

ний с детальным уран-изотопным опробованием вод всех притоков, поверхностных и подземных. Это позволит оценить приточность в любой части бассейна и его годовой сток, если опираться на надежные гидрометрические измерения хотя бы одного гидропоста в бассейне.

Уран-изотопный метод является довольно трудоемким как по отбору проб в горных районах, так и в его аналитической части, требующей радиохимической очистки изотопов урана и прецизионных измерений изотопного состава на альфа- или масс-спектрометрах. Однако он перспективен там, где гидрометрическая сеть наблюдений отсутствует или ненадежна из-за устаревшего оборудования.

Литература

1. Маматканов Д., Тузова Т.В., Ерохин С.А. Оценка риска прорыва горных озер с использованием уран-изотопного метода // *Материалы Международной конференции "Проблемы радиоэкологии управления отходами уранового производства в Центральной Азии"*. – Бишкек – Иссык-Куль – "Аврора", 6–9 июня, 2011 г. – С. 88–92.
2. Тузова Т.В., Новиков В.Н. Уран-изотопные особенности формирования стока р. Пяндж // *Водные ресурсы*. – 1991. – № 1. – С. 88–95.
3. Тузова Т.В., Прохоренко С.И., Филин К.С. Распределение стока бассейна р. Гунт по уран-изотопным данным // *Водные ресурсы*. – 1992. – № 3. – С. 157–162.
4. Тузова Т.В., Филин К.С. Оценка доли подземной составляющей стока малых горных рек уран-изотопным методом // *Водные ресурсы*. – 1990. – № 2. – С. 72–75.
5. Чалов П.И. Датирование по неравновесному урану. – Фрунзе : Илим, 1968. – 110 с.
6. *Изотопы урана в водах Алайской долины* / В.И. Шатравин, Т.В. Тузова, Б.С. Сатыбалдиев и др. // *Материалы 4-й Международной конференции "Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека"* / Томский политехнический университет. – Томск, 4–8 июня, 2013. – С. 566–570.
7. Чалов П.И., Меркулова К.И., Тузова Т.В. Абсолютный возраст Аральского моря по неравновесному урану // *Доклады АН СССР*. – 1966. – Вып. 169. – С. 89–91.
8. Чалов П.И., Тузова Т.В., Мусин Я.А. Изотопное отношение $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в природных водах и его использование для ядерной геохронологии // *Геохимия*. – 1964. – № 5. – С. 404–412.
9. Чалов П.И., Тузова Т.В., Тихонов А.И. Проверка реальности исходных предпосылок использования неравновесного урана для решения гидрогеологических задач // *Доклады АН СССР*. – 1978. – Т. 242, № 6. – С. 1296–1298.
10. Чердынцев В.В. Уран-234. – М. : Атомиздат, 1969. – 308 с.
11. Чердынцев В.В., Чалов П.И. Явление естественного разделения урана-234 и урана-238 // *Открытия СССР*. – М. : ЦНИИПИ, 1977. – С. 28.
12. Tuzova T.V. Investigations of Waters of the Issyk-Kyl Basin with the Use of Uranium Isotopic Method // *Study of the Issyk-Kyl Lake Hydrodynamics with the Use of Isotopic Methods* / Institute of water problems and hydropower, NAS KR: ISTC. – Bishkek : Ilim, 2006. – Part II. – P. 102–108.
13. Spatial and temporal variability of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios in the Shu Piver, Central Asia / B. Uralbekov, M. Burkitbaev, B. Satybaldiev et al. // *Environmental Earth Sciences*. – 2014. – No. 4. – P. 111–119.
14. Uranium-series disequilibrium, application to earth, marine and environmental sciences / ed. by M. Ivanovich, R.S. Harmon. – Oxford : Clarendon Press, 1992. – 910 p.

СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ВСКРЫТИЯ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ФОСФАТОМ АММОНИЯ

М.В. Туринская, Т.С. Голодова, В.В. Шагалов

Томский политехнический университет, Томск, Россия, mvt6@tpu.ru

COMPARISON OF METHODS OF OPENING MONAZITE CONCENTRATE PHOSPHORIC ACID AND AMMONIUM PHOSPHATE

M.V. Turinskaya, T.S., Golodova, V.V., Shagalov

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

В работе представлены фосфатные способы вскрытия монацитового концентрата, в качестве вскрывающих агентов используются фосфорная кислота и двузамещенный фосфат аммония. Выбраны наиболее подходящие условия для максимального извлечения ценных компонентов из концентрата.

The paper presents the ways of opening phosphate monazite concentrate. Phosphoric acid and ammonium phosphate dibasic are the starting reagents. In this paper chosen the most suitable conditions for maximum extraction of valuable components of the concentrate.

Введение

Одной из главных проблем современной энергетики является истощение ресурсов. В качестве альтерна-

тивного источника энергии можно рассматривать монацит, который является одним из источников получения тория и лантаноидов.

Монацит содержит фосфаты тория и редкоземельных элементов. Содержание тория в монаците достигает 10% в пересчете на оксид тория. Также существуют минералы, содержащие до 77% тория в пересчете на оксид, однако, в настоящее время, промышленная добыча тория происходит преимущественно из монацитовых россыпей. Содержание редких земель в монаците составляет 50–60% в пересчете на оксиды в зависимости от месторождения. С помощью гравиметрических и магнитных способов обогащения получают монацитовый концентрат с содержанием Ln_2O_3 до 55–68% [4].

Торий, и редкоземельные элементы имеют большое значение для современного развития науки и техники. Торий – перспективный источник ядерного топлива, так как является сырьевым нуклидом в уран-ториевом цикле. Переход на ядерную энергетику является оптимальным вариантом в связи с исчерпанием источников природных горючих ископаемых. На данный момент ядерная энергетика является наиболее эффективной и экономичной, а также достаточно безопасной при нормальной эксплуатации реакторов, автоматизированном регулировании цепной реакции и соблюдении всех правил техники безопасности.

На сегодняшний день существуют два основных способа вскрытия монацита: щелочной и сернокислотный [6]. Эти методы наносят ущерб окружающей среде, а также являются дорогостоящими и трудоемкими, к примеру, серную кислоту после вскрытия монацита нельзя регенерировать для повторного использования. Помимо этих способов имеются также: способ спекания с кальцинированной содой [3], способ автоклавного азотнокислого выщелачивания и экстракционного выделения редкоземельных элементов [2]. Однако данные способы не получили должного распространения. Также одним из способов вскрытия монацита является разрушение минерала в плазменном реакторе с последующим его реагированием с фторирующим соединением, таким как бифторид аммония. Монацит подается в плазменный реактор, в котором он растрескивается. Делается это для того, чтобы сделать его более чувствительным к менее жестким химическим веществам [8]. В другом способе в качестве вскрывающего агента используется смесь бифторида аммония с серной кислотой [7].

В данной работе предлагаются два способа вскрытия монацитового концентрата: фосфорной кислотой и двухзамещенным фосфатом аммония. Целью работы является выбор наилучшего способа фосфатного вскрытия монацита для дальнейшего выделения тория и РЗЭ.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовался обогащенный монацитовый концентрат, очищенный от примесей ильменита и циркона методами магнитной и электростатической сепарации без дополнительного измельчения.

Ранее уже было проведено вскрытие монацита концентрированной ортофосфорной кислотой при 350 °С, при этом вскрытие происходит на 95% по торю и РЗЭ в одну стадию. В полученном фосфатном растворе торий

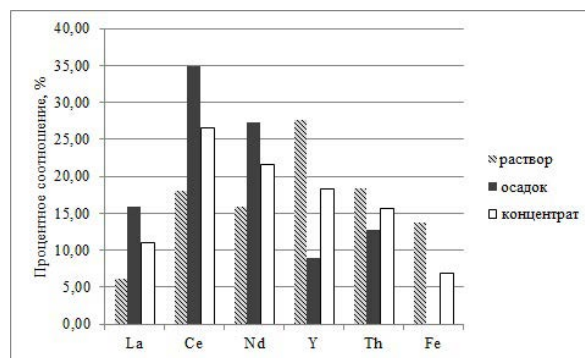


Рис. 1. Состав монацитового концентрата, раствора и осадка после фосфатно-аммонийного выщелачивания монацитового концентрата

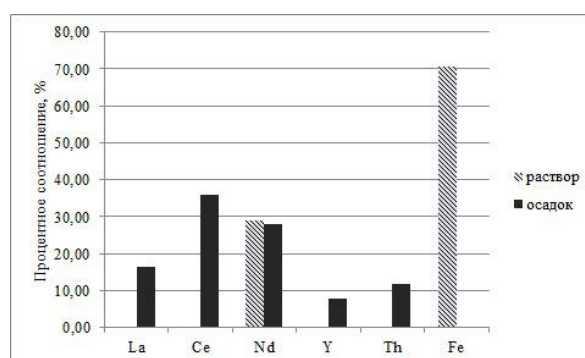


Рис. 2. Состав раствора и осадка после аммиачного осаждения раствора выщелачивания

и РЗЭ находятся в виде растворимых кислых фосфатов [5].

Фосфатно-аммонийный способ заключается в сплавлении монацитового концентрата с двухзамещенным фосфатом аммония при 300 °С и последующим разбавлением плава 5 М фосфорной кислотой. Степень вскрытия составила не более 60% по торю, 75% по иттрию и около 30% по остальным редкоземельным металлам.

На рисунке 1 представлено процентное распределение металлов в образовавшемся растворе и осадке после выщелачивания. Большая часть тория и иттрия переходит в раствор, однако этого количества недостаточно для промышленных масштабов. Что касается лантана, церия и неодима, то только малая часть этих металлов вскрывается фосфатом аммония.

Однако данное распределение элементов имеет характерные преимущества: появляется возможность частичного разделения тория и редкоземельных элементов на этапе вскрытия без использования дополнительных стадий экстракции или ионного обмена. Раствор после фосфатно-аммонийного выщелачивания, богатый ионами иттрия, тория и железа, осаждали аммиаком, при этом металлы осаждаются в виде гидроксидов. Состав раствора и осадка после аммиачного осаждения представлен на рисунке 2. Как видно из графика, практически все металлы переходят в осадок, за исключе-

нием железа и части неодима. Следовательно, возможно осуществлять дробное осаждение с выделением полупродуктов. Анализы проб проводились методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии.

Результаты и их обсуждение

Фосфорнокислый способ эффективен для вскрытия монацитового концентрата в одну стадию, однако, если рассматривать дальнейшую схему переработки концентрата, желательна регенерация вскрывающего агента для повышения экономических и экологических показателей технологического процесса. Для дальнейшего выделения тория и редкоземельных металлов удобен способ ионного обмена, а затем осаждение необходимых элементов аммиачным раствором.

При взаимодействии фосфорной кислоты с аммиачным раствором образуется фосфат аммония, из которого затем невозможно получить чистую фосфорную кислоту. Разложение фосфата аммония происходит в 3 стадии, на первой стадии при 40 °С образуется двузамещенный фосфат аммония, на второй при 70 °С – однозамещенный фосфат аммония. Третья стадия процесса дальнейшего разложения $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с образованием H_3PO_4 в маловероятна, так как перенос протона от NH_4^+ к более сильной кислоте H_2PO_4^- вряд ли возможен [1].

В этих условиях проще использовать в качестве вскрывающего агента непосредственно фосфат аммония, средний или двузамещенный. Однако, показатель вскрытия двузамещенным фосфатом аммония гораздо ниже, чем концентрированной фосфорной кислотой.

Выводы

Исследовалось вскрытие монацитового концентрата фосфатным и фосфатно-аммонийным способом.

Степень вскрытия концентрата фосфатным способом составляет 95% по торью и РЗЭ в одну стадию. Регенерация фосфорной кислоты для повторного вскрытия без использования ионного обмена затруднительна, так как образующийся фосфат аммония разлагается до однозамещенного фосфата аммония.

Степень вскрытия концентрата фосфатно-аммонийным способом составляет 60% по торью, 75% по иттрию и около 30% по редкоземельным элементам. Основным достоинством данного вскрытия является возможность повторного использования фосфата аммония в качестве исходного реагента.

рию и около 30% по редкоземельным элементам. Основным достоинством данного вскрытия является возможность повторного использования фосфата аммония в качестве исходного реагента.

Литература

1. Кочкаров Ж.А. Протолитические реакции разложения солей аммония // *Химия*. – 2016. – № 1.
2. Технологические аспекты переработки редкометаллических руд чукуконского месторождения / В.И. Кузьмин, Г.Л. Пашков, В.Н. Кузьмина и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2010. – Т. 18, № 3. – С. 331–338.
3. Способ вскрытия монацитового концентрата : пат. 2242528 РФ, МПК С22В 60/02. / Открытое акционерное общество "Ульбинский металлургический завод" (КЗ). – Заявл. 10.12.2003. – Опубл. 20.12.2004.
4. Торий – перспективный сырьевой ресурс атомной энергетики / [Электронный ресурс] / Г.А. Пелымский, В.М. Котова, П.А. Чехович и др. – URL: http://istina.msu.ru/media/publications/articles/beb/765/395519/ron_1_2012_electron.pdf. – (дата обращения 28.04.2014).
5. Туринская М.В., Шагалов В.В. Разделение растворимых фосфатов тория и РЗЭ методом ионного обмена [Электронный ресурс] // *Энергетика: эффективность, надежность, безопасность: материалы XXI Всероссийской научно-технической конференции, 2–4 декабря 2015 г., Томск : в 2 т. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ) [и др.] ; ред. В.В. Литвак и др. – Т. 1. – С. 263–265.*
6. Ягодин Г.А., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. *Технология редких металлов в атомной технике : учеб. пособ. для вузов / под ред. Б.В. Громова. – М. : Атомиздат, 1974. – 344 с.*
7. Influence of adding ammonium bifluoride when leaching monazite using sulphur acid / N. Egorov, A. Dyachenko, D. Akimov et al. // *Procedia Chemistry*. – 2014. – Vol. 10. – P. 168–172.
8. Kemp D., Cilliers A.C. Fluorination of rare earth, thorium and uranium oxides and phosphates from monazite: a theoretical approach // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 1019. – P. 439–445.