

Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ВЕДУЩИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ»
(АО «ВНИИХТ»)

На правах рукописи

ТРУБАКОВ ЮРИЙ МИХАЙЛОВИЧ

**ЩЕЛОЧНАЯ АВТОКЛАВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВСКРЫТИЯ
МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор Косынкин Валерий Дмитриевич

Москва 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	4
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1 Общая характеристика редкоземельных элементов. Области применения РЗЭ. Ситуация на мировом рынке и в России	10
1.2 Характеристика монацитов и технологий их переработки	18
1.3 Цели и задачи работы	35
ГЛАВА 2 ИЗУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА	37
2.1 Вещественный и минералогический состав. Подготовка пробы монацитового концентрата перед вскрытием	37
2.2 Подготовка концентрата перед выщелачиванием	47
Выводы по главе 2	50
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЯ ПО АВТОКЛАВНОМУ ЩЕЛОЧНОМУ ВСКРЫТИЮ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА, ПОЛУЧЕНИЮ РЗЭ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ	51
3.1 Определение оптимальных условий проведения процесса вскрытия	51
3.2 Разделительный процесс жидкое-твердое в системе гидратный осадок вскрытия монацита – щелочной раствор	59
3.3 Растворение гидроксидных кеков в азотной кислоте	64
3.4 Выделение радия из азотнокислых растворов	68
3.5 Обращение с радиоактивными отходами, образующимися при переработке монацитового концентрата	75
3.6 Экстракционное извлечение урана из растворов РЗЭ	84
3.7 Получение оксида тория и дезактивированных оксидов РЗЭ	90
3.7.1 Фильтрация растворов азотнокислотного выщелачивания	90
3.7.2 Получение оксида тория	94
3.7.3 Получение суммы оксидов РЗЭ	98
3.8 Технологические режимы проведения процессов	101
3.9 Технологическая схема переработки монацитового концентрата (сравнение со схемой МЗП)	103
Выводы по главе 3	107
ГЛАВА 4 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫБОРУ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА	109
4.1 Вскрытие монацитового концентрата	109
4.2 Экстракционное извлечение урана из азотнокислых растворов	110

4.3 Дезактивация растворов вскрытия монацита, получение оксида тория и дезактивированных оксидов РЗЭ	113
4.4 Рекомендации по аппаратурному оформлению разделительных процессов	116
Выводы по главе 4	117
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	118
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	120

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

В СССР производство редкоземельной продукции достигало 8,5 тыс. тонн в год, из которых 5,5 тыс. тонн выпускал Минатом (по технологиям АО «ВНИИХТ»), 3,0 тыс. тонн – Минцветмет (по технологиям АО «Гиредмет»). СССР занимал 3-е место в мире по производству редкоземельных металлов (РЗМ), уступая США и Франции. После распада СССР уровень производства и потребления РЗМ существенно снизился, достигнув к 1999 году рекордно низкой отметки в 0,4 тыс. тонн. С 2000 года уровень производства РЗЭ начал увеличиваться [1].

Начиная с 1995 года лидирующую позицию в производстве редкоземельных элементов занял Китай. На сегодняшний день КНР является самым крупным производителем и потребителем РЗМ, доля которого составляет более 85 % мирового рынка.

При формировании подпрограммы № 15 «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов» Государственной программы Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности» Минпромторгом России проведена оценка перспективных потребностей в РЗЭ в краткосрочном и долгосрочном периоде [2]. В соответствии с программами инновационного развития Госкорпораций «Росатом», «Ростех», «Роскосмос», предприятий оборонно-промышленного сектора и других высокотехнологичных отраслей промышленности потребность в РЗЭ к 2024 году в РФ должна составить от 5 до 8 тыс. тонн в год. Без РЗЭ невозможно полноценное внедрение 14 из 27

критических технологий, утвержденных Указом Президента Российской Федерации [5].

В настоящее время в России в числе действующих существуют всего три предприятия, производящие РЗЭ:

1. АО «Соликамский магниевый завод» (Пермский край, г. Соликамск). Объем производства – 2000 тонн суммарного концентрата РЗЭ.
2. ПАО «Акрон» (г. Великий Новгород). Объем производства – 250 тонн суммарного концентрата РЗЭ в год и около 200 тонн индивидуальных РЗМ в год.
3. ООО «ЛИТ» г. Королев. Производство в опытно-промышленном масштабе индивидуальных РЗМ при использовании покупного концентрата РЗЭ. Объем производства – около 2 тонн в год [3, 4].

В сложившейся ситуации, успешная реализация ряда приоритетных программ, в т.ч. связанных с укреплением обороноспособности Российской Федерации, в значительной мере зависит от зарубежных поставщиков редкоземельных элементов.

Одним из потенциальных источников получения редкоземельных элементов для восстановления редкоземельной промышленности РФ является монацитовый концентрат (МК), хранящийся в г. Красноуфимске Свердловской области. В настоящее время на складах хранится 83 тыс. тонн МК, который содержит более 40 тыс. тонн РЗЭ в пересчёте на сумму оксидов [26]. По мировым ценам на редкие земли на 01.01.2019 года стоимость накопленных РЗЭ в г. Красноуфимске составляет более 800 млн. долларов. Кроме РЗЭ в составе МК содержится значительное количество тория, который может рассматриваться, как альтернативное топливо для атомных электростанций.

Кроме технико-экономического, задача переработки красноуфимского МК имеет важный социально-политический и экологический аспект. В составе МК содержится около 8000 Ки радиоактивных изотопов, в первую очередь радия, представляющих серьезную экологическую опасность.

В настоящее время наиболее эффективной считается технология щелочного вскрытия монацита. Основными преимуществами щелочного способа является

относительная простота операций, возможность получения более чистой продукции, достижение более высокого извлечения РЗЭ и возможность получения полезного побочного продукта – тринатрийфосфата. Однако, существующие технологии щелочной переработки МК имеют ряд недостатков: не проработаны варианты комплексного извлечения всех ценных компонентов, содержащихся в сырье; не решена задача уменьшения количества радиоактивных отходов; аппаратное оформление технологических процессов морально и технологически устарело.

Таким образом, задача создания экономически целесообразной и экологически благоприятной технологии комплексной переработки редкометального сырья, в частности монацитового концентрата, накопленного в г. Красноуфимске, является важной и актуальной задачей.

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

Задачи работы:

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

- разработать принципиальную технологическую схему получения дезактивированного концентрата суммы РЗЭ и химических концентратов тория и урана
- разработать технологическую схему иммобилизации радиоактивных отходов.

Научная новизна

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

Практическая значимость и реализация результатов работы

1. Разработанный способ щелочного автоклавного вскрытия монацитового концентрата с применением стандартного автоклавного оборудования позволяет упростить технологическую схему переработки за счет снижения количества технологического оборудования и увеличить производительность за счет сокращения времени переработки.
2. Предложенный метод разделения твердой и жидкой фаз после щелочной обработки монацита с использованием фильтр-пресса с отжимными

мембранами позволяет достичь более высокой степени отмывки осадка и снизить его конечную влажность.

3. Использование центрифугирования при фильтрации растворов после азотнокислотного выщелачивания позволяет значительно сократить время получения целевых продуктов, уменьшить влажность осадка и исключить дополнительную операцию осветления раствора.

4. Проведение извлечения радионуклидов радия на начальных стадиях процесса значительно ($\sim$ в 5 раз) сокращает количество образующихся радиоактивных отходов.

5. Предложенная технологическая схема переработки монацитового концентрата с использованием щелочного автоклавного метода вскрытия позволяет организовать комплексную переработку сырья с извлечением всех ценных элементов: РЗЭ, тория и урана. Разработанная технология может быть рекомендована в качестве базовой для получения РЗЭ и тория из Красноуфимского монацитового концентрата.

Положения, выносимые на защиту:

- режимы автоклавного щелочного вскрытия пробы монацитового концентрата;
- условия разделения пульп и промывки осадков, полученных после автоклавного выщелачивания монацита и обработки гидратных кеков азотной кислотой;
- результаты исследований по извлечению Ra в «голове» технологической схемы;
- принципиальная технологическая схема комплексной переработки монацитового концентрата с получением дезактивированного концентрата суммы РЗЭ, оксида тория и химического концентрата урана.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждается использованием комплекса физико-химических и аналитических методов исследований, а также представленными экспериментальными результатами.

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

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК – 4, не рецензируемых ВАК – 1, в сборниках тезисов научных конференций – 5, зарегистрировано 2 ноу-хау. Всего – 12 научных работ.

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

Личное участие автора заключается в анализе литературных данных, постановке цели и задач исследований, разработке всех теоретических положений диссертации, составление программы и методики проведения экспериментов, разработке структуры технологической схемы. Обработка, анализ полученных результатов исследования и подготовка публикаций по выполненной научной работе осуществлены с научным руководителем.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общая характеристика редкоземельных элементов (РЗЭ). Области применения РЗЭ. Ситуация на мировом рынке и в России

Редкоземельные элементы (РЗЭ), или лантаноиды, представлены 15 химически подобными элементами (с порядковыми номерами от 57 – лантан до 71 – лютеций), теоретически объединенными в одной основной группе периодической таблицы Д.И. Менделеева. В коммерческой практике в эту группу включают еще два элемента, находящиеся в таблице над лантаном – иттрий с порядковым номером 39 и скандий с номером 21 (его природные источники и области применения существенно отличаются от остальных редкоземельных металлов). Редкоземельные элементы подразделяются на три группы: легкие, средние и тяжелые. В первую группу входят: лантан, церий, празеодим, неодим; во вторую – прометий (радиоактивный элемент, в природе не встречается, исключительно важен для изготовления радиационных источников тока), самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, в третью – эрбий, тулий, иттербий, лютеций, иттрий и скандий [1].

Области применения редкоземельных элементов весьма разнообразны. Редкие земли играют ключевую роль в производстве материалов для высокотехнологичных сфер потребления, таких как электронная и электрооптическая отрасли, информационные технологии, биомедицина, охрана окружающей среды, энергосбережение. При этом они используются в производстве люминофоров, промышленной керамики, катализаторов для нефтеперерабатывающей и автомобильной промышленности, сверхпроводников, постоянных магнитов, высококачественного стекла, волоконной оптики, кислородных сенсоров, лазеров, аккумуляторных батарей с длительным сроком эксплуатации для электромобилей, кино- и фотоаппаратуры. Кроме того, редкие земли находят широкое применение в традиционных сферах потребления, в частности металлургии [7-10].

В то время как в виде химических соединений используются все редкоземельные элементы, в форме металлов лишь некоторые из них потребляются в промышленных масштабах (в частности, в производстве магнитов). Рынки сбыта редких земель с точки зрения вида потребляемой продукции подразделяются на два сегмента:

- сферы, требующие использования неразделенных элементов – производство стекла, катализаторов для нефтеперерабатывающей промышленности, перезаряжаемых аккумуляторных батарей, полировальных порошков, металлургия;
- сферы, требующие использования индивидуальных редкоземельных элементов – производство каталитических фильтров-нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей, магнитов, люминофоров, конденсаторов, керамики и ряда других товаров.

Инновационная модель развития ведущих стран мира привела к резкому увеличению потребления РЗЭ: с 1964 по 2017 гг. их рынок увеличился в 26 раз, и достиг 130 тыс. тонн в год, что в стоимостном выражении составляет около 10 млрд. долларов. Растущая роль РЗЭ в промышленности иллюстрируется растущими темпами их производства. Так, по данным Геологической службы США спрос на РЗЭ к 2025 г. может вырасти более чем на 50%, достигнув 225 тыс. тонн в год [10-15].

Тенденции мирового развития наукоемких отраслей промышленности конца XX столетия определили, что следующие несколько десятилетий XXI века будут характеризоваться чрезвычайно широким использованием редкоземельных металлов и соединений. Мировой среднегодовой прирост объёмов производства высокоэнергетических магнитов на базе соединений с неодимом составил около 40 %. В 2000 году объёмы производства редкоземельных магнитов NdFeB составили 17 тыс. тонн на сумму более 1,5 млрд. долларов. В Японии и Китае годовой объём изготовления магнитов превысил 6 тыс. тонн, а в России объём их производства в последние годы составлял менее 100 тонн в год. Ежегодные темпы

роста производства в Китае и Японии за 1995-2000 г.г. составили в среднем около 40 % [17].

Рост редкометальной промышленности в Китае начался с принятия Национальной Программы № 863 по развитию и внедрению высоких технологий, модернизации науки и промышленности в марте 1986 г. во времена лидера страны Дэн Сяопина [7].

Необходимо отметить, что большинство РЗЭ в Китае производят как попутный продукт при переработке железо-РЗЭ-ниобиевых руд месторождения Bayan Obo, расположенного в Баутоу провинции Внутренняя Монголия. Особое внимание привлекают поверхностные ионно-абсорбционные глины, залежи которых расположены в южных районах Китая и два месторождения в провинции Jianxi: это Longnan с преимущественно элементами тяжелой группы, подобно ксенотиму, и Xunwu, обогащенное лантаном, но с малым содержанием церия [8].

Завоевав мировой рынок, Китай уже с начала 2000 г. резко поднял цены практически на все виды продукции на основе РЗЭ, в том числе и на магниты NdFeB более чем в 2 раза.

Основным промышленным сырьем для получения РЗЭ в мире являются бастнезит – фторкарбонатный минерал LnCO_3F и монацит – фосфатный минерал $(\text{Ln}, \text{Th})\text{PO}_4$ с содержанием $\text{Ln}_2\text{O}_3 \sim 70-75\%$ и $55-70\%$ соответственно. На их долю приходится более 99 % всех учтенных запасов РЗЭ [38]. Бастнезит, в основном, содержит элементы легкой группы и небольшое количество – тяжелой. В монаците легкая группа является также основной составляющей, но содержание тяжелых металлов в 2-3 раза выше, чем в бастнезите. Еще одним источником РЗЭ является ксенотим – минерал класса фосфатов, YPO_4 . Содержит 55-63 % Y_2O_3 и 25-27 % P_2O_5 . Обогащен преимущественно тяжелой группой РЗЭ. Крупнейшие пегматитовые и россыпные месторождения находятся в Бразилии, Норвегии, Швеции, Малайзии. Месторождения бастнезита, в основном, сосредоточены в Китае и США, монацита – в Австралии, Бразилии, Индии, Китае, Малайзии, Шри-Ланке, Южной Африке, Таиланде. Другими источниками РЗЭ являются лопарит, уран-содержащие фосфориты, включения ионных ассоциатов в глинах, отходы

переработки урановых руд, апатит, эвдиалит, шералит [16-18]. Все редкоземельные минералы содержат различное количество урана и тория, что относит их к радиоактивному сырью, особенно монацит, характеризующийся повышенным содержанием тория.

Переход российской промышленности к инновационному пути развития и вопросы обеспечения национальной безопасности требуют интенсивного развития собственных редкоземельных производств. Внедрение 11 критических технологий, имеющих важное значение для обороны страны и безопасности государства или важное социально-экономическое значение, невозможно без наличия РЗЭ [19]. Успешность реализации девяти Государственных программ Российской Федерации также обуславливает необходимость сырьевой независимости страны по РЗЭ [20].

Запасы редкоземельных элементов России обеспечивают ей второе место в мире после Китая. Почти три четверти их сконцентрировано в Мурманской области, еще около 16% – в Республике Саха (Якутия). Однако к настоящему времени производство редкоземельных и сопутствующих им редких металлов в нашей стране в известных условиях «переходного периода» сократилось многократно сравнительно с существовавшим в СССР [21, 22].

На Московском заводе полиметаллов («МЗП») из 1500 тонн оксидов РЗЭ, выделяемых из уранового месторождения «Меловое», получали оксиды высокочистых редкоземельных элементов – неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, эрбия и иттрия.

На основе неодима и самария выпускались магниты для ракетной и космической техники. Иттрий использовался для производства люминофоров красного цвета свечения, в том числе для приборов наведения в Авиапроме. В то время завод «МЗП» выпускал 80 % союзного производства оксида европия, 60 % оксида иттрия и т.д. На заводе «Силмет» (Эстония), который в то время принадлежал Минатому, из лопаритового концентрата производилось 4 тыс. тонн оксидов РЗЭ легкой группы [22].

В СССР редкоземельная промышленность была рассредоточена в нескольких союзных республиках. Эксплуатировались три сырьевых источника: Ловозерское месторождение лопаритовых руд в Мурманской области, которое обеспечивало 75-80 % добычи РЗЭ, в основном цериевой группы; месторождение Кутессай-II ксенотим-иттросинхизитовыми рудами в Киргизии (около 5 % добычи РЗЭ); месторождения костного детрита «Меловое» в западном Казахстане (15-20 % добычи РЗЭ) [23].

Два последних из перечисленных источников поставляли по 50 % РЗЭ иттриевой группы. Из них единственным собственно редкоземельным является только месторождение Кутессай-II. Лопарит и костный детрит представляют собой комплексное сырье: из лопарита, наряду с РЗЭ, извлекается тантал, ниобий, титан; в органогенных костно-детритовых рудах главными полезными компонентами были уран и фосфор, а РЗЭ и скандий извлекались попутно.

Лопаритовый концентрат с Ловозерского месторождения перерабатывался на заводе «Силмет» (Эстония) и на Соликамском магниевом заводе, откуда плав хлоридов РЗЭ поступал для производства конечной продукции на Иртышский завод в Казахстане и Пышминский ОХМЗ (опытный завод Гиредмета) в Свердловской области.

Редкоземельный продукт из сырья «Меловое» с Прикаспийского ГМК направлялся в г. Днепродзержинск, где цериевые РЗЭ извлекались в виде смеси в конечный продукт (для нефтехимии); концентрат иттриевых РЗЭ направлялся оттуда на Московский завод полиметаллов.

«МЗП» был основным производителем оксидов РЗЭ иттриевой группы и Sm-Co магнитов; небольшое количество высокочистых оксидов всех лантаноидов, люминофоров, магнитов и высокотемпературных сверхпроводников (около 30 т/год РЗЭ) производилось на Пышминском ОХМЗ; различные соли РЗЭ – на Новосибирском заводе редких металлов [24].

Производимые на заводах России, Украины, Казахстана, Киргизии и Эстонии редкие земли полностью обеспечивали потребности народного хозяйства, и пользовались широким международным спросом: они поставлялись в

США, Бельгию, Англию, Японию, Китай и т.д. СССР в то время занимало 3-е место в мире по производству РЗЭ, после США и Франции.

С распадом СССР хозяйственные связи России со странами СНГ и Балтии были нарушены, и производство РЗЭ-продукции, как в России, так и в странах СНГ в целом, резко сократилось. Сокращению производства РЗЭ отчасти способствовала конверсия ВПК, так как не менее половины выпускаемой в СССР продукции использовалось в оборонной промышленности.

Бывшие основные производители индивидуальных РЗЭ иттриевой группы – Московский завод полиметаллов и Пышминский ОХМЗ, не имея надежных поставщиков сырья, прекратили выпуск. В начале 1990-х годов была прекращена добыча руд месторождения Кутессай-II в Киргизии и костного детрита месторождений Казахстана на Прикаспийском ГМК, в основном, из-за истощения запасов сырья. Иртышский ХМЗ, экспортируя сырье из Китая, производит сегодня в основном мишметалл (сплав Се, La и Nd – для раскисления стали, чугуна и сплавов цветных металлов) [24].

В настоящее время в России в числе действующих осталось всего два предприятия, выпускающие редкоземельную продукцию [22, 23]:

- Соликамский магниевый завод («СМЗ»), перерабатывающий лопаритовый концентрат Ловозерского месторождения. Редкоземельной продукцией здесь являются карбонаты редкоземельных металлов, выпускаемые по ТУ 1767-004-00545484-2002. Содержание $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ в карбонатах составляет $\geq 40 \%$ с извлечением $> 95 \%$.
- Компания «Акрон» в Новгороде. Производит РЗЭ из апатитового концентрата при производстве химических удобрений по азотнокислотной технологии.

Перспективу развития редкометалльной промышленности в России связывают освоением таких крупных ниобий-РЗЭ месторождений, как Томторское, расположенное в труднодоступном заполярном районе республики Саха-Якутия, Чуктуконское в Красноярском крае [25].

Необходимо отметить планы группы компаний «Скайград» организовать производство индивидуальных редкоземельных элементов из суммарного концентрата, получаемого на СМЗ. В настоящее время почти вся продукция завода направляется в Эстонию, Австрию, США и другие страны.

В утвержденном распоряжении Правительства Российской Федерации перечне технологий, имеющих важное социально-экономическое значение и важное значение для обороны страны и безопасности государства (критические технологии), 11 из перечисленных 35 критических технологий требуют использования РЗЭ [19]:

- Нанотехнологии и технологии создания наноматериалов.
- Технологии механотроники и создания микросистемной техники.
- Технологии новых и возобновляемых источников энергии.
- Технологии производства металлов и сплавов со специальными свойствами, используемых при производстве вооружения и военной техники.
- Технологии производства топлив и энергии из органического сырья.
- Технологии создания и обработки кристаллических материалов.
- Технологии создания мембран и каталитических систем.
- Технологии создания новых поколений ракетно-космической, авиационной и морской техники.
- Технологии создания электронной компонентной базы.
- Технологии создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и потребления тепла и электроэнергии.
- Технологии создания энергоэффективных двигателей и движителей для транспортных систем.

В утвержденном распоряжении Правительства Российской Федерации перечне Государственных программ Российской Федерации, девять программ критично увязаны с применением РЗЭ [20].

В условиях монополизации рынка РЗЭ Китаем, отсутствие у России собственных производств РЗЭ влечет за собой отставание в развитии критических

технологий и ставит под угрозу выполнение большинства из перечисленных государственных программ.

В сложившейся ситуации монацитовый концентрат (МК), хранящийся в г. Красноуфимск Свердловской области, необходимо рассматривать в качестве одного из первоочередных источников для восстановления редкоземельной промышленности в Российской Федерации и получения, как суммарных концентратов, так и индивидуальных редкоземельных элементов.

Использования сырья, прошедшего стадии добычи из недр и обогащения, существенно сократит затраты на переработку и позволит решить экологические проблемы, связанные с хранением большого объема радиоактивного материала.

Переработка монацита началась в России в 1946 г. на Московском Заводе Полиметаллов («МЗП»). Целью этих работ было получение ядерно-чистого тория и концентрата редкоземельных элементов. «МЗП» прошёл две стадии в развитии технологии переработки монацита, что соответствовало общемировой тенденции. Вначале на заводе использовалась сернокислотная технология переработки монацита, которая была заменена на щелочную. Завод перерабатывал 700 тонн монацита в год. Щелочная технология постепенно усовершенствовалась и, как результат, давала хорошие показатели по извлечению и чистоте продукции. Недостатком этой технологии было сложное аппаратурное оформление процесса [24].

В 2000 году правительство Свердловской области и Госкорпорация «Росатом» заключили соглашение о проведении работ по созданию производства по переработке монацитового концентрата с получением всей гаммы индивидуальных РЗЭ. Проект предусматривал создание двух заводов: в г. Красноуфимске по вскрытию монацита с созданием хранилища ториевого концентрата и завода по экстракционному разделению суммы РЗЭ в г. Заречный с получением индивидуальных РЗЭ и созданием производства магнитов Nd-Fe-B. В проекте были задействованы 22 научные и производственные организации, был выпущен ОБЦИН (обоснование цели инвестирования), проект прошёл

экологическую экспертизу. Были проведены полупромышленные испытания в ОАО «ЧМЗ» (г. Глазов) по методу вскрытия монацита путём взаимодействия с содой при температуре 700-800 °С. Результаты испытаний не позволили рекомендовать метод для промышленного применения, так как извлечение было недостаточным, не удалось очиститься от урана и получить дезактивированный суммарный концентрат РЗЭ. Работы по проекту были прекращены, в том числе в связи с отказом инвестора [30, 31].

На складах в г. Красноуфимске хранится 83 тыс. тонн монацитового концентрата (МК), который содержит более 40 тыс. тонн РЗЭ в пересчёте на сумму оксидов [26]. По мировым ценам на редкие земли на 01.01.2019 года стоимость накопленных РЗЭ составляет более 800 млн. долларов.

Кроме того, в МК г. Красноуфимска содержится 7980 Ки радиоактивных изотопов, что представляет серьёзную экологическую опасность. Поэтому создание экономичной и экологически благоприятной технологической схемы его переработки с одновременной иммобилизацией радиоактивной составляющей является актуальной задачей.

1.2. Характеристика монацитов и технологий переработки

Монацит – один из наиболее распространенных редкоземельных минералов. Встречается в эндогенных месторождениях самых различных генетических типов, наиболее часто, как акцессорный минерал гранитов (обычно биотитовых), при разрушении которых переходит в россыпи. Широко известен крупнокристаллический монацит из гранитных пегматитов (Норвегия, Россия, США). Установлено широкое развитие монацита в гидротермально-грейзеновых месторождениях (Боливия, ЮАР) и щелочных породах (Маунтин-Пасс, США) [29; 30; 31]. Выявляется широкое развитие монацита в метаморфогенных месторождениях: мигматитах (Индия), парагнейсах, силлиманитовых сланцах, мраморах (США) [32]. Среди экзогенных месторождений, помимо россыпей,

монацит наиболее распространен в корах выветривания карбонатитов (Бразилия, Австралия, Россия) [33].

Наиболее важным промышленным типом месторождений монацита в мире являются монацитсодержащие россыпи, которые подразделяются на три типа:

1. Прибрежно-морские россыпи (Индия, Цейлон, Бразилия, Нигерия, США, Австралия, Индонезия, Мозамбик, Мадагаскар, Египет);
2. Аллювиальные россыпи на берегах рек (Бирма, Малайзия, Южная Корея, США) [36];
3. Погребенные россыпи (Россия, Украина, Казахстан, США).

Промышленные типы месторождений монацита в грейзенах, корах выветривания карбонатитов и гранитных пегматитах имеют второстепенное значение.

Состав и содержание в монаците редких земель, тория и урана зависит от его происхождения. Обычное содержание тория в монаците из гранитов (и россыпей) – 7 %. В россыпном монаците гранулитовых платформенных блоков Восточной Бразилии, Южной Индии содержание тория – более 10 %, в геосинклинальных поясов Вьетнама, Индонезии – 4 %. Гораздо ниже содержание тория (около 1 %) в низкотемпературных (гидротермальных) месторождениях, особенно щелочного ряда. Оолитовый монацит из сланцев содержит около 0,5 %, а гидротермальный монацит из пегматитов Илимаусака – 0,05 % ThO_2 . Количество урана в монаците может достигать 4 %, но обычно около 0,2 % и часто коррелирует с содержанием иттрия и тяжелых лантаноидов. Th-монацит из гранит-пегматитов и грейзенов содержит 0,1-0,9 % урана [37-39].

Монацит – минерал селективный к цериевой группе. Средний состав индивидуальных редкоземельных элементов по 70 образцам в масс. %: La– 24,3; Ce– 44,8; Pr– 5,2; Nd– 18,8; Sm –3,9; Gd –2; Y– 1. Редкие земли часто существенно замещаются торием по схемам $\text{Th}^{4+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{P}^{5+}$ и $\text{Th}^{4+} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Ce}^{3+}$, т.е. кроме главного компонента CePO_4 (монацита), в состав минерала входят изоморфные с ним минералы ThSiO_4 (хаттонит) и ThCaPO_4 (чералит) [40].

Низкотемпературная оолитовая разновидность монацита, обедненная торием, широко развитая в виде нодулярных включений 0,05-2 мм в эффузивно-осадочных, преимущественно, хлорит-сланцевых толщах и образовавшихся по ним россыпях, называется куларитом.

Содержание тория, урана, суммы редких земель ($\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$) и фосфора в минералах монацитовой группы различного происхождения приведено в таблице 1. Состав красноуфимского монацита дан по среднему содержанию концентрата, хранящегося на складах.

Таблица 1 – Содержание суммы редких земель, тория и урана в минералах монацитовый группы различного происхождения [37-41]

	Происхождение	Минерал	Содержание, %масс.			
			$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$	ThO_2	UO_2	P_2O_5
1	Пегматиты, Цейлон	Монацит	43,22	28,20	-	20,20
2	(Ратнапура)	Монацит	60,67	8,32	-	28,04
3	Пегматиты, Россия (Европейская часть)	Монацит	49,75	18,10	-	25,64
4	Пегматиты, Монгольский	Чералит	27,56	31,50	4,05	26,80
5	Алтай	Монацит	63,88	2,11	-	25,57
6	Пегматит, Индия	Монацит	69,68	-	-	29,29
7	Граниты, Средняя Азия	Монацит	67,83	3,01	-	29,23
8	Граниты, Боливия (Льяльягуа)	Монацит	57,46	9,74	-	25,84
9	Щелочные граносиениты, США (Маунтин-Пасс)	Куларит	63,50	0,90	-	22,40
10	Россыпь, Россия (Забайкалье)	Гидро- монацит	45,10	0,10	-	25,10
11	Кора выветривания карбонатитов (Томтор)	Монацит	54,0	5,4	0,2	22,20
12	Красноуфимский монацит [4] Среднее по 100 анализам*	Монацит	61,27	5,76	-	30,48
	* - результаты энергодисперсионного анализа (CamScanсо спектрометром Link и анализатором AN 10000) (ВНИИХТ) монофракций монацита из красноуфимского концентрата					

Уран практически во всех образцах монацита не обнаружен и только в чералите из пегматитов Индии его содержание достигает 4,05 %.

Таким образом, в промышленных типах месторождений монацит содержит $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ – от 45 до 65 %. ThO_2 – от 0,1 до 10 %, UO_2 – от 0,1 до 0,2 %. Красноуфимский монацит, извлеченный из прибрежно-морских и континентальных россыпей различных стран занимает срединное положение: $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ – 54-61 %. ThO_2 – 5,4-5,8 %, UO_2 – около 0,2 % и его можно считать стандартным для промышленных концентратов монацита (рисунок 1).

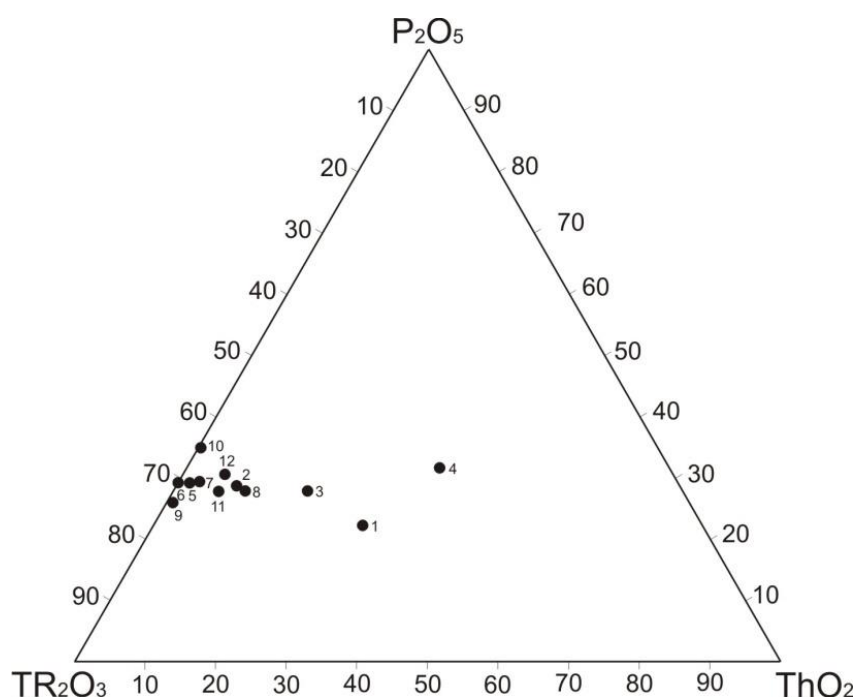


Рисунок 1 – Диаграмма TR_2O_3 - ThO_2 - P_2O_5 для минералов монацитовой группы различного происхождения (номера точек соответствуют номерам таблицы 1)

Кроме различного содержания тория, урана, суммы редких земель и фосфора в минералах, как видно из данных таблицы 2, монациты различных сырьевых источников отличаются спектром РЗЭ (содержанием индивидуальных элементов в суммарном концентрате). Различается как соотношение между элементами легкой (La-Nd) и среднетяжелой (Sm-Lu+Y) групп, так и, особенно разительно – содержание индивидуальных элементов среднетяжелой группы

(таблица 3). В таблицах 2, 3 даны минимальные, максимальные и средние значения содержания индивидуальных элементов по различным монацитам, представлен ряд индивидуальных элементов по убыванию их среднего содержания. В этом ряду диспрозий занимает 8-е место (среднее содержание – 0,66 %), тербий – 10-е (0,36 %) и европий – 12-е место (0,21 %) из 15. Данные таблицы 4 демонстрируют возрастание неоднородности спектра РЗЭ в ряду убывания среднего содержания индивидуальных элементов. Это положение в полной мере относится к диспрозию, тербию и европию (таблица 4).

Таблица 2 – Спектр редкоземельных элементов монацитов различных сырьевых источников

Месторождение (руда)	ΣLnO _x % мас.	LnO _x , % мас.															
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ЛР
Источник: [7]																	
Австралия	55	23,9	46	5,05	17,38	2,53	0,05	1,49	0,04	0,69	0,05	0,21	0,01	0,12	0,04	2,41	92,4
Китай	55-60	23,35	45,7	4,16	15,74	3,05	0,1	2,03	0,1	1,02	0,1	0,51	0,51	0,51	0,1	3,03	88,9
Еу-монацит, Россия	60	19,7	45,6	4,7	21,7	3,7	0,88	2,17	н.опр.	0,14	0,31	0,16	н.опр.	0,5	н.опр.	0,38	91,8
Источник: [8]																	
Австралия	58,50	23,16	46,32	4,92	18,35	2,46	0,04	1,68	0,22	0,56	0,08	0,06	-	0,04	-	1,57	92,75
Восточная Австралия	-	20,20	45,30	5,40	18,30	4,60	0,10	2,00	0,20	1,15	0,05	0,40	следы	0,20	следы	0,10	89,20
Западная Австралия	-	23,90	46,30	5,05	17,30	2,53	0,05	1,49	0,04	0,69	0,05	0,21	0,01	0,12	0,04	2,41	92,55
Флорида, США	-	17,41	43,73	4,90	17,14	4,87	0,16	6,56	0,26	0,90	0,11	0,04	0,03	0,21	0,03	3,18	83,18
Индия	-	23,00	46,00	5,50	20,00	4,00	-	-	-	-	-	1,50	-	-	-	-	94,50
Гуанг Донг, Китай	55,00	23,00	42,70	4,10	17,00	3,00	<0,1	2,00	0,70	0,80	0,12	<0,3	следы	2,40	<0,14	2,40	86,80
Хунань, Китай	60,00	20,40	42,90	3,52	18,20	3,16	<0,1	2,42	<0,2	1,53	<0,2	0,58	<0,2	0,25	-	6,32	85,02
Байюнь-Обо, Китай	60~65	27,60	51,10	5,00	14,60	1,00	0,20	0,50	-	0,20	-	-	-	-	-	0,20	98,30
Черный монацит, Тайвань	48,62	21,03	47,99	5,42	18,68	3,29	0,54	1,63	0,19	0,35	0,03	0,03	-	0,07	-	0,91	93,12
Желтый монацит, Тайвань	63,22	21,09	48,08	4,85	19,14	4,08	0,18	1,36	-	0,54	0,06	0,09	-	0,18	-	2,42	93,16
Красноуфимский монацит, Россия																	
Бизнес-план 1999 г. [9]	54,0	24,6	43,0	5,5	20,5	2,0	0,19	1,1	0,7	0,3	0,1	0,3	0,1	0,05	0,1	1,4	93,6
Частная проба, 2012 г.	-	23,82	47,23	5,13	17,14	2,31	0,036	1,06	1,14	0,41	0,053	0,16	0,009	0,033	0,009	1,46	93,32
Среднее значение	-	22,41	45,86	4,88	18,08	3,11	0,21	1,96	0,36	0,66	0,09	0,33	0,11	0,36	0,05	2,01	91,23
Минимальное значение	-	17,41	42,70	3,52	14,60	1,00	0,036	0,50	0,04	0,14	0,03	0,03	0,009	0,033	0,009	0,10	83,18
Максимальное значение	-	27,60	51,10	5,50	21,7	4,87	0,88	6,56	1,14	1,53	0,31	1,50	0,51	2,40	0,1	6,32	98,30

ЛР – РЗО легкой группы (La-Nd)

Последовательность индивидуальных РЗЭ в порядке убывания среднего содержания в монацитах:

LnO_x	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Y	Gd	Dy	Yb	Tb	Er	Eu	Tm	Ho	Lu
Среднее значение, % мас.	45,86	22,41	18,08	4,88	3,11	2,01	1,96	0,66	0,360	0,359	0,33	0,21	0,11	0,09	0,05

Таблица 3 – Характеристика неоднородности спектра редкоземельных элементов монацитов различных сырьевых источников

Месторождение (руда)	LnO _x /MIN{LnO _x }																
	В порядке убывания среднего содержания LnO _x в монацитах															ЛР	СТР
	Ce	La	Nd	Pr	Sm	Y	Gd	Dy	Yb	Tb	Er	Eu	Tm	Ho	Lu		
Австралия	1,08	1,37	1,19	1,43	2,5	24,1	3,0	4,9	3,6	1,0	7,0	1,4	1,1	1,7	4,4	1,11	3,64
Австралия	1,08	1,33	1,26	1,40	2,5	15,7	3,4	4,0	1,2	5,5	2,0	1,1	-	2,7	-	1,12	3,20
Восточная Австралия	1,06	1,16	1,25	1,53	4,6	1,0	4,0	8,2	6,1	5,0	13,3	2,8	-	1,7	-	1,07	4,19
Западная Австралия	1,08	1,37	1,18	1,43	2,5	24,1	3,0	4,9	3,6	1,0	7,0	1,4	1,1	1,7	4,4	1,11	3,64
Индия	1,08	1,32	1,37	1,56	4,0	-	-	-	-	-	50,0	-	-	-	-	1,14	2,62
Китай	1,07	1,34	1,08	1,18	3,1	30,3	4,1	7,3	15,5	2,5	17,0	2,8	56,7	3,3	11,1	1,07	5,27
Гуанг Донг, Китай	1,00	1,32	1,16	1,16	3,0	24,0	4,0	5,7	72,7	17,5	-	-	-	4,0	-	1,04	5,44
Хунань, Китай	1,00	1,17	1,23	1,00	3,2	63,2	4,8	10,9	7,6	-	19,3	-	-	-	-	1,02	6,79
Байюнь-Обо, Китай	1,20	1,59	1,00	1,42	1,0	2,0	1,0	1,4	-	-	-	5,6	-	-	-	1,18	1,00
Черный монац, Тайвань	1,12	1,21	1,28	1,54	3,3	9,1	3,3	2,5	2,1	4,8	1,0	15,0	-	1,0	-	1,12	3,35
Желтый монац, Тайвань	1,13	1,21	1,31	1,38	4,1	24,2	2,7	3,9	5,5	-	3,0	5,0	-	2,0	-	1,12	4,24
Флорида, США	1,02	1,00	1,17	1,39	4,9	31,8	13,1	6,4	6,4	6,5	1,3	4,4	3,3	3,7	3,3	1,00	7,79
Ев-монацит, Россия	1,07	1,13	1,49	1,34	3,7	3,8	4,3	1,0	15,2	-	5,3	24,4	-	10,3	-	1,10	3,92
Красноуфимский монацит, Россия																	
Бизнес-план 1999 г.	1,01	1,41	1,40	1,56	2,0	14,0	2,2	2,1	1,5	17,5	10,0	5,3	11,1	3,3	11,1	1,13	3,02
Частная проба, 2012 г.	1,11	1,37	1,17	1,46	2,3	14,6	2,1	2,9	1,0	28,5	5,3	1,0	1,0	1,8	1,0	1,12	3,18
Максимальное значение	1,20	1,59	1,49	1,56	4,9	63,2	13,1	10,9	72,7	28,5	50,0	24,4	56,7	10,3	11,1	1,18	7,79

MIN{LnO_x} – минимальное содержание по данным таблицы 2

ЛР – РЗО легкой группы (La-Nd)

СТР – РЗО среднетяжелой группы (Sm-Lu+Y)

Таблица 4 – Характеристика неоднородности содержания Eu, Tb и Dy в монацитах различных сырьевых источников

Месторождение (руда)	LnO _x , % мас.			Ln ⁱ O _x /Ln ^j O _y		
	Eu	Tb	Dy	Tb/Eu	Dy/Eu	Dy/Tb
Австралия [27]	0,05	0,04	0,69	0,80	13,8	17,3
Австралия [28]	0,04	0,22	0,56	5,5	14,0	2,5
Восточная Австралия [28]	0,10	0,20	1,15	2,0	11,5	5,8
Западная Австралия [28]	0,05	0,04	0,69	0,80	13,8	17,3
Китай [27]	0,1	0,1	1,02	1,00	10,2	10,2
Гуанг Донг, Китай [28]	<0,1	0,70	0,80	-	-	1,14
Байюнь-Обо, Китай [28]	0,20	-	0,20	-	1,00	-
Черный монац, Тайвань [28]	0,54	0,19	0,35	0,35	0,65	1,84
Желтый монац, Тайвань [28]	0,18	-	0,54	-	3,0	-
Флорида, США [28]	0,16	0,26	0,90	1,63	5,6	3,5
Eu-монацит, Россия [27]	0,88	н.о.	0,14	-	0,16	-
Бизнес-план 1999 г. [43]	0,19	0,7	0,3	3,7	1,58	0,43
Частная проба, 2012 г.	0,036	1,14	0,41	31,7	11,4	0,36
Минимальное значение	0,036	0,04	0,14	0,35	0,16	0,36
Максимальное значение	0,88	1,14	1,15	31,7	14,0	17,3

На складах г. Красноуфимска хранятся монацитовые концентраты различных месторождений (помимо отечественного) – из Бразилии, Северной Кореи и Украины. Естественно стоит ожидать их неоднородность как по суммарному содержанию РЗО, так и по составу индивидуальных элементов. Усреднение всей массы концентратов в процессе их предстоящей переработки невозможно.

В таблице 5 приведены данные по спектру РЗЭ Красноуфимских монацитов. Средний состав 10 образцов РЗО, полученных из частной пробы монацитового концентрата в ходе выполнения работ 2012 г., взят за основу при разработке экстракционной схемы переработки суммарного концентрата РЗО с получением индивидуальной РЗ-продукции. Этот состав фигурирует в таблицах 1-5 как «Частная проба 2012 г.». Содержание тербия – 1,14 % - максимально среди монацитов различных сырьевых источников, диспрозия – 0,41 % – близко к среднему, а содержание европия – 0,036 % – минимально.

Таблица 5 – Спектр редкоземельных элементов Красноуфимских монацитовых концентратов.

№ обр.	LnO _x , % мас.																	
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Σ	ЛР	СТР
Источник: [9]																		
	24,6	43,0	5,5	20,5	2,0	0,19	1,1	0,7	0,3	0,1	0,3	0,1	0,05	0,1	1,4		93,6	6,4
Суммарный оксидный редкоземельный концентрат, полученный из частной пробы																		
1	23,73	47,63	5,03	16,91	2,22	0,034	1,06	1,24	0,42	0,055	0,17	0,0034	0,036	0,0079	1,45	100,00	93,30	6,70
2	24,03	47,36	5,12	17,06	2,20	0,038	0,99	1,13	0,40	0,050	0,15	0,0080	0,032	0,0045	1,42	99,99	93,57	6,42
3	23,69	47,05	5,13	16,72	2,76	0,033	1,08	1,22	0,40	0,054	0,17	0,0045	0,047	0,0080	1,64	100,01	92,59	7,42
4	24,23	46,98	5,11	17,09	2,18	0,037	1,05	1,18	0,42	0,052	0,17	0,0133	0,031	0,0134	1,45	100,01	93,41	6,60
5	24,18	47,33	5,17	16,88	2,07	0,038	1,03	1,16	0,41	0,055	0,17	0,0203	0,032	0,0203	1,44	100,01	93,56	6,45
6	23,93	47,23	5,15	17,14	2,19	0,041	1,05	1,17	0,41	0,053	0,17	0,0061	0,032	0,0052	1,43	100,01	93,45	6,56
7	24,00	46,83	5,14	17,28	2,28	0,035	1,10	1,22	0,41	0,051	0,16	0,0042	0,030	0,0059	1,45	100,00	93,25	6,75
8	24,33	46,68	5,16	17,21	2,21	0,037	1,10	1,17	0,41	0,054	0,17	0,0094	0,029	0,0094	1,42	100,00	93,38	6,62
9	24,42	46,64	5,18	17,14	2,22	0,037	1,07	1,20	0,41	0,052	0,17	0,0051	0,028	0,0032	1,43	100,01	93,38	6,63
10	21,61	48,65	5,08	17,97	2,78	0,029	1,03	0,73	0,40	0,051	0,13	0,0107	0,034	0,0033	1,48	99,99	93,31	6,68
AV	23,82	47,24	5,13	17,14	2,31	0,036	1,06	1,14	0,41	0,053	0,16	0,0085	0,033	0,0081	1,46	100,00	93,32	6,68
STD	0,77	0,56	0,04	0,32	0,23	0,003	0,03	0,14	0,01	0,002	0,01	0,0050	0,005	0,0050	0,06	0,01	0,26	0,26
Расчетный состав																		
	23,82	47,23	5,13	17,14	2,31	0,036	1,06	1,14	0,41	0,053	0,16	0,009	0,033	0,009	1,46	100,00	93,32	6,68

ЛР – РЗО легкой группы (La-Nd)

СТР – РЗО среднетяжелой группы (Sm-Lu+Y)

AV– среднее значение для образцов 1-10

STD – стандартное отклонение от среднего для образцов 1-10

Необходимо учитывать зависимость технологических параметров при переработке монацита от установленных колебаний извлекаемых металлов.

В производственной практике наибольшее распространение получили две технологии (по способу вскрытия) – сернокислотная и щелочная. Способы вскрытия и их различные варианты включают сернокислотное выщелачивание при 150-230 °С, щелочное выщелачивание раствором едкого натра при 140 °С, обжиг с содой (900 °С), с содой в присутствии флюса (NaF) при 800-825 °С, с едким натром (400-500 °С), хлорирование в смеси с углём и др. [41-45]. Следует также отметить разработанный в 50-х годах вариант щелочного вскрытия монацита, в котором операция растворения осадка гидроокисей РЗЭ и тория в соляной кислоте заменена выщелачиванием карбонатом аммония в смеси с бикарбонатом в автоклавах [30; 46; 47]. При этом в раствор переходят только комплексные соединения тория и урана. Первый – в виде $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{CO}_3)_3$, второй в виде $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$. При выщелачивании карбонатом аммония происходит практически полное отделение тория и урана от лантаноидов. Комплексы осаждают из раствора в автоклаве при температуре выше 120 °С острым паром. В осадок выпадают основной карбонат тория и диуранат аммония. Выделившийся при обработке растворов паром аммиак подаётся на регенерацию карбоната аммония. Полученный осадок растворяют в азотной кислоте, раствор поступает на экстракционную очистку для отделения тория от урана. Этот технологический вариант переработки гидратного кека, получаемого после щелочного вскрытия монацита, значительно проще обычно применяемого растворения гидратов в соляной кислоте.

Также в 50-е годы было установлено, что при щелочном выщелачивании (650 г/л NaOH) монацита можно значительно сократить расход едкого натра (до 75-80 %) и интенсифицировать процесс, проводя обработку в шаровой обогреваемой мельнице при температуре 130 °С. Истирающее воздействие шаров разрушает плёнки гидроксидов РЗЭ и тория, образующихся на минеральных зёрнах, и ускоряет реакцию. Совмещение операций измельчения и разложения

исключает необходимость тонкого измельчения исходного концентрата (крупностью 1-5 мм). Степень разложения монацита достигала 99,9 % [48; 49].

В последнее время появляются предложения по дальнейшему усовершенствованию промышленной технологии. Так, например, запатентован способ, включающий обработку концентрата серной кислотой (в количестве 110-150 % от стехиометрии на получение сульфатов РЗЭ) при нагревании, водное выщелачивание спёка в присутствии щавелевой кислоты при кислотности 1-2 N, температуре 60-80 °С, Т:Ж = 1:4,5, что позволяет наряду с высокой степенью очистки от фосфора повысить степень извлечения РЗЭ в гидроксидный осадок до 99 %, снизить расход серной кислоты (в 2 раза), аммиачной воды, щавелевой кислоты и в 6 раз уменьшить объём сбросных растворов [51]. Для переработки египетских монацитовых концентратов предложен «инновационный» метод, включающий щелочное выщелачивание в шаровой мельнице–автоклаве при температуре 150-175 °С в течение 2-2,5 ч со степенью вскрытия 99,8 %. Исходная крупность концентрата составляла 87 % по классу -0,25+0,09 мм, расход щелочи 150 % от стехиометрии, концентрация 500 г/л. После выщелачивания пульпа разбавлялась водой до Т:Ж=1:4 для растворения фосфата натрия. Отмытый гидратный кек (РЗЭ, Th, U) подвергался селективному автоклавному аммонийному карбонат-бикарбонатному выщелачиванию при температуре 70-80 °С, общем давлении 6-10 атм. в течение 1-2 ч. Степень извлечения в раствор тория и урана составляла 99,4 и 94,7 % соответственно, лантанидов не более 1,5-2 % [51].

Основными стадиями технологии переработки монацитовых концентратов являются:

- измельчение до 0,35 мм и ниже,
- вскрытие концентрата с получением соединений РЗЭ и тория, растворимых в минеральных кислотах,
- перевод РЗЭ и тория в раствор,
- отделение РЗЭ и тория от фосфора и других примесей,
- разделение РЗЭ и тория.

Сернокислотный способ переработки концентратов состоит в разложении монацита серной кислотой с последующим выщелачиванием водой сульфатов РЗЭ и тория [41-43]. Более распространён в промышленности вариант, по которому в раствор переходят одновременно РЗЭ и торий – при расходе кислоты на 1 т концентрата в 2,5-3 раза превышающем стехиометрическое количество. Реакционная масса нагревается до 180-210 °С в течение нескольких часов (более высокая температура приводит к образованию нерастворимого безводного пирофосфата тория). Обычно сульфатизацию проводят в чугунных котлах или чашах периодического действия с механическим перемешиванием или во вращающихся трубчатых аппаратах в непрерывном режиме. Спёк выщелачивают охлажденной водой в стальных освинцованных реакторах с целью полного перевода в раствор сульфатов РЗЭ и тория при Т:Ж=1:9-12 и температуре в конце процесса не выше 20-25 °С для более полного растворения РЗЭ. В раствор переходят также фосфорная и избыточная серная кислоты, примеси титана, железа и радий. Последний выделяют добавкой хлористого бария осаждением на сульфате бария. В нерастворимом осадке остаются диоксид кремния, циркон, рутил, часть ильменита и непрореагировавший монацит. Для выделения РЗЭ и тория из раствора и их разделения применяются методы, основанные на различии гидролитических свойств, растворимости и способности к экстракции и сорбции [47, 48].

Данное обстоятельство определило необходимость разработки упрощенного варианта щелочной схемы, когда продуктом переработки монацита является дезактивированный суммарный редкоземельный концентрат и уран, а радиоактивный твердый продукт (Th и Ra) направляются на хвостохранилище на долговременное хранение.

Щелочной способ переработки концентратов позволяет количественно перевести в раствор фосфор в виде фосфата натрия и получить гидроксиды РЗЭ и тория, легко растворимые в минеральных кислотах. Достаточно полное разложение монацита обеспечивается лишь при тонком измельчении концентрата (96,5 % - 400 меш), применении 45 %-ного раствора едкого натра в количестве

1,5 кг NaOH на 1 кг монацита (~ 300 % от стехиометрии), температуре 140 °С в течение 3 ч. Процесс проводят в реакторах из коррозионностойкой стали. Степень вскрытия монацита достигает 96,5 %. Повышение температуры до 200 °С приводит к практически полному вскрытию, но получаемые при этом осадки гидроксидов трудней растворяются в кислотах. Добавки ионов фтора (до 0,75 г/л) значительно ускоряют растворение гидратных осадков. На практике используют также разложение монацита 70%-ным раствором едкого натра в реакторах при температуре 140-150 °С в течение 4-5 ч или при 170 °С и меньшей продолжительности процесса. Избыток едкого натра составляет 200-300 % от стехиометрии. Реактора должны быть изготовлены из коррозионностойких материалов. Пульпу после разложения монацита разбавляют технологическими растворами с последующих операций до концентрации NaOH 30 %. Для предотвращения кристаллизации фосфата натрия пульпу нагревают до 100-110 °С и после выдержки при этой температуре в течение 1 ч фильтруют. Содержащий фосфат натрия и избыточную щелочь фильтрат упаривают и выделяют кристаллизацией тринатрийфосфат ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) – товарный продукт. Маточник (~ 50 % NaOH) возвращают на операцию разложения монацита. Осадок гидроксидов РЗЭ и тория тщательно промывают водой (до менее 0,4 % P_2O_5) и растворяют минеральной кислотой. Чаще всего с этой целью на практике используют соляную кислоту. Серную кислоту применяют реже, из-за низкой растворимости сульфатов РЗЭ. Азотную кислоту не используют вследствие неполного перехода в раствор РЗЭ и тория, несмотря на то, что она представляется самой удобной для последующей экстракционной очистки тория и РЗЭ трибутилфосфатом. В производстве в основном применяли два варианта солянокислого растворения гидроксидов. По первому смесь гидроксидов обрабатывают кислотой при 70-80 °С до pH = 3,5-4 с переводом в раствор РЗЭ. Фильтрацией отделяют сырой гидроксид тория, и получают раствор (300 г/л оксидов РЗЭ), практически не содержащий тория и фосфатов, из которого после упаривания осаждают РЗЭ в виде хлоридов или карбонатов. Гидроксид тория растворяют в избытке соляной кислоты и осаждают сульфат 50 %-ной серной

кислотой. Маточный раствор, содержащий часть РЗЭ, тория и уран обрабатывают фторидом натрия и плавиковой кислотой для извлечения этих элементов. По второму варианту осадок гидроксидов полностью растворяют концентрированной соляной кислотой с избытком в 26 %. Солянокислый раствор разбавляют и нейтрализуют до $\text{pH} = 5,8$ щелочным раствором от кристаллизации тринатрийфосфата. В образующийся осадок извлекается 99,7 % гидроокиси тория. Совместно осаждается уран ($> 99 \%$) и $\sim 3 \%$ РЗЭ (содержащихся в растворе). Из раствора РЗЭ осаждают дальнейшей нейтрализацией. Загрязнённый (железо, титан) осадок гидроксида тория растворяют в азотной кислоте. Экстракцией ТБФ из раствора извлекают торий и уран, из рафината – РЗЭ [47, 48].

Следует также отметить, что за последние 3-4 года в мировой практике по переработке монацита наблюдается тенденция по применению в промышленном масштабе упрощенной схемы, когда извлекается только суммарный редкоземельный концентрат, а все остальное (уран, торий, фосфор) направляются в «хвосты», которые будут перерабатываться когда возникнет необходимость. Это существенно упрощает технологическую схему, однако данное упрощение вызывает понижение сквозного извлечения РЗЭ в суммарный продукт до 65-70%. Таким путем пошли австралийская компания «Lynas» и южноафриканская «Frontier», которые планируют выпуск по 10 000 тонн/год суммарного редкоземельного концентрата каждая [51].

Исследователями Томского политехнического университета предложен метод вскрытия монацита смесью серной кислоты и гидрофторида аммония [45]. На примере руд Туганского месторождения разработана схема замкнутого цикла разложения монацита с регенерацией гидрофторида аммония. Технологический процесс включает электромагнитную сепарацию, подготовку шихты, сплавление монацитового концентрата с NH_4HF_2 , абсорбцию газообразных соединений, выщелачивание урана и тория, получение безводных фторидов редкоземельных элементов.

Щелочной метод вскрытия предложен в патенте РФ [52], где вместо гидроксида натрия для разложения монацита используют гидроксид калия при нагревании с получением раствора трикалийфосфата, гидроксида калия и осадка, содержащего гидроксиды тория, урана, РЗЭ. Осадок обрабатывают азотной кислотой, извлекая нитраты РЗЭ в раствор. Из раствора осаждают карбонаты РЗЭ карбонатом калия. Оставшийся кек обрабатывают раствором карбоната калия с переводом урана в раствор и последующим осаждением. Кек обрабатывают раствором азотной кислоты с извлечением тория в раствор, осаждением тория раствором карбоната калия. Маточные растворы от осаждения РЗЭ, тория, урана и трикалийфосфат направляют на получение удобрений [65]. Раствор трикалийфосфата и гидроксида калия упаривают, отделяют кристаллический трикалийфосфат, а гидроксид калия направляют в голову процесса.

В патенте Ульяновского металлургического завода [53], предлагается получать шихту из смеси монацитового концентрата с кальцинированной содой, проводить термическую и водную обработку полученного продукта с выделением отмытой от фосфора суммы лантаноидов и тория в виде оксидов. Технический результат заключается в высокой степени выделения (более 99 %) суммы РЗМ и тория в чистый от фосфора осадок

Существуют и другие методы переработки монацитовых концентратов.

Американскими учеными запатентован [54] способ вскрытия монацитового концентрата водным раствором, содержащим диоксид серы, с целью получения бисульфитов кальция, тория и РЗЭ. Тонина помола концентрата при этом должна быть в пределах 0,005-0,02 дюйма. После выщелачивания ценных компонентов осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют серную кислоту и переводят бисульфиты в сульфаты. Серноокислый раствор тория и РЗЭ перерабатывают известными методами.

Проведены рентгеноскопические исследования [55] реакции сплавления монацита с CaO и CaCl_2 . Показано, что нагревание монацита с оксидом кальция не приводит к его существенному разложению, в то время как в смеси оксида и

хлорида кальция монацит при нагревании разлагается и может быть выщелочен кислотами с образованием фосфата кальция, оксидов РЗЭ и других соединений.

В патенте [48] монацит разлагают сплавлением нитратов щелочных металлов и монацита при соотношении 1:4–1 (масс) при температуре 400-950 °С с последующим водным выщелачиванием фосфата щелочного металла.

В работе китайских исследователей [56] разложение монацита оксидом и хлоридом кальция проводят при механическом измельчении шихты, т.е. осуществляют механохимический синтез, исходными продуктами которого являются исходные компоненты.

В американском патенте [57] предложен способ непосредственного извлечения РЗЭ из монацитового концентрата обработкой его водными растворами перфторалкансульфокислот. При этом преимущественно экстрагируются трехвалентные металлы, а четырехвалентные остаются в руде. Для извлечения РЗЭ из монацита предложено использовать 5-50%-ный раствор трифторметансульфокислоты ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Исходный концентрат предварительно измельчают до крупности 0,05-0,5 мм. Пульпу фильтруют и тщательно промывают. Осадок может быть подвергнут обработке повторно. Фильтрат содержит в основном трехвалентные РЗЭ и некоторые примеси: железо, магний, стронций, кальций, барий, и может быть обработан следующим образом для выделения из него РЗЭ: раствор выпаривают и получают редкоземельную соль перфторалкансульфонатной кислоты, которую можно перечистить экстракционным способом. Остатки избытка кислоты отгоняют при пониженном давлении; из водного раствора РЗЭ соль перфторалкансульфонатной кислоты экстрагируют углеводородным растворителем, который затем отгоняют и получают чистую соль РЗЭ. Перфторалкансульфонаты РЗЭ могут быть подвергнуты пиролизу для получения чистых фторидов РЗЭ.

Прямое восстановление лантанидов и актининов из монацита упоминается в патенте США [58]. Согласно этому патенту монацитовый концентрат или некоторые другие руды смешивают с раствором, содержащим фосфорную кислоту, оксид цинка и сульфированный ПАВ типа алкилфенол-полигликолевого

эффира. Смесь нагревают при перемешивании за счет эндотермического источника тепла до тех пор, пока руда не достигнет сухого губчатого состояния. Полученную таким образом смесь плавят, при этом выделяется металл, который скапливается на днище печи в виде слиткообразной массы восстановленного металла.

Развитие этого метода извлечения РЗЭ из руд, в частности из монацита, изложено в патенте США [59].

Способ извлечения РЗЭ из монацита путем смешения с водным раствором электролита и последующим индукционным нагреванием в микроволновой печи описан в патенте [60]. Согласно этому патенту, монацитовый концентрат смешивают до состояния «жидкой глины» с водным раствором одного из электролитов: ацетатом калия, аммиаком, хлоридом аммония, хлоридом натрия, серной кислотой, карбонатом натрия, гидроксидом натрия или калия и нагревают, используя поле высокой частоты 50-100 КГц или микроволны 300 МГц-300 ГГц. Способ позволяет существенно снизить расход электроэнергии, извлекать РЗЭ из монацита и других минералов с высокой степенью извлечения, существенно снизить затраты на очистку от всех видов загрязнений.

В патенте [61] предложен оригинальный способ отделения тория без применения гидрометаллургических приемов переработки сырья. Торий выделяют электролизом расплава, полученного дефосфорацией монацита путем нагрева в восстановительной среде монацита и минерального растворителя в количестве 25-50% от массы ванны.

Рекомендована минеральная смесь для получения редкоземельных металлов и состоящая из монацитового концентрата- 35-35 % (масс) и минералов цериевых или иттриевых земель 65-75%. Кроме монацита в состав смеси входит лопарит, бастнезит, ксенотим, эвксенит [62].

Анализ научно-технической литературы показал следующее:

- на сегодняшний день технология щелочного вскрытия монацита занимает лидирующие позиции по сравнению сернокислотным и другими методами разложения;

- преимуществом щелочного способа является относительная простота операций, возможность получения более чистой продукции, достижение более высокого извлечения РЗЭ и возможность получения полезного побочного продукта – тринатрийфосфата;

- ранее разработанные щелочные технологии переработки МК имеют ряд недостатков: щелочное вскрытие МК не достаточно отработано; не решена задача уменьшения радиоактивных отходов; аппаратное оформление технологических процессов устарело; технологическая схема не оптимальна.

Также, кроме ценных компонентов в виде редкоземельных элементов и фосфора в монацитовом концентрате содержится торий, который рассматривается как альтернативное топливо для атомных электростанций. Реакторы на ториевом топливе подобны реакторам на быстрых нейтронах. Применение тория привлекательно тем, что, во-первых, позволяет избежать производства плутония, во-вторых, в качестве топлива используется довольно распространенный торий, а, в-третьих, эффективность использования топлива может быть близка к эффективности реакторов на быстрых нейтронах [64].

Преимущества торийсодержащего минерального сырья [64, 65]:

- запасы тория на планете превосходят запасы урана в 4–5 раз;
- ториевые месторождения более доступны, чем урановые.

В связи с этим при разработке технологии извлечения РЗЭ из монацитового концентрата необходимо предусмотреть извлечение тория.

После проведения сравнительного анализа ранее разработанных схем за основу принята щелочная технология переработки монацитового концентрата и сформулированы цель и задачи проведения исследований.

Цель диссертационной работы – разработка эффективной щелочной автоклавной технологии вскрытия монацитового концентрата с получением дезактивированного концентрата суммы РЗЭ и тория.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- определить минеральный и вещественный состав пробы Красноуфимского монацитового концентрата;
- определить параметры измельчения концентрата для исследований оптимальных условий выщелачивания;
- определить параметры автоклавного вскрытия пробы монацитового концентрата с обеспечением степени извлечения РЗЭ – не менее 98 %, Th – не менее 95%, U – не менее 90%;
- установить оптимальные технологические режимы извлечения фосфора и параметры разделения пульпы и промывки осадков в процессе вскрытия монацитового концентрата;
- определить условия перевода РЗЭ и других компонентов в раствор азотной кислоты при переработке гидроксидных кеков;
- разработать принципиальную технологическую схему получения дезактивированного концентрата суммы РЗЭ и тория;
- провести исследования по очистке азотнокислого раствора от урана, радия;
- разработать технологическую схему иммобилизации радиоактивных отходов.

ГЛАВА 2 ИЗУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

2.1 Вещественный и минералогический состав. Подготовка пробы монацитового концентрата перед вскрытием

Вещественный и минералогический состав сырья во многом определяют принципиальный подход к выбору технологических решений по переработке сырья. В первую очередь, необходимы данные о радионуклидном составе, содержании РЗЭ и примесей, минеральном составе и распределении элементов в отдельных разновидностях пробы монацита. С этой целью были применены современные методы исследования: альфа- и гамма-спектрометрия, оптические методы с использованием стереомикроскопа МБС-2 с микрофотонасадкой МФН-5, электронная микроскопия с использованием электронного микроскопа-микроанализатора CamScan, а также классические методы химического анализа.

Исходная проба монацитового концентрата (МК) была получена по Акту со спецхранилища АО «ВНИИХТ» в спецконтейнере, погружена в освинцованный ящик и доставлена в корпус № 8 (комната 221), где была произведена её разделка по схеме, представленной на рисунке 2. Общий вес пробы МК составил 24,13 кг. Все операции проводили в специальном вытяжном шкафу с использованием стандартных желобковых сократителей СЖ-10 и СЖ-5 производства ОАО «НПК Механобр-Техника». Взвешивание продуктов разделки проводили на лабораторных механических весах ВКЛ-500г. После разделки выделенные частные пробы МК были переданы для проведения исследований, а остатки в количестве 15,438 кг возвращены в спецхранилище института.

Проба МК представляет собой мелкозернистый песок красновато-коричневого цвета. Гранулометрический состав пробы исходной крупности, определенный мокрым способом, приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Ситовая характеристика монацитового концентрата исходной крупности

Класс крупности, мм	+0,6	-0,6+0,315	-0,315+0,15	-0,15+0,074	-0,074+0	Итого
Выход класса, %	2,85	50,45	39,45	7,05	0,20	100,0

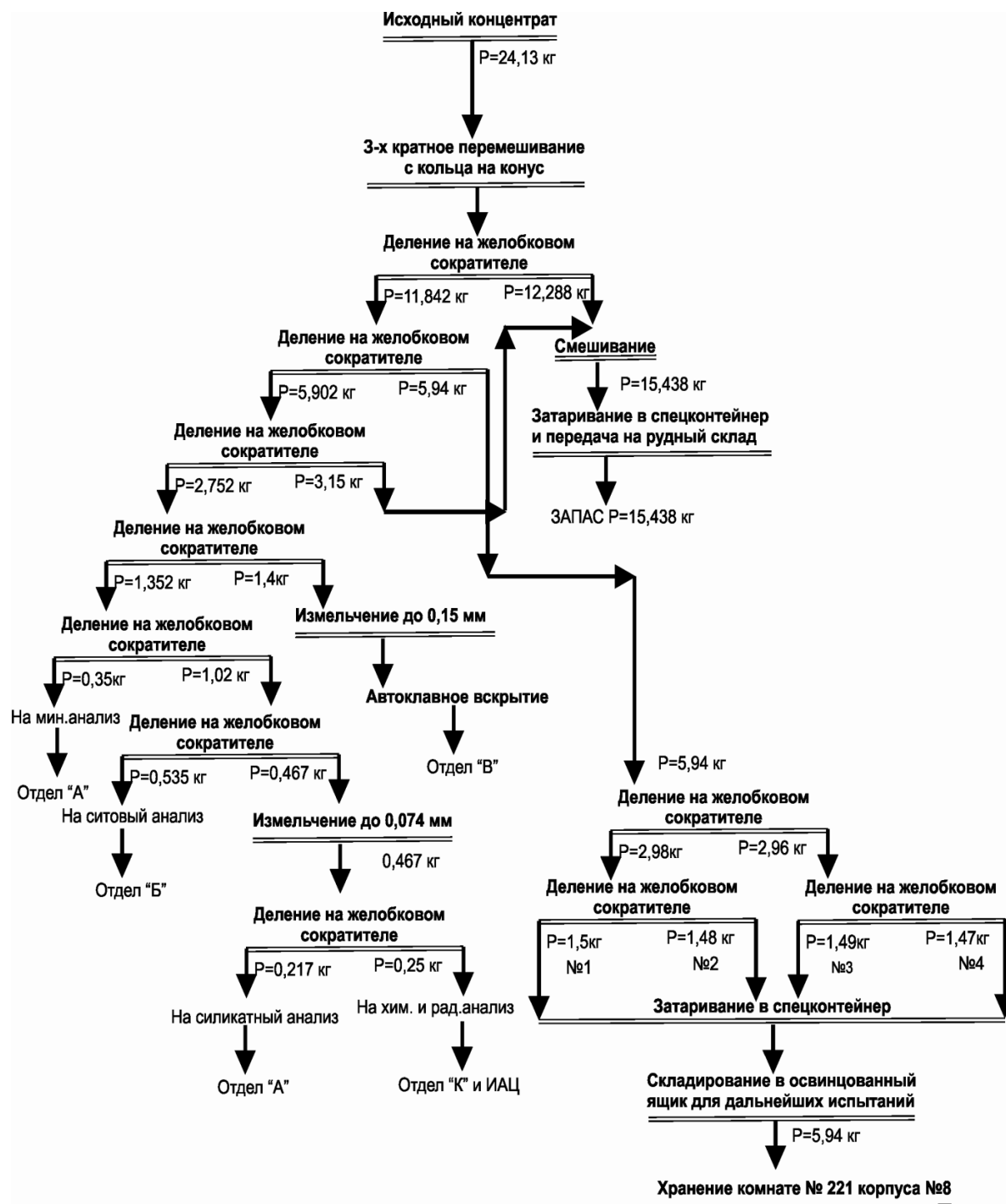


Рисунок 2 – Схема разделки монацитового концентрата

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

Проба представляет собой мелкозернистый песок красновато-коричневого цвета.

Для изучения вещественного состава пробы были выполнены альфа-, гамма-спектрометрический и химический анализы на содержание основных элементов и радионуклидов.

По данным химического анализа в исходной пробе МК содержание основных элементов составило, % масс: урана – 0,19; тория – 4,86; фосфора – 10,25; суммы оксидов РЗЭ (РЗО) – 57,45.

Присутствие в пробе монацитового концентрата оксида тория (до 10 %) и оксида урана (до 0,4 %) обуславливает отнесение породы к радиоактивным веществам [67, 69]. Результаты альфа- и гамма-спектрометрических анализов исходной пробы монацитового концентрата представлены в таблицах № 7, 8.

Таблица 7 – Содержание альфа-излучающих радионуклидов в исходной пробе монацитового концентрата

Нуклид	Удельная активность α -излучающих нуклидов в нерастворимых осадках, Бк/г
Th-232	66 ± 13
Th-228	77 ± 15
Ra-224	37 ± 7
Po-216	38 ± 8
Po-212	19 ± 4
Th-230	33 ± 7
Ra-226	27 ± 5
Rn-220	30 ± 6
Po-218	35 ± 7
Po-214	8 ± 2

Таблица 8 – Содержание гамма-излучающих радионуклидов в исходной пробе монацитового концентрата

Нуклид	Удельная активность гамма–излучающих нуклидов в нерастворимых осадках, Бк/г
Ряд Th-232	
Ac-228	58 ± 9
Pb-212	57 ± 8
Bi-212	57 ± 9
Tl-208	21 ± 3
Ряд U-238	
Pb-214	11 ± 2
Bi-214	12 ± 2

В результате оптического изучения протолок МК с помощью стереомикроскопа МБС-2 было установлено, что основное количество в концентрате составляет монацит (80-85 %) и визуально его можно разделить на два вида: желтый прозрачный (рисунок 3а) и красноватый непрозрачный (рисунок 3б). МК представлен, в основном, окатанными зернами, редко в виде табличек со скошенными краями. Минерал хрупкий, при дроблении раскалывается по совершенной спайности.

Кроме того, в монацитовом концентрате установлено наличие кварца, рутила, ильменита, лейкоксена, циркона, пироксена, карбонатов, флюорита, оксидов железа, глинистых минералов. Минеральный состав исходного МК, полученный статистическим способом, приведен в таблице 9.

Результаты ситового анализа (таблица 10) показывают, что 90 % пробы представлены слабоокатанными зернами крупностью 0,6-0,15 мм. Шламная часть практически отсутствует, что указывает на россыпной источник концентрата.

Таблица 9 – Минеральный состав исходного монацитового концентрата

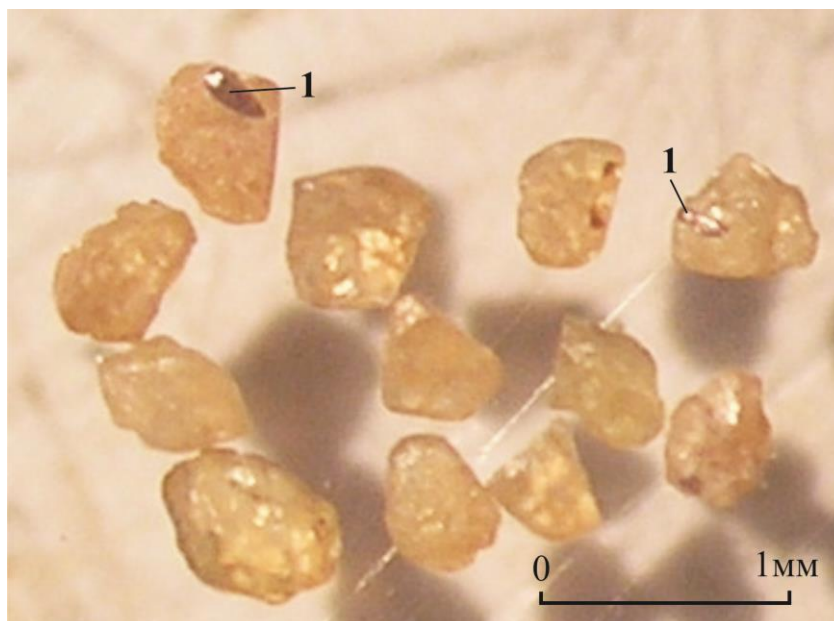
Минерал	Содержание, % масс.
Монацит	80-85
Ильменит, лейкоксен	8-10
Кварц	3-5
Рутил, анатаз	2-3
Циркон	2-3
Глинистые минералы, гидрослюды	2-3
Прочие (пироксены, флюорит, уранинит, оксиды железа, карбонаты, органика)	до 1

Таблица 10 – Распределение урана, фосфора, тория и суммы оксидов РЗМ (РЗО) по классам крупности монацитового концентрата

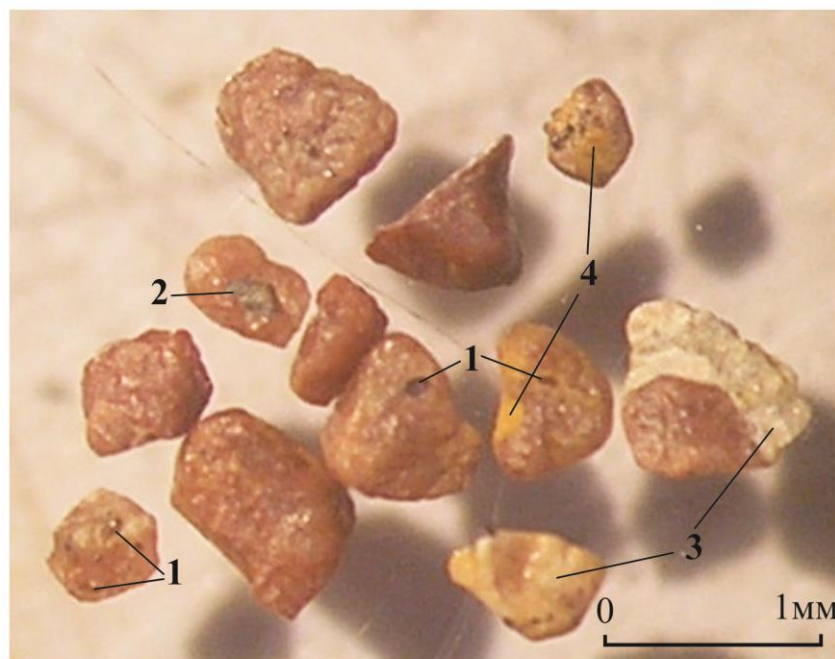
Класс крупности, мм	Выход класса, %	Содержание, % масс.				Распределение, %			
		U	Th	P ₂ O ₅	РЗО	U	Th	P ₂ O ₅	РЗО
+0,6	2,85	0,15	3,85	21,99	51,45	2,31	2,36	2,64	2,56
-0,6+0,3	50,45	0,17	4,58	23,09	57,26	46,18	49,65	49,06	50,48
-0,3+0,15	39,45	0,21	4,95	25,11	58,80	44,56	41,96	41,71	40,54
-0,15+0,074	7,05	0,18	3,90	21,74	50,90	6,84	5,91	6,45	6,28
-0,074	0,20	0,12	2,88	16,93	42,50	0,11	0,12	0,14	0,14
Исходный концентрат	100,0	0,19	4,86	23,48	57,45	100,00	100,00	100,00	100,00

Из таблицы 10 видно, что основное количество суммы оксидов РЗЭ (91 %) также концентрируется в двух классах: -0,6+0,3 мм и -0,3+0,15 мм. Класс +0,63 мм представлен в основном (95-97 %) непрозрачным монацитом красноватого цвета, кроме того, присутствуют крупные кристаллы рутила призматического габитуса, столбчатые, нередко коленчатые двойники. Цвет красновато-бурый, почти черный. Небольшая примесь кварца, гидрослюды, единичные зерна циркона, ильменита.

В классе -0,6+0,3 мм монацит двух видов, иногда в гидрослюдистой рубашке, очень часто с мелкими включениями кристаллов циркона, реже ильменита (рисунок 3). Также встречаются ильменит, лейкоксен, кварц, рутил, анатаз, пироксены, гидрослюды. Монацита 90-95 %.



а



б

а) прозрачный медово-желтый; б) непрозрачный красноватый; 1 – включения кристаллов циркона, 2 – выделения ильменита, 3- «рубашка» из глинистых минералов, 4 – корочка рабдофанита

Рисунок 3 – Монофракции монацита, класс $-0,6+0,3$ мм

Класс $-0,3+0,15$ мм представлен теми же минералами, но количество примесей увеличивается до 15-20 %. В классе $-0,15+0,074$ мм количество примесей достигает 30 % и монацит в основном желтый прозрачный.

По результатам изучения минералов с помощью электронного микроскопа-микроанализатора CamScan в монацитовом концентрате установлены следующие основные разновидности монацита:

- ториевый безиттриевый;
- ториевый иттрий-содержащий;
- безиттриевый и безториевый.

Соотношение безиттриевого и иттрий-содержащего ториевого монацита в пробе примерно одинаковое. Безиттриевый и безториевый монацит встречается гораздо реже. Визуально они не отличаются друг от друга. Более того, всеми этими разновидностями могут быть представлены внешне различающиеся между собой и желтый и красноватый монациты. В классе $-0,6+0,3$ мм отмечается преимущественно безиттриевый монацит-Th. В классах $-0,3+0,15$ и $-0,15+0,074$ установлено равное соотношение безиттриевого и иттрий-содержащего ториевых монацитов. Изучение отдельных монофракций желтого и красноватого монацита с помощью электронной микроскопии показало, что желтый монацит имеет типичный химический состав, а среди красноватого монацита выделяются разновидности с повышенным содержанием железа и безжелезистые.

Среди железосодержащего красноватого монацита отмечаются единичные образцы с аномально низкими содержаниями цериевой и лантановой компоненты. Кроме того, отмечены образцы с повышенным содержанием неодимовой, либо гадолиниевой, либо тербиевой компоненты. Такое колебание состава красноватого монацита возможно свидетельствует о его многофазовом строении, что требует дополнительного изучения в части минералогии.

Указанные монациты образуют отдельные более или менее представительные группы с описанными хорошо выдержанными особенностями состава, что указывает на существование изоморфных рядов замещения между

изовалентными редкоземельными элементами как внутри этих групп, так и между ними.

Непостоянство и разнообразие химического состава монацита, особенно красноватого, могут сказаться на технологических качествах концентрата при вскрытии монацита.

В монаците редкие земли находятся в трехвалентной форме (R_2O_3), содержание суммы оксидов РЗЭ колеблется в диапазоне 49,4-66,3 %.

Содержание отдельных лантаноидов, иттрия и тория в различных образцах меняется весьма значительно. Колебания содержания основных компонентов составляют, % масс.: CeO_2 2,30- 36,7; La_2O_3 – 0,45-18,42; Nd_2O_3 – 1,28-18,95; Pr_6O_{11} – 0,1-7,16; Tb_4O_7 – 0,1-9,49; Sm_2O_3 –0,1- 1,62; Eu_2O_3 –0,1-1,49; Gd_2O_3 – 0,1-3,34; Yb_2O_3 – 0,1-1,32; Y_2O_3 - 0,1-3,69; ThO_2 – 0,1-9,96. Предельная чувствительность энерго-дисперсионного анализа 0,1 %масс., поэтому редкие земли с меньшим содержанием не фиксируются прибором.

В результате обработки данных энерго-дисперсионного анализа была составлена сводная таблица 11.

Таблица 11 – Химический состав разновидностей монацита по данным энерго-дисперсионного анализа

Разновидности монацита	Содержание, % масс.					
	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	ThO ₂	CaO	FeO	Сумма
Безиттриевый ториевый	59,78	30,64	6,85	1,1	1,26	99,63
Иттрий-содержащий ториевый	63,41	27,53	8,00	0,71	0,3	99,95
Безиттриевый и безториевый	64,32	32,59	-	1,11	-	98,02
Желтый	61,91	28,54	7,31	0,85	1,14	99,75
Красноватый-Fe	56,16	32,04	7,26	1,78	2,05	99,29
Красноватый безжелезистый	62,04	31,47	5,13	0,58	-	99,22

С кристаллохимической точки зрения эти данные очень хорошо подчеркивают гетеровалентный характер изоморфизма монацита. Если в качестве изоморфной примеси отмечаются повышенные содержания железа, кальция или тория, то содержание редких земель уменьшается.

Таким образом, средний химический состав монацита, рассчитанный по результатам более 100 анализов, % масс: P_2O_5 – 61,27; P_2O_5 – 30,48; ThO_2 – 5,76; CaO – 1,02; FeO – 0,95; U – 0,19%.

Средний состав РЗЭ приведен в таблице 12.

Из таблицы 12 видно, что состав редких земель в монаците преимущественно цериевый, на долю РЗЭ цериевой группы приходится от 81,09 до 98,84 отн. %. Более высоким содержанием редких земель иттриевой группы (18,91 отн. %) отличается красноватый железосодержащий монацит, но при этом в нем самое низкое содержание суммы РЗО (56,16 %). В подавляющем большинстве случаев, около 50 отн. % из общей суммы РЗО составляет цериевая компонента (как для ториевого безиттриевого, так и для ториевого иттрийсодержащего и безиттриевого безториевого монацитов).

Редкие земли, фосфор и торий находятся только в монаците и ксенотиме, но содержание последнего незначительно. Примесей этих элементов в других минералах не отмечено. Уран образует собственный минерал – уранинит.

На технологических качествах также может сказаться и тот факт, что часто монацит находится в «рубашке» из глинистых минералов (рисунок 3). Энерго-дисперсионным анализом установлено, что они относятся к группе монтмориллонита, возможно с примесью каолинита (таблица 5).

Таблица 12 – Состав редких земель (РЗО=100%) в монаците

Оксид	Разновидности монацита					
	Безиттриевый ториевый	Иттрий-содержащий ториевый	Безиттриевый и безториевый	Желтый	Красноватый	
					Железо-содержащий	Безжелезистый
Цериевые						
La ₂ O ₃	21,97	24,21	17,20	21,40	11,38	53,08
Ce ₂ O ₃	49,04	48,34	53,92	48,29	34,03	23,40
Pr ₆ O ₁₁	6,40	5,41	5,78	5,81	4,93	5,79
Nd ₂ O ₃	19,92	17,73	17,34	17,99	30,75	16,57
Сумма	97,33	95,69	94,24	93,49	81,09	98,84
Иттриевые						
Sm ₂ O ₃	0,13	-	0,73	1,60	-	-
Eu ₂ O ₃	-	-	1,77	0,48	-	-
Gd ₂ O ₃	1,48	0,30	1,99	2,10	4,88	0,76
Tb ₄ O ₇	0,66	-	-	1,44	12,07	0,14
Dy ₂ O ₃	0,07	-	-	0,79	1,75	0,05
Ho ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
Er ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
Tu ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
Yb ₂ O ₃	0,34	0,17	1,27	0,1	0,21	0,21
Lu ₂ O ₃	-		-	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	3,84	-	-	-	-
Сумма	2,58	4,31	5,76	6,51	18,91	1,16

2.2. Подготовка концентрата перед выщелачиванием

Подготовка монацитового концентрата (МК) перед щелочным автоклавным выщелачиванием заключалась в предварительном измельчении материала до определенной крупности. В качестве измельчительного аппарата при проведении исследовательских работ была использована лабораторная мельница АИР-0015 с частотой вращения барабанов (3 шт.) $n=1600$ об/мин, позволяющая измельчать за один цикл до 300 г материала.

Так как предварительных исследований по определению требуемой крупности помола концентрата, необходимой для эффективного его вскрытия в автоклаве, не проводилось, планом-графиком работ была установлена предварительная крупность помола 0,2 и 0,074 мм. Из-за небольшого количества монацитового концентрата (24 кг) определение времени его измельчения до указанных крупностей проводили с использованием модельной минеральной смеси с последующим уточнением на реальном концентрате. Для этого был подготовлен материал аналогичной крупности с близкими физико-механическими свойствами, на котором была определена кинетика его измельчения. Под кинетикой измельчения понимают закономерности протекания процесса измельчения во времени. Построив кривые измельчения модельной смеси, было определено примерное время измельчения материала от исходной крупности до конечной крупности 95-100 % класса -0,044 мм.

Позднее уточненным планом работ конечная крупность измельченного материала, подаваемого на автоклавное вскрытие, была определена в -0,15; -0,10 и -0,044 мм. Измельчение реального МК проводили до этих крупностей.

Работы проводили в несколько этапов для каждой конечной крупности.

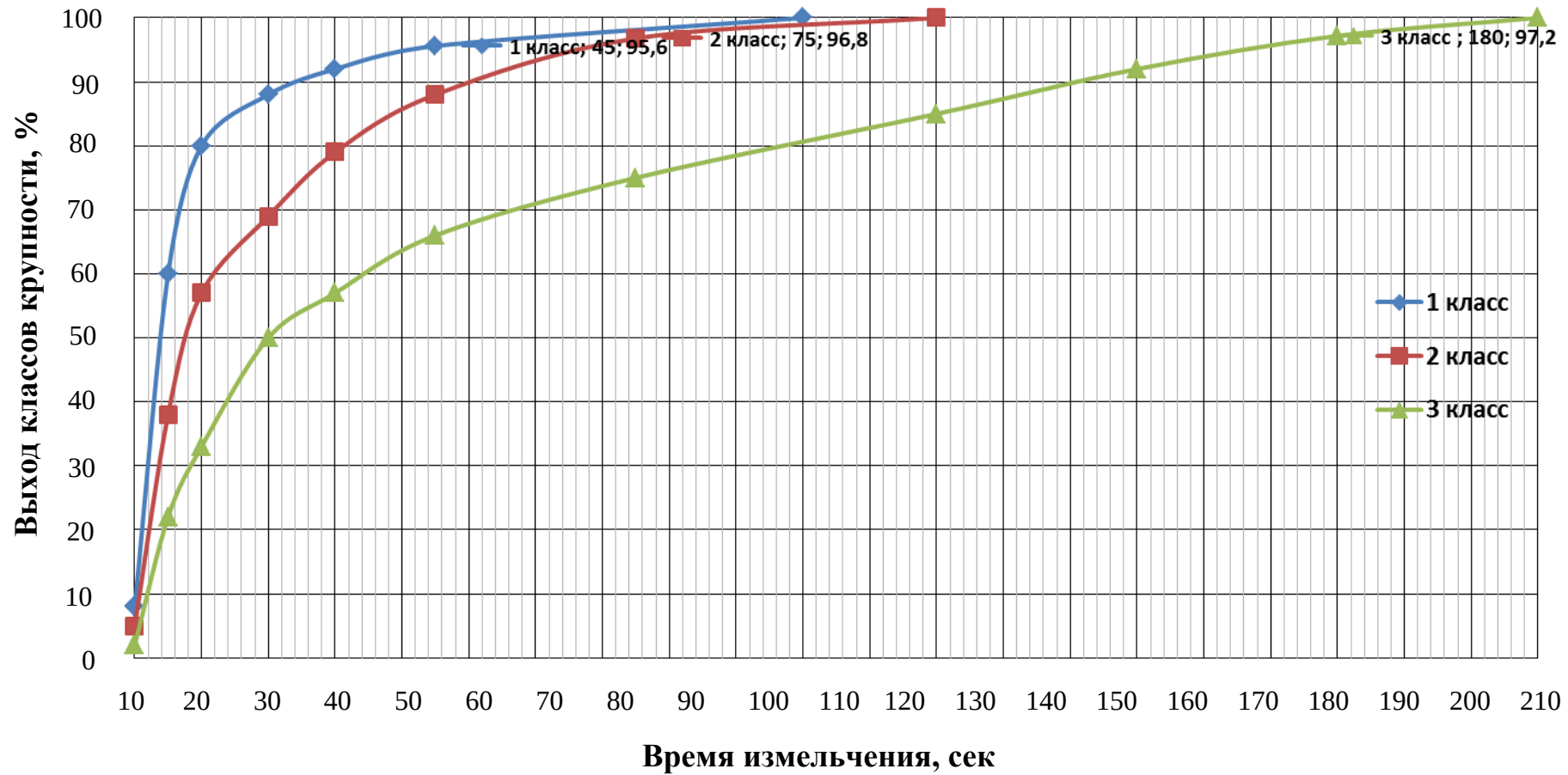
На первом этапе проводили измельчение опытной партии в течение времени определенном по кривым кинетики измельчения, полученным на модельной минеральной смеси.

Затем выполнялся мокрый рассев материала, по результатам которого уточнялось необходимое время измельчения, на последнем этапе проходила наработка материала для автоклавного вскрытия в выбранном режиме.

Ситовый состав измельченного монацитового концентрата в зависимости от времени измельчения приведен в таблице 13. По данным таблицы 13 построены кривые кинетики измельчения концентрата до конечных крупностей -0,15; -0,10 и -0,044 мм, приведенные на рисунке 4. Партии материала различной крупности были использованы в исследованиях по автоклавному щелочному выщелачиванию.

Таблица 13 – Ситовый состав измельченного монацитового концентрата

[illegible]



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

Рисунок 4 – Кинетика измельчения монацитового концентрата

Выводы по главе 2

1. В процессе исследований вещественного и минералогического состава монацитового концентрата определен гранулометрический, вещественный и химический состав пробы. Результаты ситового анализа показали, что 90 % пробы представлены слабоокатанными зернами крупностью 0,6-0,15 мм. Установлено, что основное количество в концентрате составляет монацит (80-85 %). Также определено наличие кварца, рутила, ильменита, лейкоксена, циркона, пироксена, карбонатов, флюорита, оксидов железа, глинистых минералов.

2. Установлен средний химический состав представленной пробы монацитового концентрата, % масс: P_2O_5 – 61,27; P_2O_5 – 30,48; ThO_2 – 5,76; CaO – 1,02; FeO – 0,95.

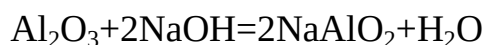
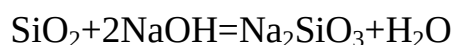
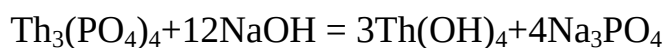
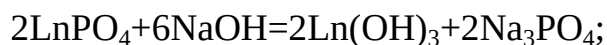
3. Установлены зависимости измельчения пробы монацитового концентрата от времени до заданных крупностей в -0,15; -0,10 и -0,044 мм и наработан измельченный материал для проведения процесса щелочного автоклавного вскрытия МК.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЯ ПО АВТОКЛАВНОМУ ЩЕЛОЧНОМУ ВСКРЫТИЮ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА, ПОЛУЧЕНИЮ РЗЭ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ

3.1 Определение оптимальных условий проведения процесса вскрытия

На основании данных аналитического обзора литературных источников лабораторные исследования по вскрытию монацитового концентрата проводили щелочным способом в автоклаве. Монацит представляет собой смесь ортофосфатов РЗЭ и тория, а также содержит соединения титана, железа и кремнезем.

При обработке концентрата раствором щелочи NaOH образуются гидроксидные осадки ценных компонентов и водорастворимые натриевые соли фосфорной и кремниевой кислот, алюминат натрия по реакциям:



Это позволяет выделить концентрат РЗЭ фильтрацией или декантацией. Степень извлечения РЗЭ можно определить только после азотнокислотной обработки гидратного кека, поэтому было принято решение контролировать эффективность автоклавного вскрытия по остаточному содержанию фосфора в кеке.

Состав исходного сырья (МК):

- содержание основных компонентов в МК, % масс.: U-0,19; P-10,25; Th – 4,86; РЗО- 57,45. Содержание минерала монацита в МК– 85 %. Следует заметить, что для щелочной обработки требуется монацитовый песок высокого качества с содержанием монацита более 98 %, высокие показатели по извлечению РЗЭ были достигнуты при переработке щелочным способом египетского монацита (99,8 %)

[39]. Сырье, поступившее для настоящего исследования, значительно уступает по качеству.

Исследования проводили с применением щелочного реагента – едкого натра, квалификации «ч». Оборудование для автоклавного вскрытия - лабораторный автоклав AMAR EQUIPMENTS PVT. LTD. MUMBAI – 400. Автоклав имеет объем 400 мл, выполнен из нержавеющей стали AISI 316, оснащен внешним электрическим обогревателем и внутренним змеевиком для охлаждения и контроля температуры путем циркуляции теплоносителя, скорость вращения мешалки – 1000 об/мин, в отдельных опытах скорость оборотов увеличивали до 1200 об/мин.

Методика проведения экспериментов: в рабочий объем автоклава сначала загружали твердую фазу: концентрат и едкий натр, затем подавали необходимое количество жидкой фазы – воды. Далее запускали мешалку автоклава, задав требуемые условия выщелачивания: температуру, время, скорость вращения мешалки. После завершения эксперимента производили разгрузку пульпы при определенной температуре, необходимой для достижения высоких показателей фильтрации и отмывки.

В ходе исследований определены следующие зависимости степени извлечения фосфора:

- от продолжительности взаимодействия (1, 2, 3 часа);
- от температуры (130, 150, 170, 190°C);
- от давления (от 2 до 7 атм);
- от расхода едкого натра (от 55 до 250 кг на 100 кг монацитового концентрата);
- от соотношения Т:Ж (1:2 -1:4);
- от крупности помола (-0,15, -0,10, -0,044, -0,010 мм).

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

Результаты опытов представлены на рисунках 5-9.

На рисунке 5 представлена зависимость степени извлечения фосфора от крупности помола при температуре 170 °С: на графике 1 при расходе едкого натра 140 кг/100 кг МК, на графике 2 при расходе едкого натра 200 кг/100 кг МК.

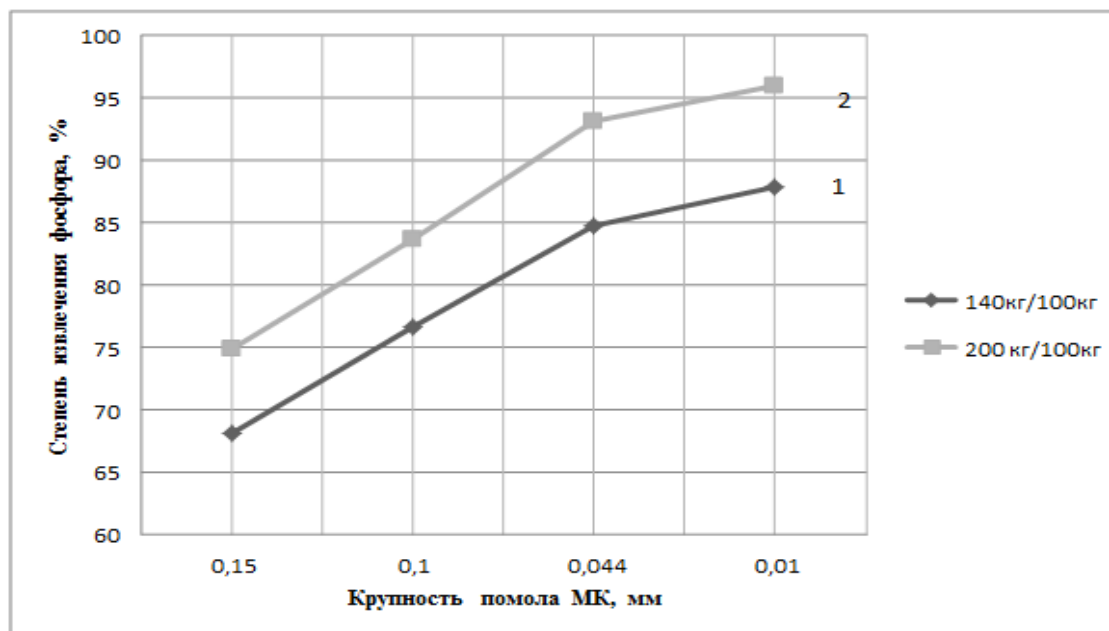


Рисунок 5 – Зависимость степени извлечения фосфора от крупности помола (температура – 170 °С, расход едкого натра – 140 кг/100 кг МК (график 1), и 200 кг/100 кг МК (график 2))

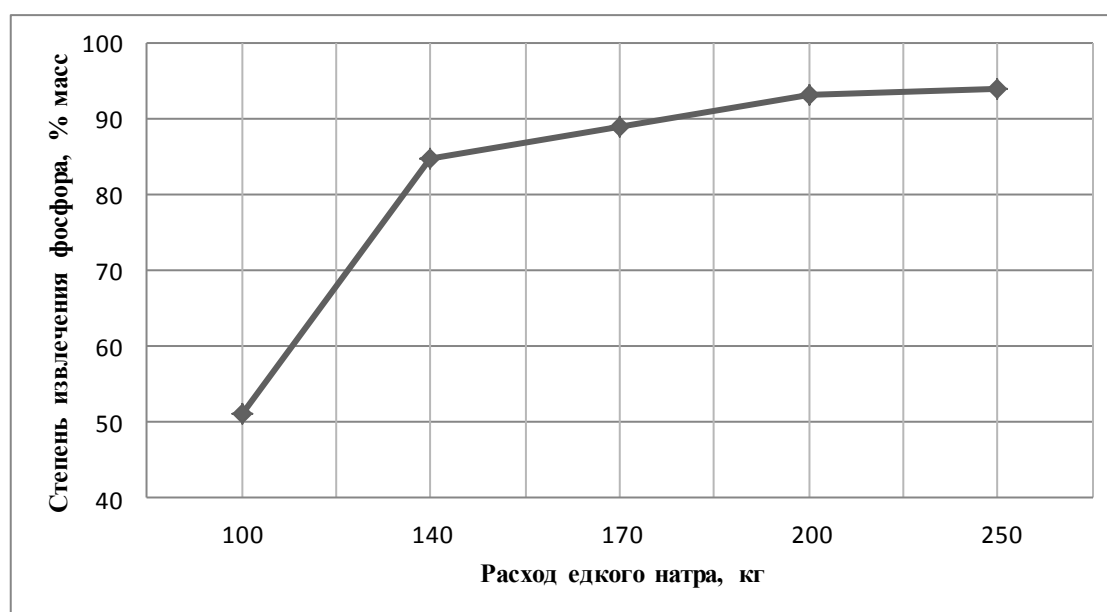


Рисунок 6 – Зависимость степени извлечения фосфора от расхода щелочи (крупность – 0,044мм, температура – 170 °С, время обработки – 3 ч)

На рисунке 7 представлена зависимость степени извлечения фосфора от продолжительности выщелачивания при различной крупности МК при температуре 170 °С и расходе едкого натра 140 кг/100 кг МК: на графике 1 крупность МК 0,15 мм, на графике 2 крупность МК 0,10 мм, на графике 3 крупность МК 0,044 мм, на графике 4 крупность МК 0,01 мм.

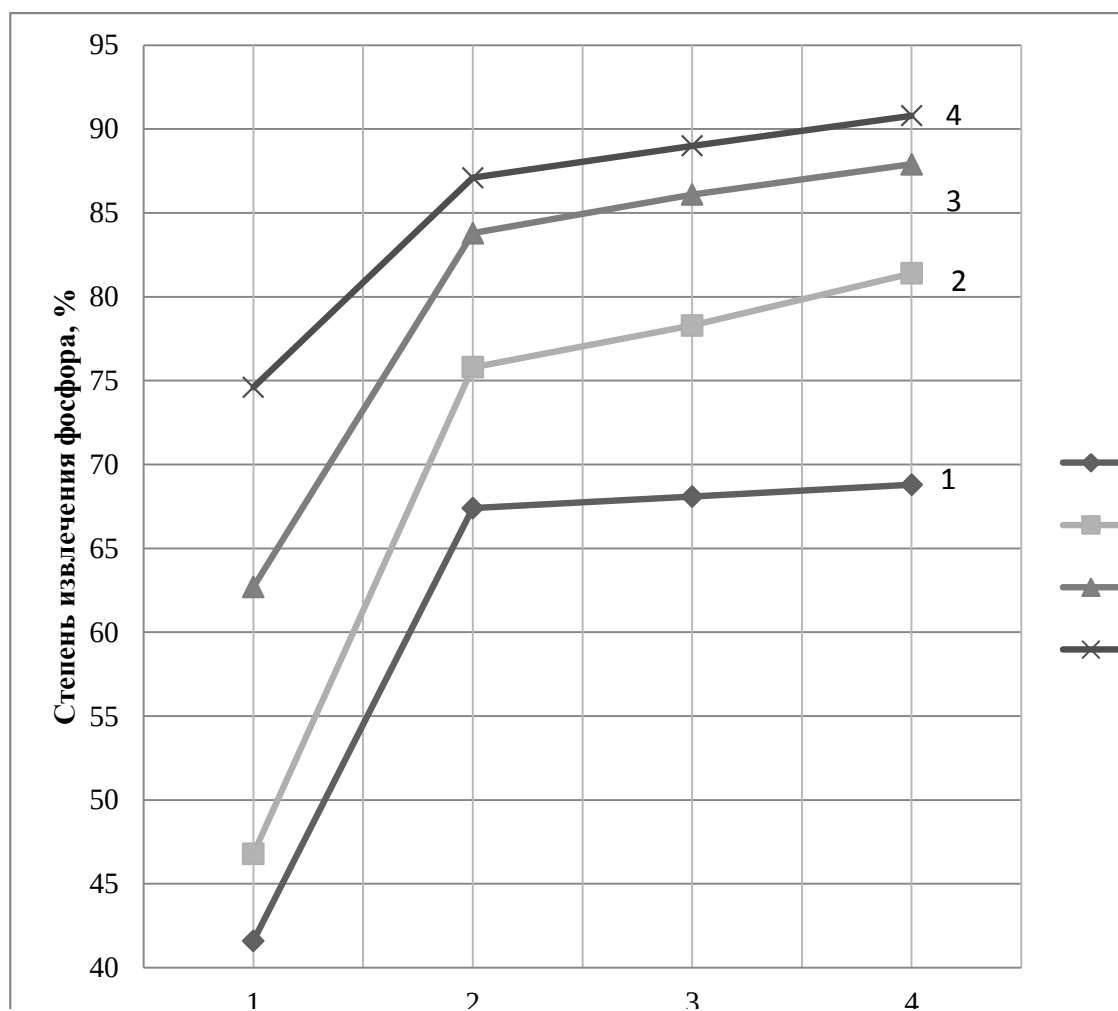


Рисунок 7 – Зависимость степени извлечения фосфора от продолжительности выщелачивания при различной крупности МК (температура – 170 °С, расход едкого натра 140 кг/100 кг МК)

На рисунке 8 представлена зависимость степени извлечения фосфора от продолжительности выщелачивания при различной крупности МК при температуре 170 °С и расходе едкого натра 200 кг/100 кг МК: на графике 1 крупность МК

0,15 мм, на графике 2 крупность МК 0,10 мм, на графике 3 крупность МК 0,044 мм, на графике 4 крупность МК 0,01 мм.

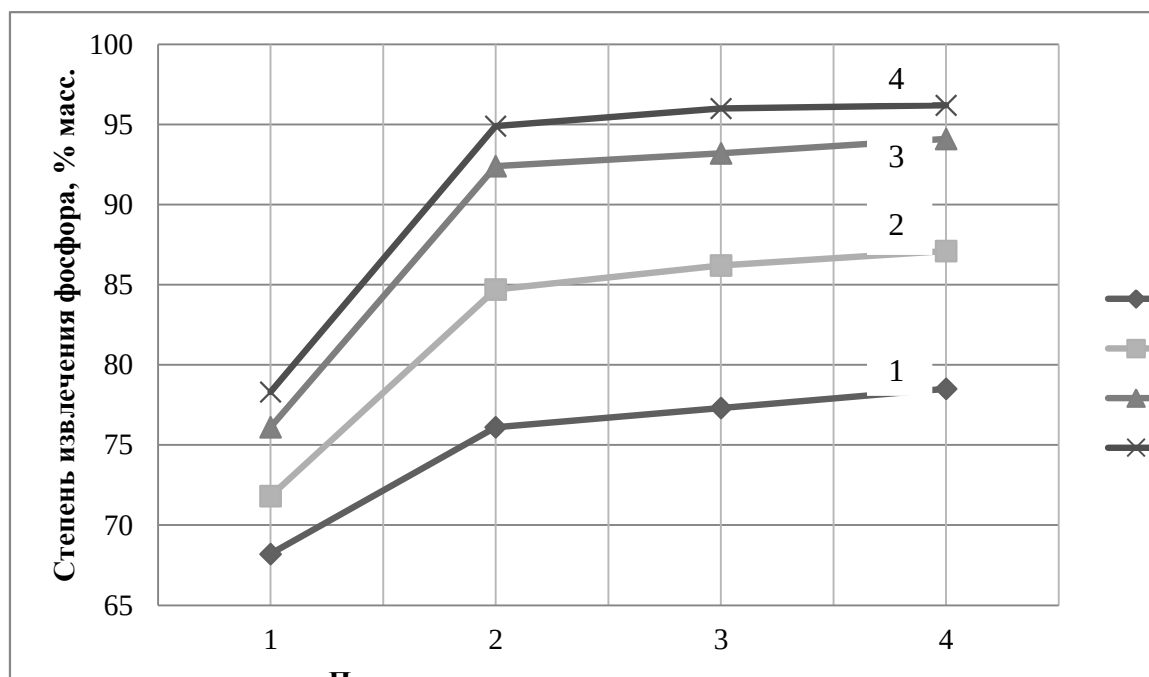


Рисунок 8 – Зависимость степени извлечения фосфора от продолжительности выщелачивания при различной крупности МК (температура – 170 °С, расход едкого натра 200 кг/100 кг МК)

На рисунке 9 представлена зависимость степени извлечения фосфора от температуры при различной крупности МК и расходе едкого натра 140 кг/100 кг МК: на графике 1 крупность МК 0,15 мм, на графике 2 крупность МК 0,10 мм, на графике 3 крупность МК 0,044 мм, на графике 4 крупность МК 0,01 мм.

Как показывают данные таблиц 14 – 15 остаточное содержание фосфора в кеке после щелочной обработки достаточно высокое. Лучшие результаты – 0,59 % и 1,19 % получаются при расходе щелочи 2,00 NaOH кг/кг МК (таблица 14), температуре 170 °С, продолжительности обработки 3 часа. Эти параметры обеспечивают получение стабильных результатов по остаточному содержанию фосфора в кеке. Для возможного улучшения показателей была поставлена серия опытов на материале крупностью -0,010 мм (таблица 16).

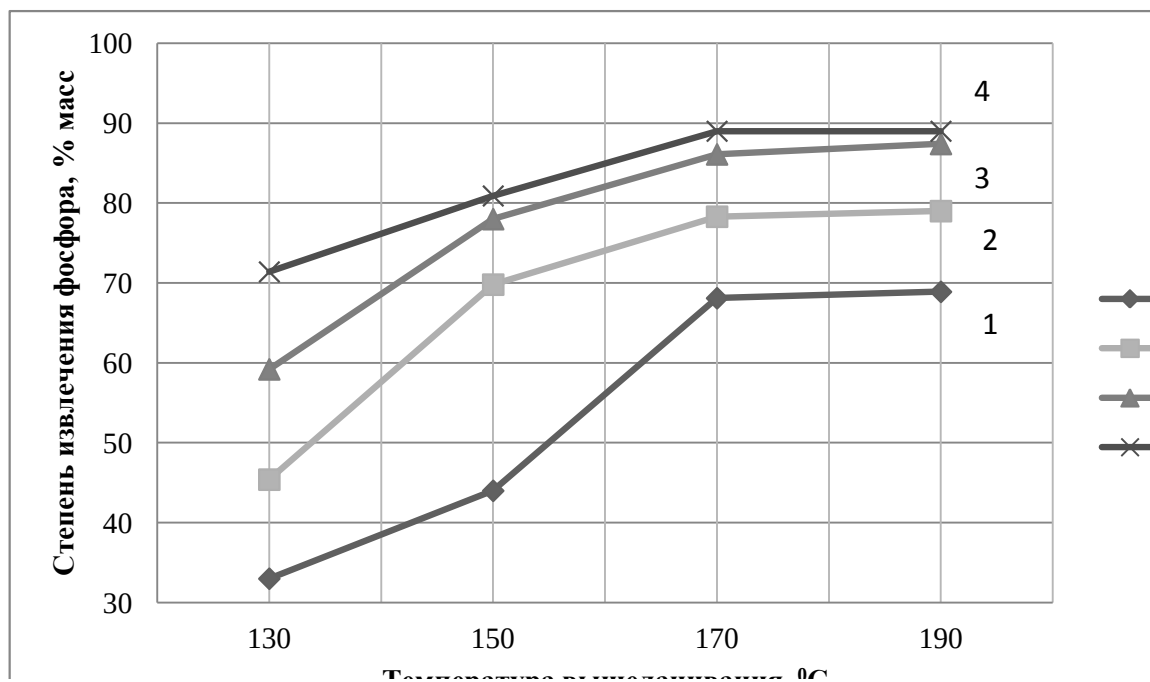


Рисунок 9 – Зависимость степени извлечения фосфора от температуры при различной крупности МК (расход едкого натра 140 кг/100 кг МК)

Таблица 14 – Зависимость степени извлечения фосфора при вскрытии монацитового концентрата от температуры, продолжительности, расхода и концентрации едкого натра (крупность-0,044 мм)

№ оп	Расход щелочи, кг NaOH /кг МК	Концентрация NaOH, % масс.	Время, час	Температура, °C	Содержание фосфора в кеке, %	Степень извлечения фосфора, %
18	2,06	50,0	2	130	9,28	23,5
19	1,70	41,5	2	170	10,05	31,2
20	1,03	46,2	3	150	8,92	50,9
24	2,00	47,6	3	170	8,61	25,7
25	1,50	55,6	3	170	5,35	56,1
26	2,00	50,0	3	170	2,78	78,9
28	2,00	50,0	3	170	1,19	90,8
31	2,00	50,0	3	170	1,29	93,0
33	2,00	55,0	3	170	0,59	96,0

Таблица 15 – Зависимость степени извлечения фосфора при вскрытии монацитового концентрата от расхода и концентрации едкого натра (крупность -0,15 мм, время – 3 ч, температура 170 °С)

№ оп	Расход щелочи, кг/кг МК	Концентрация NaOH, % масс.	Содержание фосфора в кеке, %	Извлечение фосфора, %
6	0,55	17,0	10,20	36,9
5	0,81	23,8	9,80	24,3
4	1,00	27,8	9,55	47,65
3	1,40	35,9	4,57	68,13
7	2,00	45,5	2,36	81,1

Результаты опытов, представленные в таблице 16, показывают, что основное влияние на остаточное содержание фосфора в гидратном кеке, а значит и на степень вскрытия РЗЭ, оказывают степень измельчения сырья (не более -0,044 мм) и условия промывки кека, которые описаны в п. 3.2. При высоком расходе щелочи и степени измельчения сырья (-0,010 мм) снижение температуры и продолжительности взаимодействия щелочи и материала не оказывают существенного влияния на остаточное содержание фосфора в кеке. Факт снижения расхода щелочи при крупности сырья -0,010 мм требует более доскональной проверки при проведении укрупнённых испытаний.

Относительно влияния гидродинамического режима можно сказать, что в исследованных пределах $n = 1000-1200$ об/мин он либо не влияет на степень вскрытия, либо не играет решающей роли.

Вероятно, режим перемешивания при $n = 1000$ об/мин является достаточным при щелочной обработке монацитового концентрата.

На рисунке 10 представлена технологическая схема стадии автоклавного выщелачивания монацита.

Таблица 16 – Зависимость степени извлечения фосфора при вскрытии монацитового концентрата от расхода едкого натра и числа оборотов мешалки (крупность-0,01 мм, время – 3 ч, температура 170 °С)

№ оп	Расход щелочи, кг/кг МК	Число оборотов мешалки, об/мин	Содержание фосфора в кеке, %	Извлечение фосфора, %
29	2,00	1000	1,68	90,0
31	4,00	1200	1,29	93,0
32	2,00	1200	1,63	86,5
33	2,00	1000	0,59	96,0
34	0,80	1000	1,75	88,5
35	0,80	1000	2,65	81,6
36	2,00	1000	0,87	92,1
37	1,60	1200	1,99	84,4
38	1,60	1200	1,70	87,2
39	1,60	1200	1,32	90,2



Рисунок 10 – Технологическая схема стадии автоклавного выщелачивания монацита

3.2 Разделительный процесс жидкое-твёрдое в системе гидратный осадок вскрытия монацита – щелочной раствор

В результате взаимодействия монацита со щелочью образуются гидроксиды тория и редких земель, а также водорастворимый тринатрийфосфат. Возникает задача разделения твёрдой и жидкой фаз и промывки гидроксидов тория и редких земель от щелочи и тринатрийфосфата.

Как уже отмечалось, в начале 60-х годов прошлого века переработка монацита по щелочной схеме осуществлялась на московском заводе полиметаллов (МЗП). Разделение пульпы и промывка осадков от щелочи и гидроксидов тория и редких земель на этом предприятии осуществлялось в системе непрерывной трёхступенчатой противоточной декантации (НПД) [46]. В схеме исходная пульпа в хвостовом реакторе каскада выщелачивания смешивалась с верхним сливом второго сгустителя и с соотношением Ж:Т $\approx (10-12):1$ и более поступала в головной сгуститель диаметром 3,6 м ($F = 10,2 \text{ м}^2$), в котором осуществлялось разделение пульпы с добавками флокулянта (льняной жмых). Процесс сгущения пульпы происходил при её нагревании до температуры 85-90 °С. Необходимость нагревания пульпы и поддержания в период всего процесса сгущения столь высокой температуры вызвано тем, что при снижении температуры тринатрийфосфат кристаллизуется и выпадает в осадок. В случае снижения температуры ниже 80 °С в верхний слив головного сгустителя выносятся тонкодисперсные кристаллы тринатрийфосфата, которые захватывают также осадки гидратов тория и редких земель. В связи с этим для поддержания высокой заданной температуры все сгустители системы НПД были теплоизолированы. В верхней части головного сгустителя был смонтирован теплообменник с обогревом паром. Пульпа в репульпаторах подогревалась острым паром. Верхний слив головного отстойника поступал на контрольное отстаивание в сгуститель диаметром 1,8 м. Опыт работы МЗП показал, что система разделения пульп и промывки гидратов тория и редких земель, в системе трехступенчатой противоточной промывки при удельном расходе промывной воды $\sim 10 \text{ м}^3$ на 1 т твёрдого обеспечивала эффективность процесса

промывки осадка от фосфора ~ 95 %. Для достижения более высоких показателей процесса промывки в аппаратное оформление следует внести ряд изменений.

К сожалению, при проведении исследований не представлялось возможным разделить пульпу и промывку осадка организовать в системе НПД. Для этого потребовалось бы осуществлять непрерывную круглосуточную работу с поддержанием высокой температуры (95-100 °С) на каждой ступени промывки. Для проведения такой работы было необходимо, чтобы на операцию разделения и промывки пульпа поступала с одинаковыми параметрами.

Для разделения пульпы и промывки осадка использовали способ последовательной декантационной промывки, предполагающий заведомо больший (в несколько раз) расход промывной воды. Методика разделения пульпы и промывки осадка способом последовательной декантационной промывки осуществлялась следующим образом.

Полученную после разложения монацита пульпу в большинстве опытов разбавляли водой. Из отстоявшейся пульпы декантировали маточник, а сгущённую часть пульпы разбавляли нагретой до кипения водой из расчёта 1,5-1,7 л воды на 150-200 мл сгущённой пульпы и перемешивали в течение 5-7 минут с последующей добавкой флокулянта Alclar 600. После перемешивания верхний слив, который содержал взвеси, декантировали, а сгущённую пульпу повторно разбавляли кипящей водой и перемешивали, как при и первой репульпации. При второй репульпации в большинстве опытов декантат практически не содержал взвесей. Таких репульпаций в каждом опыте проводилось 2-4. Эффективность промывки осадка контролировали индикаторной бумагой таким образом, чтобы значение рН составляло не более 7-8. После заключительной репульпации сгущённую пульпу фильтровали под вакуумом на наливной воронке. Образующийся на фильтре влажный кек после каждого опыта взвешивали и помещали в полиэтиленовый пакет для дальнейшей переработки. После взвешивания из кека отбирали пробу влажного осадка массой 15-20 г, помещали в сушильный шкаф, где высушивали при температуре 110°С до постоянного веса. Осадок анализировали на содержание Р, Th, РЗЭ и U.

В результате 2-4-кратной последовательной декантационно-репульпационной промывки общий расход свежей промывной воды составил 4-5 л на 100 г исходного монацита, что в 4-5 раз превышает расход промывной воды, подававшейся на противоточную промывку на МЗП в системе НПД.

С целью снижения расхода промывной воды до экономически и экологически приемлемых значений, начиная с опыта № 18, процесс промывки осадков после выщелачивания проводили по схеме, описанной в [45, 46]. Выщелоченную пульпу в количестве ~ 350 мл выливали из автоклава в стакан с мешалкой и разбавляли водой (~ 200 мл), которую использовали для смыва остатков пульпы из автоклава и промывки нагревателя автоклава. Полученную пульпу в количестве ~ 550 мл (Т:Ж=1:5,5) нагревали на водяной бане до температуры 90-95 °С и перемешивали при этой температуре в течение 1 часа, после чего фильтровали под вакуумом. Полученный на фильтре осадок толщиной 6 мм дважды промывали кипящей водой порциями по 550 мл. Время фильтрования, первой и второй промывок составляло, соответственно, 16, 35 и 25 минут. В опыте № 18 отбирали пробы фильтрата, а также первой и второй промывок. Содержание фосфора в этих пробах составило, соответственно, г/л: 2,81; 0,325 и 0,003. С учетом этих результатов эффективность отмывки растворённого фосфора составила 99,9 %. По данным 18 опытов средняя влажность отфильтрованных и промытых осадков составила 21,5 % при времени подсушки кека на фильтре 10 минут.

В опыте № 18 для подтверждения получения высоких показателей промывки осадок после промывки в количестве ~ 20 г перемешивали в 500 мл нагретой до ~ 95°С воде в течение 40 минут и определяли содержание фосфора в жидкой фазе. Оно составило 0,001 г/л, что свидетельствовало о том, что промывка осадков от растворённого фосфора осуществлялась с высокой эффективностью, а высокое содержание фосфора в сухом промытом осадке объясняется только тем, что в нём он находится в нераскрытом состоянии.

Аналогичным образом проводили эксперименты при различных соотношениях Т:Ж при фильтрации и промывках, а также без предварительной выдержки пульпы

до фильтрования и при выдержке 0,5 ч. Полученные результаты приведены на рисунках 11 и 12.

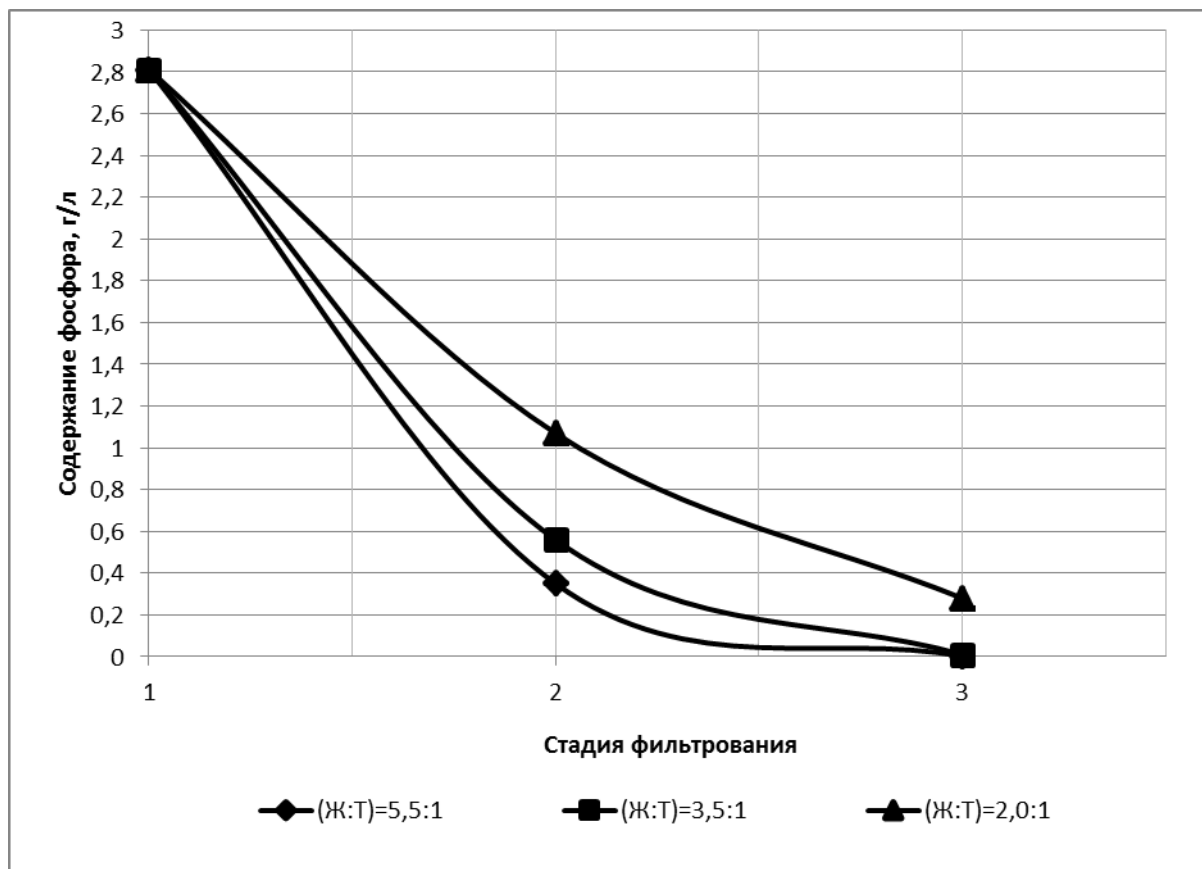


Рисунок 11 – Концентрация фосфора в фильтратах после фильтрации пульпы (1), первой (2) и второй (3) промывках при различных соотношениях Т:Ж

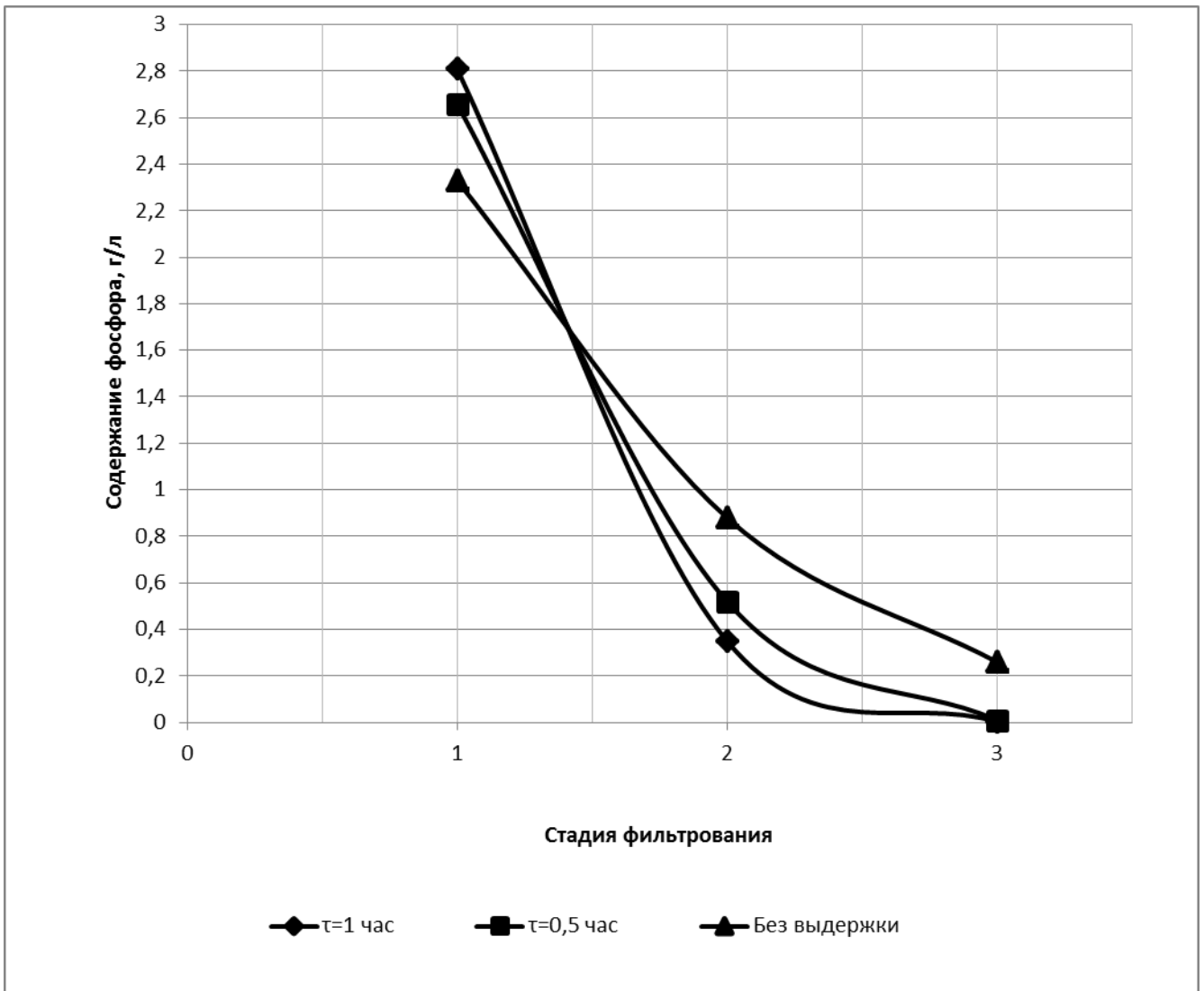


Рисунок 12 – Концентрация фосфора в фильтратах после фильтрации пульпы (1), первой(2) и второй(3) промывках при различном времени выдержки пульпы перед фильтрацией

Полученные результаты показывают, что оптимальное соотношение твердой и жидкой фаз (Т:Ж) при фильтрации и промывке равно 1: (3,5-5,5) и перед фильтрацией пульпы ее целесообразно выдерживать при перемешивании в течение не менее 0,5ч.

3.3. Растворение гидроксидных кеков в азотной кислоте

В результате разделения твёрдой и жидкой фаз и промывки гидроксидов тория и редких земель от щелочи и тринатрийфосфата возникает задача извлечения редкоземельных элементов и тория из гидратных кеков, которую решали обработкой данных кеков азотной кислотой.

Исследования по обработке промытых кеков азотной кислотой проводили на образцах кеков, полученных в различных условиях щелочного вскрытия (таблица 17).

Таблица 17 – Условия щелочного вскрытия монацитового концентрата (МК)

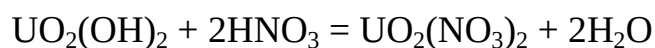
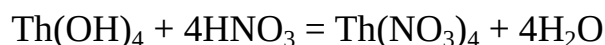
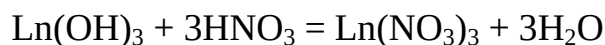
№	Крупность, мкм	Расход NaOH, кг/кг МК	V (H ₂ O), мл	Время, ч	t, °C	N, об/мин
1	150	1,4	255	2	170	1000
2	150	1,4	250	3	170	1000
9	100	1,4	240	3	170	1000
11	100	1,4	240	3	130	1000
30	10	1,6	110	3	140	1000
31	44	4,0	120	3	170	1200
32	10	4,0	120	3	170	1200
33	44	2,0	120	3	170	1000
34	10	0,8	120	3	170	1000
35	10	0,8	120	3	170	1000
36	10	4,0	120	1	170	1000
37	10	1,6	120	3	170	1200
38	10	1,6	120	2	170	1200
39	10	1,6	120	3	170	1200

Гидроксидные кеки, полученные в результате вскрытия МК, охарактеризованы по основным целевым элементам и определена их влажность. Влажность (W) промытых кеков зависит от условий проведения фильтрации и крупности помола концентрата. Составы кеков и их влажность представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Влажность (W) и состав кеков

N эксп.	W, % масс.	Содержание компонентов, % масс.				Удельная активность $^{228}\text{Ra} + ^{226}\text{Ra}$, Бк/г
		Th	U	PЗО	P	
1	19,9	4,81	0,22	65,1	4,65	197
2	19,7	4,92	0,2	65,5	4,57	202
9	34,1	5,04	0,14	65,2	4,91	207
11	31,4	4,76	0,15	62,4	7,34	195
30	38,5	5,07	0,11	67,7	1,93	208
31	30,0	5,29	0,22	65,5	1,29	217
32	33,0	5,44	0,17	66,4	1,36	223
33	12,7	5,44	0,23	66,6	0,59	223
34	40,0	5,61	0,23	67,4	1,75	230
35	41,5	5,12	0,19	71,5	2,65	210
36	33,0	5,42	0,06	63,7	0,87	222
37	40,0	5,66	0,14	67,5	1,99	232
38	40,0	5,43	0,12	68,1	1,7	223
39	40,0	5,16	0,01	69,5	1,32	212

Гидратный кек порционно вводили в раствор азотной кислоты (концентрация 6-8 моль/л), нагретой до 60 °С, при непрерывном перемешивании. Соотношение Т:Ж = 1:3. Расчет расхода кислоты проводили по содержанию РЗЭ, U и Th с последующим пересчетом на массу кека в соответствии с реакциями:



Для сохранения церия в трехвалентном состоянии, в пульпу, после ввода всего количества кека, добавляли перекись водорода в количестве 90-100 г H_2O_2 /кг кека. После этого определяли концентрацию азотной кислоты в пульпе потенциометрическим методом, после разбавления пробы в 100 раз (таблица 19).

Таблица 19 – Условия обработки гидроксидных кеков азотной кислотой (t -60 °С, время -2 ч, Т:Ж = 1:3)

№ эксперимента	Условия обработки кеков азотной кислотой	
	Концентрация HNO_3 , моль/л	Расход HNO_3 , кг/кг кека
30	6,0	0,756
31	6,5	0,819
32	6,5	
33	6,5	
34	6,5	
35	6,5	
36	6,5	
37	6,5	
38	6,5	
39	6,5	
1	8,0	1,008
2	8,0	
9	8,0	

Содержание основных компонентов в азотнокислых растворах после отделения осадка и их степень извлечения представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Содержание основных компонентов в азотнокислых растворах, полученных при обработке кеков азотной кислотой и степень их извлечения в раствор

N эксп.	Содержание основных компонентов в растворе, г/л					$^{228}\text{Ra}+^{226}\text{Ra}$, Бк/г	Степень извлечения компонентов в раствор, %				
	Th	U	P3O	P	HNO ₃		Th	U	P3O	P	$^{228}\text{Ra}+^{226}\text{Ra}$
1	9,1	0,45	150,2	0,43	296	50	51,8	56,0	63,2	2,5	69
2	10,5	0,49	166,1	0,79	252	56	58,7	67,3	69,7	4,7	76
9	8,3	0,31	134,6	0,97	286	49	54,2	72,5	67,6	6,5	77
11	7,6	0,24	83,0	0,64	283	27	50,7	50,8	42,2	2,8	44
30	2,3	0,25	240,0	0,04	3,8	6,8	10,8	53,5	83,5	0,5	7,5
31	21,0	0,75	271,2	0,88	34,6	58	93,9	80,7	97,9	16,1	63
32	21,0	0,70	276,5	0,85	20,1	53	91,0	97,1	98,1	14,7	56
33	19,2	0,70	235,5	0,60	19,7	61	94,6	81,6	94,8	27,2	74
34	5,5	0,17	77,04	0,22	20,9	20	23,2	17,4	27,0	3,0	20
35	4,7	0,12	60,4	0,23	39,7	17	21,7	14,9	19,9	2,0	19
36	6,1	0,30	140,0	0,35	15,2	20	30,2	67,0	75,7	10,8	30
37	16,5	0,44	236,7	0,48	19,0	48	77,8	83,8	93,5	6,4	55
38	8,7	0,26	141,5	0,32	30,8	29	37,5	50,9	48,8	4,4	30
39	14,8	0,43	240,9	0,44	25,4	43	77,8	83,6	94,4	9,1	55

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

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

При использовании для обработки кеков 8 моль/л азотной кислоты достигается практически полное извлечение компонентов из кеков, однако при этом остаточная кислотность в растворе достаточно велика и составляет 4,4 моль/л. Снижение концентрации азотной кислоты до 6 моль/л приводит к резкому падению извлечения тория и фосфора в раствор, при этом извлечение РЗЭ составило более 90 %. Наиболее целесообразно использовать растворы азотной кислоты с концентрацией 6,5 моль/л. При этом достигаются высокие степени извлечения тория, урана и РЗЭ, а остаточная концентрация азотной кислоты не превышает 0,3-0,5 моль/л. Это позволяет снизить расход кислоты и улучшить условия дальнейшего выделения радия. Концентрации РЗЭ в растворе достаточно высоки и достигают 150-200 г/л, что не требует операций концентрирования растворов.

3.4 Выделение радия из азотнокислых растворов

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

При необходимости пульпу нейтрализовали щелочью до pH 1. В нейтрализованную пульпу, с целью отделения радия, вводили растворы нитрата бария и сульфата натрия. Нитрат бария вводили исходя из мольного отношения Ba/Th = 1,1 [70], а сульфат натрия - исходя из мольного отношения $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Ba} = 1,05$ (5 %-ный избыток стехиометрии реакции осаждения сульфата бария). После введения реагентов пульпу перемешивали в течение 2 ч при температуре 60 °С. Затем пульпу отстаивали в течение 72 ч и фильтровали.

Для расчета последующих разделительных процессов (фильтрации, промывки) при выдаче исходных данных на проектирование определили плотность пульпы – 1,573 г/см³; вязкость – 2,916 м²/с. Осадок, нерастворимую часть кека, промывали водой, подкисленной азотной кислотой до pH = 1, потом водой (pH ~ 5), и затем фильтровали. Плотность пульпы после промывки – 1,30 г/см³; вязкость – 1,41 м²/с. Условия промывки осадков, составы промывных вод и промытых осадков приведены в таблицах 21-23 соответственно.

Таблица 21 – Условия промывки нерастворимых осадков, полученных после обработки кека азотной кислотой

№ опыта	pH промывного раствора	Т:Ж при промывке	Тип промывки
1	5	1:2	на нугч-филт্রে
2	5	1:2	« - »
9	5	1:2	« - »
11	5	1:2	« - »
30	1	1:5	« - »
31	1	1:5	репульпация
32	1	1:5	« - »
33	1	1:5	« - »
36	1	1:5	« - »
37	1	1:5	« - »
38	1	1:3	на нугч-филт্রে
39	1	1:5	репульпация
34	-	-	Без промывки
35	-	-	« - »

Таблица 22 –Содержание основных компонентов в промывных водах, полученных при промывке осадков после обработки кеков азотной кислотой и осаждения радия

№ опыта	Содержание основных компонентов в промывных водах, г/л					$^{228}\text{Ra} + ^{226}\text{Ra}$, Бк/г
	Th	U	P ₂ O	P	HNO ₃	
1	1,42	0,07	23,44	0,07	23,09	7,8
2	1,80	0,08	28,52	0,14	20,02	9,6
9	1,24	0,05	20,05	0,14	22,39	7,3
11	1,51	0,05	16,46	0,13	22,19	5,5
30	0,41	0,04	42,39	0,01	15,63	0,3
31	2,23	0,08	28,81	0,09	8,87	0,2
32	1,95	0,07	25,73	0,08	7,5	0,3
33	1,19	0,04	14,64	0,04	6,95	0,2
36	0,80	0,04	18,30	0,05	8,06	0,2
37	1,07	0,03	15,35	0,03	6,86	0,2
38	2,46	0,07	39,99	0,09	17,16	0,7
39	1,05	0,03	17,03	0,03	7,72	0,1

Таблица 23 – Содержание основных компонентов в промытых осадках, полученных после растворения кеков в азотной кислоте

№	Содержание компонентов в осадке, % масс.				$^{228}\text{Ra} + ^{226}\text{Ra}$, Бк/г	Выход сух. осадка от кека, % масс.
	Th	U	P ₂ O	P		
1	5,3	0,22	54,4	10,3	241	44
2	4,8	0,16	47,4	10,4	243	42
9	4,7	0,08	43,5	9,5	240	48
11	5,0	0,16	77,1	15,3	246	47
30	13,7	0,15	33,9	5,8	278	33
31	1,4	0,18	5,9	4,7	523	23
32	2,4	0,02	6,3	5,8	622	21
33	1,8	0,26	21,2	2,6	957	16
36	10,3	0,11	42,1	2,1	329	37
37	6,3	0,11	22,0	9,3	786	20
39	6,9	0,14	23,5	7,2	823	17

Промывка осадков наиболее эффективно проводится репульпацией при Т:Ж=1:5, температуре 20-25 °С, в течение 30 минут.

Количество осадка после фильтрации составляет 20 % от исходного кека.

Содержание РЗО и тория в остатках незначительно уменьшается по сравнению с кеками щелочного вскрытия, содержание фосфора заметно выше, чем в исходных кеках.

Соотношение основных компонентов в монаците, исследованных кеках его щелочного вскрытия после отмывки и в азотнокислых растворах, полученных после обработки кеков азотной кислотой, близко к пропорциональному извлечению металлов в раствор. Извлечение фосфора в раствор существенно ниже, чем металлов.

Некоторые физико-химические характеристики и состав азотнокислых растворов до и после отделения осадка представлены в таблицах 24 и 25 соответственно.

Концентрация РЗО в растворе после выделения радия уменьшается по сравнению с растворами, полученными до выделения радия за счет введения нейтрализующего раствора и растворов осадителей. В полученных азотнокислых растворах и промывных водах определяли удельную активность радионуклидов радия – ^{228}Ra + ^{226}Ra . Анализ выполнялся лабораторией радиационного контроля АО «ВНИИХТ» по методике выполнения измерений (МВИ) гамма-излучающих нуклидов, свидетельство № 61/10. Средства измерения: спектрометр ГАММА – 1П № 040, свид. № 0566. Полученные растворы соответствуют нормам активности по радию – ≤ 10 Бк/г (СПОРО – 2002) и пригодны к дальнейшей переработке. Таким образом, экспериментом установлена возможность соосаждения радия с BaSO_4 в пульпе, полученной при азотнокислой обработке кека щелочного вскрытия, и получения очищенного от радия фильтрата.

Состав объединенного азотнокислого раствора, полученного после осаждения радия и раствора после промывки осадка приведен в таблице 26.

В растворах, полученных в оптимальных условиях вскрытия (оп. 31,32), содержание железа и кальция составляет соответственно в среднем 2,2 и 1,5% к

сумме всех элементов, находящихся в растворе; кремния и фосфора – 0,3% каждого; РЗЭ, тория, урана соответственно – 87,0; 6,7; и 0,24%.

Принципиальная технологическая схема получения азотнокислого раствора и его очистка от Ra приведена на рисунке 13.

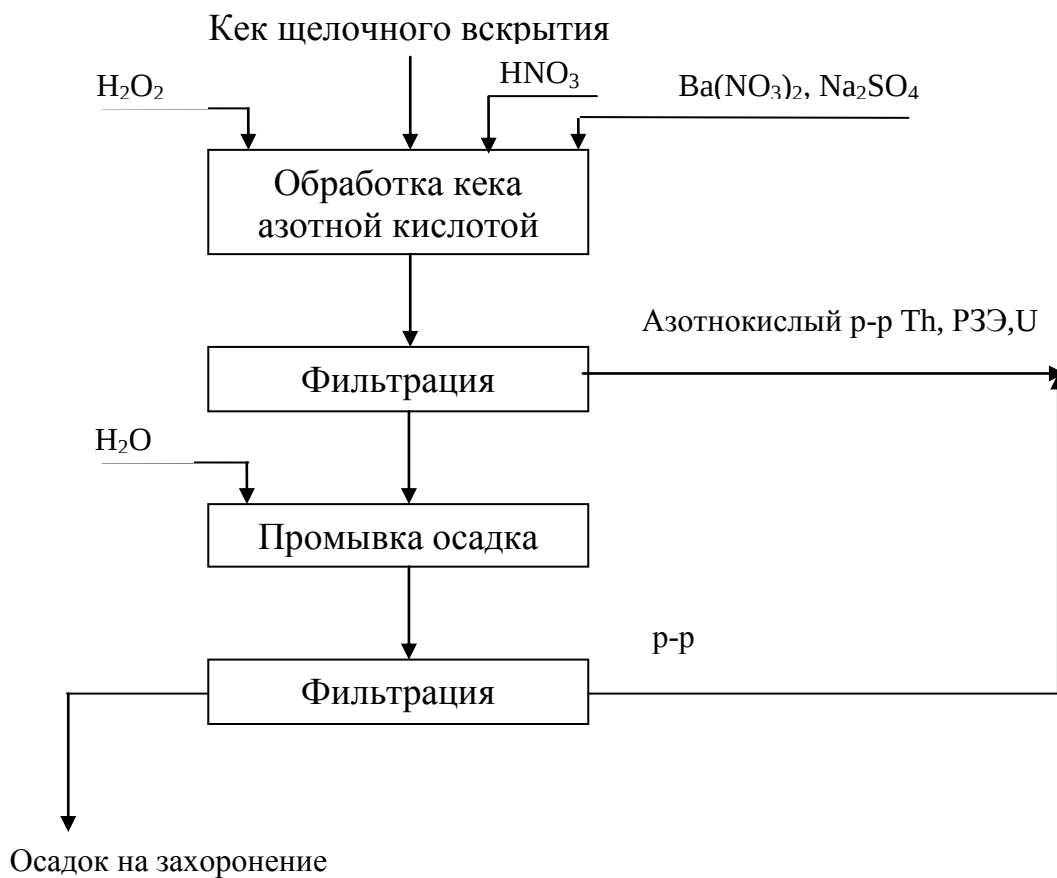


Рисунок 13 – Принципиальная технологическая схема получения азотнокислого раствора и его очистка от Ra

Таблица 24 – Плотность (ρ), вязкость (ν) и состав азотнокислых растворов до очистки от радия

№	Содержание компонентов в азотнокислых растворах до очистки от радия, г/л													$^{228}\text{Ra}+^{226}\text{Ra}$, МБк/кг	ρ , г/см ³	ν , м ² /с
	P3O	Th	U	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb	HNO ₃			
31	271,2	21,0	0,75	0,45	0,650	1,25	0,88	5,20	3,05	7,05	0,340	1,65	34,6	86,1	1,479	2,651
32	276,5	21,0	0,73	0,495	0,395	<0,30	0,85	4,15	2,7	6,80	0,340	1,03	20,1	86,1	1,475	2,562
33	235,5	19,2	0,76	0,445	0,595	1,80	0,60	4,03	1,15	6,60	0,440	1,20	19,7	78,7	1,411	2,087
34	77,0	5,5	0,17	0,330	0,195	0,33	0,22	1,45	0,16	6,45	0,014	0,33	20,9	22,6	1,132	1,192
35	60,4	4,7	0,12	0,235	0,175	<0,30	0,23	1,55	0,20	6,70	0,018	0,36	39,7	19,4	1,111	1,132
36	140,0	6,1	0,30	0,253	0,278	0,41	0,30	2,25	0,15	2,90	0,020	0,38	15,2	25,0	1,403	1,918
37	236,7	16,5	0,44	0,470	0,580	1,15	0,48	3,70	0,46	3,38	0,030	1,28	19,0	67,7	1,393	1,965
38	141,5	8,7	0,26	0,335	0,275	0,32	0,32	2,70	0,25	4,40	0,028	0,93	30,8	35,5	1,242	1,384
39	241,0	14,8	0,43	0,335	0,340	0,52	0,44	3,10	0,58	4,15	0,039	1,30	25,4	60,5	1,350	2,008

Таблица 25 – Плотность (ρ) и состав азотнокислых растворов после очистки от радия

№	Содержание компонентов в азотнокислых растворах после очистки от радия, г/л												$^{228}\text{Ra} + ^{226}\text{Ra}$, кБк/кг	ρ , г/см ³
	P3O	Th	U	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb		
31	179,0	13,86	0,495	0,297	0,429	0,825	0,581	3,432	2,013	4,653	0,224	1,089	1,94	1,358
32	182,5	13,86	0,482	0,327	0,261	<0,300	0,561	2,739	1,782	4,488	0,224	0,68	2,92	1,355
33	155,4	12,672	0,502	0,294	0,393	1,188	0,396	2,66	0,759	4,356	0,29	0,792	2,83	1,307
34	58,6	4,188	0,129	0,251	0,148	0,251	0,167	1,102	0,122	4,902	0,011	0,251	3,75	1,107
35	45,9	3,587	0,091	0,179	0,133	<0,300	0,175	1,178	0,152	5,092	0,014	0,274	2,96	1,090
36	106,4	4,636	0,228	0,192	0,211	0,312	0,228	1,71	0,114	2,204	0,015	0,289	1,82	1,195
37	198,9	13,868	0,37	0,395	0,487	0,966	0,403	3,108	0,386	2,839	0,025	1,075	2,93	1,355
38	118,9	7,274	0,218	0,281	0,231	0,265	0,269	2,268	0,21	3,696	0,024	0,781	2,32	1,209
39	202,4	12,39	0,361	0,281	0,286	0,437	0,37	2,604	0,487	3,486	0,033	1,092	1,93	1,356

Таблица 26 – Плотность (ρ), вязкость (ν) и состав объединенного раствора после осаждения радия и промывки осадка

Содержание компонентов в растворе, г/л (в % от исходного)												$^{228}\text{Ra} + ^{226}\text{Ra}$, кБк/г	HNO_3 , г/л	ρ , г/см ³	ν , м ² /с
P3O	Th	U	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb				
103,7 (88,7)	8,7 (8,44)	0,28 (0,24)	0,194 (0,17)	0,19 (0,16)	<0,3 (<0,01)	0,165 (0,14)	1,62 (1,39)	0,33 (0,28)	1,0 (0,86)	0,037 (0,03)	0,695 (0,59)	2,63	6,3	1,191	1,303

Таким образом, растворение гидроксидного кека и очистку от радия проводят следующим образом: в нагретый до 60 °С раствор азотной кислоты с концентрацией 6,5-7,0 моль/л, вводят определенное количество гидроксидного кека и 30% раствор перекиси водорода. После растворения в пульпу вводят нитрат бария и сульфат натрия с целью очистки раствора от радионуклидов радия путем соосаждения на осадке сульфата бария. Пульпу отстаивают в течение 72 ч и затем фильтруют. После фильтрации радий-содержащий осадок промывают и передают на захоронение. Азотнокислый раствор объединяют с промывными водами и направляют на дальнейшее выделение урана, тория и РЗЭ.

3.5 Обращение с радиоактивными отходами, образующимися при переработке монацитового концентрата

Утилизация отходов производства, в т.ч. радиоактивных, – это традиционное направление в деятельности перерабатывающих предприятий Госкорпорации «Росатом».

Основной характеристикой, определяющей потенциальную радиационную опасность производственных отходов с повышенным содержанием природных радионуклидов для населения в производственных и коммунальных условиях, является эффективная удельная активность ($A_{эфф}$) природных радионуклидов в отходах [68, 69, 71].

В зависимости от величины $A_{эфф}$ в производственных отходах, содержащих только природные радионуклиды, они разделяются на три категории, которые приведены в таблице 27 [67, 69].

Таблица 27 – Классификация производственных отходов, содержащих природные радионуклиды

Категория отходов	Эффективная удельная активность($A_{эфф}$) природных радионуклидов, Бк/кг
I	$A_{эфф} \leq 1500$
II	$1500 < A_{эфф} \leq 10\,000$
III	$A_{эфф} > 10\,000$

В случае, когда все радионуклиды рядов ^{238}U и ^{232}Th находятся в радиоактивном равновесии, значение $A_{эфф}$ природных радионуклидов в производственных отходах рассчитывается по формуле:

$$A_{эфф} = A_{Ra} + 1,3 \cdot A_{Th} + 0,09 \cdot A_K, \text{ Бк/кг}, \quad (1)$$

где, A_{Ra} и A_{Th} – удельные активности ^{226}Ra и ^{232}Th в производственных отходах, находящихся в радиоактивном равновесии с остальными членами рядов ^{238}U и ^{232}Th , Бк/кг соответственно; A_K – удельная активность ^{40}K , Бк/кг.

При нарушении радиоактивного равновесия в рядах ^{238}U и ^{232}Th эффективная удельная активность природных радионуклидов должна рассчитываться с учетом вклада отдельных гамма-излучающих радионуклидов в значение интегрального показателя $A_{эфф}$ [69].

Обращение с производственными отходами I категории в производственных условиях, включая их сбор, временное хранение, переработку и транспортирование, осуществляется без ограничений по радиационному фактору. Производственные отходы с эффективной удельной активностью природных радионуклидов до 1500 Бк/кг могут направляться для захоронения в места захоронения промышленных отходов без ограничений по радиационному фактору.

Производственные отходы II категории с эффективной удельной активностью природных радионуклидов свыше 1500 до 10000 Бк/кг направляются для захоронения на специально выделенные участки в места захоронения

промышленных отходов. При этом доза облучения критической группы населения за счет захоронения таких отходов не должна превышать 0,1 мЗв/год. Порядок, условия и способы захоронения таких производственных отходов устанавливаются органами местного самоуправления в соответствии с законодательством в области охраны окружающей среды.

Выбор мест для захоронения производственных отходов II категории и системы естественных и инженерных барьеров для ограничения миграции радионуклидов из мест захоронения в окружающую среду обосновываются в проектной документации на их захоронение.

Обращение с производственными отходами III категории с эффективной удельной активностью природных радионуклидов более 10 000 Бк/кг производится в соответствии с требованиями по обращению с низкоактивными радиоактивными отходами.

Переработка производственных отходов, содержащих только природные радионуклиды, с целью извлечения из них полезных компонентов рассматривается как обращение с минеральным сырьем и материалами с повышенным содержанием природных радионуклидов [69].

Анализ МК и продуктов его переработки проводили в Испытательной лаборатории радиационного контроля (ИЛРК) АО «ВНИИХТ», имеющей Свидетельство о состоянии измерений в лаборатории, выданное на основании акта № 505.341 (ОСИ) от 11.03.2011 года. В Свидетельстве удостоверяется наличие в ИЛРК АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (г. Москва) Госкорпорации «Росатом» условий, необходимых для выполнения измерений в закрепленной за лабораторией области деятельности. Свидетельство № 95.0205-2015 (по отраслевому реестру лабораторий организаций Госкорпорации «Росатом», прошедших оценку состояния измерений) действительно до 16 марта 2020г.

С целью определения категории радиоактивных отходов проводили альфа- и гамма-спектрометрические измерения.

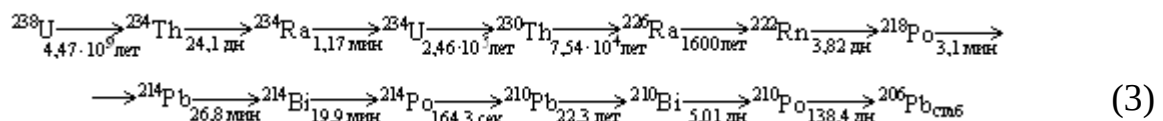
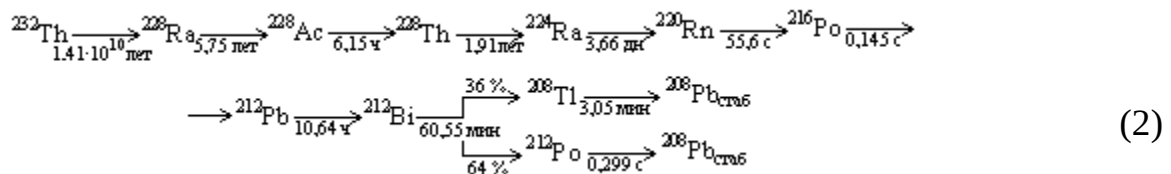
Альфа-спектрометрические измерения проводили на автоматизированном спектрометре СЭА-13П (НПЦ «Аспект») с кремниевым детектором типа Д 10А (1000 мм²). Управление измерениями и обработкой результатов осуществляли с помощью программного обеспечения SpectraLineADA. Измерения проводили по утвержденным методикам предприятия [73-76].

Для гамма-спектрометрического анализа использовали автоматизированный спектрометр Гамма-1П (ЗАО «НПЦ «АСПЕКТ») с широкополосным детектором из особо чистого германия типа ВЕ 2820 фирмы «Canberra». Энергетическое разрешение по линии 122 кэВ – 0,7 кэВ, а по линии 1332 кэВ – 1,8 кэВ. Свидетельство о поверке № 0850 действительно до 26 мая 2017 года, выдано метрологической службой ЗАО «НПЦ «АСПЕКТ».

Идентификация спектров и расчет активности производили с помощью сертифицированной программы SpectraLineGP фирмы ООО «ЛСРМ» для прецизионной обработки спектров.

В природных условиях радиоактивное равновесие в геологических образцах может быть нарушено вследствие процесса миграции одного или нескольких членов семейства.

Ниже представлены цепочки радиоактивного распада, характеризующие изотопный состав отходов.



Результаты измерений величины активности радионуклидов в нерастворимых осадках представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Содержание гамма- излучающих радионуклидов в нерастворимых осадках.

Нуклид	Удельная активность γ -излучающих нуклидов в нерастворимых осадках, Бк/г		
	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Ряд Th-232			
Th-232	210 ± 40	214 ± 43	67 ± 14
Th-228	200 ± 40	304 ± 61	77 ± 15
Ra-228	180 ± 30	290 ± 50	85 ± 15
Ряд U-238			
Th-230	64 ± 15	72 ± 14	34 ± 7
Ra-226	96 ± 20	67 ± 11	21 ± 4
Rn-220	52 ± 10	58 ± 9	16 ± 3
Pb-210	49 ± 10	38 ± 8	15 ± 4
Po-210	42 ± 10	36 ± 7	16 ± 3
K-40	$0,40 \pm 0,10$	$0,35 \pm 0,10$	$0,40 \pm 0,10$

Из результатов, приведенных в таблице 28 следует, что равновесие в цепочках распада (1) и (2) в основном, установилось, и можно рассчитать $A_{эфф}$ для каждого образца нерастворимого осадка в соответствии с формулой (1). Рассчитанные значения $A_{эфф}$ для образцов №№1, 2 и 3 составляют 369, 345 и 108 Бк/г соответственно. Среднее значение $A_{эфф}$ для трех образцов нерастворимых осадков составляет 274 кБк/кг, что, в соответствии с [84] классифицируется как III категория производственных отходов, содержащих природные радионуклиды и обращение с ними, производится в соответствии с требованиями по обращению с низкоактивными отходами.

Расхождение в величине измеренной активности радионуклидов в образцах №№ 1 и 2 с одной стороны и № 3 с другой, связано с природным неоднородным распределением радионуклидов в МК.

В качестве способа обращения с данной категорией отходов существуют несколько вариантов их кондиционирования:

- цементирование;
- остекловывание;
- битумирование.

Твердые радиоактивные отходы (ТРО), полученные в результате гидрометаллургической переработки руд и представляющие собой тонкодисперсный продукт, обладают способностью к вторичному загрязнению окружающей среды. Это связано с тем, что после химического воздействия на руду становится возможной высвобождение радиоактивных металлов из основной матрицы минерала и их способность к миграции при контакте с атмосферными осадками или подземными водами.

При переработке монацита радиоактивный осадок, полученный при очистке азотнокислых растворов от радия, содержит радионуклиды уранового и ториевого рядов, в т.ч. наиболее жестко нормируемые по содержанию в атмосферном воздухе ^{226}Ra и ^{228}Ra . Соединения урана легко мигрируют с поверхностными и подземными водами, а изотопы радия при распаде образуют радиоактивный газ – радон. Поэтому ТРО запрещено захоранивать без предварительной иммобилизации, т.к. они могут стать источником загрязнения окружающей среды из-за вымывания из них урана, радия и полония под воздействием атмосферных осадков и в результате выделения радона [77-80].

Для кондиционирования на ФГУП «ПО «МАЯК» в основном используется отверждение САО в матричные материалы различного типа, например, в цементную матрицу [82].

Цементирование радиоактивных отходов (РАО) – один из основных методов

их кондиционирования. Причина его широкого распространения – негорючесть, непластичность кондиционированного продукта, простота технологического процесса. Метод цементирования осуществляют в зависимости от вида РАО, как правило, двумя способами:

- наполнение контейнера РАО и последующая заливка их цементным раствором при одновременном вибрировании контейнера;
- перемешивание РАО с компонентами цементного раствора в смесителе и отверждение приготовленного цементного компаунда в контейнере.

В результате «схватывания» цемента образуется прочное камневидное тело, препятствующее вымыванию из РАО радиоактивных элементов и вредных химических веществ под воздействием как атмосферных осадков, так и грунтовых вод. Твердение цементного компаунда протекает в течение продолжительного времени (до 15 суток), постепенно увеличивая его устойчивость к окружающей их среде, обеспечивая долговечность захоронения РАО. Использование цементирования РАО позволяет повысить радиационную безопасность захоронения отходов и обеспечить отсутствие вторичного радиоактивного загрязнения окружающей среды.

Иммобилизация радиоактивного кека, полученного при азотнокислом вскрытии монацита и очистки азотнокислых растворов от радия, включает в себя следующие операции:

1. Загрузка влажного радиоактивного кека в барабанный смеситель.
2. Шихтовка кека с цементом в барабанном смесителе и приготовление цементного теста.
3. Заливка цементного теста в контейнеры (200-литровые бочки) при одновременном вибрировании контейнера.
4. Выдержка контейнеров на спец. площадке для «схватывания» теста и получения монолитного цементного компаунда и для разложения короткоживущих изотопов*.

5. Захоронение цементного компаунда в емкостях-хранилищах приповерхностного типа или подземных хранилищах.

* Период полураспада ^{214}Pb , ^{212}Pb , ^{212}Bi , ^{214}Bi , ^{220}Rn , ^{222}Rn , ^{210}Bi и $^{208}\text{Tl} \leq 5$ суток

Технологическая схема утилизации радиоактивного осадка переработки монацита приведена на рисунке 14.

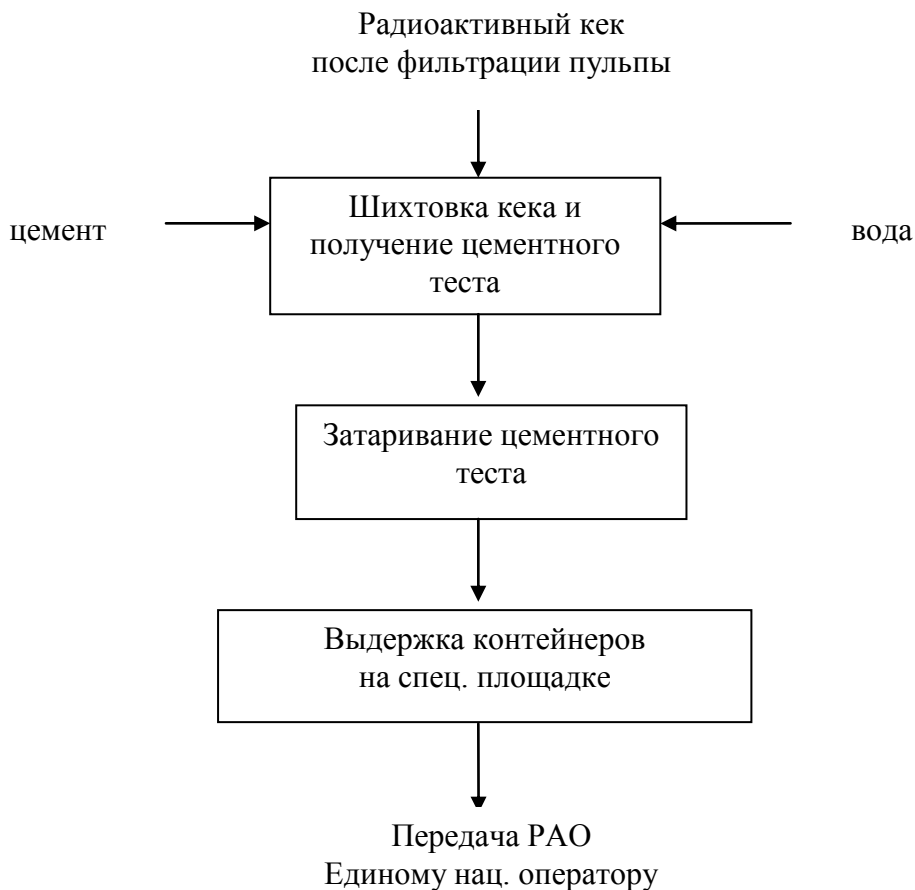


Рисунок 14 – Принципиальная технологическая схема утилизации радиоактивного осадка переработки монацита

Проведен анализ вариантов обращения с радиоактивными отходами, образующимися при переработке монацитового концентрата в соответствии с технологической схемой, разрабатываемой АО «ВНИИХТ», в случае размещения перерабатывающего производства на ФГУП «ПО «Маяк» [82]. Основная активность

после выщелачивания монацита остается в промытом осадке, так как при выщелачивании образуются нерастворимые фосфаты и карбонаты основных дочерних радионуклидов – ^{228}Ra и ^{226}Ra .

Фосфатно-щелочной раствор, полученный на стадии фильтрации и промывки осадка, а также маточный раствор после осаждения оксалатов и их промывки не содержат радиоактивных примесей.

В результате проведенных исследований установлено, что утилизация радиоактивных отходов от переработки монацитового концентрата при размещении данного производства на площадке ФГУП «ПО «Маяк» возможна.

Цементирование на предприятии ФГУП «ПО «Маяк» проводят в соответствии с утвержденными стандартами [84, 85].

Кроме того, при проведении исследований:

- разработана методика аналитического и радиохимического контроля продуктов переработки – раствора РЗЭ, тория и урана, образующихся после вскрытия монацитового концентрата [81].

- даны рекомендации по аналитическому и радиохимическому контролю растворов и осадков, образующихся в процессе переработки монацитового концентрата с целью получения чистых РЗЭ.

Для определения радионуклидов радия (^{226}Ra и ^{228}Ra) предложен метод гамма-спектрометрии, при котором измеряется радиоактивность ^{228}Ac , являющегося дочерним радионуклидом ^{228}Ra . Для определения долгоживущих радионуклидов – ^{238}U , ^{232}Th , а также РЗЭ и примесных элементов предложены методы масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (РФС). Метод МС-ИСП может быть использован с минимальной пробоподготовкой для исследования жидких проб, тогда как метод РФС может быть использован для исследования осадков.

3.6 Экстракционное извлечение урана из растворов РЗЭ

Цель настоящих исследований состоит в проверке схемы очистки раствора РЗЭ от урана экстракцией трибутилфосфатом (ТБФ). Необходимо было подтвердить и обосновать возможность применения 5 %-ного раствора ТБФ для полного селективного извлечения урана, исключаящего соэкстракцию тория и РЗЭ в условиях разрабатываемой технологии.

В мировой практике ТБФ является основным экстрагентом в технологии аффинажа природного урана. В качестве разбавителя используют углеводородные реагенты с температурой вспышки 60-70 °С [86-90].

Выбор концентрации экстрагента обусловлен необходимостью селективно извлечь уран и получить урановый концентрат свободный от тория и РЗЭ. Известно, что ТБФ в определенных условиях успешно экстрагирует торий и РЗЭ. После извлечения урана раствор направляют на дальнейшее извлечение ценных компонентов.

Предварительные исследования проводили на модельных растворах различного состава. Затем – на реальном растворе, полученном в результате операций предусмотренных технологической схемой. Для модельных растворов помимо ТБФ была проверена смесь экстрагентов ТБФ и фосфиноксида разнорадикального (ФОР), как наиболее эффективного экстрагента урана из азотнокислых растворов. В качестве разбавителя использовали керосин марки КО-25.

ТБФ – 100 % [91] приобретен в НПО «Волгоградхимпром». ФОР – опытная партия, синтезирован в АО «ВНИИХТ» [92].

После приготовления раствора экстрагентов заданной концентрации в керосине дополнительной подготовки органической фазы не проводили.

Для исследования равновесного распределения урана, тория и РЗЭ между водной и органической фазами снимали изотермы экстракции. В отдельных случаях экстракцию урана проводили методом исчерпывания.

Процесс вели в делительной воронке, при различном соотношении фаз в течение 3 минут. После расслаивания фаз, рафинат фильтровали и определяли аналитические концентрации извлекаемых компонентов.

Реэкстракцию проводили 10 % раствором карбоната натрия.

Распределение урана, тория и РЗЭ между водной и органической фазами контролировали по их содержаниям в рафинатах, в водных и содовых реэкстрактах.

Известно, что коэффициент распределения урана для ТБФ зависит от концентрации азотной кислоты и проходит через максимум в области концентрации HNO_3 примерно 5,5 моль/л [93- 95].

Помимо концентрации азотной кислоты, значительное влияние на коэффициент распределения урана оказывает концентрация нитрат-иона: с повышением концентрации нитрат-иона коэффициент распределения урана возрастает во всем интервале концентраций NO_3^- .

Повышение коэффициентов распределения урана достигается при использовании более эффективных, чем ТБФ, нейтральных экстрагентов или их смесей (фосфонаты и фосфинаты). В качестве добавки нами был использован изоамилдиалкилфосфиноксид (смесь C_7H_{15} - C_9H_{19}) или фосфиноксид разнорадикальный (ФОР):

Для сравнения были выбраны системы состава: 5 % ТБФ + 2,5 % ФОР в керосине. Солевой фон водной фазы создавали путем нейтрализации азотной кислоты заданной концентрации 1 моль/л сухим NaOH до $\text{pH} = 1$. Содержание урана составляло – 0,6 г/л.

Изотермы экстракции урана представлены на рисунке 15. Из графических данных видно, что даже небольшая добавка к 5 % ТБФ ФОР (1,0 %) позволяет эффективно извлекать уран из водной фазы при невысокой концентрации

высаливателя ($\text{NaNO}_3=1,0$ моль/л). Для ТБФ приведены данные для раствора без высаливателя и в присутствии 4 моль/л NaNO_3 . Концентрация урана в рафинатах экстракции составила для раствора ТБФ 20 мг/л, для смесей экстрагентов 3-6 мг/л. Видно, что при введении в экстракционную систему ФОР резко увеличивается крутизна изотермы, что потребует гораздо меньшего числа ступеней экстракции при извлечении урана. В то же время для 5 %-ного раствора ТБФ в присутствии 4 М NaNO_3 величина насыщения ураном 3,9 г/л даже несколько превышает значение для смеси с 1% ФОР (3,3 г/л) при равновесной концентрации урана в рафинате 0,3 г/л.

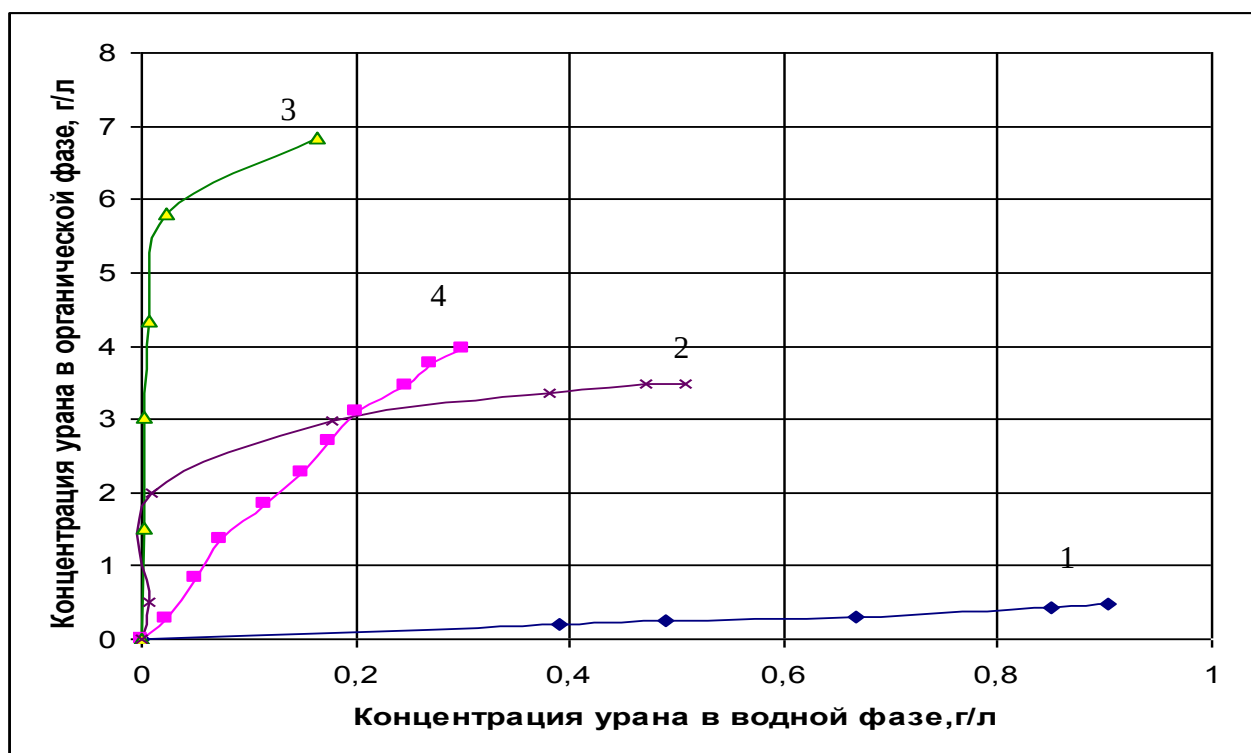


Рисунок 15 – Изотермы экстракции урана: 1-5 % ТБФ из раствора: $U - 0,97$ г/л без высаливателя; 2-5 % ТБФ из раствора: $U - 0,6$ г/л, $\text{NaNO}_3 - 4,0$ М; 3-5 % ТБФ+2,5 % ФОР из раствора: $U - 0,6$ г/л, $\text{NaNO}_3 - 1,0$ М; 4-5 % ТБФ+1,0 % ФОР из раствора: $U - 0,6$ г/л, $\text{NaNO}_3 - 1,0$ М

На селективное извлечение урана из азотнокислых растворов, поступающих на переработку, помимо кислотности исходного водного раствора и наличия в нём

нитрат-ионов может оказывать влияние, присутствующий в большем количестве по сравнению с ураном, торий.

Известно, что многие органические фосфорсодержащие соединения образуют с торием комплексные соединения [95]. Так, при использовании неразбавленного ТБФ коэффициент распределения тория составляет 5-10 при концентрации азотной кислоты 1 моль/л и возрастает до 100-400 для азотной кислоты с концентрацией 5-15 моль/л. При использовании ТБФ разбавленного в керосине или другом возможном разбавителе коэффициент распределения тория для 4-8 моль/л азотной кислоты составляет примерно 4. Если концентрация азотной кислоты ниже 0,5 моль/л, коэффициенты распределения тория настолько малы, что разбавленную кислоту можно использовать в качестве реэкстрагирующего раствора для перевода тория из ТБФ в водный раствор.

Учитывая, что в нашем случае концентрация азотной кислоты будет еще ниже, можно предположить, что торий не будет извлекаться совместно с ураном. Для подтверждения был проведен следующий эксперимент.

Определили влияние pH исходного водного раствора на экстракцию тория, урана и редкоземельных элементов при их совместном присутствии 5 %-ным раствором ТБФ в керосине. Для этого приготовили раствор, моделирующий раствор выщелачивания, поступающий на экстракцию урана состава, г/л: U – 0,28; Th – 7,5; РЗЭ – 99,5 в виде азотнокислых солей.

Реэкстракцию элементов из органической фазы проводили 0,02 М раствором азотной кислоты при отношении фаз О:В = 1:1 в две ступени.

Из результатов экспериментов (таблица 29) следует, что торий и редкие земли в выбранном интервале кислотности практически не экстрагируются 5 %-ным раствором ТБФ. Колебания в концентрациях тория и РЗЭ в рафинатах экстракции, по-видимому, связаны с допустимой погрешностью аналитического определения элементов.

Таблица 29 – Распределение урана, тория и РЗЭ в водной и органической фазах зависимости от равновесного pH раствора (органическая фаза: 5 % ТБФ в керосине; водная фаза г/л: U – 0,28; Th – 7,5; РЗЭ – 99,5)

pH, равн	C(U) ^{водн} , г/л	C(U) ^{орг} , г/л	D _U	C(Th) ^{водн} , г/л	C(Th) ^{орг} , г/л	C(ΣРЗЭ) ^{водн} , г/л	C(ΣРЗЭ) ^{орг} , г/л
0,5	0,108	0,182	1,7	7,1	<0,01	97,1	<0,01
1,0	0,115	0,166	1,4	7,0	<0,01	95,9	<0,01
2,0	0,120	0,180	1,5	7,2	<0,01	97,0	<0,01

На основании полученных данных по экстракции урана, тория и редкоземельных элементов можно сделать вывод о принципиальной возможности отделения урана от тория и РЗЭ из азотнокислых растворов при pH = 1 раствором трибутилфосфата в керосине. Добавление ФОР к ТБФ положительно влияет на извлечение урана. Но при этом реэкстракция водой из смеси экстрагентов невозможна.

Полученный после очистки от радия азотнокислый раствор (таблица 29) характеризуется низким содержанием урана на фоне высоких концентраций тория и РЗЭ, pH раствора равен 1. Экстракцию урана проводили методом исчерпывания, при соотношении органической и водной фаз О:В = 1:2 за три контакта.

Несмотря на положительные результаты по экстракции урана смесью экстрагентов ТБФ+ФОР, в дальнейшем возникают трудности с реэкстракцией урана из данной смеси. Кроме того, в настоящее время экстрагент ФОР не выпускается промышленностью, что не позволяет рекомендовать его для промышленного применения.

Проведенные эксперименты показали, что для технологической операции извлечения урана из азотнокислого раствора РЗЭ необходимо применять метод экстракции 5 % ТБФ в керосине. Также это связано с его доступностью и низкой стоимостью.

После первого контакта насыщенную органическую фазу направляли на реэкстракцию, а водную фазу отфильтровывали и делили на две части – одна

переходила на следующую стадию экстракции и использовалась для дальнейшего исследования, другую отбирали с целью определения аналитических концентраций урана, тория и суммы редкоземельных элементов. Резэкстракцию проводили дистиллированной водой (два последовательных контакта, при О:В = 2:1) и 5 % раствором карбоната натрия (1 контакт, при О:В = 1:1). После второго и третьего контакта повторили последовательность действий описанных выше. Резэкстракцию после третьего контакта проводили 5 % раствором карбоната натрия (1 контакт, при О:В = 1:2).

В результате эксперимента получен рафинат с содержанием урана менее 0,004 г/л, который передавали для последующего извлечения тория и РЗЭ.

Первый водный урановый резэкстракт содержал уран в количестве 0,37 г/л, торий менее 0,01 г/л, РЗЭ менее 0,01 г/л. Концентрация урана во втором и третьем резэкстрактах составляла 0,02 г/л и 0,005 г/л соответственно.

Извлечение урана из растворов и выделение его в виде химических концентратов (желтого кека) в соответствии с требованиями международного стандарта качества ASTM C 967-18 проводили по известным ионообменным технологиям [96, 97].

Таким образом, проведенные исследования показали возможность применения жидкостной экстракции 5 %-ным раствором ТБФ в керосине для отделения урана от редкоземельных элементов и тория в схеме переработки монацитового концентрата.

На основании полученных данных и опыта действующих отечественных и зарубежных производств по экстракционному извлечению урана из азотнокислых растворов предлагается технологическая схема (рисунок 16), основные параметры процесса и рекомендации по созданию участка очистки растворов от урана методом жидкостной экстракции в составе опытно-промышленной установки переработки монацитового концентрата.

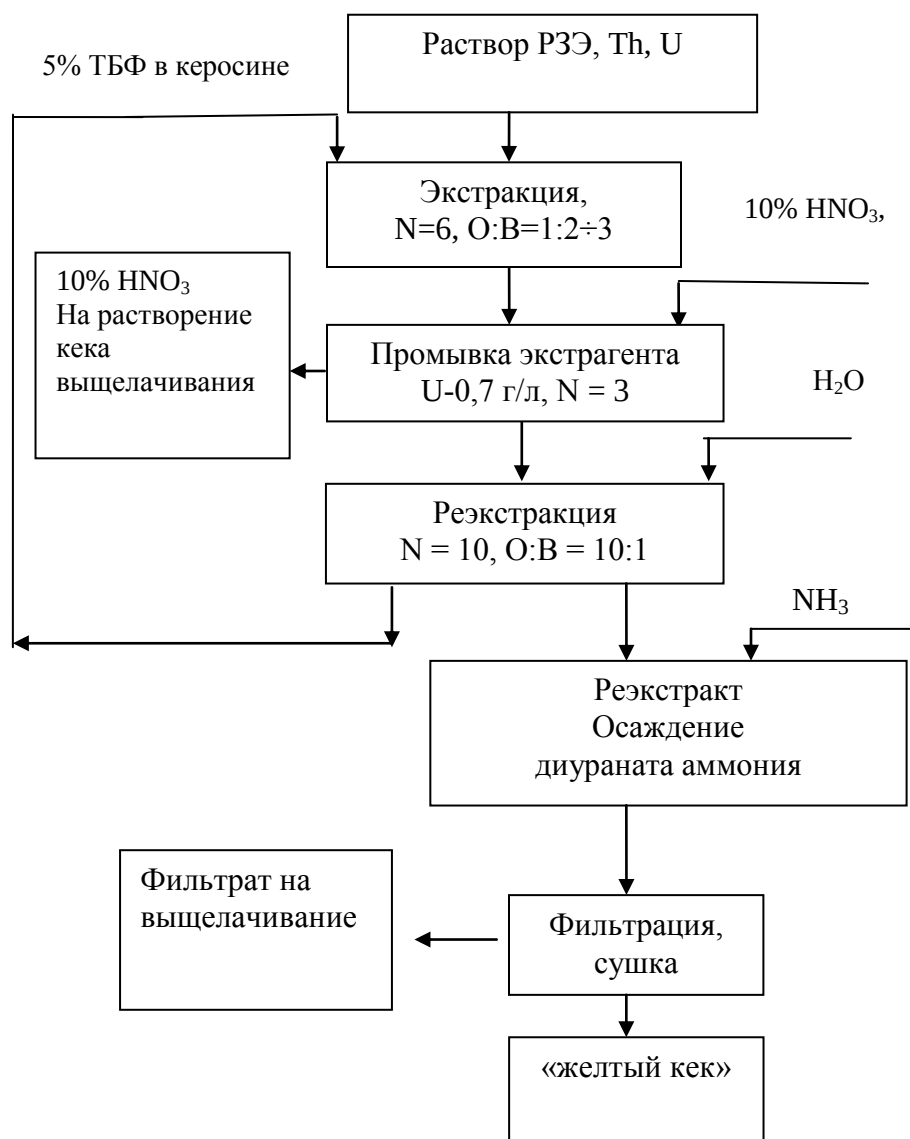


Рисунок 16 – Технологическая схема экстракционного извлечения урана

3.7 Получение оксида тория и дезактивированных оксидов РЗЭ

3.7.1 Фильтрация после азотнокислого выщелачивания

Азотнокислый раствор, полученный после выделения урана, поступал в реактор, снабженный мешалкой, затем при перемешивании в реактор подавали 8 моль/л раствор NaOH до pH 4,8 при комнатной температуре. При этом происходит осаждение тория и примесей цветных металлов, в первую очередь, железа. РЗЭ при

этом значении рН остаются в растворе. После достижения рН 4,8 пульпу перемешивали в течение 2 ч и выдерживали в течение суток.

Затем проводили исследования по получению осветленного азотнокислотного раствора, направляемого для извлечения тория и суммарного концентрата редкоземельных элементов.

Для получения осветленного азотнокислотного раствора использовали новый, ранее не применявшийся в технологии переработки монацитового концентрата технологический метод – центрифугирование.

Исследования проводили с применением центрифуги SIGMA 3-16P. На получение осветленного фугата существенное влияние оказывают число оборотов центрифуги и времени центрифугирования на влажность осадка.

В ходе проведения работы число оборотов мешалки варьировалась от 1000 до 3000 об/мин., время центрифугирования изменялось от 2 до 20 минут.

В таблицах 30, 31 и на рисунках 17 и 18 представлены результаты исследования влияния числа оборотов центрифуги n и времени центрифугирования t на содержание взвесей в фугате и влажность осадка. Содержание взвесей в фугате определялось фотоколориметрическим методом анализа с использованием фотоколориметра ФЭК-56 по известной методике, представленной в [98, 99]. Из таблиц 30 и 31 видно, что при увеличении числа оборотов и времени центрифугирования содержание взвесей в фугате и влажность полученных осадков снижаются. При числе оборотов 3000 об/мин и времени центрифугирования 6 мин получены фугат с содержанием взвесей менее 2 мг/л и осадок с влажностью не более 19 %. При этом дальнейшее увеличение времени центрифугирования (и числа оборотов) не позволило достигнуть существенного повышения показателей.

Таблица 30 – Влияние числа оборотов центрифуги и времени центрифугирования на содержание взвесей в фугате

Время центрифугирования, мин.	Содержание взвесей в фугате при различном числе оборотов центрифуги, об/мин		
	1000	2000	3000
2	18,8	10,3	9,0
4	14,2	6,7	5,3
6	8,5	3,6	1,9
10	8,4	3,3	1,5

Таблица 31 – Влияние числа оборотов центрифуги и времени центрифугирования на влажность осадка

Время центрифугирования, мин.	Влажность осадка, % масс.		
	1000об/мин	2000об/мин	3000об/мин
2	26,7	23,4	22,5
4	22,8	20,5	19,7
6	20,7	19,5	18,7
10	20,5	19,3	18,5

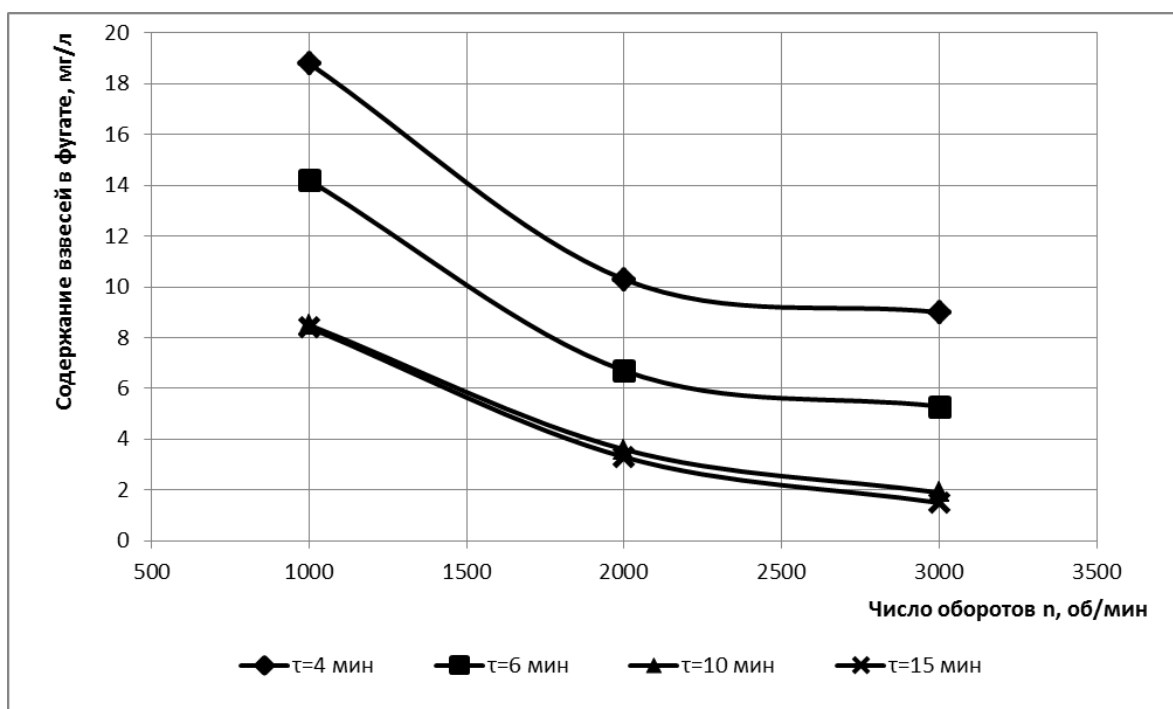


Рисунок 17 – Влияние числа оборотов центрифуги и времени центрифугирования на содержание взвесей в фугате

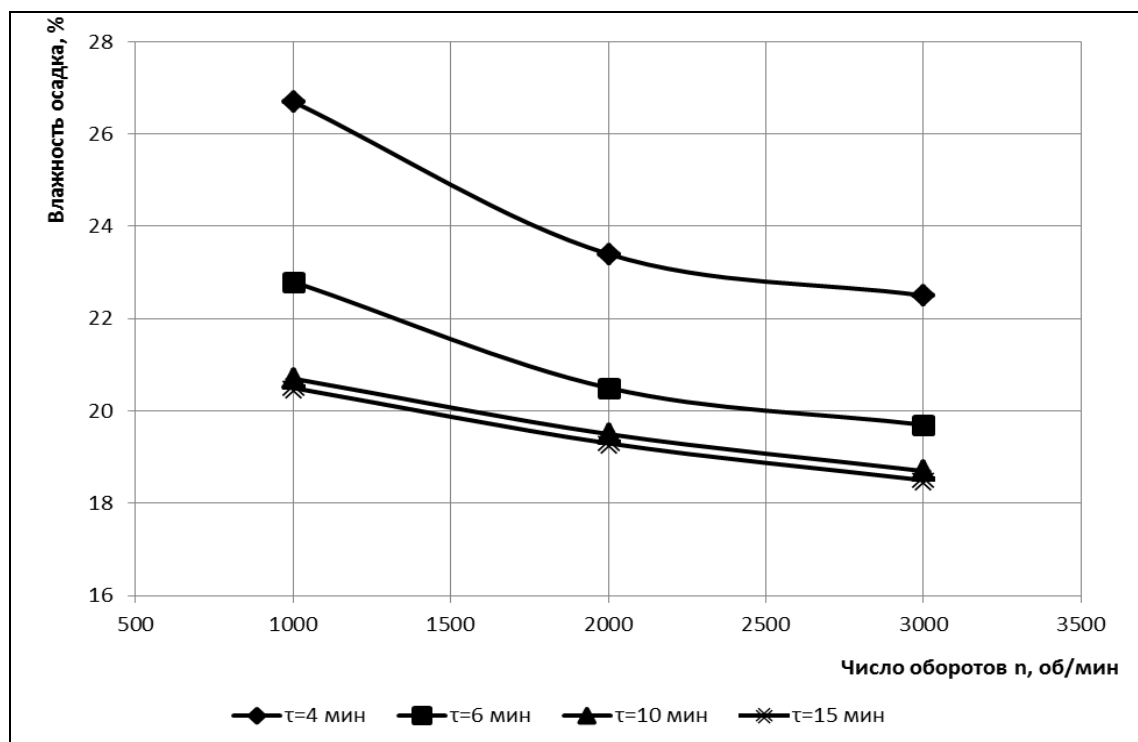


Рисунок 18 – Влияние числа оборотов центрифуги и времени центрифугирования на влажность осадка

Осадок железо-ториевого кека промывали репульпацией водой с pH 4,8 в течение 1 часа при температуре 20-25 °С. После отделения промывного раствора центрифугированием, промывной раствор объединяли с азотнокислым раствором, полученным после отделения железо-ториевого кека. Объединенный азотнокислый раствор поступал на стадию осаждения оксалатов РЗЭ. Железо-ториевый кек направляли на стадию растворения азотной кислотой [100-102].

В реактор, снабженный мешалкой, подавали азотную кислоту. Затем в реактор при перемешивании порционно подавали железо-ториевый кек. Растворение кека проводили до достижения равновесной концентрации HNO_3 около 4 моль/л. Полученный раствор поступал на экстракционное выделение тория. Состав исходного раствора, поступающего на осаждение кека, представлен в таблице 31.

3.7.2 Получение оксида тория

Экстракцию тория проводили 40 %-ным раствором ТБФ в керосине в противоточном режиме [103, 104]. Раствор ТБФ подавали в первую камеру по ходу органической фазы. В пятую камеру подавали 4 моль/л раствор азотной кислоты для насыщения ТБФ азотной кислотой. Азотную кислоты, вытекающую из первой камеры каскада, направляли на доукрепление ее до 4 моль/л и возвращали в каскад. ТБФ из пятой камеры поступал в шестую камеру экстракционной секции каскада. Раствор ТБФ, вытекающий из десятой камеры каскада, поступал в одиннадцатую камеру промывной секции каскада. Раствор ТБФ, вытекающий из шестнадцатой камеры промывной секции каскада поступал в семнадцатую камеру реэкстракционной секции каскада. Раствор ТБФ, вытекающий из двадцать пятой камеры реэкстракционной секции каскада возвращается в первую камеру каскада. В двенадцатую секцию подавали исходный раствор, объединенный с промывным. Соотношение $V_0:V_B$ в экстракционной части 2:1. Из шестой камеры экстракционной секции каскада выводили рафинат экстракции, который поступал на стадию

осаждения оксалатов РЗЭ и тория. После отделения осадка оксалатов, раствор объединяли с растворами, полученными на стадиях осаждения оксалата тория и оксалатов РЗЭ. Объединенный раствор направляли на утилизацию. Осадок оксалатов тория и РЗЭ направляли на сушку и прокаливание с получением оксидов РЗЭ и тория. Полученные оксиды направляли на стадию обработки гидроксидного кека азотной кислотой. Промывной раствор подавали в семнадцатую камеру промывной секции каскада. Промывка осуществлялась 4 моль/л азотной кислотой при $V_O:V_{\text{пр}} = 8:1$. Реэкстракция тория проводилась подкисленной до $\text{pH} = 1$ водой при $V_O:V_B = 1:1$. Полученный реэкстракт, содержащий торий и незначительное количество РЗЭ, поступал на стадию осаждения оксалата тория. Осаждение оксалата проводили в реакторе, снабженном мешалкой. В реактор при перемешивании вводили реэкстракт каскада и раствор щавелевой кислоты с концентрацией 90 г/л. Перемешивание осуществлялось в течение 2 часов. Затем полученную пульпу выдерживали в течение суток. Пульпу фильтровали на нутч-филтре и промывали раствором щавелевой кислоты с концентрацией 2 г/л при $T:Ж = 1:5$. Маточный и промывной растворы объединяли. Оксалат тория направляли на сушку, которая осуществлялась в сушильном шкафу в течение 2 часов при температуре 100 °С. Высушенный оксалат тория направляли на прокаливание в муфельную печь при температуре 900 °С в течение 4 часов.

В таблице 32 приведено содержание компонентов в азотнокислых растворах до очистки от радия .

В таблицах приведены составы растворов и продуктов технологической схемы: состав объединенного раствора, поступающего в экстракционную секцию каскада (таблица 33); состав рафината экстракции (таблица 34); состав оксидов, полученных при прокаливании оксалатов из рафината (таблица 35); состав оксида тория (таблица 36).

Таблица 32 – Содержание компонентов в азотнокислых растворах до очистки от радия

содержание компонентов в азотнокислых растворах до очистки от радия, г/л																
№	ΣРЗЭ	Th	U	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb	Ra ²²⁸ +Ra ²²⁶ , кБк/кг	кислотность, г/л	ρ, г/мл	ν, м ² /с
31	271,2	21,0	0,75	0,45	0,650	1,25	0,88	5,20	3,05	7,05	0,340	1,65	86100	34,58	1,479	2,651
32	276,5	21,0	0,73	0,495	0,395	<0,30	0,85	4,15	2,7	6,80	0,340	1,03	86100	20,11	1,475	2,562
33	235,5	19,2	0,76	0,445	0,595	1,80	0,60	4,03	1,15	6,60	0,440	1,20	78720	19,70	1,411	2,087
34	77,0	5,5	0,17	0,330	0,195	0,33	0,22	1,45	0,16	6,45	0,014	0,33	22591	20,86	1,132	1,192
35	60,4	4,7	0,12	0,235	0,175	<0,30	0,23	1,55	0,20	6,70	0,018	0,36	19352	39,75	1,111	1,132
36	140,0	6,1	0,30	0,253	0,278	0,41	0,30	2,25	0,15	2,90	0,020	0,38	25010	15,17	1,403	1,918
37	236,7	16,5	0,44	0,470	0,580	1,15	0,48	3,70	0,46	3,38	0,030	1,28	67691	18,96	1,393	1,965
38	141,5	8,7	0,26	0,335	0,275	0,32	0,32	2,70	0,25	4,40	0,028	0,93	35506	30,82	1,242	1,384
39	241,0	14,8	0,43	0,335	0,340	0,52	0,44	3,10	0,58	4,15	0,039	1,30	60475	25,43	1,350	2,008

Таблица 33 – Состав объединенного раствора, поступающего в экстракционную секцию каскада

эл-т	P3O	Th	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb	HNO ₃ , моль/л	ρ, г/мл	$\nu \cdot 10^3$, м ² /с
г/л	19,218	72,828	0,078	2,258	0,903	10,565	24,404	0,542	2,856	0,217	3,048	4,0	1,157	1,1918
%	14,036	53,191	0,057	1,649	0,660	7,716	17,824	0,396	2,086	0,158	2,226			

Таблица 34 – Состав рафината экстракции

эл-т	P3O	Th	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb	HNO ₃ , моль/л	ρ, г/мл	$\nu \cdot 10^3$, м ² /с
г/л	14,34	0,27	0,06	1,69	0,68	7,92	18,30	0,41	2,14	0,16	2,29	4,0	1,088	
%	29,7	0,56	0,12	3,51	1,40	16,4	37,9	0,84	4,44	0,34	4,74			

Таблица 35 – Состав оксидов, полученных при прокаливании оксалатов из рафината

эл-т	P3O	Th	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb
% масс.	86,2	1,54	0,02	0,80	0,07	4,47	6,43	0,17	0,15	0,01	0,12

Таблица 36 – Состав оксида тория

эл-т	P3O	Th	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb
%	0,15	99,85	< ПО*	< ПО*	< ПО*	< ПО*	< ПО*	< ПО*	< ПО*	< ПО*	< ПО*	< ПО*	< ПО*

*ПО – Предел обнаружения

3.7.3 Получение суммы оксидов РЗЭ

Азотнокислый раствор, полученный после осаждения железо-ториевого кека, поступал в реактор, снабженный мешалкой. В реактор подавали азотную кислоту до достижения в растворе концентрации 0,2 моль/л. Затем в реактор вводили раствор щавелевой кислоты с концентрацией 90 г/л перемешивали в течение 2 часов [105, 106]. Полученную пульпу выдерживали в течение суток. Пульпу фильтровали на нутч-фильтре и промывали раствором щавелевой кислоты с концентрацией 2 г/л при $T:Ж = 1:5$. Маточный и промывной растворы объединяли. Оксалаты РЗЭ направляли на сушку в сушильном шкафу в течение 2 ч при температуре 100 °С. Высушенные оксалаты направляли на прокаливание в муфельную печь в течение 4 ч при температуре 900 °С.

Состав раствора, поступающего на осаждение оксалатов, приведен в таблице 37. Состав объединенного раствора маточного и промывного после осаждения оксалатов РЗЭ, тория и раствора, полученного после осаждения РЗЭ и тория из рафината приведен в таблице 38, состав оксидов РЗЭ – в таблице 39.

Принципиальная схема получения оксида тория и концентрата суммы оксидов РЗЭ при переработке гидроксидного кека представлена на рисунке 19.

Таблица 37 – Состав раствора, поступающего на осаждение оксалатов

эл-т	РЗО	Th	Mg	Al	Si	P	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb	pH	ρ , г/мл	$\nu \cdot 10^3$, м ² /с
г/л	208,6	0,005	0,328	0,100	< ПО*	< ПО*	3,80	0,20	< ПО*	0,120	0,633	4,8	1,346	2,004
%	97,57	0,002	0,15	0,047	< ПО*	< ПО*	1,78	0,094	< ПО*	0,056	0,296			

*ПО – Предел обнаружения

Таблица 38 – Состав объединённого раствора маточного и промывного после осаждения оксалатов РЗЭ, тория и раствора, полученного после осаждения РЗЭ и тория из рафината

эл-т	РЗО	Th	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb	ρ , г/мл	$\nu \cdot 10^3$, м ² /с
г/л	0,001	< ПО*	0,476	0,033	0,525	0,21	2,456	0,007	5,796	0,126	0,665	0,051	0,715	1,029	0,964
%	0,009	< ПО*	4,30	0,30	4,74	1,90	22,2	0,063	52,4	1,14	6,01	0,46	6,46		

*ПО – Предел обнаружения

Таблица 39 – Состав оксидов РЗЭ

эл-т	РЗО	Th	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Zr	Pb
%	98,38	0,003	0,32	0,015	0,23	< ПО*	0,14	0,11	0,38	0,12	0,007	0,013	0,29

*ПО – Предел обнаружения

В соответствии с СПОРО-2002 содержание Th в суммарном концентрате редкоземельных элементов не должно превышать 0,024 масс. % по отношению к редким землям [68]. По данным таблицы 38 концентрация тория в оксиде РЗЭ составляет 0,003%, что на порядок ниже установленной нормы.

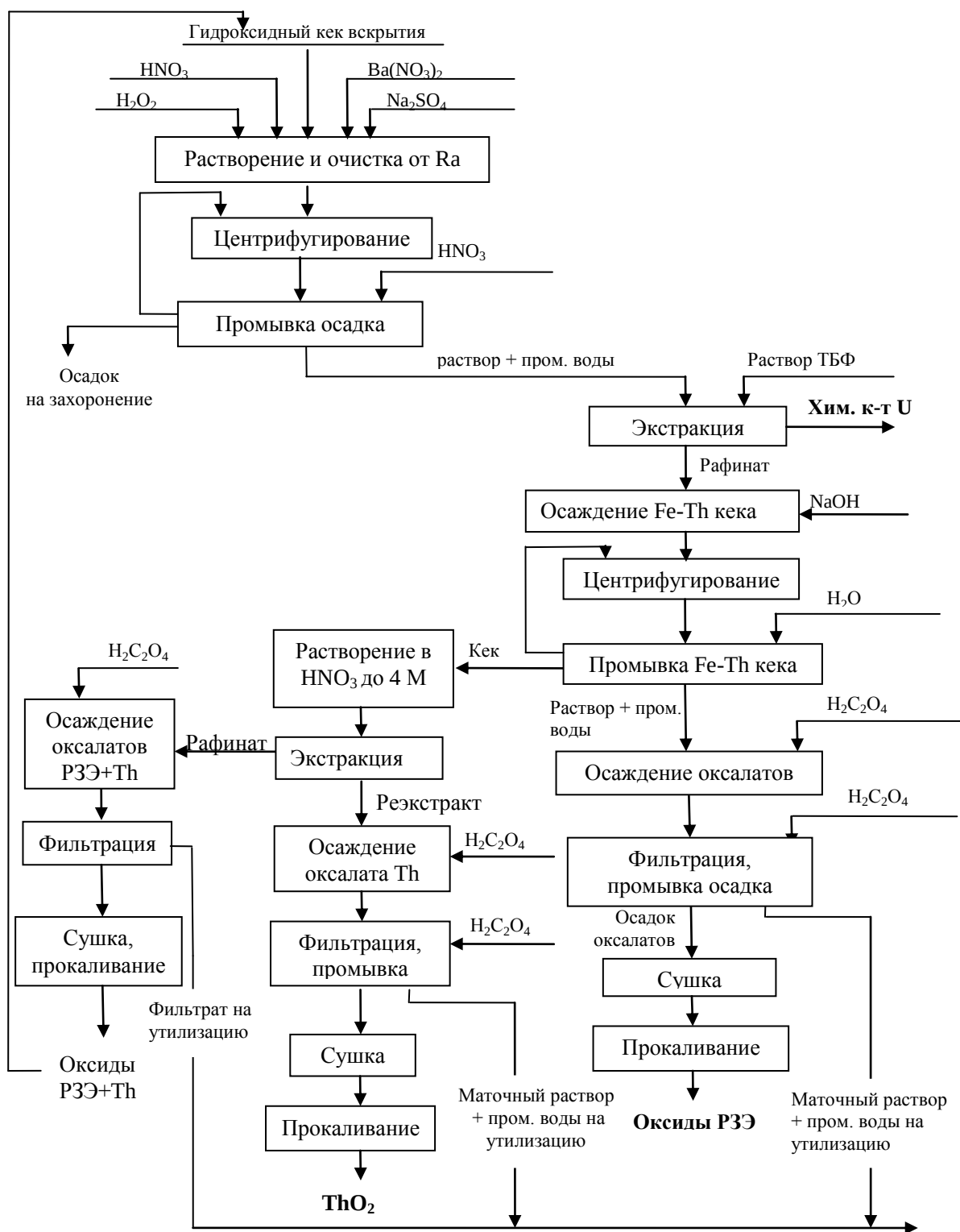


Рисунок 19 – Принципиальная схема получения оксида тория, концентрата урана и суммы оксидов PЗЭ при переработке гидроксидного ке́ка

3.8 Технологические режимы проведения процессов

В результате проведения работ разработана технология переработки монацита с получением дезактивированного редкоземельного концентрата и оксида тория и выбраны оптимальные технологические режимы проведения процессов (таблица 40).

Таблица 40 – Технологические режимы проведения процессов переработки монацитового концентрата по разработанной АО «ВНИИХТ» технологии

Вскрытие монацита	
Крупность помола	- 44 мкм
Расход щелочи	2 кг/кг монацитового концентрата
Время контактирования	3 часа
Температура процесса	170 °С
Промывка кека вскрытия	
Промывка водой	до pH 7-8
Температура промывки	95 °С
Время контактирования	1 час
Обработка гидроксидного кека азотной кислотой	
Расход азотной кислоты (100 %)	0,82 кг/кг сухого кека
Концентрация азотной кислоты	6,5 моль/л
Расход перекиси водорода (100 %)	0,087 кг/кг сухого кека
Температура процесса	60 °С
Время процесса	2 часа
Очистка азотнокислого раствора от радия	
Расход нитрата бария в мольном отношении Ba/Th	1,1
Расход сульфата натрия в мольном отношении Na ₂ SO ₄ /Ba	1,05
Температура процесса	60 °С
Время контактирования	2 часа
Время отстаивания	72 часа
Содержание ²²⁸ Ra+ ²²⁶ Ra в очищенном растворе	не более 2,6 Бк/г раствора
Экстракционная очистка от урана	
Экстрагент	5 %-ный раствор ТБФ в керосине
Поток экстрагента	100-120 л/час
Число ступеней экстракции	6
Соотношение объемов органической и водной фаз (О:В)	1:(2-3)
Концентрация азотной кислоты в промывном растворе	10 %
Реэкстрагент	техническая вода

Продолжение таблицы 40

Число ступеней реэкстракции	10
Поток воды на реэкстракцию	10-12 л/час
Соотношение объемов фаз О:В на реэкстракции	10:1
Разделение тория и РЗЭ методом осаждения железо-ториевого кека	
Нейтрализация 8М NaOH	до pH = 4,8
Температура процесса	70 °С
Время перемешивания	2 часа
Время отстаивания	24 часа
Растворение Fe-Th кека в HNO ₃	
Расход 13М HNO ₃	0,3 кг на 1кг Fe-Th кека (до 4М HNO ₃)
Температура	T = 20~25 °С
Время	1 час
Экстракция Th	
Экстрагент	40 % ТБФ в керосине
Секция насыщения ТБФ 4М HNO ₃	5 ступеней
Секция экстракции	5 ступеней
Соотношение фаз на стадии экстракции (О:В)	2:1
Секция промывки 4М HNO ₃	6 ступеней
Соотношение фаз на стадии промывки (О:В)	8:1
Реэкстрагент	Подкисленная HNO ₃ вода, pH = 1
Секция реэкстракции	9 ступеней
Соотношение фаз на стадии реэкстракции (О:В)	1:1
Выделение тория и получение оксида тория	
Расход щавелевой кислоты	120 % от стехиометрии
Концентрация щавелевой кислоты	90 г/л
Экстрагент	40 %-ный раствор ТБФ в керосине
Время контактирования	2 часа
Время отстаивания	24 часа
Температура процесса	70 °С
Температура сушки	100 °С
Время сушки	2 часа
Температура прокаливания	900 °С
Время прокаливания	4 часа
Получение оксидов суммы РЗЭ	
Концентрация щавелевой кислоты	90 г/л
Время контактирования	2 часа
Время отстаивания	24 часа
Температура сушки	100 °С
Время сушки	2 часа
Температура прокаливания	900 °С
Время прокаливания	4 часа

3.9 Технологическая схема переработки монацитового концентрата (сравнение со схемой МЗП)

В начале 60-х годов прошлого века переработка монацита по щелочной схеме осуществлялась на «МЗП» [24, 46]. Выщелачивание монацита щелочью, разделение пульпы и промывка осадков от щелочи и гидроокисей тория и редких земель на этом предприятии осуществлялось по технологической схеме, представленной на рисунке 20.

Исходная пульпа концентрата монацита, измельчённого до крупности 2-4 мкм и соотношением Ж:Т = (2÷5):1 обрабатывалась натриевой щелочью в системе 4-х последовательно установленных реакторов при температуре 115-145 °С. Расход щелочи составил 150 % к массе твёрдого, начальная концентрация щелочи в растворе – 650 г/л. Разделение твёрдой и жидкой фаз и промывка осадков осуществлялось в системе непрерывной трёхступенчатой противоточной декантации (НПД).

В ходе выполнения исследований разработана технологическая схема переработки монацита с получением дезактивированного редкоземельного концентрата и тория (рисунок 21).

Сравнение двух схем и преимущества разработанной АО «ВНИИХТ» технологии приведены в таблице 41.

Таблица 41 – Преимущества разработанной АО «ВНИИХТ» технологии переработки монацита, по сравнению с технологией МЗП

Технологический передел	Схема МЗП	Схема АО «ВНИИХТ»	Преимущества
Щелочное вскрытие	Каскад реакторов	Автоклав	Упрощение схемы, автоматизация процесса, улучшение экономики
- продолжительность	3-4 часа	2-3 часа	Сокращение времени процесса на 1 час
- крупность монацита	10 мкм	44 мкм	Снижение затрат на измельчение и ускорение процесса фильтрования
- температура процесса	120-145 °С	170 °С	Увеличение температуры несущественно влияет на экономику
- аппаратное оформление	5 реакторов	1 автоклав	Автоматизация процесса, организация непрерывного процесса (необходимо проведение ОПИ)
Разделение твердой и жидкой фазы после обработки щелочью	Система непрерывно-противоточной декантации	Система фильтр-пресс с отжимными мембранами	Более высокая степень отмывки, меньшая влажность осадка
- степень отмывки осадка	99 %	99,5 %	Снижение расхода реагентов на дальнейшую переработку
- влажность осадка	50 %	35-40 %	Уменьшение затрат на сушку полупродукта
Очистка растворов от радионуклидов Ra	Суммарное осаждение Ra и Th	Селективное выделение радионуклидов радия на осадке сульфата бария	Сокращение радиоактивных отходов, упрощение их локализации, выделение дополнительного продукта – тория
Отделение осадков после азотнокислого растворения	Фильтрация на нутч-фильтрах	Центрифугирование	Сокращение времени, получение более чистых продуктов, уменьшение затрат на захоронение РАО
- время фильтрации	около 10 часов	1 час	Увеличение производительности
- влажность осадков	50 %	35-40 %	Уменьшение затрат на сушку осадков
- осветление	Дополнительное осветление с использованием флокулянтов	Операция отсутствует	Исключение одной технологической операции

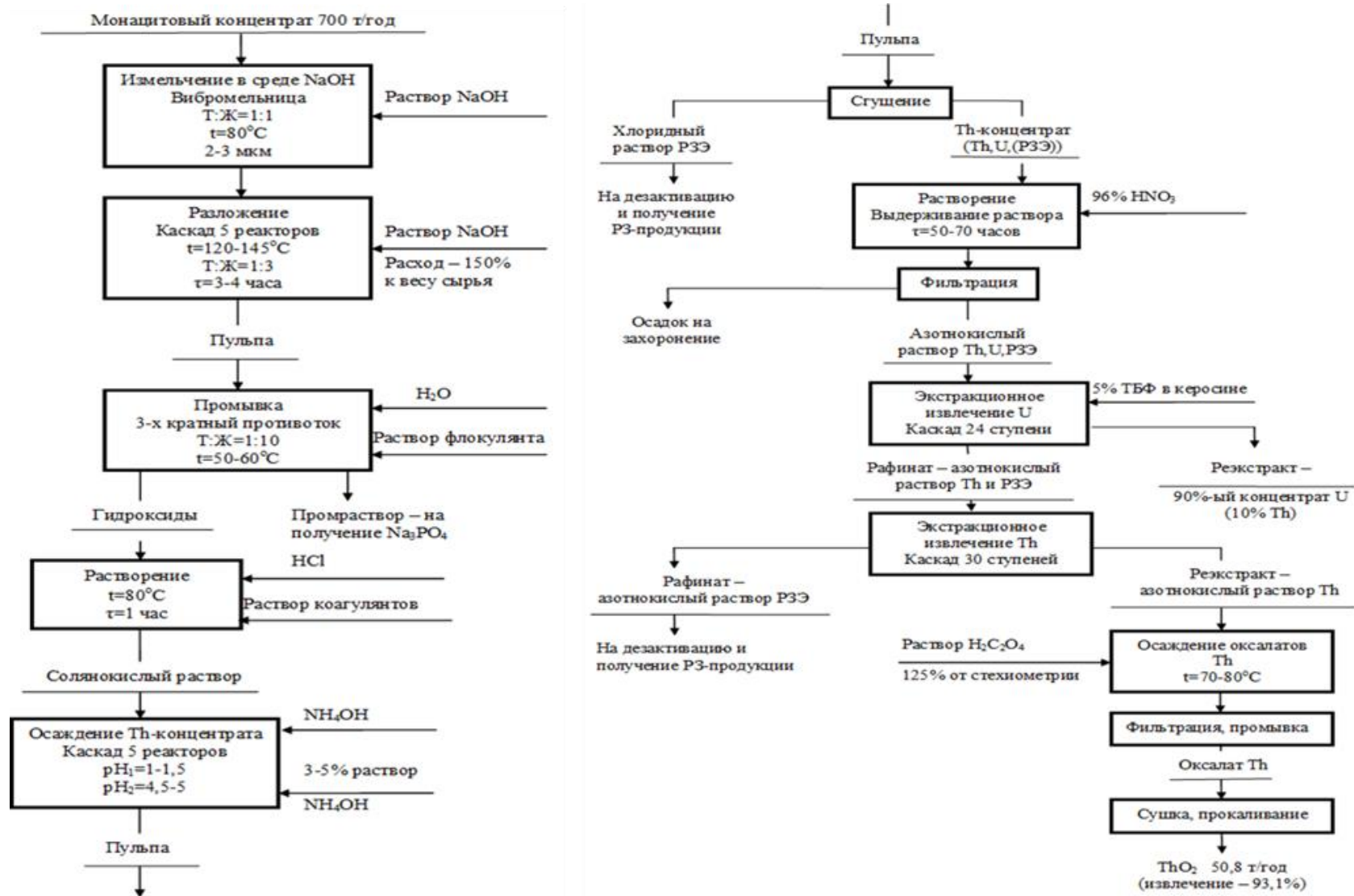


Рисунок 20 – Технологическая схема переработки монацитового концентрата на МЗП

Выводы по главе 3

1. Определены оптимальные условия щелочного автоклавного выщелачивания МК: расход щелочи (NaOH) – 2 кг/кг МК; Т:Ж=1:2, $t=170\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительность – 3 ч, давление 2-3 атм., крупность измельчения МК – 0,044 мм.
2. Оптимальные условия промывки гидроксидного осадка: Т:Ж=1:(3,5-5), $t=100-110\text{ }^{\circ}\text{C}$.
3. Поведение процессов выщелачивания и промывки обеспечивают степень извлечения, %: РЗЭ – 96, Th – 99, U – 90, фосфора – 96.
4. Для растворения гидроксидных осадков наиболее целесообразно использовать растворы азотной кислоты с концентрацией 6,5 моль/л. При этом достигается концентрация РЗЭ в растворе 150 – 200 г/л при остаточной концентрации азотной кислоты 0,3-0,5 моль/л.
5. Для очистки азотнокислого раствора от радионуклидов радия используют метод соосаждения с осадком сульфата бария. Радиоактивные осадки цементируют и передают на захоронение.
6. Для очистки азотнокислого раствора от урана может быть использован метод жидкостной экстракции урана 5 %-ным раствором ТБФ в керосине с последующей реэкстракцией урана и выделение его в виде концентрата («желтого кека»).
7. Для осветления раствора, направляемого на извлечение тория и суммарного концентрата РЭЗ, применен метод центрифугирования, что позволило сократить время осветления растворов с 10 часов до 1 часа и исключить дополнительную стадию осветления растворов.
8. Разделение тория и РЗЭ проводят путем нейтрализации азотнокислого раствора 8 М NaOH до pH 4,8. При этом торий, железо и другие примеси переходят в осадок, а РЗЭ остаются в растворе.

9. Выделение РЗЭ из раствора проводят методом оксалатного осаждения. Оксалаты РЗЭ после промывки и сушки прокаливают при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ с получением концентрата оксидов РЗЭ.

10. Торий выделяют из железо-ториевого осадка путем его растворения в азотной кислоте с последующей экстракцией 40%-ным раствором ТБФ в керосине.

11. Проведен анализ вариантов обращения с радиоактивными отходами, образующимися в соответствии с разрабатываемой схемой. Установлена возможность утилизации радиоактивных отходов при размещении данного производства на площадке ФГУП «ПО «Маяк» методом цементирования.

ГЛАВА 4 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫБОРУ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Исходные данные для организации опытно-промышленной переработки монацитового концентрата (МК):

- объем переработки МК – 500 т/год,
- число рабочих дней – 300, часов работы в сутки – 24;
- производительность установки по суммарному концентрату РЗЭ – 70 кг/час.

4.1 Вскрытие монацитового концентрата

Технологические параметры процесса:

- расход водного раствора NaOH – 184 л/час;
- режим работы автоклавной установки – непрерывный;
- температура – 170 °С;
- продолжительность обработки – 3 часа;
- расход NaOH (100 %-ный) – 2 т/т концентрата;
- концентрация водного раствора NaOH – 50-55 %;
- крупность помола концентрата – -0,044 мм (100 %).

Для расчета объема основного оборудования (автоклава) определен объем пульпы – 200 л/час, тогда рабочий объем автоклава составит 0,6 м³. Приняв коэффициент заполнения автоклава пульпой равным 0,8 – геометрический объем автоклава составит 0,75 м³.

Рекомендуемый тип автоклава – горизонтальный четырехкамерный с четырьмя вращающимися турбинными мешалками.

Интенсивность перемешивания, выраженная в критерии числа Рейнольдса для вращающихся мешалок должна быть не ниже 24500 единиц.

Автоклав должен быть рассчитан на давление до 15-20 кг/см² (20 атм) и температуру до 200 °С.

Нагрев пульпы рекомендуется осуществлять во внешних теплообменниках типа «труба в трубе» (теплообменник-рекуператор и теплообменник-подогреватель). В теплообменнике-рекуператоре нагрев осуществляется за счет теплообмена с пульпой, выходящей из автоклава; в подогревателе – водяным паром до рабочей температуры [107, 108].

Для подачи пульпы рекомендованы насосы диафрагмового типа или поршневые.

Требования к материалам корпуса автоклава, мешалок и всех деталей конструкции автоклава, теплообменников, насоса – стойкость к эрозионному износу в щелочной среде высокой концентрации.

4.2 Экстракционное извлечение урана из азотнокислых растворов

Основным оборудованием является смеситель-отстойник ящичного типа. Аппараты относятся к категории нестандартного оборудования, изготавливаются по заказу в специализированных организациях или собственными силами. Остальное оборудование представляет собой стандартное баковое оборудование и насосы для перекачивания жидкостей (таблица 42) [109, 110].

Таблица 42 – Основное оборудование для экстракционного извлечения урана из азотнокислых растворов

№ п/п	Операция	Тип аппарата	Объем, л	Материал
1	Экстракция	Горизонтальный смеситель-отстойник ящичного типа, число ступеней 6	630	Сталь X18H10T
2	Промывка	Горизонтальный смеситель-отстойник ящичного типа, число ступеней 3	100	Сталь X18H10T
3	Реэкстракция	Горизонтальный смеситель-отстойник ящичного типа, число ступеней 10	320	Сталь X18H10T
4	Фильтрация	Вакуумный нутч-фильтр	50	Фарфор
5	Насосы	1. Для перекачивания водных растворов	2	
		2. Для перекачивания органического раствора в противопожарном исполнении	2	
		1. Емкости с перемешивающими устройствами для приготовления растворов – 3 шт.	500	Ст-3
		2. Емкости – 2шт. 1шт	1000	Ст-3 X18H10T
		3. Емкости – 2шт. 1шт	500	Ст-3 X18H10T
		4. Емкости – 2шт. 1шт	250	Ст-3 X18H10T
	Емкостное оборудование	5. Емкости – 2шт. 1шт	100	Ст-3 X18H10T

4.3 Дезактивация растворов вскрытия монацита, получение оксида тория и дезактивированных оксидов РЗЭ

При выборе основного и вспомогательного оборудования пилотной установки принимался периодический режим работы при смене 6 часов.

Аппаратурные схемы процессов обработки гидроксидного кека азотной кислотой, дезактивации, выделения урана, получения оксидов тория и РЗЭ представлены на рисунках 22, 23. Позиции оборудования приводятся в соответствии с аппаратурной схемой (таблицы 43-44).

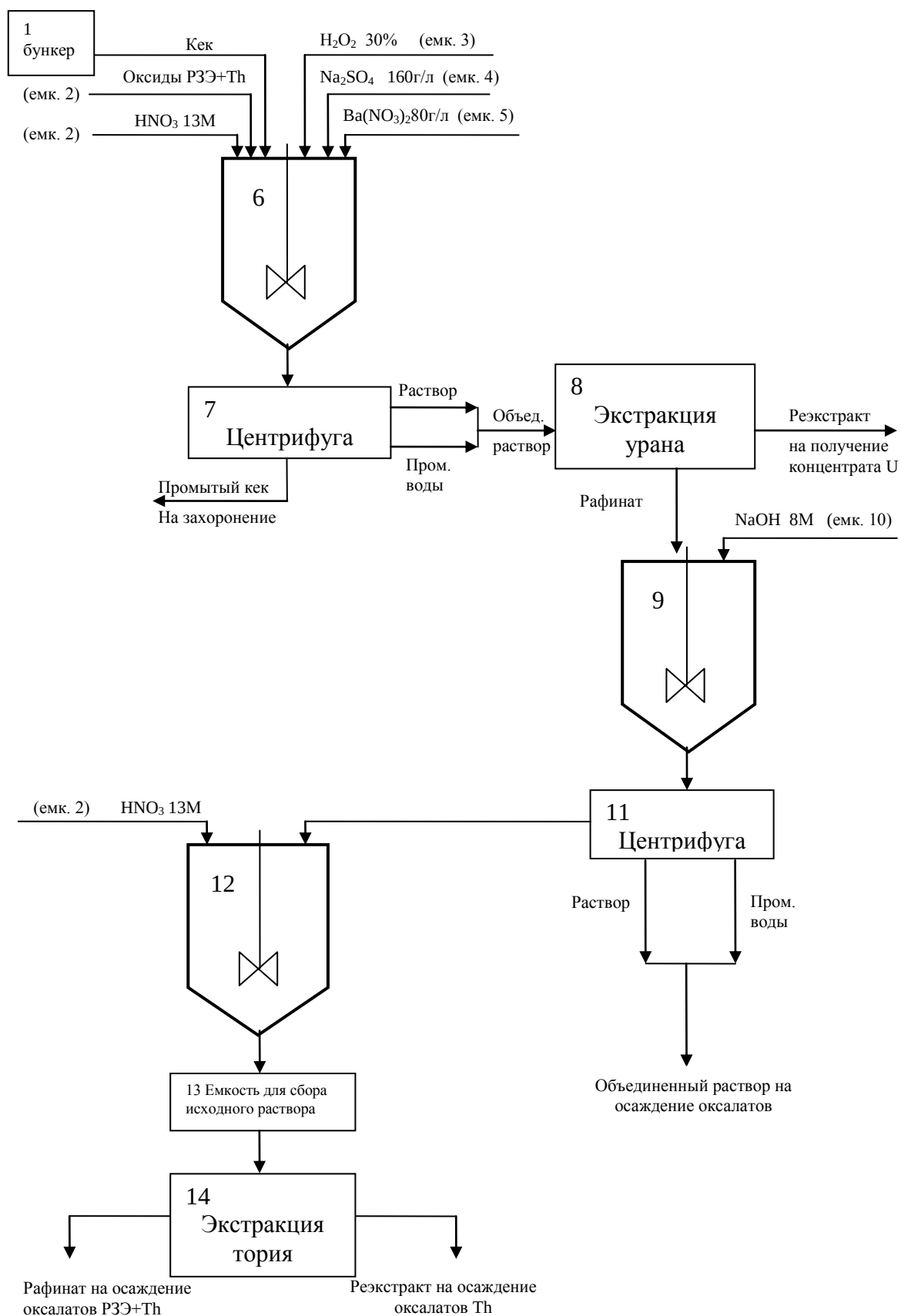


Рисунок 22 – Аппаратурная схема процессов обработки гидроксидного кека азотной кислотой, дезактивации, выделения урана

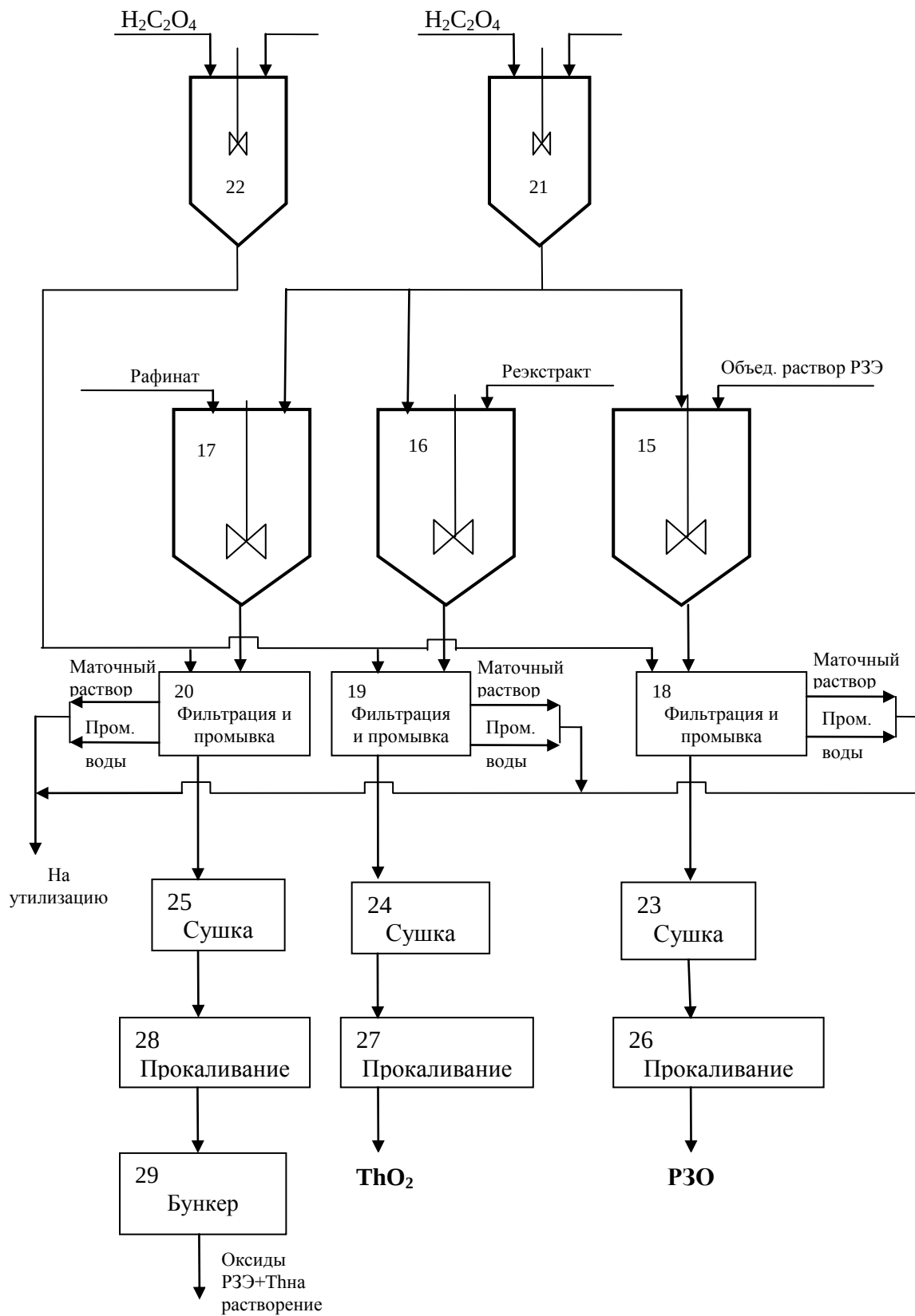


Рисунок 23 – Аппаратурная схема получения оксидов тория и РЗЭ

Таблица 43 – Перечень необходимых для проведения процессов реакторов

Назначение	Позиция	Количество, шт	Объем, л
Реактор выщелачивания кека в азотной кислоте	6	2	900
Реактор осаждения Fe-Th кека	9	2	1400
Реактор растворения Fe-Th кека	12	1	400
Реактор осаждения оксалатов РЗЭ	15	2	3800
Реактор осаждения оксалатов Th	16	2	1000
Реактор осаждения оксалатов Th+РЗЭ	17	2	400
Реактор приготовления $H_2C_2O_4$ 90 г/л	21	1	1500
Реактор приготовления $H_2C_2O_4$ 2 г/л	22	1	1000

Реакторы снабжены мешалками, нижними и верхними сливами, рубашками нагрева и охлаждения, штуцерами подачи жидких реагентов, патрубками для подачи твердых реагентов и отвода парогазовой смеси.

Поз. 7 и 11 – центрифуги.

Поз. 13 – емкость для сбора исходного раствора ($V = 1500$).

Поз. 14 – экстрактор типа смеситель-отстойник для извлечения тория (21 ступень с объемом камер $V = 300$ л).

Таблица 44 – Оборудование для сушки и прокаливания оксалатов

Назначение	Позиция	Загрузка в смену, кг
Сушильный шкаф для сушки оксалатов РЗЭ	23	316
Сушильный шкаф для сушки оксалатов Th	24	24,8
Сушильный шкаф для сушки оксалатов Th+РЗЭ	25	10,56
Печь для прокаливания оксалатов РЗЭ	26	8,5
Печь для прокаливания оксалатов Th	27	20
Печь для прокаливания оксалатов Th+РЗЭ	28	253

Наряду с перечисленным оборудованием установка содержит:

- весы для дозирования твердых реагентов и продуктов;
- дозирующие устройства для подачи реагентов в реактор;
- насосы для подачи реагентов и передачи продуктов по позициям.

Конструкционные материалы – сталь 12Х18Н10Т.

Кроме того, в таблице 45 даны рекомендации по точкам проведения аналитического контроля в технологической схеме переработке МК

Таблица 45 – Рекомендации по точкам проведения аналитического контроля по стадиям процесса

Наименование	Объект анализа	Позиция	Метод измерения	Периодичность отбора проб	Цель анализа
Определение основных компонентов в кеке щелочного вскрытия	Th, U, P, PЗЭ	На входе в р.6	Спектральный	1 раз в смену	Определение основных компонентов
Состав раствора после центрифугирования	Th, U, P, PЗЭ, Ra	На входе в экстрактор 8	Спектральный, радиометрический	1 раз в смену	Определение основных компонентов, удельной активности
Рафинат экстракции урана	Th, U, P, PЗЭ, Fe, Ca	На входе в р.9	Спектральный	1 раз в смену	Полнота извлечения урана
Состав раствора после осаждения Fe-Thкека	Th, PЗЭ, Fe, Ca	На входе в р.15	Спектральный	1 раз в смену	Полнота осаждения тория
Маточный раствор осаждения оксалатов PЗЭ	Th, PЗЭ, Fe, Ca	На выходе из фильтра 18	Спектральный	1 раз в смену	Полнота осаждения оксалатов
Состав раствора Fe-Th	Th, PЗЭ, Fe	На входе в экстрактор 14	Спектральный	1 раз в смену	Определение основных компонентов
Состав рафината экстракции Th	Th, PЗЭ, Fe	На входе в р.17	Спектральный	1 раз в смену	Полнота извлечения тория
Состав реэкстракта экстракции Th	Th, PЗЭ	На входе в р.16	Спектральный	1 раз в смену	Полнота извлечения тория
Маточный раствор осаждения оксалатов Th	Th, PЗЭ	На выходе из фильтра 19	Спектральный	1 раз в смену	Полнота осаждения оксалатов тория
Маточный раствор осаждения оксалатов Th+PЗЭ	Th, PЗЭ, Fe	На выходе из фильтра 20	Спектральный	1 раз в смену	Полнота осаждения оксалатов тория и PЗЭ
Состав оксидов PЗЭ	Th, PЗЭ, примеси	На выходе из печи 26	Спектральный	1 раз в смену	Чистота продукта
Состав оксидов Th	Th, PЗЭ, примеси	На выходе из печи 27	Спектральный	1 раз в смену	Чистота продукта
Состав оксидов Th+PЗЭ	Th, PЗЭ, примеси	На выходе из печи 28	Спектральный	1 раз в смену	Определение основных компонентов

4.4 Рекомендации по аппаратному оформлению разделительных процессов

В технологии переработки монацита на стадии соосаждения радиоактивных элементов (радия и др.) для разделения образующейся суспензии, содержащей тонкодисперсные, труднофильтруемые осадки, в лабораторных условиях использовали отстойную центрифугу с числом оборотов 3000 об/мин и временем центрифугирования 15 минут. Промывку осадка осуществляли методом репульпирования и повторного центрифугирования с использованием этой же центрифуги.

В качестве разделительного аппарата для промышленного использования могут быть предложены следующие:

1. Центрифугальная установка ОГШ-461Л-УХЛ4 с производительностью до 5-10 м³/ч. Выполнена из конструкционной легированной стали с повышенной коррозионной стойкостью.

Разработчик – ООО НПП «Экомаш» (Украина, 61106, г. Харьков, а/я 8962). Тел./факс: +38 (057) 703-35-30. E-mail: ecomass@ukr.net

2. Вертикальная центрифуга с верхней разгрузкой модели ALFA типа 350/250 с максимальной скоростью вращения 3200 об/мин.

Может быть выполнена из нержавеющей стали, хастеллоя, титана или других кислотостойких сплавов [111; 112].

Производитель – Италия, фирма COMIONDOR. Представительство в Москве: тел: +7 (499) 703-04-06, факс: + 371 67373143; E-mail: info@medibalt.com.

На стадии разделения суспензии оксалатов РЗЭ могут быть рекомендованы нутч-фильтры, изготавливаемые из коррозионностойких материалов [113].

Исходная суспензия, образующаяся в результате осаждения оксалатов РЗЭ, предварительно отстаивается в течение 3-4 часов, а сгущённая часть фильтруется под вакуумом на нутч-фильтре при величине вакуума до 0,8 кгс/см².

Отстаивание исходной пульпы осуществляется в реакторе, в котором происходит процесс осаждения оксалатов РЗЭ, или в вертикальном отстойнике с

коническим днищем, из которого сгущенная пульпа перистальтическим насосом подаётся на нутч-фильтр [114; 115]. На фильтре осадок трёхкратно последовательно промывается раствором щавелевой кислоты с концентрацией 2 г/л с удельным расходом промывной воды 5,0 м³/т. Удельная производительность процесса фильтрования, по сухому осадку составляет 160 кг/м²·час.

Выводы по главе 4

В процессе исследований, с целью уточнения параметров технологических процессов, подготовлены рекомендации по требуемому оборудованию для выполнения опытно-промышленных работ для следующих процессов:

1. Щелочное вскрытие монацитового концентрата: горизонтальный, четырехкамерный автоклав с четырьмя вращающимися турбинными мешалками. Интенсивность перемешивания, выраженная в критерии числа Рейнольдса для вращающихся мешалок - не ниже 24500 единиц. Автоклав рассчитан на давление до 15-20 кг/см² (20 атм.) и температуру до 200⁰С.

2. Экстракционное извлечение урана из азотнокислых растворов: горизонтальный экстракционный каскад, состоящий из смесителей отстойников ящичного типа.

3. Дезактивация растворов вскрытия монацита, получение оксида тория и дезактивированных оксидов РЗЭ: реакторы, снабженные мешалками, нижними и верхними сливами, рубашками нагрева и охлаждения, штуцерами подачи жидких реагентов, патрубками для подачи твердых реагентов и отвода парогазовой смеси.

4. Разделительные процессы:

- на стадии соосаждения радиоактивных элементов (радия и др.): центрифугальная установка с производительностью до 5-10 м³/ч, выполненная из конструкционной легированной стали с повышенной коррозионной стойкостью;
- на стадии разделения суспензии оксалатов РЗЭ: нутч-фильтры из коррозионностойких материалов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

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

2. Разработан, ранее не применявшийся, эффективный способ автоклавного щелочного вскрытия пробы монацитового концентрата, обеспечивающий извлечение фосфора более 96 %. Определены оптимальные параметры выщелачивания: крупность помола – 44 мкм; Т:Ж=1:2; температура процесса 170 °С; время процесса 2 часа.

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

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

5. Определены оптимальные условия очистки азотнокислого раствора от радионуклидов радия: расход нитрата бария в мольном отношении $Ba/Th = 1,1$; расход сульфата натрия в мольном отношении $Na_2SO_4/Ba = 1,05$; температура процесса 60 °С. Полученные растворы соответствуют нормам активности по радию (СПОРО-2002).

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

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

8. На основании проведенного комплекса исследований по автоклавному выщелачиванию, дезактивации и утилизации продуктов переработки монацитового концентрата разработана технологическая схема переработки МК с получением концентрата суммы РЗЭ, химического концентрата U, оксида Th, тринатрийфосфата и оксидов РЗЭ с чистотой – 98,4 %, ThO_2 – 99,8 % и при степени извлечения РЗЭ – 96,9 %, Th – 99,5 %.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Косынкин В.Д., Глебов В.А. Возрождение российского производства редкоземельных металлов - важнейшая задача Отечественной экономики. Пленарный доклад на III международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 2010 г.
2. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 30.01.13 г. № 91-р
3. Редкие металлы Сергея Махова [Электронный ресурс] // Редкие земли: [сайт]. [2016]. URL: <http://rareearth.ru/ru/pub/20161029/02819.html> (дата обращения: 14.04.2017) .
4. Семенов А.А. Технология разделения редкоземельного концентрата, выделенного из фосфогипса, с получением диоксида церия и оксида неодима: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 25 с .
5. Указ Президента Российской Федерации от 07 июня 2011 г. № 899
6. Жуковский М. В. Урал и монацит: история, экология, перспектива ./ М. В. Жуковский, А. А. Екидин.//Вестник Уральского отделения РАН.-2012. - №1(39). –С. 45-55.
7. Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues. US Environmental Protection Agency. August 2012. - [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://nepis.epa.govAdobePDFP100EUBC.pdf>, свободный
8. Быховский Л.З., Тигунов Л.П., Темпов А.В. Об определении понятия «редкие элементы» («редкие металлы»): исторический и терминологический аспекты // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2015. №3. С.32-38.
9. Никулин А.А. Металлы для высоких технологий: тенденции мирового рынка редкоземельных элементов // Проблемы национальной стратегии. 2014. №1 (22). С.134-152.

10. Отчет исследовательской группы ООО «ИНФОМАЙН». Обзор рынка редкоземельных магнитов в России, май 2015 год.
11. Cindy Hurst. China's Rare Earth Elements Industry: What Can the West Learn? March 2010 Institute for the Analysis of Global Security (IAGS). – [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.iags.org/rareearth0310hurst.pdf>, свободный.
12. Uranium from Rare Earths Deposits updated December 2012. – [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.worldnuclear.org/info/uranium_rare_earth_deposits_inf130.html, свободный.
13. Jacques Lucas. Davenport Rare Earths: Science, Technology, Production and Use./ Jacques Lucas, Pierre Lucas, Thierry Le Mercier, Alain Rollat, William G. 2014. – [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://books.google.ru/books?id=y0Z9AwAAQBAJ&pg=PA4&lpg=PA4&dq=mining+rare+earth+elements+from+low+grade+ores&source=>, свободный
14. Schüler D. Study on Rare Earths and Their Recycling./ D. Schüler, M. Buchert, Ran Li, G. S. Dittrich C. – [Электронный ресурс]. Öko-Institut e.V. Final Report for The Greens EFA Group in the European Parliament. Darmstadt, January 2011. Режим доступа: www.oeko.de/oekodoc/1112/2011-003-en.pdf, свободный
15. Rare earths: the politics and policy. Industrial minerals, July 2012. p.34-39.
16. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2014 году. Государственный доклад. М.: Минерал-Инфо. 2015. 316 с.
17. Косынкин В.Д., Трубаков Ю.М., Сарычев Г.А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России //Евразийское научное объединение. 2015. №6. С. 49-60.
18. А. Постолатьева, А. Твердов, А. Жура. Редкоземельные месторождения — особенности, сложности и перспективы// Золото и технологии. - 2013. - т.19. Март №1. – С. 32-36.
19. Распоряжение Правительства РФ от 25.08.2008 N1243-р

20. Распоряжение Правительства РФ от 11.11.2010 N1950-р
21. Мельников Д.Л. Соликамский магниевый завод – стартовая площадка инноваций в России. / Д.Л. Мельников, А.В.Чуб, Д.В. Дробот// Вестник МИТХТ. – 2013. – т.8, №3.- С.49-57.
22. Самонов А.Е. - Перспективы развития производства и потребления редкоземельной продукции в России. - Матер. Всерос. конф. Годичное собрание РМО. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2008. С. 140-143.
23. Быховский Л.З., Потанин С.Д., Котельников Е.И., Ануфриева С.И., Лихникевич Е.Г. и др. Редкоземельное и скандиевое сырье России. Минеральное сырье. № 31. М.: ВИМС, 2016. 217 с.
24. Косынкин В.Д. Восстановление редкоземельной промышленности в России. Технологии Госкорпорации «Росатом». Атомтех 2013. Сб.материалов, С.138-143.
25. Ломаев В.Г., С.С. Сердюк. Чуктуконское месторождение ниобий-редкоземельных руд – приоритетный объект для модернизации редкометалльной промышленности России / В.Г.Ломаев, С.С. Сердюк. // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. - 2011. - Т.2, №4. С. 132-154.
26. www.monazite.ru
27. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов под ред. К.А. Власова. Том 2. Минералогия. – М.: Наука, 1964. 830 с.
28. Быховский Л.З., Потанин С.Д. Геолого-промышленные типы редкометалльных месторождений // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая, № 28. – М.: ВИМС, 2009. 157 с.
29. Коган Б.И. Экономические очерки по редким землям. М.: Изд-во АН СССР 1961. 440 с.
30. Смирнов Ю.В., Ефимова З.И. — Атомная техника за рубежом, 1981, № 2, с. 20-29.
31. Cannon J.G. - Engng. Min. J. 1975, v. 176, №4, p. 201-204.
32. Семенов Е.И. Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана (лантанидов и актинидов). – М.: ГЕОС, 2001. 307 с.

33. Отчет ОАО ВНИИХТ, Инв. № ТИ/4919, 2012.
34. Отчет ОАО ВНИИХТ, Инв. № ТИ/4956, 2012.
35. Архангельская В.В., Лагонский Н.Н., Усова Е.Ю., Л.Б.Чистов Л.Б., Минеральное сырье, серия геолого-экономическая, № 19, М., 2006, с 9.
36. Gupta C.K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of Rare Earths. / C.K. Gupta, N. Krishnamurthy – Washington, D.C.: CRC Press, 2005. - 537 p.
37. Kanazawa Y. Rare earth minerals and resources in the world/ Y. Kanazawa, M.Kamitani// Journal of Alloys and Compounds. - 2006. - v. 408–412, p.1339-1343.
38. Rao N. Sources of monazite sand in southern Orissa beach placer, eastern India/ N. Rao, S. Misra // Journal of the Geological Society of India. - 2009. - V.74, Issue 3, p. 357-362.
39. L.N. Maharana, V. R. Nair. PRODUCTION OF VALUE ADDED RARE EARTHS FROM MONAZITE BY SOLVENT EXTRACTION // Light Metals - 2005. – p.1163-1166.
40. Nwe Nwe Soe, Lwin Thuzar Shwe, and Kay Thi Lwin. Study on Extraction of Lanthanum Oxide from Monazite Concentrat // World Academy of Science, Engineering and Technology – 2008. - v. 22 – p. 142-145.
41. Зеликман А.Н. Metallurgy редкоземельных металлов и тория. М., 1960, 381 с.
42. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов, Томск: Томский государственный университет, 1959, т. 1, 521 с.; 1961, т. 2, 802 с.
43. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология / Г.Е.Каплан, Т.Л. Успенская, Ю.И. Зарембо, И.В. Чирков. М.: Атомиздат, 1960. 224 с.
44. Проект переработки монацитового концентрата. Бизнес-план. Москва, 1999.
45. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Metallurgy, 1987. С 30

46. Косынкин В.Д., Сметанников В.П., Макаров В.И. Технология извлечения редкоземельных элементов из монацитов. Оборон. комплекс – научно-техническому прогрессу России. 1999.
47. Costa-Ribeiro C., Barcinski M.A., Figueiredo N. e.a. — Health Phys. 1975, v. 28, № 3 p. 225-231.
48. YuZongsen, ChenMinbo, Rare Earth Elements and Their Applications, Metallurgical Industry Press, Beijing, 1995, p.35.
49. Меерсон Г.А., Ли Ман Хек. - Изв. АН СССР. Металлы, 1967, № 1, с. 42—48.
50. Акимов Д.В. Исследование вскрытия монацита смесью серной кислоты и гидрофторида аммония. / Д.В. Акимов, А.Н. Дьяченко, Н.Б. Егоров и др.// «Фторидные технологии в атомной промышленности» «Громовские чтения - 2014» Материалы всероссийской научно-практической конференции, приуроченной к 105-летию со дня рождения Б.В. Громова. 1-3 октября 2014, Томск. – С.41-42.
51. Отчет исследовательской группы ООО «ИНФОМАЙН». Обзор рынка редкоземельных элементов (металлов) СНГ и мире, август 2018 год.
52. Патент 2323989 РФ, МПКИ C22B59/00. Способ переработки монацита / Вальков А.А., Степанов С.И., Сергиевский В.В., Чекмарев А.М.; заявитель и патентообладатель Вальков А.А., Степанов С.И., Сергиевский В.В., Чекмарев А.М.; заявл. 7.11.2006; опубл. 10.05.2008.
53. Патент 2242528 МПК C22B60/02, C22B59/00. Способ вскрытия монацитового концентрата / Косенко В.П., Жуков В.Т., Пехов Г.Ф., Казанцев В.Н.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество "Ульбинский металлургический завод", Казахстан; заявл. 10.12.2003; опубл. 20.12.2004.
54. U.S. pat. N 3159452. Bernard J. Lerner. Recovery of thorium and rare earths. Gulf Research & Development Co. Dec.1, 1964. 4pp.

55. Kartha K.N. (Natl.Met.Lab.,Jamshedpur) An x-ray study of reaction of calcium oxide and calcium chloride in the decomposition of monazite. NML Tech.J.(Jamshedpur, India) 1963, v.5 (2), p.4–9.

56. Низов В.А., Обабков Н.В. и др. Способ разложения монацита. Патент РФ. № 2331681 от 30.04.2004, C22B59/00.

57. Zhang Jin-Ping, Lincoln Frank J. (Research Centre for Advanced Mineral and Materials Processing, Department of Chemistry, University of Western Australia, Nedlands, WA, 6009, Australia). J. Alloys Compd., 205(1–2), 69–75

58. U.S. pat. 3 615 169 Thom Karl F. Extraction of rare earth ores with perfluoro-alkanesulfonic acids.(Minnesota Mining and Manufg.Co.). U.S. US 3725296 1973 Apr, 03,3pp.Continuation –in–part of APPLICATION: US 69-872726 691030. (CA 76; 5436a).

59. US pat. 3 791 815. Taylor Paul Franklin. Lanthanide and actinide metals ore reduction. U.S., 1974, Feb 12, 3 pp. (English). APPLICATION: US 72-314809 721213.

60. US pat. 4193792 A . Taylor Paul Franklin. Reduction of lanthanide and/or actinide ore – by adding phosphoric acid, zinc oxide, surfactant, sugars, sodium hydroxide and limestone, heating and then smelting. 1980.03.18 (8013).

61. DE pat. 3224856. INOUE K. Rare earth sepn. from minerals or concentrates - by slurring with electrolyte and induction heating. (INOZ) INOUEJAPAXRESINCA 1983.01.27 (8305), 21 pp.

62. Щипанов А.А. Логинов Ю.Н. Способ переработки монацитового концентрата Заявка РФ № 94026007/02 от 12.07.1994 по кл. C22B59/00.

63. Филиппенков А.А., Тельминов М.М. и др. Минеральная смесь для получения РЗМ- содержащих материалов. Заявка РФ № 2000104399/02 от 22.02.2000 по кл. C22B59/00.

64. Соколова И.Д., Шульга Н.А., Блинова И.В. Использование тория в ядерно-энергетических реакторах // Атомная техника за рубежом. № 8. 2009. С.

65. Котова В.М. Минерально-сырьевая база тория и перспективы ее использования в ядерной энергетике России XXI века // Uranium on the verge of

centuries: resources, production, demand: abstracts / International uranium geological symposium. Moscow, 2000. P. 23.

66. Вальков А.В., Степанов С.И., Сергиевский В.В., Чекмарёв А.М. Монацит как сырьё для производства высокоэффективных удобрений. Химическая технология. 2009, 10, № 7.

67. СанПиН 2.6.1. 2523-09. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009): Госстандарт, М. - 2009. – 100 с.

68. СанПиН 2.6.1.2800-10, СП 2.6.6.1168-02 "Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (СПОРО-2002)"

69. СП 2.6.1.2612-10 Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99): Минздрав России, М. - 2010.

70. Отчет ВНИИХТ, инв.№ 7135 (арх.№ ВНД 252), 1962.

71. СанПиН 2.6.1.2800-10. Гигиенические требования по ограничению населения за счет источников ионизирующего излучения. Госстандарт, М. – 2010. – 33 с.

72. Методика выполнения измерений удельной (объемной) активности урана-234, урана-235, урана-238 в пробах урановых материалов и объектах окружающей среды. Утверждена ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева", свидетельство об аттестации МВИ № 1829/08 от 18.12.08 г.

73. Методика измерений удельной (объемной) активности изотопов торий-230, торий-232, торий-228 в пробах урановых материалов и объектах окружающей среды. Утверждена ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева", свидетельство об аттестации методики измерений № 233/210-(01.00250-2008)-2011 от 08.12.11 г.

74. Методика выполнения измерений активности гамма-излучающих нуклидов в счетных образцах. Утверждена ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева", свидетельство об аттестации МВИ № 61/10 от 26.01.10 г.

75. Методика выполнения измерений удельной (объемной) активности свинца-210 и полония-210 в пробах урановых материалов и объектах окружающей среды с применением радиохимического выделения и альфа-бета

радиометра. Утверждена ФГУП “ВНИИМ им. Д.И. Менделеева”, свидетельство об аттестации МВИ № 109/210-(01.00250-2008) -2011 от 01.03.2011г.

76. Методика выполнения измерений объемной (удельной) активности бета-излучающих радионуклидов в питьевой воде, воде водоисточника и природных водах на альфа-бета радиометре LB-770. Утверждена ФГУП “ВНИИМ им. Д.И. Менделеева”, свидетельство об аттестации МВИ № 2052/09 ЦВ 1.10.37-2009 от 01.12.2009 г.

77. РИА «Новости» Роспотребнадзор назвал причины, влияющие на смертность россиян [Электронный ресурс] // URL: <http://news.mail.ru/society/3619012/>

78. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. – М.: Высшая школа, 1966. – 392 с.

79. Галицкая И.В. Геохимическая опасность и риск на урбанизированных территориях, анализ, прогноз, управление. Дисс. докт. геол.-минерал. наук. М. - 2010.

80. Онищенко Г.Г. Радиационная обстановка на территории Российской федерации по результатам радиационно-гигиенической паспортизации // Гигиена и санитария. - 2009. - №3. - С.4 – 7.

81. Отчет Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова № 2012-11-03, Москва, 2012.

82. Отчет ФГУП «ПО «МАЯК» № 23.1/9947, Озерск, 2012.

83. Постановление Правительства РФ от 19 октября 2012 г. N 1069 "О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов"

84. ГОСТ Р 51883-2002 «Отходы радиоактивные цементированные»

85. ГОСТ 310.4-81 «Цементы методы определения предела прочности при изгибе и сжатии»

86. С.А. Семенов, А.М. Резник и др. Экстракция некоторых элементов III – IV групп трибутилфосфата фторидно-азотнокислых растворов. Тезисы докладов на IX Всесоюзной конференции по экстракции. Адлер 1991г. с.184.

87. Ю.М. Трубаков, Т.В. Молчанова, В.А. Толкачев, О.К. Крылова, Д.В. Майников Некоторые аспекты гидрометаллургической переработки уранового сырья - Химическая промышленность сегодня. 2020. №1. С.58-64.

88. Е.Б. Михлин, А.И. Михайличенко и др. Экстракционное отделение циркония и тория от РЗМ. Тезисы докладов на Всесоюзном совещании по применению экстракции в технологии неорганических веществ. Апатиты 1986г. с.28-29.

89. А.К. Пяртман, В.А. Кескинов Совместная экстракция нитратов редкоземельных металлов (III) и нитратов урана, тория и 3d-металлов из водно-солевых растворов три-н-бутилфосфатом. Тезисы докладов на XIII Российской конференции по экстракции. Москва 2004г. ч.1, с.138.

90. В.В. Шаталов, В.И. Никонов, И.Д. Акимова Экстракционные процессы в технологии получения природного урана. Тезисы докладов на XIII Российской конференции по экстракции. Москва 2004г. ч.1, с.32.

91. ТУ 2435-305-057 63458-2001.

92. В.В. Якшин, Н.М. Мещеряков, Б.Н. Ласкорин Определение основности нейтральных фосфорорганических экстрагентов в неполярных растворителях методом ЯМР³¹P. // Доклады АН СССР. 1984. Т.278, №1, с.162-165.

93. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. М., «Атомиздат», 1978, 336с.

94. Николотова З.И., Карташова Н.А.. Экстракция нейтральными органическими соединениями, т.1. М., Атомиздат, 1976г.,

95. Зеликман А.Н. Металлургия редкоземельных металлов, тория и урана. Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. Москва, 1960.

96. Пеганов В.А., Молчанова Т.В., Акимова И.Д., Жарова Е.В. Технология получения концентратов природного урана по требованиям ASTM C 967-08. – Атомная энергия, 2014, т.117, вып.4, с.333-338.
97. Смирнов К. М., Молчанова Т.В., Ананьев А.В., Акимова И.Д., Крылова О.К., Овчаренко Е.В. Перспективная технология переработки комплексных урановых руд Эльконского месторождения. – Атомная энергия, 2017, т.122, вып.5, с.309-311.
98. Герасимова, Н.С. Фотоколориметрические методы анализа: методические указания к выполнению домашних заданий по аналитической химии [Текст]/ Н.С. Герасимова. – М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010 – 40 с.
99. Матюха В.А., Матюха С.В. Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. ИздАТ, Москва, 2008.
100. Лебедев В.Н., Локшин Э.П. Способ переработки монацитового концентрата. Пат. 2151206 Россия; заявл. 28.06.1999, опубл. 20.06.2000, Бюл. № 17.
101. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов. Под ред. Лероя Айринга, М.: Металлургия, 1970, с.51.
102. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть 2 / Под редакцией чл.-корр. АН СССР К.А. Большакова. «Высшая школа», Москва, 1976 - 360 с.
103. Несмеянов Ан. Н. Радиохимия. Изд. «Химия», Москва, 1978.
104. В.Г. Майоров, А.И. Николаев и др. Экстракция тория из хлоридных растворов. Тезисы докладов на XIII Российской конференции по экстракции. Москва 2004г. ч.2, с.106-107.
105. Справочник химика. Том 3. Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1952. Ленинград. Москва. С. 200-201.
106. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты / Л.Н. Комиссарова, В.М. Шацкий, Г.Я.Пушкина и др. – М.: Наука, 1984. С. 235.

107. Набойченко С.С., Шнеерсон Я.М., Калашникова М.И, Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов /ГОУ ИПО УГТУ-УПИ, 2009. – Т.2.- 612 с.
108. Пермякова Н.А., Лысакова Е.И., Ануфриева С.И., Лихникевич Е.Г. Поведение редкоземельных металлов при гидрометаллургической переработке пироклор-монацит-гётитовых руд // Тонкие химические технологии. 2018. Том 13, № 3
109. Синегрибова О.А. Экстракция в технологии редких металлов: учеб. Пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.
110. Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Т. 2. – М.: МИСиС, 1999.
111. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. М.: Мир, 1982.
112. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976
113. Коррозионная и химическая стойкость материалов. Справочник. Под ред. Н.А. Доллежаля, – М.: Машгиз, 1954.
114. Фильтрование технологических пульп / И.Н. Белоглазов и др. – М.: ФГУП «Издательский дом «Руда и металлы», 2003. – 320 с.
115. Малиновская Т.А. Разделение суспензий в химической промышленности. М.: Химия, 1983. – 264 с. – С. 66-70.