсивности на увеличение скорости выщелачивания/сплавления при проведении выщелачивания медных, ванадиевых, никелевых, бокситовых и урановых руд. Настоящая статья посвящена изучению влияния ультразвука высокой интенсивности на эффективность вскрытия монацитового концентрата растворами NaOH. Экспериментальные данные получены методами масспектрометрического, рентгеноструктурного и ICP-OES анализа. **Результаты и выводы.** Определены оптимальные условия выщелачивания партий проб массой от 100 г до 1 кг. Проведены исследования по разделению радиоактивных элементов и примесей в растворе хлоридов редкоземельных элементов, получению очищенного от радиоактивных компонентов и примесей раствора хлоридов редкоземельных элементов. Показано, что при ультразвуковом воздействии устраняются недостатки традиционной технологии сплавления с NaOH, что может быть использовано при проведении глубокой переработки вьетнамского монацитового концентрата. Приведены условия получения хлоридов РЗЭ из предварительно вскрытого монацитового концентрата.

Ключевые слова: вьетнамский монацитовый концентрат, гидроксид натрия, ультразвук высокой интенсивности, вскрытие в щелочных растворах, получение хлоридов редкоземельных элементов

Благодарности: Исследование выполнено по инициативе Института технологии радиоактивных и редких элементов, г. Ханой, Вьетнам.

Для цитирования: Применение ультразвука для выщелачивания вьетнамского монацитового концентрата растворами NaOH с получением хлоридов редкоземельных элементов / С.Т. Хоанг, Н. Хоанг, Т.М. Нгуен, Т.Т. Хоанг, В.Т. Нго, В.Д. Хоанг, Н.Х. Тран, Х.А. Выонг, Х.Д. Нгуен, Х.Ш. Ле, В.А. Карелин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 9. – С. 7–23. DOI: 10.18799/24131830/2024/9/4749

UDC 546.161.541.127/.127.4
DOI: 10.18799/24131830/2024/9/4749

Application of ultrasound for leaching Vietnamese monazite concentrate with NaOH solutions to obtain chlorides of rare earth elements

X.T. Hoang¹, N. Hoang¹, T.M. Nguyen¹, T.T. Hoang¹, V.T. Ngo¹, V.D. Hoang¹,
N.H. Tran¹, H.A. Vuong¹, H.D. Nguyen¹, H.S. Le¹, V.A. Karelin²✉

¹ Institute of Radioactive and Rare Element Technology, Hanoi, Vietnam

² National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉ vakarelin@tpu.ru

Abstract. Relevance. Despite the use of alkali stripping technology for processing monazite concentrate in industry, this method has a number of limitations, such as low efficiency of concentrate stripping, the need to use a large excess of alkali and a long process time. **Aim.** Improvement of existing technology to overcome these limitations. **Methods.** Fusion with NaOH under pressure and fusion with NaOH combined with ball milling, as well as fusion with NaOH using high intensity ultrasound. High-intensity ultrasound has long been studied and used in industry to intensify leaching/alloying in various applications to increase efficiency and speed in leaching for copper, vanadium, nickel, bauxite and uranium ores. This article is devoted to studying the influence of high-intensity ultrasound on the efficiency of opening monazite concentrate with NaOH solutions. Experimental data were obtained using mass spectrometric, X-ray diffraction and ICP-OES analysis methods. **Results and conclusions.** The optimal conditions for leaching batches of samples weighing from 100 g to 1 kg were determined. The authors have carried out the research on the separation of radioactive elements and impurities in a solution of rare earth chlorides, obtaining a solution of rare earth chlorides purified from radioactive components and impurities. It was shown that ultrasonic exposure eliminates the disadvantages of traditional fusion technology with NaOH, which can be used for deep processing of Vietnamese monazite concentrate. The conditions for obtaining REE chlorides from a previously opened monazite concentrate are given.

Keywords: Vietnamese monazite concentrate, sodium hydroxide, high-intensity ultrasound, opening in alkaline solutions, production of rare earth chlorides

Acknowledgments: The study was carried out on the initiative of the Institute of Technology of Radioactive and Rare Elements, Hanoi, Vietnam.

For citation: Hoang X.T., Hoang N., Nguyen T.M., Hoang T.T., Ngo V.T., Hoang V.D., Tran N.H., Vuong H.A., Nguyen H.D., Le H.S., Karelin V.A. Application of ultrasound for leaching Vietnamese monazite concentrate with NaOH solutions to obtain chlorides of rare earth elements. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 9, pp. 7–23. DOI: 10.18799/24131830/2024/9/4749

Введение

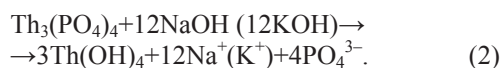
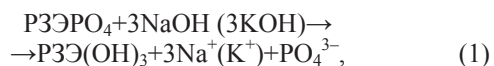
Редкоземельные элементы (РЗЭ) встречаются примерно в 250 известных в природе минералах, обычно существующих в виде трехвалентных карбонатов, оксидов, фосфатов и силикатов [1, 2]. Монацит – один из четырех основных редкоземельных минералов, существующий в виде фосфатного соединения (РЗЭ, Th)PO₄, содержащий ThO₂ 4–12 %, Ce₂O₃ 20–30 % и La₂O₃ 10–40 % [3].

К странам с большими запасами монацита относятся Бразилия (21 млн т – 70 % монацита), Индия (6,9 млн т – 100 % монацита), Австралия (5,7 млн т – 70 % монацита), США (1,8 млн т – 70 % монацита), Южная Африка (0,8 млн т – 90 % монацита) и др. [4, 5]. Китай лидирует с общими запасами руд РЗЭ до 44,0 млн т, но РЗЭ находятся в бастнезите, а запасы монацита незначительны. Во Вьетнаме и Рос-

сии запасы составляют 22,0 и 10,0 млн т соответственно, но они еще не полностью оценены. Монацитовые и бастнезитовые (месторождение Dong Pao) руды являются основным источником РЗЭ во Вьетнаме [6]. РЗЭ в России получают из: хибинского апатитового концентрата Кольского полуострова [7], гагаринита и иттрофлюорита Катугинского месторождения [8] (Забайкалье), ниобий-редкоземельных руд Чукотконского месторождения [9], перовскита-титаномагнетита Африкандской перовскитовой руды [10] (Мурманская обл.) и алюмосиликатного бурого угля Райчихинского месторождения [11] (Приамурье, Дальний восток).

Для переработки монацитового концентрата (МК) в промышленности используют технологии вскрытия серной или азотной кислотами или выщелачивания гидроксидом натрия. Кислотными

технологиями [12] трудно отделить Th от PЗЭ, а экстракцией невозможно разделить фосфаты в МК [13]. Для переработки монацита предложена технология [14] выщелачивания раствором NaOH или KOH, описываемая уравнениями (1), (2):



Оптимальные условия выщелачивания нерастворимых гидроксидов PЗЭ и Th из МК: размер частиц <10 мкм, 70%-й раствор NaOH, температура 150 °С и время 2 ч [15]. Th и U можно селективно отделить от PЗЭ экстракцией в серной, азотной или соляной кислотах или селективно растворить при pH=3,4–4 и 70–80 °С.

Исследования по вскрытию МК проводились в различных странах. В Южной Корее изучено выщелачивание монацита с эффективностью ~99 % в 50%-м NaOH при 170 °С в течение 4 час [16]. В [17] выполнены исследования по извлечению Th из египетских монацитовых песков выщелачиванием NaOH и осаждением фосфатов раствором Na₂CO₃. Предложен метод выделения и очистки Th из египетских монацитовых песков после их обработки щелочью [18]. В [19] описан метод переработки монацита, содержащего PЗЭ Се-подгруппы, выщелачиванием NaOH в автоклавах с предварительным измельчением в шаровых мельницах. Процессы измельчения и выщелачивания объединены в одну стадию, вдвое сокращающую количество NaOH. При вскрытии австралийского МК показано, что степень извлечения (α) PЗЭ в 80%-м растворе NaOH достигает 98 % для частиц размером <45 мкм, соотношении NaOH:МК=1.5:1, температуре 140 °С и времени 3 часа. Для вскрытия бразильского МК размер частиц должен быть <45 мкм и температура 140–200 °С.

Во Вьетнаме исследования по переработке МК проводятся в Институте редкоземельных технологий Вьетнамского института атомной энергии на пилотной линии производительностью 60 т/год [20]. МК измельчали до крупности 0,05–0,12 мм (120–270 меш) и выщелачивали при соотношении NaOH:МК ~2:3 в течение 8–10 ч, 135–140 °С в 30–45%-м растворе NaOH. Смесь перемешивали и подавали пар под давлением 7 атм при ~170 °С.

Исследован процесс выщелачивания ксенотимового концентрата раствором NaOH. При вскрытии нескольких партий концентрата массой 1–5 кг при давлении 10,5 атм и добавлении железных опилок для улучшения перемешивания эффективность составила ~90 % для концентрата крупностью 200 меш (75 мкм). При более высоком давлении ~20 атм и соотношении NaOH/концентрат=2/1

при концентрации NaOH=12,5 М, температуре 240 °С, времени вскрытия 4 ч эффективность выщелачивания ~94,7 %, выше, чем при 10,5 атм [21].

Ультразвуковой метод применяют для осаждения сульфида меди из пыли медеплавильных печей с использованием пирротина (сульфида железа) [22]; сульфидной переработки золы, образующейся при сжигании угля, для извлечения из нее цинка, свинца и меди [23]; выщелачивания Co и Li из катодных материалов отработанных Li-ионных аккумуляторов [24]; Pb, Cu, Zn, Ni и Mn из отложений рек и водоемов [25], извлечения PЗЭ из карбоната (магматической породы) и фосфогипса [26, 27], выщелачивания цветных, черных, редких, редкоземельных и драгоценных металлов из руд [28].

Для проведения щелочного вскрытия руд применяют ультразвуковой реактор с возможностью изменения его рабочего объема [29], ультразвуковой аэрогидродешламатор для выделения шламов, например, глинистых минералов, находящихся в рудах PЗЭ коры выветривания [30], ультразвуковой проточный реактор в виде полого цилиндра, на внутренней поверхности которого размещены отражатели ультразвука, выполненные в виде тел вращения [31], аппарат ультразвуковой проточной обработки, содержащий технологический объем, выполненный в виде двух осесимметрично расположенных цилиндрических камер с патрубками, и источник ультразвука [32], способ возбуждения акустических колебаний в текучей среде и устройство для его осуществления [33]. Ультразвуковые источники применяют при переработке вторичных ресурсов, например, для исследования механизма и кинетики цианирования черновых золотоносных концентратов с содержанием золота 7,5 г/т [34].

Для увеличения эффективности выщелачивания NaOH получаемого во Вьетнаме МК проведено исследование по изучению интенсивности ультразвукового метода на степень выщелачивания. Предлагаемый метод в дальнейшем можно использовать для глубокой переработки монацита во Вьетнаме.

Экспериментальные исследования

Объектом настоящего исследования является МК, производимый компанией Hung Thinh Titanium Slag Plant Co., Ltd. в Биньтхуане (Вьетнам). МК получают из тяжелых песков, из остаточных компонентов (хвостов), содержащих PЗЭ, образующихся после выделения ильменита и циркона.

Методы проведения исследования

В исходном МК ситовым анализом определяли гранулометрический состав частиц, их морфологию с использованием оптической микроскопии (SEM); кристаллическую фазу XRD-методом; эле-

ментный состав методами РФА, СЭМ-ЭДС, ИСП-ОЭС и минеральный состав в тяжелой жидкости. Затем на планетарной мельнице проводили измельчение в водном растворе и классификацию частиц с помощью сит размером <45, 45–54, 54–63, 63–75 и >75 мкм.

Процесс выщелачивания NaOH изучали на образцах массой 100 г в двух режимах: при обычном перемешивании и при воздействии ультразвуковых колебаний. Определяли влияние размера частиц концентрата, соотношения NaOH/концентрат, концентрации раствора NaOH, температуры и времени на степень вскрытия. Полученный фильтрат, содержащий растворенный фосфат в избытке щелочи, затем полностью растворяли в HCl. Для расчета эффективности выщелачивания нерастворившийся остаток взвешивали. Исходя из полученных результатов определяли условия выщелачивания как при обычном перемешивании, так и при использовании ультразвука.

После определения оптимальных условий на образцах массой 100 г массу пробы увеличивали до 1 кг. Образующийся нерастворимый остаток взвешивали и рассчитывали эффективность выщелачивания РЗЭ, U и Th. Элементный состав анализировали методом ICP-OES и повторно определяли оптимальные технологические параметры процесса. U, Th, Ra и примеси отделяли от раствора хлоридов U-Th-РЗЭ, а образующиеся при оксалатном/карбонатном осаждении осадки РЗЭ прокаливали для достижения степени чистоты по радиоактивным элементам 99 % (рис. 1).

Результаты и их обсуждение

Характеристика МК месторождения

Бинь Туан, Вьетнам

Гранулометрический состав и морфология частиц

Гранулометрический состав исходного МК определяли методом «мокрого сита», пропуская его через сита с размером отверстий 75, 63, 54 и 45 мкм. Сита укладывали друг на друга последовательно сверху вниз. После просеивания концентрат над ситом высушивали и взвешивали для опреде-

ления количества частиц каждого размера. Установлено, что ~100 % МК состоит из частиц размером >75 мкм.

Морфологию частиц анализировали методом микроскопии в светлом и поляризованном свете на приборе «Stemi» DV4 (Carl Zeiss, Германия). Показано, что монацит составляет большую часть образца и представлен в виде стертых зерен от бледно-желтого до коричневатого или красновато-желтого цвета, обладающих блеском и без спайности. Значительная часть образца состоит из циркона и характеризуется типичными призматическими кристаллами, бесцветным, стеклянным/алмазным блеском, хрупкостью и неполной спайностью. В других минералах могут находиться ксенотим, имеющий призматическую форму кристаллов, черного/красно-коричневого цвета со стеклянным/жирным блеском и полной спайностью. На рис. 2 показано изображение МК, полученное методом оптической микроскопии в поляризованном свете 1 и 2 николя.

Кристаллический фазовый и элементный составы

Кристаллический фазовый состав образца МК анализировали методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) на приборе Empyrean (PANalytical, Нидерланды). Рентгеновские спектры образца и стандартные спектры монацита, циркона и ксенотима представлены на рис. 3. Показано, что пики спектра образца МК совпадают со стандартными спектрами. Видно, что исходный МК в основном состоит из монацита. Кроме того, имеется небольшое количество циркона и незначительное количество других минералов, например, касситерита.

Предварительные расчеты основных фаз минералов в исходной пробе МК выполнены на основе рентгеноструктурных спектров. Установлено, что массовая доля монацита ~91 % в исходном образце при незначительной массовой доле ксенотима менее 1 % и относительно высокой массовой доле циркона около 8 %.

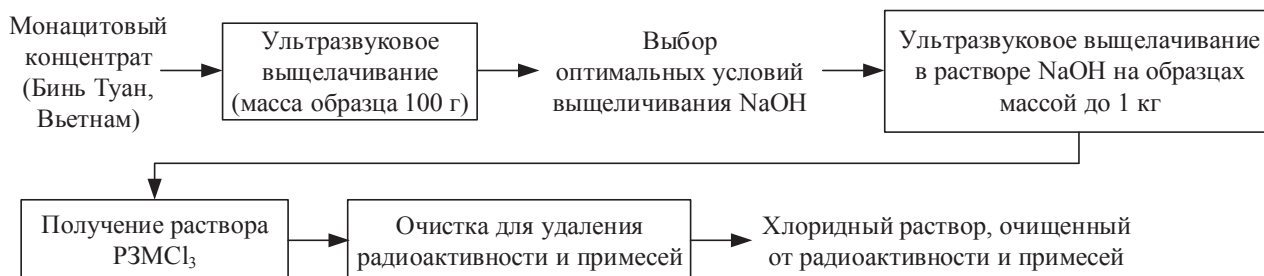


Рис. 1. Методы проведения исследования

Fig. 1. Research methods

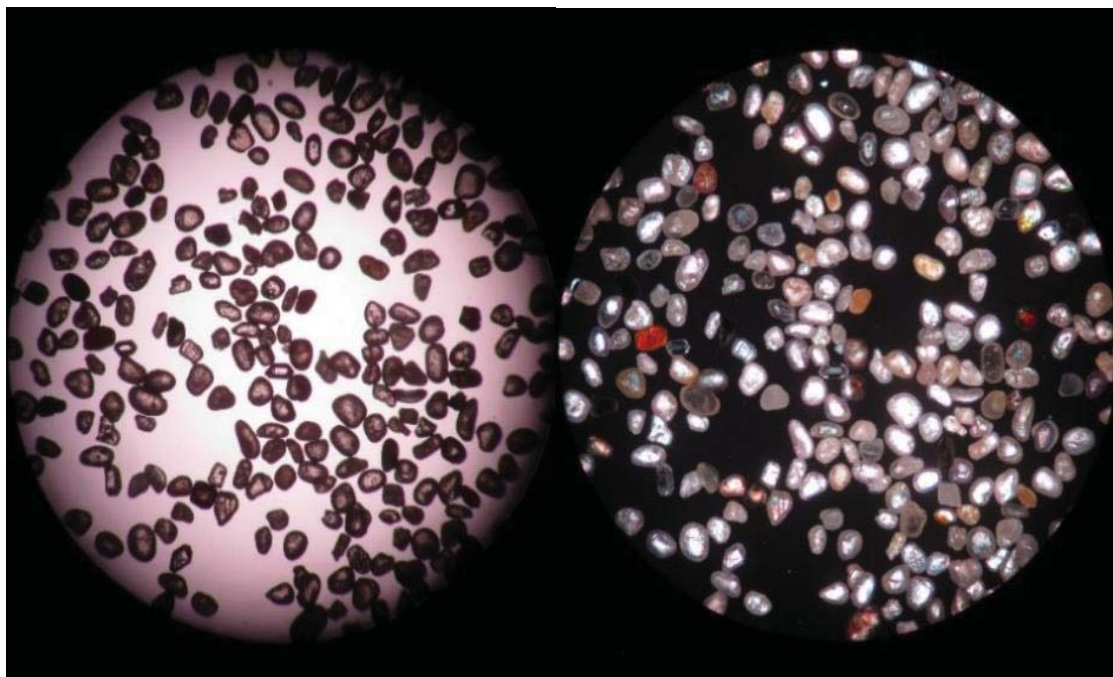


Рис. 2. Изображение монацитового концентрата, полученное методом оптической микроскопии в поляризованном свете с 1 николю (слева) и 2 николями (справа)

Fig. 2. Polarized light optical microscopy image of monazite concentrate with 1 nicol (left) and 2 nicols (right)

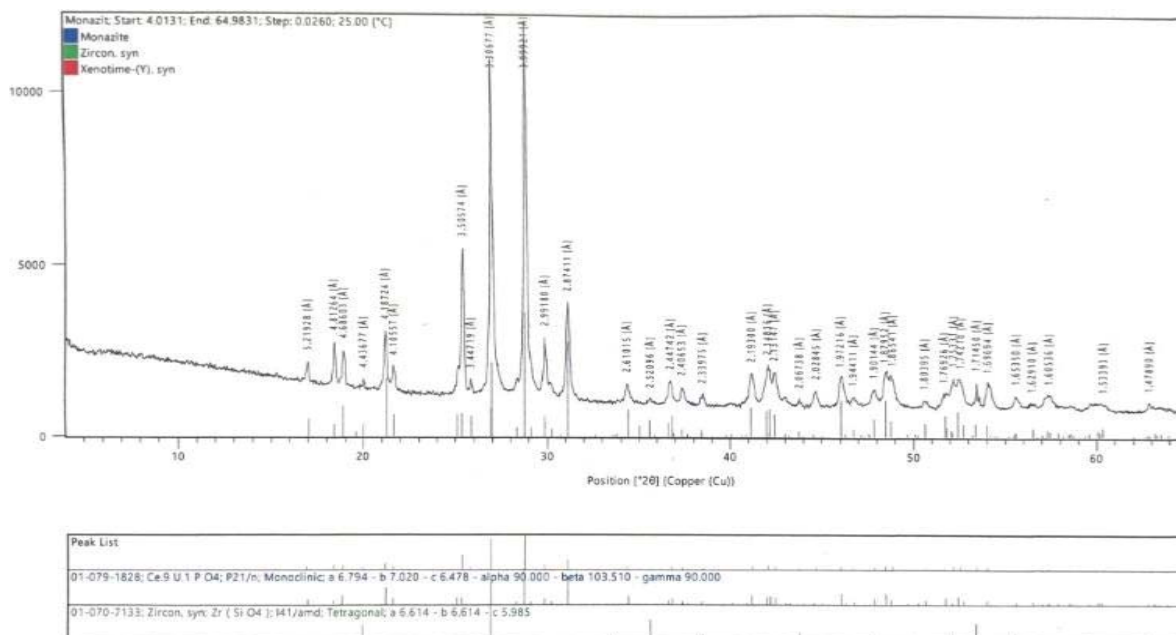


Рис. 3. Спектр исходного монацитового концентрата, полученный методом дифракции рентгеновских лучей

Fig. 3. Spectrum of the original monazite concentrate obtained by X-ray diffraction

Метод сканирующей электронной микроскопии (SEM-EDAX метод) и оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES-метод)

Элементный и минеральный составы рассчитывали и определяли на основе SEM-EDS спектров. В результате установлено, что во входном МК находятся циркон, касситерит и шпинель.

Результаты химического анализа, а также результаты анализа ICP-OES методом представлены в табл. 1, в которой показано содержание урана, тория и общее количество оксидов редкоземельных элементов. Другие микроэлементы, такие как железо и титан, составляют незначительную массовую долю.

Таблица 1. Результаты анализа состава редкоземельных элементов, U, Th и некоторых примесных элементов в исходном монацитовом концентрате методом ICP-OES

Table 1. Results of analysis of the composition of rare earth elements, U, Th and some impurity elements in the initial monazite concentrate using the ICP-OES method

Элементы Elements	$\Sigma \text{PЗЭ}_2\text{O}_3 / \Sigma \text{RЗЭ}_2\text{O}_3$	U	Th	Fe	Ti
Содержание Concentration, %	46,15	0,35	4,76	0,09	0,02

Минералогический состав

Состав минералов в исходной пробе МК анализировали методом «тяжелой жидкости». Метод состоит в определении скорости падения частиц образца в нескольких кюветах толщиной 0,5–2 мм, расположенных на расстоянии 1,5–2 см друг от друга. Качественный состав минералов, входящих в состав изучаемой пробы, определяют по скорости падения отдельных частиц.

Таблица 2. Состав тяжелых минералов в исходном образце монацитового концентрата

Table 2. Composition of heavy minerals in the initial sample of monazite concentrate

Тяжелые минералы в песке Heavy minerals in sand	Содержание/Concentration, %				
	Образец ¹ Sample ¹	Образец ² Sample ²	Образец ³ Sample ³	Усредненное значение Average value	Погрешность, % Error, %
Монацит Monazite	89	90	91	90,00	0,58
Циркон Zircon	9	5	8	7,33	1,20
Ксенотим Xenotime	2	0	~1	1,00	1,00
Ильменит Ilmenite	0	3	1,30	1,50	1,50
Турмалин Tourmaline	0	2	0,60	1,00	1,00

¹ Анализ тяжелых минералов в лаборатории минералогии Института геологии Вьетнамской академии наук и технологий/Analysis of heavy minerals in the mineralogy laboratory of the Institute of Geology of the Vietnam Academy of Sciences and Technology.

² Анализ тяжелых минералов в лаборатории анализа минералов Института геологических наук и минеральных ресурсов Вьетнама/Analysis of heavy minerals at the Mineral Analysis Laboratory of the Institute of Geological Sciences and Mineral Resources of Vietnam.

³ Рентгенографический анализ в лаборатории анализа минералов Института геологических наук и минеральных ресурсов Вьетнама/X-ray analysis at the Mineral Analysis Laboratory of the Institute of Geological Sciences and Mineral Resources of Vietnam.

В результате показано, что исходный концентрат не содержит магнитных минералов, основным компонентом являются минералы МК (89–90 %), небольшое количество циркона (5–9 %) и примесные минералы – ксенотим, рутил, шпинель, турмалин, содержание которых не превышает 1 %. В табл. 2 представлены результаты массового фракционного анализа минералов концентрата тяжелым жидким и ранее проведенным рентгеноструктурными методами. Рассчитана относительная массовая доля минералов в исходном МК и стандартные отклонения.

В результате показано, что МК состоит примерно из 90 % монацита, 7,33 % циркона, 1 % ксенотима, 1,5 % ильменита и 1 % турмалина.

Измельчение МК в жидкости и классификация по размерам частиц

МК измельчали в водной среде на лабораторной планетарной мельнице. Определены оптимальные условия измельчения при массовом соотношении воды, концентрата и шаров 0,4:1:0,4/3. Измельчение проводили в течение 10 мин, скорости вращения 1200 об/мин и массе воды, шаров и концентрата в камере измельчения 460 г. Объем камеры – 500 мл (табл. 3).

Таблица 3. Массовое соотношение фракций при изменении соотношения монацитового концентрата и воды по сравнению с измельчением на шаровой мельнице

Table 3. Mass ratio of fractions when changing the ratio of monazite concentrate and water compared to grinding in a ball mill

Массовое соотношение Mass ratio			Сумма масс МК, шаров и воды, г Sum of masses of MC, balls and water, g	Массовая доля фракций, % Mass ratio of fractions, %				
МК MC	Шар Ball	Вода Water		>75	75–63	63–54	54–45	<45
1	1	1/3	450	>70	–	–	–	–
0,5	1	0,5/3	450	37,2	9,7	25,0	1,4	26,7
0,4	1	0,4/3	460	25,4	7,0	28,0	2,5	37,1
0,3	1	0,3/3	460	–	–	–	–	>50
0,2			450	–	–	–	–	

После измельчения материал выгружали из мельницы и частицы разделяли по фракциям на ситах с размерами ячеек 325, 230, 270 и 200 меш.

Выбор условий ультразвукового выщелачивания (для образцов массой 100 г)

В стеклянном стакане объемом 500 мл взвешивают 100 г МК, размер частиц которого представлен несколькими фракциями: >75, 75–63, 63–54, 54–45 и <45 мкм. Затем добавляют 120 г NaOH технической чистоты и 120 мл дистиллированной воды до достижения массового соотношения NaOH к МК 1,2:1. Концентрация NaOH в растворе 50 мас. %. Чтобы МК не оседал на дно стакана, смесь перемешивают мешалкой со скоростью вращения 120–180 об/мин. В исследованиях применяли ультразвуковой преобразователь ФС-1800Н (рабочая частота – 5 МГц; размеры корпуса: длина – 350 мм, диаметр – 38 мм), который погружали в реакционную смесь. Интенсивность ультразвука постепенно увеличивали до 40 % от максимальной мощности преобразователя, равной 1,8 кВт, т. е. примерно до 720 Вт. Исследования проводили в импульсном режиме, подавая ультразвуковой импульс в течение 5 с, после которого следовала пауза продолжительностью 5 с. Процесс проводили при 140 °С в течение трех часов. В ходе выщелачивания за счет испарения воды возрастает температура, поэтому для проведения процесса при 140 °С в смесь добавляли воду. Колебания температуры смеси не превышали ± 4 °С.

Смесь после выщелачивания разбавляли дистиллированной водой до объема 1 л и отстаивали, а затем для удаления выпавших в осадок фосфатов и избытка щелочи перемешивали в течение 60 мин при 70–80 °С. Образовавшейся смеси давали отстояться в течение 30 мин и затем фильтровали. Для обеспечения полноты удаления выпавшего осадка гидроксидов и избытка щелочи процесс отстаивания-фильтрации повторяли четыре раза.

Очищенный от примесей осадок гидроксидов и избыток NaOH растворяли в концентрированной HCl при 90 °С в течение 1,5 час. Смеси давали отстояться в течение 10 мин и затем фильтровали. Оставшийся нерастворимый остаток промывали 500 мл дистиллированной воды в течение 5 мин при комнатной температуре. Для обеспечения полноты удаления нерастворимых в HCl РЗЭ и других примесей промывку повторяли три раза. Определяли массу нерастворимого остатка, а методами РФА и ИСП-ОЭС анализировали его элементный состав. Кристаллическую структуру определяли методом РФА. В полученном растворе ИСП-ОЭС методом определяли концентрации U, Th, РЗЭ и других элементов. Схема исследований представлена на рис. 4.

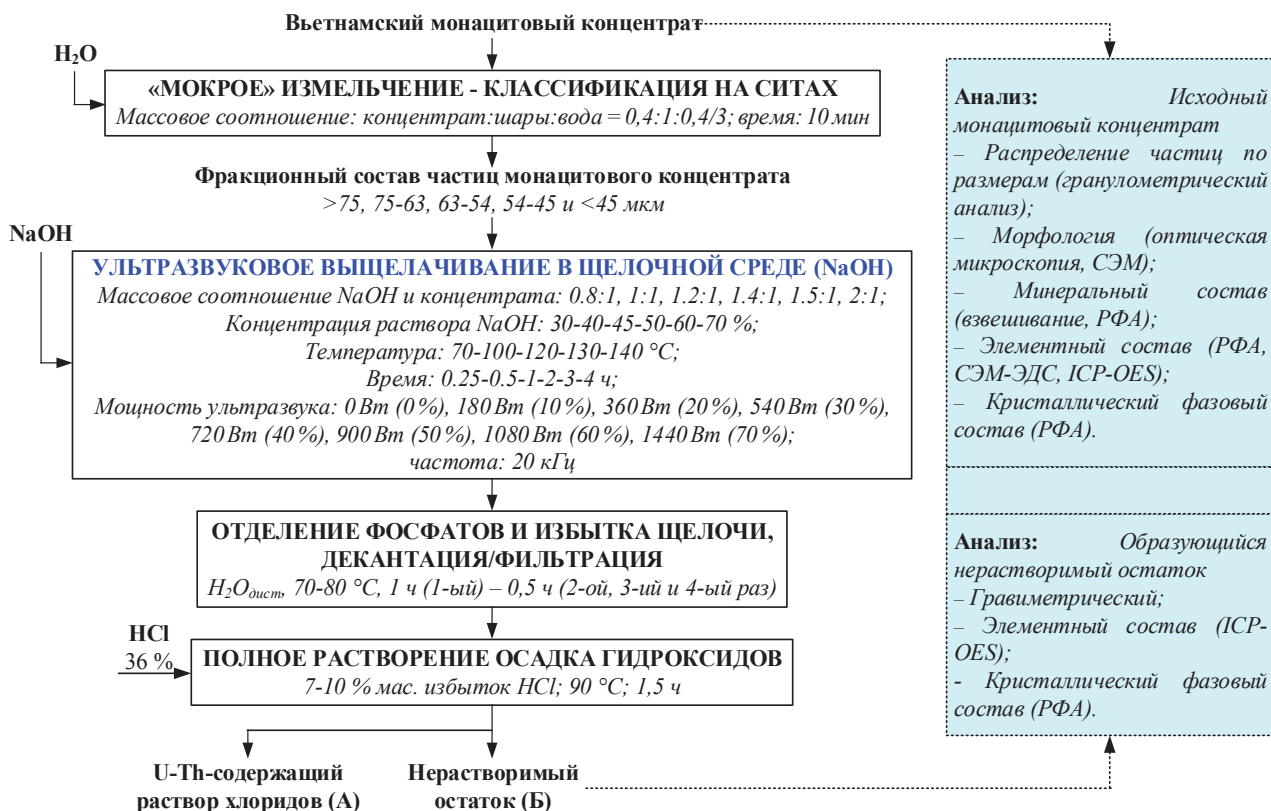


Рис. 4. Схема для изучения влияния условий выщелачивания на эффективность для образцов массой 100 г
Fig. 4. Scheme for studying the effect of leaching conditions on efficiency for 100 g samples

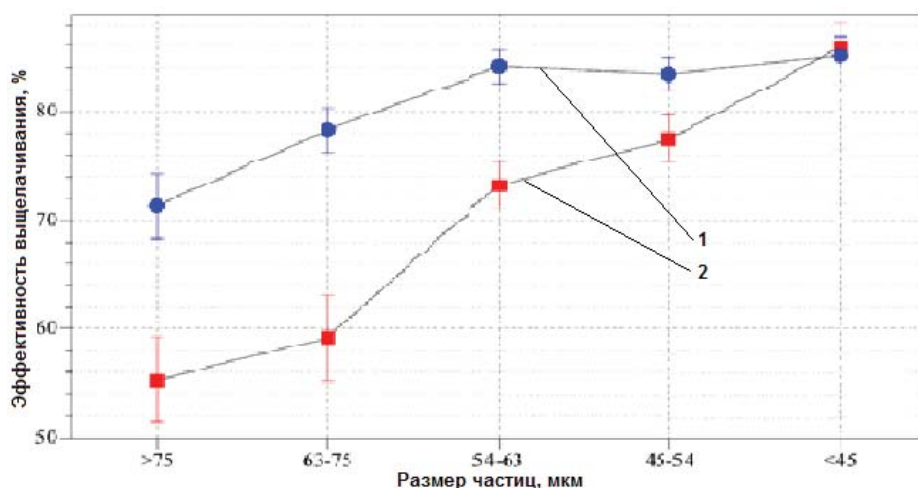


Рис. 5. Влияние размера частиц на эффективность выщелачивания при ультразвуковом воздействии и при интенсивном перемешивании: 1 – выщелачивание с использованием ультразвуковых импульсов; 2 – выщелачивание при перемешивании

Fig. 5. Particle size effect on leaching efficiency under ultrasonic influence and intensive stirring: 1 – leaching using ultrasonic pulses; 2 – leaching with stirring

Влияние размера частиц

На рис. 5 показано, что эффективность выщелачивания частиц размером >75 мкм, при ультразвуковом воздействии достигает 74 % по сравнению с 55 % при обычном перемешивании, что свидетельствует об увеличении эффективности примерно на 19 %. При размерах частиц 63–54 мкм выщелачивается примерно 84 % частиц по сравнению с 73 %, прирост составляет примерно 10 %. Однако для частиц размером <45 мкм эффективность выщелачивания незначительно уменьшается до 83 % по сравнению с 86 % при обычном перемешивании. Это можно объяснить тем, что при размере частиц ниже порогового влияние ультразвука незначительно.

Влияние массового соотношения гидроксида натрия и монацита

Эффективность ультразвукового выщелачивания (рис. 6) достигает 84 % при соотношении реагентов 1,2:1. Однако при увеличении массового соотношения с 1,2:1 до 1,4:1 эффективность достигает 87 %, т. е. возрастает всего лишь на 3 %. При соотношениях $>1,4:1$ эффективность стремится к пороговому значению – примерно 89 %. Необходимо также отметить, что с ростом соотношения NaOH:МК от 0,8 до 2,0 разность эффективностей между ультразвуковым выщелачиванием и перемешиванием падает с 37 до 7 %.

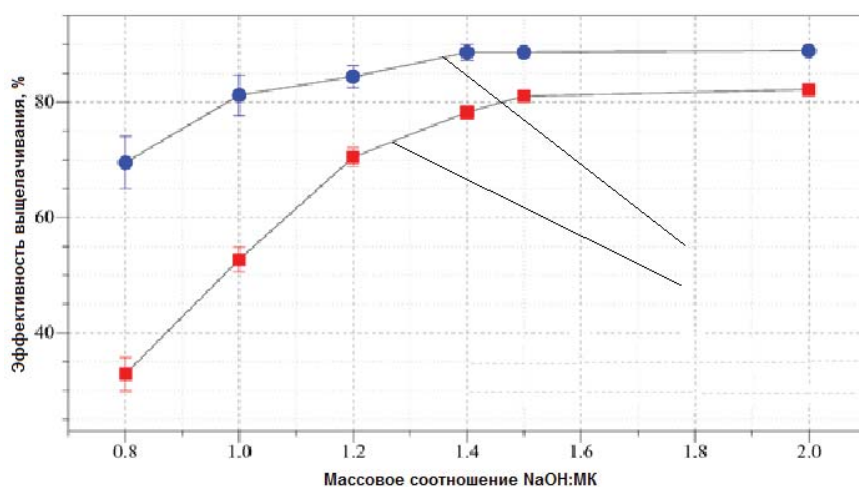


Рис. 6. Влияние соотношения NaOH:монацитовый концентрат на эффективность выщелачивания при перемешивании и мощном ультразвуковом воздействии: 1 – выщелачивание с использованием ультразвуковых импульсов; 2 – выщелачивание при перемешивании

Fig. 6. NaOH:monazite concentrate ratio effect on the efficiency of leaching under stirring and high-power ultrasonic influence: 1 – leaching using ultrasonic pulses; 2 – leaching with stirring

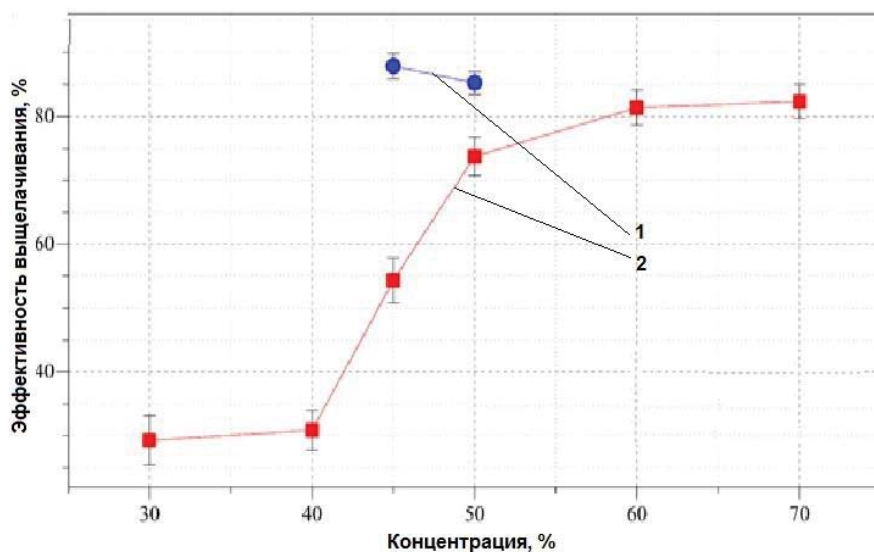


Рис. 7. Влияние концентрации NaOH на эффективность выщелачивания при перемешивании и ультразвуковом воздействии: 1 – выщелачивание с использованием ультразвуковых импульсов; 2 – выщелачивание при перемешивании

Fig. 7. NaOH concentration impact on the efficiency of leaching under stirring and ultrasonic influence: 1 – leaching using ultrasonic pulses; 2 – leaching with stirring

Влияние концентрации раствора NaOH

На рис. 7 показано, что при перемешивании без использования ультразвука и увеличении концентрации раствора NaOH с 40 до 50 % эффективность выщелачивания резко возрастает с 31 до 74 % (~2,1 раза). За пределами этого диапазона концентраций эффективность выщелачивания возрастает значительно медленнее. Например, при увеличении концентрации NaOH с 30 до 40 % эффективность увеличивается всего на ~1 %; а при увеличении концентрации с 50 до 60 % эффективность возрастает только с 74 до 81 % (~7 %).

Влияние мощности ультразвуковых импульсов

При проведении исследований были отобраны два образца МК с размером частиц 63–54 и <45 мкм (рис. 8). Для образца с частицами размером 63–54 мкм при обычном перемешивании без использования ультразвука эффективность выщелачивания достигла 77 %. При мощности ультразвуковых импульсов 180, 360 и 540 Вт эффективность выщелачивания составила ~80–84 %. Дальнейшее увеличение мощности импульсов до 720 и 900 Вт привело к увеличению эффективности выщелачивания до 88 и 90 % соответственно.

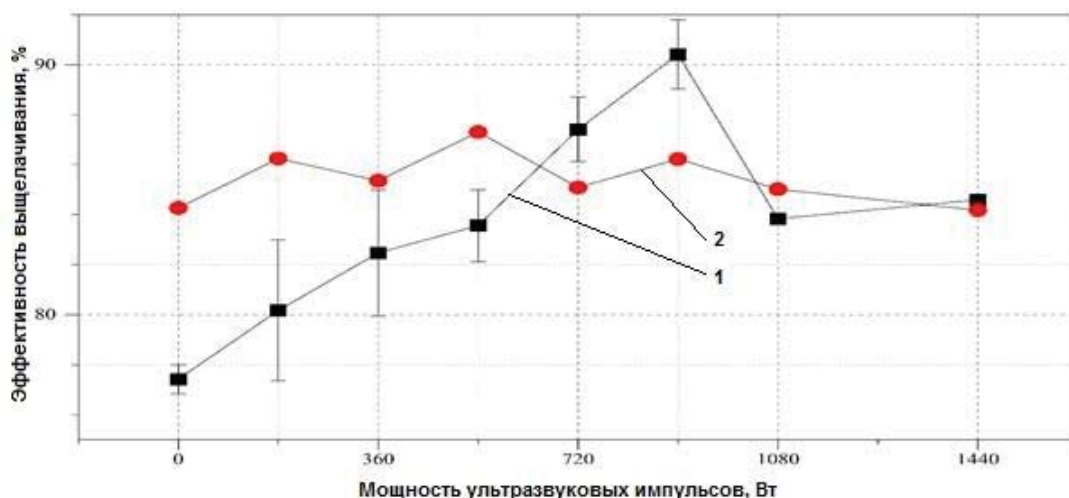


Рис. 8. Влияние мощности ультразвуковых импульсов на эффективность выщелачивания. Размер частиц образца: 1 – 63–54 мкм; 2 – <45 мкм

Fig. 8. Ultrasonic pulse power effect on leaching efficiency. Sample particle size: 1 – 63–54 μm; 2 – <45 μm

Таким образом, за счет воздействия ультразвуковых импульсов мощностью 720 и 900 Вт на слой гидроксида натрия, образующегося на поверхности частиц концентрата, происходит активация процесса и резко возрастает эффективность выщелачивания.

В ходе ультразвукового выщелачивания в 50%-м растворе NaOH эффективность достигает 85 %, что значительно выше, чем при обычном перемешивании в тех же условиях. Однако при более высокой мощности – 1080 и 1440 Вт, соответствует 60 и 80 % мощности используемого устройства, эффективность выщелачивания снизилась до 84 и 86 % соответственно. Это можно объяснить тем, что ультразвуковой преобразователь, изготовленный из пьезокерамики, быстро нагревался и находился при ~70–80 °С. В результате мощность ультразвуковых импульсов падала.

На частицы размером <45 мкм ультразвуковые импульсы практически не оказывают влияния на всех уровнях мощности, при этом эффективность выщелачивания изменялась в пределах 84–87 %. Это связано с тем, что размер частиц <45 мкм находится ниже эффективного порога воздействия ультразвуковых импульсов. Об этом явлении сообщалось в ряде предыдущих исследований.

Выбор условий выщелачивания образцов массой 1000 г

Условия выщелачивания образцов массой 100 г

По результатам выщелачивания МК для образцов массой 100 г оптимальные условия выщелачивания определяли по следующим критериям:

- 1) высокой эффективности выщелачивания, более 80 %;
- 2) значительно более высокой эффективности при оптимальном значении по сравнению с эффективностью выщелачивания при более низких значениях;
- 3) эквивалентной или незначительно меньшей эффективности при оптимальном значении по сравнению с более высокими значениями эффективности разложения.

В этих условиях определяли оптимальную температуру выщелачивания МК раствором NaOH при обычном перемешивании и при воздействии ультразвуком.

При обычном перемешивании эффективность выщелачивания ниже, поэтому необходимо обеспечить более интенсивные условия выщелачивания по сравнению с использованием ультразвуковых импульсов:

- 1) размер частиц МК ≤ 45 мкм;
- 2) массовое соотношение NaOH к концентрату $\geq 1,4:1$;
- 3) концентрацию NaOH ≥ 50 мас. %;
- 4) температуру ≥ 170 °С;
- 5) время ≥ 3 ч.

В оптимальных условиях эффективность выщелачивания при обычном перемешивании составляет ~84 %.

При воздействии ультразвуком эффективность выщелачивания достигается при:

- 1) размере частиц МК 54–63 мкм;
- 2) массовом соотношении NaOH к концентрату 1,4:1;
- 3) концентрации NaOH 50 мас. %;
- 4) температуре 140 °С;
- 5) времени 2 часа;
- 6) мощности ультразвуковых колебаний 720 Вт.

В оптимальных условиях эффективность выщелачивания с использованием ультразвука достигает 88,7 %.

Оптимальные условия выщелачивания МК двумя методами приведены в табл. 4.

Таблица 4. Сравнение параметров при обычном выщелачивании и применении ультразвуковых колебаний

Table 4. Comparison of parameters for conventional leaching and using ultrasonic vibrations

Метод Method	Условия/Conditions					
	Размер частиц, мкм Particle size, μm	NaOH:МК, мас. % NaOH:MC, wt %	С _{NaOH} , мас. % C _{NaOH} , wt %	t, °С	Время, ч Time, h	Мощность ультразвука, Вт Ultrasonic power, W
Перемешивание Stirring	≤ 45	1,5–2	50	170	3	0
Ультразвуковое выщелачивание Ultrasonic leaching	> 75	1,4	50	140	2	720
						Эффективность, % Efficiency, %
						~84
						~89

Оптимальные условия выщелачивания образцов массой 1000 г

На основании результатов ультразвукового выщелачивания в лабораторных условиях на образцах массой 100 г, выполнены исследования на образцах массой до 1000 г. Эксперименты проводили в емкости объемом 5,5 л, мощности ультразвуковых колебаний 1,8 кВт, мешалки 0,1–0,5 кВт и электронагревателя 3 кВт (рис. 9).

Эффективность выщелачивания образцов массой 1 кг как при обычном перемешивании, так и при выщелачивании с использованием ультразвука составила 50,74 и 63,96 % соответственно, т. е. с увеличением массы образца до 1 кг эффективность выщелачивания значительно снижается. Возможная причина этого в том, что при увеличении массы

образца реакционная смесь перемешивается неравномерно, что приводит к образованию «мертвых зон», в которых выщелачивание либо вообще не протекает, либо протекает медленно. Для повышения эффективности перемешивания и выщелачивания в схему установки внесли несколько усовершенствований:

- 1) изменили конструкцию лопастей мешалки, чтобы они располагались ближе к стенке и к дну емкости выщелачивания;
- 2) увеличили скорость перемешивания с ~60 до 120 об/мин;
- 3) добавили железные шарики (100 г Fe-шариков диаметром 3–6 мм на 1 кг МК);
- 4) увеличили мощность ультразвуковых импульсов с 720 до 900 Вт.

В результате степень выщелачивания как при обычном перемешивании, так и при использовании ультразвука возросла до 76,84 и 88,71 % соответственно.

При дальнейшей оптимизации условий ультразвукового выщелачивания образца неизмельченного МК массой 1 кг, в тех же условиях, что и концентрата с размером частиц 63–54 мкм, но при увеличении времени процесса с 2 до 3,5 час, эффективность выщелачивания достигла 80,91 %. Таким образом, при использовании ультразвуковых им-

пульсов оптимальными условиями выщелачивания образца массой 1 кг являются:

- размер частиц >75 мкм (неизмельченный МК);
- массовое соотношение раствор NaOH:МК 1,4:1;
- раствор NaOH с концентрацией 50 %;
- температура выщелачивания 140 °С;
- продолжительность выщелачивания 3,5 час;
- мощность импульсов 900 Вт, частота 20 кГц, продолжительность включения ультразвука 5 мин, продолжительность выключения 5 мин.

При проведении исследований с несколькими образцами массой 1 кг образовался нерастворимый остаток массой от 185,9 до 190,9 г. Остаток имел белый цвет и отличался от желто-коричневого цвета исходного МК. При сравнении рентгеновского спектра (XRD-метод) остатка (рис. 10) со спектром стандартного образца циркона показано, что нерастворимый остаток в основном состоит из циркона, а содержание монацита и других примесей незначительно. Химический состав нерастворимого остатка определяли химическими методами и ICP-OES-методом. Установлено, что содержание РЗЭ, U и Th в исходном МК, равное 44,81, 0,34 и 4,49 %, в нерастворимом остатке снизилось до 22,82, 0,22 и 1,93 %. РЗЭ, U и Th из МК выщелачиваются с достаточной полнотой – на 90,41, 88,28 и 91,93 % соответственно.

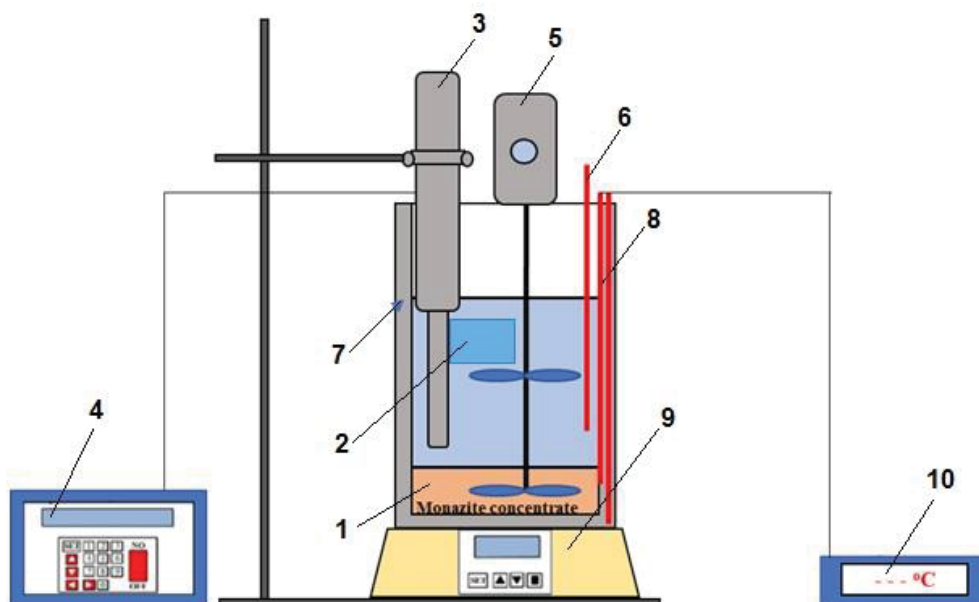


Рис. 9. Схема установки ультразвукового выщелачивания с использованием титанового ультразвукового излучателя: 1 – монацитовый концентрат; 2 – раствор NaOH; 3 – ультразвуковой излучатель; 4 – блок управления ультразвуковым излучателем; 5 – мешалка (мощность 0,1–0,5 кВт); 6 – термометр; 7 – рубашка для регулирования температуры; 8 – датчик температуры PT 100; 9 – электронагреватель (мощность 3 кВт); 10 – блок регистрации температуры

Fig. 9. Scheme of an ultrasonic leaching installation using a titanium ultrasonic emitter: 1 – monazite concentrate; 2 – NaOH solution; 3 – ultrasonic emitter; 4 – ultrasonic emitter control unit; 5 – mixer (power 0,1–0,5 kW); 6 – thermometer; 7 – shirt for temperature regulation; 8 – temperature sensor PT 100; 9 – electric heater (power 3 kW); 10 – temperature recording block

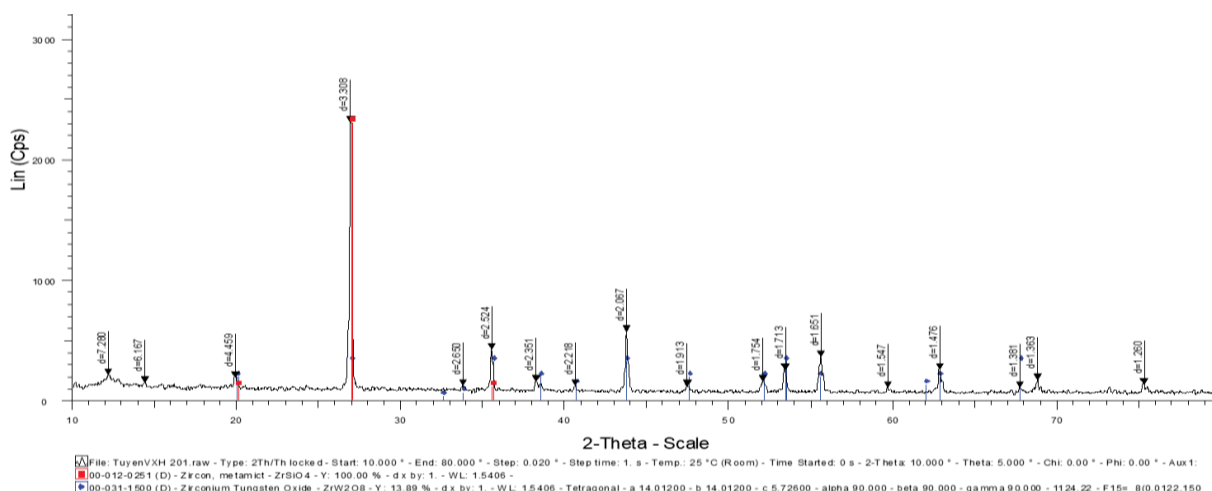


Рис. 10. Спектр рентгеновской дифракции нерастворимого остатка

Fig. 10. X-ray diffraction spectrum of the insoluble residue

Получение очищенного раствора хлоридов РЗЭ

После определения оптимальных условий выщелачивания образцов массой 1 кг нерастворимый остаток гидроксидов полностью растворяли в HCl и получали хлоридный раствор, который направляли на дальнейшую переработку. Полученный раствор нейтрализовывали раствором NaOH с концентра-

цией 20 г/л до pH=1–2. Затем раствор фильтровали, а очищенный от взвеси раствор хлоридов РЗЭ направляли на переработку. Суммарный объем раствора хлоридов РЗЭ составил ~3 л. Схема получения раствора хлоридов РЗЭ представлена на рис. 11).



Рис. 11. Схема получения раствора хлоридов РЗЭ

Fig. 11. Scheme for the synthesis of a solution of rare earth chlorides

Заключение

Показано, что при увеличении массы образцов от 100 г до 1 кг при проведении ультразвукового выщелачивания в 50 %-ном растворе в NaOH можно:

- увеличить размер частиц с 54–63 до >75 мкм, т. е. применять неизмельченный монацитовый концентрат);
- повысить мощность ультразвуковых импульсов с 720 до 900 Вт;
- использовать оптимальное массовое соотношение 50 %-ного раствора NaOH к концентрату, равное 1,4:1, при температуре 140 °С;
- увеличить продолжительность выщелачивания с 2 до 3,5 ч.

Эффективность выщелачивания редкоземельных элементов, U и Th достигает 90,41, 82,28 и 91,93 % соответственно. Для увеличения степени извлечения редкоземельных элементов, U и Th из

нерастворимого остатка его растворяли в 36%-й HCl и затем кислотность корректировали до pH=1–2 раствором NaOH с концентрацией 20 г/л и направляли на дальнейшую переработку.

Результаты исследований показывают, что ультразвук высокой интенсивности значительно повышает эффективность выщелачивания монацитового концентрата по сравнению с традиционными методами. Кроме того, при использовании ультразвука улучшаются условия измельчения и выщелачивания частиц в растворе NaOH. Полученные результаты показывают преимущества и потенциальные возможности технологии ультразвукового выщелачивания в щелочных растворах. В дальнейшем предложенный метод может заменить традиционное выщелачивание при создании промышленных процессов вскрытия и переработки монацитового концентрата во Вьетнаме и привлечь инвестиции для проведения дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Processing of Korean monazite concentrate for the recovery of rare earth metals (REMs) / A. Kumari, M.K. Jha, J. Hait, S.K. Sahu, V. Kumar // *Journal of the Indian Chemical Society*. – 2013. – Vol. 90. – № 11. – P. 2105–2110.
2. Разработка нового метода выделения редкоземельных элементов, урана и тория из монацитового концентрата / С.А. Куликова, М.Д. Самсонов, С.Е. Винокуров, Е.А. Тюпина // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2014. – Т. 28. – № 6 (155). – С. 89–91.
3. Косынкин В.Д., Трубаков Ю.М., Сарычев Г.А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России // *Евразийское Научное Объединение*. – 2015. – Т. 1. – № 6 (6). – С. 49–60. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23715462> (дата обращения: 15.06.2024).
4. Mineral commodity summaries 2024 // U.S. Geological Survey. Reston, VA, Report 2024. – 212 p. DOI: 10.3133/mcs2024.
5. Муслимова А.В. Извлечение редкоземельных элементов из монацитового концентрата: дис. ... канд. техн. наук. – Северск, 2019. – 190 с.
6. Чантурия В.А., Николаев А.И., Александрова Т.Н. Инновационные экологически безопасные процессы извлечения редких и редкоземельных элементов из комплексных руд сложного вещественного состава // *Геология рудных месторождений*. – 2023. – Т. 65. – № 5. – С. 402–415. DOI: 10.31857/S0016777023050040.
7. Локшин Э.П., Тареева О.А. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения / под ред. П.Б. Громова. – Апатиты: КНЦ РАН, 2015. – 268 с.
8. Генезис Катугинского редкометалльного месторождения: магматизм против метасоматоза / Е.В. Складов, Д.П. Гладкочуб, А.Б. Котов, А.Е. Старикова, В.В. Шарыгин, С.Д. Великославинский, А.М. Ларин, А.М. Мазукабзов, Е.В. Толмачева, Е.А. Хромова // *Тихоокеанская геология*. – 2016. – Т. 35. – № 3. – С. 9–22.
9. Ломаев В.Г., Сердюк С.С. Чукотское месторождение ниобий-редкоземельных руд – приоритетный объект для модернизации редкометалльной промышленности России // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. – 2011. – Т. 2. – № 4. – С. 132–154.
10. Николаев А.И., Калинин В.Т. Попутное производство редкоземельных металлов при переработке перовскитового концентрата Африканского месторождения // *Цветные металлы*. – 2013. – № 3. – С. 64–69.
11. Металлоносность бурых углей Райчихинского месторождения (Приамурье, Дальний восток): условия накопления, распределения, перспективы освоения (обзор) / А.П. Сорокин, О.А. Агеев, С.В. Дугин, А.А. Попов // *Химия твердого топлива*. – 2023. – № 1. – С. 13–31.
12. Treatment of monazite by organic acids II: rare earth dissolution and recovery / D.E. Lazo, L.G. Dyer, R.D. Alorro, R. Browner // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Vol. 179. – P. 94–99. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.05.022
13. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Торий в ядерной энергетике. – М.: Техносфера, 2014. – 288 с.
14. Abdel-Rehim A.M. An innovative method for processing Egyptian monazite // *Hydrometallurgy*. – 2002. – Vol. 67. – № 1–3. – P. 9–17. DOI: 10.1016/S0304-386X(02)00134-2.
15. Краснотуфимский монацит как сырье для производства редкоземельных элементов и удобрений / А.В. Вальков, В.В. Сергиевский, С.И. Степанов, А.М. Чекарев // *Цветные металлы*. – 2012. – № 3. – С. 21–23.
16. Leaching of rare earth metals (REMs) from Korean monazite concentrate / R. Panda, A. Kumari, M.K. Jha, J. Hait, V. Kumar, J.R. Kumar, J.Y. Lee // *Journal of industrial and engineering chemistry*. – 2014. – Vol. 20. – № 4. – P. 2035–2042. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.09.028.
17. Zhao J., Pan F., Liu H. An environmental friendly Na₂CO₃-roasting decomposition strategy for the mixed rare earth concentrate // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – Vol. 168. – P. 161–167. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.05.036.

18. Modified acidic leaching for selective separation of thorium, phosphate and rare earth concentrates from Egyptian crude monazite // E.H. Borai, M.S. Abd El-Ghany, I.M. Ahmed, M.M. Hamed, A.S. El-Din, H.F. Aly // *International Journal of Mineral Processing*. – 2016. – Vol. 149. – P. 34–41. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.02.003.
19. Processing of monazite leach liquor for the recovery of light rare earth metals (LREMs) / A. Kumari, S. Jha, J.N. Patel, S. Chakravarty, M.K. Jha, D.D. Pathak // *Minerals Engineering*. – 2018. – Vol. 129. – P. 9–14. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.09.008.
20. Investigation of Vietnamese monazite concentrate decomposition by alkaline (KOH) baking method / Thi Hoang Xuan, Men Nguyen Thi, Tuyen Hoang Thi, Tuyen Ngo Van, Nhuan Hoang // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2022. – Vol. 12. – № 2. – P. 28–35. DOI: 10.53747/nst.v12i2.351.
21. Selective separation of yttrium and uranium from xenotime concentrate / H.A. Ibrahim, M.A. Gado, N.S. Awwad, W.M. Fathy // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2021. – Vol. 647. – Iss. 15. – P. 1568–1577. DOI: 10.1002/zaac.202100118.
22. High-efficiency leaching of chalcopyrite by ozone with ultrasonic promotion: kinetics and mechanism / D. Zhang, L. Fu, H. Liu, H. Li, S. Wang, M. Zhang, M. Zhu, L. Zhang // *Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – Vol. 401. – P. 124682. DOI: 10.1016/S1003-6326(22)65825-4.
23. Sulfidation treatment of molten incineration fly ashes with Na₂S for zinc, lead and copper resource recovery / D. Kuchar, T. Fukuta, M.S. Onyango, H. Matsuda // *Chemosphere*. – 2007. – Vol. 67. – № 8. – P. 1518–1525. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.12.014.
24. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process / L. Li, L.Y. Zhai, X.X. Zhang, J. Lu, R.J. Chen, F. Wu, K. Amine // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 262. – P. 380–385. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.013.
25. Güngör H., Elik A. Comparison of ultrasound-assisted leaching with conventional and acid bomb digestion for determination of metals in sediment samples // *Microchemical Journal*. – 2007. – Vol. 86. – № 1. – P. 65–70. DOI: 10.1016/j.microc.2006.10.006.
26. Ultrasound-assisted extraction of rare-earth elements from carbonatite rocks / L.O. Diehl, T.L. Gatiboni, P.A. Mello, E.I. Muller, F.A. Duarte, E.M.M. Flores // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2018. – Vol. 40. – Part B. – P. 24–29. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.04.012.
27. Ultrasound-assisted leaching of rare earth elements from phosphogypsum / S.F. Lütke, D. Pinto, L.C. Brudi, L.F.O. Silva, T.R.S. Cadaval, F.A. Duarte, N. Ahmad, A. Nawaz, G.L. Dotto // *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. – 2023. – Vol. 191. – P. 109458. DOI: 10.1016/j.cep.2023.109458.
28. A comprehensive review on the ultrasound-enhanced leaching recovery of valuable metals: Applications, mechanisms and prospects / S. Bao, B. Chen, Y. Zhang, L. Ren, C. Xin, W. Ding, S. Yang, W. Zhang // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2023. – Vol. 98. – P. 106525. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2023.106525.
29. Малькова М.Ю., Задиранов А.Н. Применение универсального ультразвукового реактора для переработки концентратов руд редкоземельных металлов // *Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования*. – 2019. – Т. 20. – № 1. – С. 20–27.
30. Акказина Н.Т. Распределение суммы редкоземельных элементов в исследуемой руде коры выветривания // *Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Материалы XXVIII Международн. научно-технич. конф. – Екатеринбург, 6–7 апреля 2023. – Екатеринбург: Типография ФортДиалог, 2023. – С. 201–206.*
31. Ультразвуковой проточный реактор: пат. № 2403085, Российская Федерация, CI; заявл. 23.04.2009; опубл. 10.11.2010, Бюл. № 31. – 9 с.
32. Аппарат ультразвуковой проточной обработки: пат. № 141803, Российская Федерация, U1; заявл. 26.02.2014; опубл. 10.06.2014. – 2 с.
33. A rational approach to processing cerium-containing REE materials / A.V. Nechaev, A.S. Sibilev, A.V. Smirnov, S.V. Shestakov, E.G. Polyakov // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2016. – Vol. 50 (5). – P. 863–866. DOI: 10.1134/S0040579516050171
34. Хмелев С.С. Повышение эффективности кавитационно-акустических воздействий на химико-технологические процессы в аппаратных системах с жидкой фазой значительной вязкости: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Бийск, 2011. – 23 с.

Информация об авторах

Хоанг Суан Тхи, магистр технических наук, главный исследователь, ведущий научный сотрудник, Институт технологии радиоактивных и редкоземельных элементов, Вьетнамский институт атомной энергии, Вьетнам, 11513, г. Ханой, ул. Ланг Ха, 48, Донг Да; hoangthi.hus@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0006-5633-8651>

Хоанг Нхуан, доктор технических наук, соисследователь, Институт технологии радиоактивных и редкоземельных элементов, Вьетнамский институт атомной энергии, Вьетнам, 11513, г. Ханой, ул. Ланг Ха, 48, Донг Да; hoangnhuan2010@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0002-6931-6540>

Нгуен Тхи Мен, бакалавр наук, научный сотрудник, Институт технологии радиоактивных и редкоземельных элементов, Вьетнамский институт атомной энергии, Вьетнам, 11513, г. Ханой, ул. Ланг Ха, 48, Донг Да; nguyenmen2910@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0004-5682-3193>

Хоанг Тхи Туен, бакалавр наук, научный сотрудник, Институт технологии радиоактивных и редкоземельных элементов, Вьетнамский институт атомной энергии, Вьетнам, 11513, г. Ханой, ул. Ланг Ха, 48, Донг Да; hoangtuyencnxh@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0008-7732-9783>

Нго Ван Туен, бакалавр наук, научный сотрудник, Институт технологии радиоактивных и редкоземельных элементов, Вьетнамский институт атомной энергии, Вьетнам, 11513, г. Ханой, ул. Ланг Ха, 48, Донг Да; atuyenzircon@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0005-5544-5925>

Хоанг Ван Дук, бакалавр наук, научный сотрудник, Институт технологии радиоактивных и редкоземельных элементов, Вьетнамский институт атомной энергии, Вьетнам, 11513, г. Ханой, ул. Ланг Ха, 48, Донг Да; hoangvanduc11@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0008-1199-510X>

Тран Нгок Ха, доктор технических наук, консультант, Институт технологии радиоактивных и редкоземельных элементов, Вьетнамский институт атомной энергии, Вьетнам, 11513, г. Ханой, ул. Ланг Ха, 48, Донг Да; Tranngocha.silicate@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0003-8613-042X>

Вьонг Хуу Ань, бакалавр технических наук, техник, Институт технологии радиоактивных и редкоземельных элементов, Вьетнамский институт атомной энергии, Вьетнам, 11513, г. Ханой, ул. Ланг Ха, 48, Донг Да; vhuuanh82@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0008-2140-5177>

Нгуен Хуу Дык, доктор технических наук, аналитик данных, Институт технологии радиоактивных и редкоземельных элементов, Вьетнамский институт атомной энергии, Вьетнам, 11513, г. Ханой, ул. Ланг Ха, 48, Донг Да; nghuuduc2001@yahoo.com; <https://orcid.org/0009-0002-3850-4477>

Хай Шон Ле, заведующий лабораторией Института технологии радиоактивных и редкоземельных элементов Вьетнамского института атомной энергии, Вьетнам, 11513, г. Ханой, ул. Ланг Ха, 48, Донг Да. son.hut2006@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-2147-7425>

Владимир Александрович Карелин, доктор технических наук, профессор отделения ядерного топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. vakarelin@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3433-2903>

Поступила в редакцию: 25.06.2024

Поступила после рецензирования: 03.07.2024

Принята к публикации: 09.07.2024

REFERENCES

1. Kumari A., Jha M.K., Hait J., Sahu S.K., Kumar V. Processing of Korean monazite concentrate for the recovery of rare earth metals (REMs). *Journal of the Indian Chemical Society*, 2013, vol. 90, no. 11, pp. 2105–2110.
2. Kulikova S.A., Samsonov M.D., Vinokurov S.E., Tyupina E.A. Development of a new method for isolating rare earth elements, uranium and thorium from monazite concentrate. *Advances in chemistry and chemical technology*, 2014, vol. 28, no. 6 (155), pp. 89–91. (In Russ.)
3. Kosynkin V.D., Trubakov Yu.M., Sarychev G.A. Past and future of rare earth production in Russia. *Eurasian Scientific Association*, 2015. vol. 1, no. 6 (6), pp. 49–60. (In Russ.)
4. Mineral commodity summaries 2024. *Mineral Commodity Summaries*. U.S. Geological Survey. Reston, VA, Report 2024. 212 p. DOI: 10.3133/mcs2024.
5. Muslimova A.V. *Extraction of rare earth elements from monazite concentrate*. Cand. Diss. Seversk, 2019. 190 p. (In Russ.)
6. Chanturia V.A., Nikolaev A.I., Alexandrova T.N. Innovative environmentally friendly processes for the extraction of rare and rare earth elements from complex ores of complex material composition. *Geology of ore deposits*, 2023, vol. 65, no. 5, pp. 81–87. DOI: 10.31857/S0016777023050040.
7. Lokshin E.P., Tareeva O.A. *Development of technologies for the extraction of rare earth elements during sulfuric acid processing of Khibiny apatite concentrate for mineral fertilizers*. Ed. by P.B. Gromov. Apatity, KSC RAS Publ., 2015. 268 p. (In Russ.)
8. Sklyarov E.V., Gladkochub D.P., Kotov A.B., Starikova A.E., Sharygin V.V., Velikoslavinsky S.D., Larin A.M., Mazukabzov A.M., Tolmacheva E.V., Khromova E.A. Genesis of the Katuginsky rare metal deposit: magmatism versus metasomatism. *Pacific Geology*, 2016, vol. 35, no. 3, pp. 9–22.
9. Lomaev V.G., Serdyuk S.S. The Chuktukonskoe deposit of niobium-rare earth ores is a priority object for the modernization of the rare metal industry of Russia. *Journal of the Siberian Federal University. Equipment and technologies*, 2011, no. 4, pp. 132–154. (In Russ.)
10. Nikolaev A.I., Kalinnikov V.T. Associated production of rare earth metals during processing of perovskite concentrate from the Afrikanda deposit. *Non-ferrous metals*, 2013, no. 3, pp. 64–69.
11. Sorokin A.P., Ageev O.A., Dugin S.V., Popov A.A. Metal content of brown coals from the Raichikhinskoye deposit (Amur region, Far East): conditions of accumulation, distribution, development prospects (review). *Chemistry of Solid Fuel*, 2023, no. 1, pp. 13–31. DOI: 10.31857/S0023117723010097.
12. Lazo D.E., Dyer L.G., Alorro R.D., Browner R. Treatment of monazite by organic acids II: Rare earth dissolution and recovery. *Hydrometallurgy*, 2018, vol. 179, pp. 94–99. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.05.022
13. Alekseev S.V., Zaitsev V.A. *Thorium in nuclear energy*. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2014. 288 p. (In Russ.)
14. Abdel-Rehim A.M. An innovative method for processing Egyptian monazite. *Hydrometallurgy*, 2002, vol. 67, no. 1–3, pp. 9–17. DOI: 10.1016/S0304-386X(02)00134-2.

15. Valkov A.V., Sergievsky V.V., Stepanov S.I., Chekmarev A.M. Krasnoufimsky monazite as a raw material for the production of rare earth elements and fertilizers. *Non-ferrous metals*, 2012, no. 3, pp. 21–23. (In Russ.). Available at: <https://www.rudmet.ru/journal/682/article/8862/> (accessed 31 May 2024).
16. Panda R., Kumari A., Jha M.K., Hait J., Kumar V., Kumar J.R., Lee J.Y. Leaching of rare earth metals (REMs) from Korean monazite concentrate. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2014, vol. 20, no. 4, pp. 2035–2042. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.09.028.
17. Zhao J., Pan F., Liu H. An environmental friendly Na_2CO_3 -roasting decomposition strategy for the mixed rare earth concentrate. *Separation and Purification Technology*, 2016, vol. 168, pp. 161–167. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.05.036.
18. Borai E.H., Abd El-Ghany M.S., Ahmed I.M., Hamed M.M., El-Din A.S., Aly H.F. Modified acidic leaching for selective separation of thorium, phosphate and rare earth concentrates from Egyptian crude monazite. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, vol. 149, pp. 34–41. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.02.003.
19. Kumari A., Jha S., Patel J.N., Chakravarty S., Jha M.K., Pathak D.D. Processing of monazite leach liquor for the recovery of light rare earth metals (LREMs). *Minerals Engineering*, 2018, vol. 129, pp. 9–14. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.09.008.
20. Thi Hoang Xuan, Men Nguyen Thi, Tuyen Hoang Thi, Tuyen Ngo Van, Nhuan Hoang. Investigation of Vietnamese monazite concentrate decomposition by alkaline (KOH) baking method. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2022, vol. 12, no. 2, pp. 28–35. DOI: 10.53747/nst.v12i2.351.
21. Ibrahim H.A., Gado M.A., Awwad N.S., Fathy W.M. Selective separation of yttrium and uranium from xenotime concentrate. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2021, vol. 647, Iss. 15, pp. 1568–1577. DOI: 10.1002/zaac.202100118.
22. Zhang D., Fu L., Liu H., Li H., Wang S., Zhang M., Zhu M., Zhang L. High-efficiency leaching of chalcopryrite by ozone with ultrasonic promotion: kinetics and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, vol. 401, pp. 124682. DOI: 10.1016/S1003-6326(22)65825-4.
23. Kuchar D., Fukuta T., Onyango M.S., Matsuda H. Sulfidation treatment of molten incineration fly ashes with Na_2S for zinc, lead and copper resource recovery. *Chemosphere*, 2007, vol. 67, no. 8, pp. 1518–1525. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.12.014.
24. Li L., Zhai L.Y., Zhang X.X., Lu J., Chen R.J., Wu F., Amine K. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 262, pp. 380–385. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.013.
25. Güngör H., Elik A. Comparison of ultrasound-assisted leaching with conventional and acid bomb digestion for determination of metals in sediment samples. *Microchemical Journal*, 2007, vol. 86, no. 1, pp. 65–70. DOI: 10.1016/j.microc.2006.10.006.
26. Diehl L.O., Gatiboni T.L., Mello P.A., Muller E.I., Duarte F.A., Flores E.M.M. Ultrasound-Assisted Extraction of Rare-Earth Elements from Carbonatite Rocks. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, vol. 40, part B, pp. 24–29. DOI: 10.1016/j.ulsonch.2017.04.012.
27. Lütke S.F., Pinto D., Brudi L.C., Silva L.F.O., Cadaval T.R.S., Duarte F.A., Ahmad N., Nawaz A., Dotto G.L. Ultrasound-assisted leaching of rare earth elements from phosphogypsum. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, 2023, vol. 191, pp. 109458. DOI: 10.1016/j.cep.2023.109458.
28. Bao S., Chen B., Zhang Y., Ren L., Xin C., Ding W., Yang S., Zhang W. A comprehensive review on the ultrasound-enhanced leaching recovery of valuable metals: Applications, mechanisms and prospects. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, vol. 98, pp. 106525. DOI: 10.1016/j.ulsonch.2023.106525.
29. Malkova M.Yu., Zadiranov A.N. Application of a universal ultrasonic reactor for processing concentrates of rare earth metal ores. *Bulletin of the Peoples' Friendship University of Russia. Series: engineering research*, 2019, vol. 20, no. 1, pp. 20–27. DOI: 10.22363/2312-8143-2019-20-1-20-27.
30. Akkazina N.T. Distribution of the sum of rare earth elements in the studied weathering crust ore. Scientific foundations and practice of processing ores and technogenic raw materials. *Materials of the XXVIII International Scientific and Technical Conference*. April 6–7, 2023. Ekaterinburg, Typography FortDialog Publ. House, 2023. pp. 201–206. (In Russ.).
31. Borisov Yu.A., Leonov G.V., Khmelev V.N., Abramenko D.S., Khmelev S.S., Shalunov A.V. *Ultrasonic flow reactor*. Patent RF, no. 2403085, 2010. (In Russ.).
32. Khmelev V.N., Levin S.V., Khmelev S.S., Tsyganok S.N., Kuzovnikov Yu.M. *Ultrasonic flow treatment device*. Patent RF, no. 141803, 2014. (In Russ.).
33. Nechaev A.V., Sibilev A.S., Smirnov A.V., Shestakov S.V., Polyakov E.G. A rational approach to processing cerium-containing REE materials. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2016, vol. 50 (5), pp. 863–866. DOI: 10.1134/S0040579516050171.
34. Khmelev S.S. *Increasing the efficiency of cavitation-acoustic influences on chemical technological processes in hardware systems with a liquid phase of significant viscosity*. Cand. Diss. Abstract. Biysk, 2011. 23 p. (In Russ.).

Information about the authors

Hoang Xuan Thi, Master of Technical Sciences, Principal Investigator, Lead Researcher, Vietnam Atomic Energy Institute, 48, street Lang Ha, Dong Da, Hanoi, 11513, Vietnam; hoangthi.hus@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0006-5633-8651>

Hoang Nhuan, Dr. Sc., Co-Investigator, Vietnam Atomic Energy Institute, 48, street Lang Ha, Dong Da, Hanoi, 11513, Vietnam; hoangnhuan2010@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0002-6931-6540>

Nguyen Thi Men, Bachelor of Science, Researcher, Vietnam Atomic Energy Institute, 48, street Lang Ha, Dong Da, Hanoi, 11513, Vietnam; nguyenmen2910@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0004-5682-3193>

Hoang Thi Tuyen, Bachelor of Science, Researcher, Vietnam Atomic Energy Institute, 48, street Lang Ha, Dong Da, Hanoi, 11513, Vietnam; hoangtuyencnxh@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0008-7732-9783>

Ngo Van Tuyen, Bachelor of Science, Researcher, Vietnam Atomic Energy Institute, 48, street Lang Ha, Dong Da, Hanoi, 11513, Vietnam; atuyenzircon@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0005-5544-5925>

Hoang Van Duc, Bachelor of Science, Researcher, Vietnam Atomic Energy Institute, 48, street Lang Ha, Dong Da, Hanoi, 11513, Vietnam; hoangvanduc11@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0008-1199-510X>

Tran Ngoc Ha, Dr. Sc., Consultant, Vietnam Atomic Energy Institute, 48, street Lang Ha, Dong Da, Hanoi, 11513, Vietnam; Tranngocha.silicate@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0003-8613-042X>

Vuong Huu Anh, Bachelor of Technical Sciences, Technician, Vietnam Atomic Energy Institute, 48, street Lang Ha, Dong Da, Hanoi, 11513, Vietnam; vhuuanh82@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0008-2140-5177>

Nguyen Huu Duc, Dr. Sc., Data Analyst, Vietnam Atomic Energy Institute, 48, street Lang Ha, Dong Da, Hanoi, 11513, Vietnam; nghuuduc2001@yahoo.com; <https://orcid.org/0009-0002-3850-4477>

Son H. Le, Head of the Laboratory, Vietnam Atomic Energy Institute, 48, street Lang Ha, Dong Da, Hanoi, 11513, Vietnam; son.hut2006@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-2147-7425>

Vladimir A. Karelin, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; vakarelin@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0003-3433-2903>

Received: 25.06.2024

Revised: 03.07.2024

Accepted: 09.07.2024