Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт: Физико-технический
Специальность: 240601 Химическая технология материалов современной энергетики
Кафедра: «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

ДИПЛОМНЫЙ ПРОЕКТ

Тема работы
Проект цеха переработки монацитового концентрата производительностью 1000 тонн в год по исходному сырью

УДК 661.86/.87.012.001.6

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0411	Распутин Илья Викторович		

Руководители

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Акимов Д.В.			

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Тухватулина Л.Р.	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Акимов Д.В.			

По разделу «Автоматизация процесса»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Вильнина А. В.	к.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
	Крайденко Р.И.	д.х.н.		

Томск – 2017 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ООП 240601
«Химическая технология материалов современной энергетики»

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
Профессиональные компетенции	
Р1	Демонстрировать глубокие естественнонаучные, математические и инженерные знания и детальное понимание научных принципов профессиональной деятельности
Р2	Ставить и решать инновационные задачи, связанные с получением и переработкой материалов и изделий ядерного топливного цикла, с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии материалов современной энергетики
Р3	Эксплуатировать и совершенствовать действующие, разрабатывать и внедрять новые современные высокотехнологичные процессы и линии автоматизированного производства, обеспечивать их высокую эффективность, контролировать расходование сырья, материалов, энергетических затрат
Р4	Обеспечивать радиационную безопасность, соблюдать правила охраны здоровья и труда при проведении работ, выполнять требования по защите окружающей среды; оценивать радиационную обстановку; осуществлять контроль за сбором, хранением и переработкой радиоактивных отходов различного уровня активности с использованием передовых методов обращения с РАО
Р5	Уметь планировать и проводить аналитические, имитационные и экспериментальные исследования в области изучения свойств и технологии материалов современной энергетики с использованием новейших достижения науки и техники, уметь обрабатывать и критически оценивать полученные данные, делать выводы, формулировать практические рекомендации по их применению; использовать основы изобретательства, правовые основы в области интеллектуальной собственности
Р6	Разрабатывать новые технологические схемы, рассчитывать и выбирать оборудование, применять средства автоматизации, анализировать технические задания и проекты с учетом ядерного законодательства
Универсальные компетенции	
Р7	Представлять современную картину мира на основе целостной системы естественнонаучных и математических знаний, ориентироваться в ценностях бытия, жизни, культуры; иметь широкую эрудицию, в том числе знание и понимание современных общественных и политических проблем
Р8	Воспринимать, обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в области изучения свойств, методов и технологий получения и переработки материалов современной энергетики
Р9	Применять иностранный язык в сфере коммуникаций и профессиональной деятельности, представлять результаты научных исследований и разработок в виде отчетов, публикаций, публичных

	обсуждений
Р10	Уметь эффективно работать индивидуально, в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, руководить командой, быть способным оценивать, принимать организационно-управленческие решения и нести за них ответственность; следовать корпоративной культуре организации, кодексу профессиональной этики, ответственности и нормам инженерной деятельности
Р11	Понимать необходимость и уметь самостоятельно учиться и повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт: Физико-технический
Направление подготовки (специальность): 240601 Химическая технология материалов современной энергетики
Кафедра: «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой
_____ _____ ___ Р.И. Крайденко
(Подпись) (Дата)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

дипломного проекта

Студенту:

Группа	**ФИО**
0411	Распутин Илья Викторович

Тема работы:

Проект цеха переработки монацитового концентрата производительностью 1000 тонн в год по исходному сырью	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	от 08.07.2016 г. № 5594/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	18 января 2016 года

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе *(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).*	Цех переработки монацитового концентрата производительностью 1000 т/г по исходному сырью. Проектируемый аппарат барабанно вращающаяся печь для вскрытия монацитового концентрата работает в периодическом режиме. Данные об исходном составе сырья: $[\sum РЗЭРО_4]$ = 90,63 %; $[Th_3(PO_4)_4]$ = 7,10 %; $[U_3(PO_4)_4]$ = 1,24 %; $[FeTiO_3]$ = 1,03 %. Степень вскрытия концентрата – 97 %; ильменита – 97 %. Расход нитрата натрия 150 % от стехиометрического.

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	**1. Введение. ТЭО.** **2. Аналитический обзор существующих методов.** **3. Теория выбранного процесса. Разработка и описание аппаратурно-технологической схемы.** **4. Расчетная часть.** 4.1. Расчет материального баланса. 4.2. Расчет теплового баланса. 4.3. Аппаратный расчет. Расчет геометрии и габаритов аппаратов технологической схемы. 4.4. Механический расчет основного аппарата. 4.5. Гидравлический расчет. 4.6. Энергетический расчет. **5. Автоматизация процесса.** **6. Строительная часть.** **7. Охрана труда и техника безопасности.** **8. Расчет периода окупаемости предприятия.**
Перечень графического материала *(с точным указанием обязательных чертежей)*	1. Блок-схема с материальными потоками. 2. Аппаратурно-технологическая схема. 3. План размещения оборудования. 4. Разрез цеха. 5. Сборочный чертеж основного аппарата А1 (ГОСТ 2.001-93..2.034-83). 6. Технико-экономические показатели.

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Л. Р. Тухватулина
Социальная ответственность	Д. В. Акимов
Автоматизация процесса	А. В. Вильнина

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

Все разделы ВКР написаны на русском языке

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	3 октября 2016 года

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры ХТРЭ	Д. В. Акимов			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0411	И. В. Распутин		

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

1. Определения:

Плавление – это процесс перехода тела из кристаллического твёрдого состояния в жидкое, то есть переход вещества из одного агрегатного состояния в другое.

Выщелачивание – перевод в раствор (обычно водный) одного или нескольких компонентов твёрдого вещества с помощью водного или органического растворителя, часто при участии газов окислителей или восстановителей.

Отношение Т:Ж – количество выщелачивающего раствора, приходящееся на весовую единицу выщелачиваемой горнорудной массы, обеспечивающее заданное извлечение полезного компонента из месторождения или его части (отношение количества поданного выщелачивающего раствора к горнорудной массе).

Растворение – физико-химический процесс, протекающий между твердой и жидкой фазами и характеризующийся переходами твердого вещества в раствор. Растворенным веществом считается тот из компонентов, который при обычных условиях находится в агрегатном состоянии, отличном от агрегатного состояния растворителя.

Реагент – химическое вещество (обычно в виде водного раствора), используемое для выщелачивания или ускорения извлечения полезного компонента.

Степень извлечения – количество извлеченного из минерала полезного компонента (отношение веса добытого металла к его содержанию в минерале). Обычно выражается в процентах относительно исходного содержания, реже в долях единицы.

Техника безопасности (охрана труда) – система технических, санитарногигиенических и правовых мероприятий, обеспечивающих безопасные для жизни и здоровья условия труда работающих.

Фильтрация – движение жидкости в пористой среде под действием гравитации или градиента напора.

Экстракция – метод извлечения вещества из раствора или сухой смеси с помощью подходящего растворителя (экстрагента). Для извлечения из смеси применяются растворители, не смешивающейся с этой смесью.

Экстрагент – экстракционный реагент или его раствор в органическом разбавителе, способный к переносу целевого соединения из водной фазы в органическую.

2. Обозначения и сокращения:

АСУТП – автоматизированная система управления технологическими процессами;

ВР – выщелачивающий раствор;

ВС – воздух сжатый;

ГП – готовый продукт (продукция);

ППР – плановый предупредительный ремонт;

РЗМ – редкоземельные металлы;

РЗЭ – редкоземельные элементы;

РЗМ – редкоземельные металлы;

РМ – редкие металлы;

СГП – склад готовой продукции;

ТБФ – трибутил фосфат;

ФСА – функциональная схема автоматизации.

3. Нормативные ссылки

ГОСТ 19108 – 81 Электронагреватели трубчатые (ТЭН). Общие технические условия .

ГОСТ 11875 – 88 Аппараты теплообменные с вращающимися барабанами общего назначения. Основные параметры и размеры.

ГОСТ 23838 – 89 Здания предприятий. Параметры.

СП 56.13330.2011 Производственные здания.

СП 29.13330.2011 «СНиП 2.03.13 – 88. Полы» Актуализированная редакция СНиП 2.03.13-88

СП 30.13330.2012 Внутренний водопровод и канализация зданий.

СП 14.13330.2014 Строительство в сейсмических районах СНиП II – 7 – 81

ГОСТ 12.0.003 – 74.ССБТ. Межгосударственный стандарт система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.

ГОСТ 29057 – 91 Костюмы мужские для защиты от нетоксичной пыли. Технические условия.

ГОСТ 12.4.072 – 79 ССБТ. Сапоги специальные резиновые формовые, защищающие от воды, нефтяных масел и механических воздействий. Технические условия.

ГОСТ 27652 – 88 Костюмы мужские для защиты от кислот. Технические условия.

ГОСТ 27653 – 88 Костюмы мужские для защиты от механических воздействий, воды и щелочей. Технические условия.

ГОСТ 12.4.127 – 83 ССБТ. Обувь специальная. Номенклатура показателей качества.

ГОСТ 12.4.028 – 76 ССБТ. Респираторы ШБ–1 "Лепесток". Технические условия.

ГОСТ 12.4.153 – 85 ССБТ. Очки защитные. Номенклатура показателей качества.

ГОСТ 12.4.010 – 75 ССБТ. Средства индивидуальной защиты. Рукавицы специальные. Технические условия.

ГОСТ 12.4.121 – 83 ССБТ. Противогазы промышленные фильтрующие.

Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313 – 03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий СН 245-71.

ГОСТ 27120 – 86. Печи химических производств с вращающимися барабанами общего назначения. Общие технические требования.

ГОСТ Р 51126 – 98. Фильтры жидкостные вакуумные и гравитационные. Требования безопасности и методы испытаний.

ГОСТ 20680 – 2002. Аппараты с механическими перемешивающими устройствами вертикальные. Общие технические требования.

ГОСТ 12.1.003 – 2014.ССБТ. Межгосударственный стандарт система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности.

ГОСТ Р 12.4.209 – 99. Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органа слуха. Вкладыши. Общие технические требования. Методы испытаний.

ГОСТ Р 12.4.208 – 99. Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органа слуха. Наушники. Общие технические требования. Методы испытаний.

ГОСТ 12.1.012 – 2004. Система стандартов безопасности труда. Вибрационная безопасность. Общие требования.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 172 с., 8 рис., 24 табл., 67 источников, 31 приложений.

Ключевые слова: монацитовый концентрат, натриевая селитра, вскрытие, редкоземельные элементы, выщелачивание.

Объектом исследования является технологическая последовательность вскрытия монацитового концентрата при помощи натриевой селитры и его дальнейшей переработки с целью извлечения редкоземельных элементов и тория.

Цель работы – спроектировать цех переработки монацитового концентрата.

Степень внедрения: проект находится на стадии разработки.

Область применения: Химическая технология редких металлов.

Экономическая эффективность/значимость работы: Рассчитанные и приведенные в проекте данные указывают на перспективность разработанной технологии.

Оглавление

Введение 15
1 Обзор литературы 17
1.1 Характеристика монацитового концентрата 17
1.2 Общие сведения о переработке монацитового концентрата 17
1.3 Сернокислотный способ переработки монацитового концентрата 18
1.3.1 Метод ступенчатой нейтрализации 24
1.3.2 Методы выделения тория в виде безводного или гидратированных сульфатов тория, менее растворимых, чем сульфаты редкоземельных элементов 27
1.3.3 Методы избирательного осаждения редкоземельных элементов в виде натриевых двойных сульфатов с последующим выделением из растворов оксалата тория 29
1.3.4 Методы избирательного осаждения ториевого концентрата щавелевой кислотой в виде оксалатно-фосфатного комплекса 31
1.3.5 Методы осаждения ториевого концентрата щавелевой кислотой в виде оксалатно-фосфатного комплекса 34
1.3.6 Метод совместного осаждения оксалатов тория и РЗЭ 35
1.3.7 Осаждение фторидов РЗЭ 35
1.4 Щелочные методы переработки монацитового концентрата 36
1.4.1 Переработка монацитового концентрата раствором гидроксида натрия 36
1.4.2 Переработка монацитового концентрата кальцинированной содой 43
1.5 Вскрытие монацитового концентрата при сплавлении с натриевой селитрой 44
1.6 Термодинамика процесса 45
1.7 Кинетика процесса 48
3 Теория выбранного процесса. Разработка и описание аппаратурно-технологической схемы. 54

4 Расчетная часть 59
4.1 Расчет материального баланса 59
4.1.1 Материальный баланс стадии вскрытия 61
4.1.2 Материальный баланс стадии водного выщелачивания 62
4.1.3 Материальный баланс стадии кислотного выщелачивания 63
4.1.4 Материальный баланс стадии осаждения гидроксида тория 64
4.1.5 Материальный баланс растворения гидроксида тория и диураната аммония перед экстракционной очисткой 65
4.1.6 Материальный баланс экстракции урана и тория 65
4.1.7 Материальный баланс осаждения оксалата тория 66
4.1.8 Материальный баланс стадии прокаливания оксалата тория 67
4.1.9 Материальный баланс стадии осаждения радия 67
4.1.10 Материальный баланс стадии осаждения гидроксидов РЗЭ 68
4.1.11 Материальный баланс стадии прокалки гидроксидов РЗЭ 68
4.2 Расчет теплового баланса вскрытия монацитового концентрата 69
4.2.1 Расчет количества тепло электронагревательных элементов 75
4.3 Аппаратурный расчет. Расчет геометрии и габаритов аппарата 76
4.4 Механический расчет 79
4.4.1 Расчет барабана на прочность 79
4.4.2 Расчет барабана на жесткость 81
4.4.3 Расчет бандажа барабанной печи 82
4.4.4 Определение размеров упорных роликов 84
4.5 Гидравлический расчет 85
4.6 Энергетический расчет 88
4.7 Расчет теплоизоляции 89
5 Автоматизация процесса 90
5.1 Описание функциональной схемы автоматизации 91
5.2 Перечни технологических параметров, подлежащих контролю, регулированию, сигнализации 94

5.3 Перечень первичных преобразователей, использованных в проекте 95
5.4 Автоматизация процесса с использованием ЭВМ 97
5.5 Действия оператора 99
6 Строительная часть 101
6.1 Основные конструктивные элементы здания 101
6.2 Водоснабжение 103
6.3 Канализация 104
6.4 Отопление 104
6.5 Вентиляция 105
6.6 Антисейсмические мероприятия 105
7 Охрана труда и техника безопасности 107
7.1 Общая характеристика производства 107
7.2 Радиационная безопасность 108
7.3 Микроклимат 112
7.4 Электробезопасность 113
7.5 Производственное освещение 114
7.6 Мероприятия по защите от шума и вибрации 115
7.7 Пожарная безопасность 116
7.8 Охрана окружающей среды 118
7.9 Заключение 119
8 Финансовый менеджмент 120
8.1 Расчет численности рабочих 120
8.2 Расчет годового фонда заработной платы основных рабочих цеха 123
8.3 Расчет годового фонда заработной платы ИТР цеха 125
8.4 Расчет капитальных затрат 127
8.5 Общепроизводственные расходы 129
8.6 Расчет технологических затрат 130
8.7 Калькуляция себестоимости передела 131
Заключение 133

Список публикаций студента 134
Список использованных источников 135

Введение

Особый интерес и стратегическую важность для современного мирового промышленного производства представляет семейство химических элементов, известное как редкоземельные элементы (РЗЭ). Эти элементы и их химические соединения применяются в инновационных исследованиях и практических технологиях в металлургии, атомной энергетике, оптике, медицине, химической и стекольной промышленности, производстве телекоммуникационного оборудования, электронике, лазерной технике [1-10].

Основным источником РЗЭ является минерал монацит, в состав которого помимо фосфатов РЗЭ, также входят фосфаты тория, урана и ряд других элементов. Поэтому в процессе комплексной переработки монацита готовыми продуктами могут являться как соединения РЗЭ, так и тория. Получение нескольких продуктов при переработке монацитового концентрата является более целесообразным. Это связано с тем, что помимо высокого спроса на РЗЭ в настоящее время существует устойчивый интерес к торию. В рамках государственной программы Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности» от 15.04.2014 года (подпрограмма 15 «Развитие промышленности редких и редкоземельных металлов») ведутся работы направленные на разработку технологий выделения тория из редкоземельного сырья

Первой стадией переработки монацита является процесс его вскрытия, целями которого являются достижение максимальной степени вскрытия, а также получение полупродукта, дальнейшая переработка которого не будет сопряжена с высокими энергозатратами и трудоресурсами. На данной стадии среди в качестве вскрывающих реагентов используются как серная кислота, кальцинированная сода, гидроксид натрия. Использование вышеуказанных реагентов сопряжено с рядом недостатков, так в случае серной кислоты – это её высокий расход, собой увеличение объемов реагентов на нейтрализацию сбросных растворов и, соответственно, увеличение массы отходов

производства; в случае щелочи – это также высокий расход вскрывающего реагента, большие объемы перерабатываемых растворов.

Для вскрытия монацита возможно нитрат натрия. Возможность его регенерации в технологической схеме, почти полностью сокращает затраты на вскрывающий реагент, а благодаря регенерации азотной составляющей нитрата натрия в виде азотной кислоты, значительно сокращаются затраты на кислоту на стадиях растворения.

Цель работы: спроектировать цех переработки монацитового концентрата.

Объект исследования: технологическая последовательность вскрытия монацитового концентрата.

Предмет исследования: Цех, в котором будет осуществляться процесс вскрытия монацитового концентрата.

Научная и практическая новизна:

– получены показатели степени извлечения РЗЭ, U, Th из монацитового концентрата при его вскрытии;

– определены оптимальные технологические параметры ведения процесса вскрытия концентрата, водного и кислотного выщелачивания оксидов РЗЭ, U, Th;

– предложена принципиальная технологическая схема и технологическая схема цепи аппаратов переработки монацитового концентрата с получением ряда конечных продуктов и регенерацию используемых реагентов.

Практическая значимость результатов ВКР: областью применения данного проекта является химическая технология редких металлов. Исследованию подвергался монацитовый песок с Туганского цирконильменитового рассыпного месторождения, находящегося в 32 км к северовостоку от г. Томска. Рассчитанные и приведенные в проекте данные указывают на перспективность разработанной технологии. А также возможность ее внедрения и реализации на данном месторождении.

1 Обзор литературы

1.1 Характеристика монацитового концентрата

Минерал монацит – фосфат редких земель и тория (Ce, La, Nd, Th)PO_4. Монацит содержит более 50 % оксидов редкоземельных элементов, от 5 до 10 % ThO_2, иногда до 1 % U_3O_8. Радиоактивен. Радиоактивность зависит от содержания Th. Цвет минерала изменяется от желтого, желто-зеленого до коричневого, красно-бурого и розового. Также встречаются разновидности почти бесцветные. Твердость по минералогической шкале от 5 до 5,5. Плотность изменяется в зависимости от состава от 4900 до 5500 кг/м^3. Монацит умеренно парамагнитен. Данное свойство используется на практике при электромагнитной сепарации для отделения от других тяжелых минералов, более магнитных и практически немагнитных [3].

Он относится к группе фосфатов, поэтому, как и все фосфаты отличается особой упорностью, плохо растворим в кислотах, с увеличением температуры растворимость увеличивается. Встречается в пегматитах, гранитах, с полевыми шпатами, цирконом, магнетитом, ильменитом и другими минеральными соединениями.

1.2 Общие сведения о переработке монацитового концентрата

Монацитовые концентраты перерабатывают для извлечения из них таких ценных компонентов, как соединения тория, РЗЭ, урана. Схемы переработки монацитовых концентратов сводятся к следующим основным операциям [5]:

1) Вскрытие концентрата с получением растворимых соединений тория, РЗЭ, урана;
2) Растворение вскрывшегося концентрата;
3) Отделения тория, РЗЭ и урана от фосфора;

4) Разделение тория, РЗЭ и урана.

Первоначальная стадия является ключевой во всей схеме существует несколько вариантов вскрытия монацитового концентрата: обработка концентрированной серной кислотой, нагревание с концентрированным раствором едкого натра, сплавление с едким натром, спекание с кальцинированной содой, сплавление с фторсиликатами, восстановление фосфатов при высоких температурах, хлорирование [4].

Из всех перечисленных выше вариантов вскрытия монацитового концентрата в промышленности нашли применение только два метода [3]:

1) Вскрытие монацитового концентрата серной кислотой с получением сернокислых растворов тория и редкоземельных элементов и фосфорной кислоты;

2) Вскрытие монацитового концентрата раствором щелочи с получением гидроксидов тория и редкоземельных элементов, в то время как большая часть фосфора извлекается в щелочной раствор.

Рассмотрим каждый из них

1.3 Сернокислотный способ переработки монацитового концентрата

Сернокислотный способ переработки монацита включает разложении концентрата серной кислотой с последующим выщелачиванием сульфатов РЗЭ и тория водой [2]. Большинство монацитовых песков, предназначенных для обработки серной кислотой, не требует предварительного измельчения. Однако крупнокусковые минералы и грубые пески следует измельчать до крупности 0,35 мм для увеличения их активной поверхности. Существует несколько вариантов вскрытия монацитового концентрата серной кислотой:

1) При от 180 до 210 ℃ и расходе 93 %-ной серной кислоты от 1,5 до 2,5 т на 1 т концентрата;

2) При от 140 до 160 ℃ и расходе 50 %-ной кислоты от 1,2 до 1,4 т на 1 т концентрата.

Промышленное применение нашел первый вариант по той причине, что при водном выщелачивании в раствор переходят одновременно РЗЭ и торий, тогда как во втором спсособе часть РЗЭ остается в осадке [2].

Так, в одной из работ , в одной из работ [3] змельченный монацитовый концентрат (от 100 до 150 меш) разлагают концентрированной серной кислотой. Процесс сульфатизации монацитового концентрата проводят, как правило, при температуре около 200 ℃ [3]. Взаимодействие с серной кислотой проходит до образования однородной пастообразной массы серого цвета [5].

Взаимодействие компонентов монацита и примесей с серной кислотой протекает по следующим основным реакциям (1 – 7):

$$Th_3(PO_4)_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow 3Th(SO_4)_2 + 4H_3PO_4; \quad (1)$$

$$ThSiO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow Th(SO_4)_2 + H_2SiO_3 + H_2O; \quad (2)$$

$$2(РЗЭ)PO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow (РЗЭ)_2(SO_4)_3 + 2H_3PO_4; \quad (3)$$

$$SiO_2 \cdot xH_2O + H_2SO_4 \rightarrow SiO_2 + H_2SO_4 \cdot xH_2O; \quad (4)$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O; \quad (5)$$

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2O; \quad (6)$$

$$U_3O_8 + H_2SO_4 \xrightarrow{O_2} UO_2SO_4 + H_2O. \quad (7)$$

В результате всех этих реакций фосфаты, силикаты и оксиды металлов переходят в сернокислые соли и выделяются свободные фосфорная и кремниевая кислоты.

Эффективность сернокислотного вскрытия монацита определяется:

1) Количеством серной кислоты;
2) Температурой и временем процесса;
3) Количеством сырья;
4) Качеством перемешивания сульфомассы.

Важнейшим параметром является количество серной кислоты. На практике используют техническую 93 % серную кислоту в избытке от 2,5 до 3 раз стехиометрически необходимого. Такой большой избыток кислоты необходим, во-первых, потому, что он способствует переводу тория и

редкоземельных элементов в раствор, во-вторых, потому, что при высокотемпературной сульфатизации монацита часть серной кислоты разлагается и улетучивается в виде двух- и трехоксидов серы [3].

При сульфатизации вместе с торием и РЗЭ в растворимое состояние переходит весь уран. Примесь ильменита в концентрате также разлагается полностью или частично с образованием растворимых сульфатов железа и титана. Не разлагаются и не переходят в растворимое состояние только примеси циркона, рутила, кварца, касситерита и некоторое количество неразложившегося монацита [5].

Процесс сульфатизации, как правило, проводят при температуре около 200 ℃. При более низких температурах мала скорость сульфатизации, при более высоких температурах в значительной степени происходит улетучивание серной кислоты. В зависимости от степени измельчения концентрата время разложения составляет от 2 до 4 часов, при этом вскрытие монацита от 96 до 98 % [3]. Следует избегать перегрева реакционной массы, так как при температуре от 230 до 250 ℃ образуется практически не растворимый в сернокислых растворах пирофосфат тория ThP_2O_7.

Если при подаче концентрата температура кислоты низкая, добавляемый монацитовый песок, имеющий высокий удельный вес, оседает на дно аппарата, образуя твердый кек [6].

Реакция сульфатизации должна проводиться в герметичных аппаратах при хорошей вытяжной вентиляции для удаления паров кислоты и радиоактивного газа торона, освобождающегося в процессе обработке монацита серной кислотой. Для изоморфного соосаждения радиоактивного мезатория (изотопа радия $_{88}Ra^{228}$) с барием в виде $BaSO_4$ к реакционной массе добавляют соль бария ($BaSO_4$ или $BaCl_2$) из расчета $\sim 0{,}5$ кг/т концентрата [5].

Процесс проводится в стальных или чугунных аппаратах периодического действия, снабженных мешалкой, или вращающихся сульфатизаторах с автоматической подачей серной кислоты и концентрата и непрерывной выгрузкой получаемого продукта. Должно быть предусмотрено

полное улавливание выделяющихся паров серной кислоты с помощью скрубберов или электрофильтров [6].

Выгрузка сульфомассы осуществляется опрокидыванием аппарата. Обогрев осуществляется либо паром, либо топочными газами. Серную кислоту подогревают до температуры не выше 150 ℃, так как процесс разложения происходит с выделением тепла.

При больших масштабах производства сульфатизацию монацитового концентрата проводят в стальных вращающихся барабанных печах с обогревом топочными газами.

После окончания разложения концентрата производится обработка продуктов сульфатизации водой с получением кислых растворов по двум вариантам:

1) С полным растворением сульфатов РЗЭ и тория;
2) С частичным растворением РЗЭ [5].

Выщелачивание производится в освинцованных стальных чанах или гуммированных агитаторах с механическим перемешиванием, причем сульфомассу небольшими порциями загружают в воду, а не наоборот. Для того, чтобы полностью перевести в раствор сульфат тория и редкоземельные элементы, выщелачивание производят большим объемом холодной воды. Как правило, берут 10 весовых частей воды на одну часть вскрытой сульфомассы. Часто берут воду со льдом, так, чтобы конечная температура была не выше диапазона от 20 до 25 ℃, поскольку растворимость сульфатов редкоземельных элементов сильно падает с повышением температуры. Данная зависимость представлена на рисунке 1 [3].

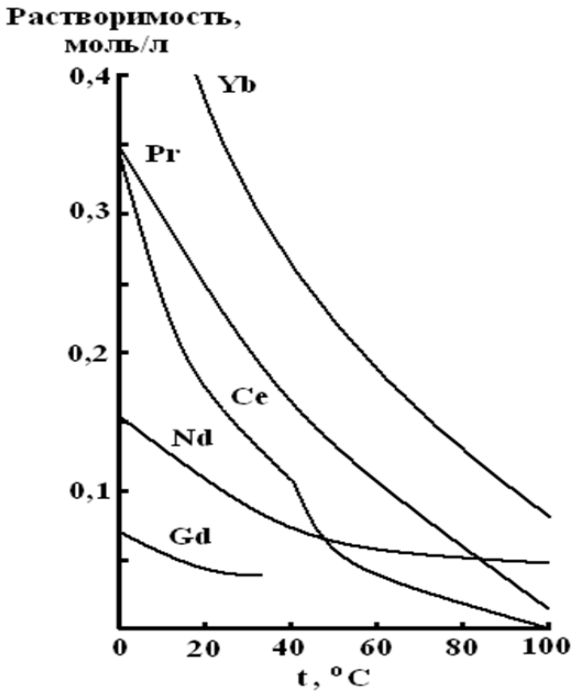

Рисунок 1 – Растворимость сульфатов лантаноидов в зависимости от температуры

Для избирательного растворения тория и частичного растворения РЗЭ продукт сульфатизации иногда обрабатывается ограниченным количеством воды при соотношении Т:Ж от 1:2 до 1:4. В этом случае общая кислотность раствора значительно выше, что способствует полному переводу сульфата тория в раствор, в то время как 50% сульфатов РЗЭ остается в осадке и отфильтровывается.

Однако в нерастворимом осадке при этом удерживается от 5 до 10 % тория, и он содержит диоксид кремния, циркон, рутил, кассерит. Кроме того, он обычно содержит значительную часть радиоактивных продуктов распада тория и урана. Для удаления из сернокислых растворов коллоидной кремниевой кислоты растворы обрабатывают желатином или столярным клеем.

Полученный после выщелачивания, декантации и фильтрации раствор содержит сульфаты металлов, свободную серную и фосфорную кислоты. По содержанию сульфатов редкоземельных элементов и тория раствор близок к насыщенным и выражается составом, представленным в таблице 1.

Таблица 1 – Состав насыщенного раствора после выщелачивания

Соединение	Содержание, г/л
Th^{+4}	$2-4$
$РЗЭ^{+3}$	$30-40$
U^{+6}	$60-120$
H_2SO_4	$40-50$
H_3PO_4	$15-20$

В незначительных количествах в растворе содержатся сульфаты железа, алюминия и ряда других металлов [3].

Различные технологические схемы сернокислотного метода переработки монацитовых концентратов отличаются друг от друга вариантами выделения из сернокислых растворов ториевого концентрата и редкоземельных элементов.

Наиболее распространенные методы отделения тория от основной массы редкоземельных элементов с целью получения ториевых концентратов можно подразделить на следующие группы [6]:

1) Методы избирательного осаждения фосфата тория при определенной концентрации водородных ионов (метод ступенчатой нейтрализации);

2) Методы выделения тория в виде безводного или гидратированных сульфатов тория, менее растворимых, чем сульфаты редкоземельных элементов;

3) Методы избирательного осаждения редкоземельных элементов в виде натриевых двойных сульфатов с последующим выделением из растворов оксалата тория;

4) Методы избирательного осаждения ториевого концентрата щавелевой кислотой в виде оксалатно-фосфатного комплекса.

Из перечисленных методов наибольшее практическое значение имеет первый, хотя и применяются и другие методы.

1.3.1 Метод ступенчатой нейтрализации

Метод основан на различии в значениях pH осаждения фосфата тория и фосфатов лантаноидов. Фосфат тория выделяется из сернокислых растворах при pH от 1,0 до 1,2, в то время как фосфаты лантаноидов осаждаются при pH от 2,3 до 4,5. Общая схема приведена на рисунке 2.

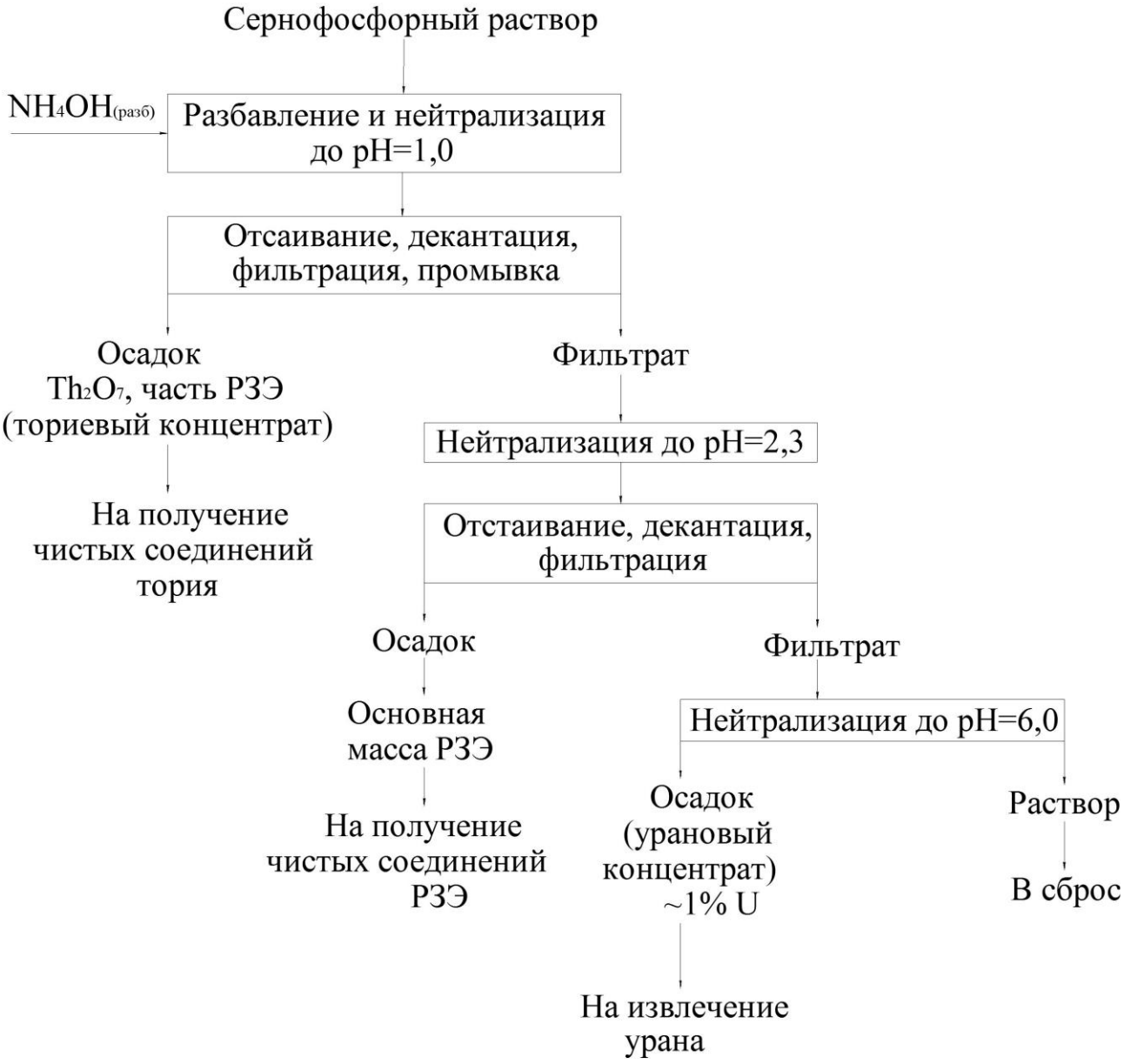

Рисунок 2 – Схема обработки сернокислых растворов по методу ступенчатой нейтрализации

Для выделения тория серно-фосфорнокислый раствор разбавляют (от 20 до 30 л на 1 кг концентрата, чтобы малорастворимые комплексные сульфаты РЗЭ находились в растворе), нейтрализуют аммиаком до $\mathrm{pH} = 1$ и нагревают до кипения. При этом 99 % тория выделяется в виде малорастворимого пирофосфата тория $\mathrm{ThP_2O_7 \cdot 2H_2O}$ по реакции (8) [3]:

$$\mathrm{Th^{+4} + 2H_2 \rightarrow ThP_2O_7 + H_2O + 2H^+}. \quad (8)$$

По всей вероятности, кроме пирофосфата осаждается кислый ортофосфат тория, например, $\mathrm{Th(HPO_4)_2}$.

Объем раствора в конце нейтрализации должен быть таким, чтобы суммарная концентрация РЗЭ в нем не превышала 2 %. При этих условиях малорастворимые двойные сульфаты РЗЭ и аммония удерживаются в растворе, но все же вместе с торием соосаждаются от 5 до 7 % находящихся в растворе РЗЭ. Однако по отношению к торию в осадке фосфата РЗЭ будут составлять ~ 50 %.

Тяжелые, желатинообразные осадки фосфата тория после длительного отстаивания отделяются от раствора декантацией. Затем проводится фильтрация и промывка разбавленной серной кислотой.

После отделения осадка фосфата тория раствор подвергается дальнейшей нейтрализации аммиаком до $\mathrm{pH} = 2{,}3$. При этом большая часть РЗЭ осаждается в виде кислых фосфатов типа $(\mathrm{РЗЭ})_2(\mathrm{HPO_4})_3$, которые после отстаивания и фильтрации передаются на получение чистых соединений РЗЭ [5].

Очень важно, что при этой операции из раствора удаляется основная масса фосфат-иона, а в присутствии фосфат-иона шестивалентный уран осаждается в виде фосфата при значении pH среды 2,5. Поэтому в концентрате РЗЭ находится небольшое количество урана [3].

Для уменьшения содержания РЗЭ в ториевом концентрате иногда рекомендуется перед нейтрализацией аммиаком проводить частичное выделение РЗЭ в виде двойных солей с сульфатом аммония при еще более низком значении $\mathrm{pH} = 0{,}6$. Выделенный осадок содержит от 60 до 70 % РЗЭ и

от 3 до 5 % Th. Из обогащенного торием раствора осаждается фосфат тория при $pH = 1{,}8$. При этом потери его не превышают 0,5 %, а извлечение составляет от 92 до 95 %. Соотношение тория и РЗЭ в выделенном продукте составляет 4:1.

Раствор после отделения осадка РЗЭ вновь нейтрализуется аммиаком до $pH = 6{,}0$. При этом осаждается уран вместе с оставшимися в растворе РЗЭ. Осадок содержит до 1 % U и представляет урановый концентрат, направляемый на извлечение урана [5].

В таблице 2 приводится распределение тория, РЗЭ и урана по фракциям при ступенчатой нейтрализации сернофосфорнокислых растворов, получаемых при сульфатизации монацита.

Таблица 2 – Состав осадков и распределения тория, РЗЭ и урана по фракциям при ступенчатой нейтрализации

Продукт (ториевый концентрат)	pH осаждения	Состав осадков, % (мас.)			Извлечение во фракцию, %		
		ThO_2	$(РЗЭ)_2O_3$	U_3O_8	ThO_2	$(РЗЭ)_2O_3$	U_3O_8
Непромытый	1,2	47,5	51,9	0,6	99,1	18,4	28,0
Промытый	1,2	68,2	31,0	0,8	99,1	7,5	28,0
Промывной раствор	1,2	-	-	-	-	10,9	-
Осадок РЗЭ	2,3	0,2	99,3	0,5	0,9	78,95	56,0
Урановый концентрат	6,0	-	96,7	3,3	-	3,5	16,0

Как видно из таблицы, при ступенчатой нейтрализации уран распределяется между всеми фракциями, что препятствует полному его извлечению из концентрата. Большая часть урана попадает в осадок фосфатов РЗЭ, так как его трудно отмыть из-за большого объема осадков [5].

Достоинством метода ступенчатой нейтрализации является доступность и дешевизна применяемых реагентов ($NH_4OH, NaOH$) и весьма несложное аппаратурное оформление процесса (агитаторы, фильтры).

К недостатком метода относятся [3]:

1) Большой объем перерабатываемых растворов;
2) Трудоемкий узел фильтрации;
3) Потеря фосфора, осложняющего дальнейшую переработку.

1.3.2 Методы выделения тория в виде безводного или гидратированных сульфатов тория, менее растворимых, чем сульфаты редкоземельных элементов

В данном методе первоначально отделяется торий в виде фосфата также, как описано в методе ступенчатой нейтрализации, при $pH = 1$. Затем из раствора осаждают редкоземельные элементы цериевой группы в виде двойных сульфатов. Осаждение основано на образовании редкоземельными элементами цериевой группы (Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu) малорастворимых двойных сульфатов при добавлении сульфатов натрия или калия в сернокислые растворы. При добавлении осадителя (в виде твердой соли или насыщенного раствора) выпадают осадки, отвечающие составу $Me_2SO_4 \cdot (РЗ)_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, где $x = 1$ или 2. Эти соединения принято называть двойными солями, хотя правильней их рассматривать как комплексные соединения типа $Me[РЗ(SO_4)_2] \cdot xH_2O$ [6].

Калиевые двойные соли менее растворимы, чем натриевые, но для осаждения обычно применяют сульфат натрия как более дешевый реагент. При концентрации Na_2SO_4 от 40 до 50 г/л содержание элементов цериевой группы в растворе (в пересчете на окислы $РЗ_2O_3$) составляет около 0,3 г/л.

Сульфат натрия (в виде тонкого порошка) добавляют в раствор медленно при непрерывном перемешивании до тех пор, пока в спектре поглощения раствора не исчезнут линии неодима. Выпавший

мелкокристаллический осадок двойных сульфатов легко отделяется от раствора фильтрацией [6].

Элементы подгруппы иттрия, которые в незначительных количествах содержатся в монаците, образуют растворимые комплексные соли с Na_2SO_4. Большая часть их остается в растворе, причем гадолиний распределяется между раствором и осадком.

Следует учитывать, что значительная доля элементов иттриевой подгруппы все же осаждается с двойными сульфатами элементов цериевой группы даже при осторожном добавлении сульфата натрия и контроле его количества. Это обусловлено изоморфным соосаждением. При добавлении в раствор большого избытка сульфата натрия наблюдается полное соосаждение элементов иттриевой подгруппы. Общая технологическая схема такого процесса представлена на рисунке 3 [6].

Рисунок 3 – Схема обработки сернокислых растворов с выделением тория в виде фосфата и осаждением двойных сульфатов лантаноидов

Элементы, оставшиеся в маточном растворе, осаждают из фильтра щавелевой кислотой.

Осаждением оксалатов иногда пользуются для выделения всех редкоземельных элементов из сернокислых растворов. Но, из-за высокой стоимости щавелевой кислоты целесообразно первоначально выделить основную массу лантаноидов в виде двойных сульфатов цериевой подгруппы и затем осаждать оставшуюся часть элементов щавелевой кислотой [6].

Осаждение оксалатов ведется из нагретых примерно до 90 ℃ слабо кислых растворов, в которые добавляют при перемешивании твердую щавелевую кислоту (или ее насыщенный раствор), взятую с некоторым избытком (от 20 до 50 %). Избыток кислоты необходим для обеспечения полноты осаждения лантаноидов и удержания в растворе железа, образующего щавеловокислый комплекс. Оксалаты имеют состав $(РЗ)_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$, где $x = 10;\ 11{,}6;\ 7$.

Полученные осадки двойных сульфатов и оксалатов переводят в гидроокиси путем их обработки раствором щелочи, концентрация которого составляет от 5 до 10 %, при нагревании по реакциям (9, 10):

$$Ne_2SO_4(РЗ)_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2РЗ(OH)_3 + 4Na_2SO_4; \quad (9)$$

$$(РЗ)_2(C_2O_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2РЗ(OH)_3 + 3Na_2C_2O_4. \quad (10)$$

Из раствора щавеловокислого натрия может быть регенерирована щавелевая кислота. Осадки гидроокисей редкоземельных элементов после их промывки декантацией направляют на операции получения чистых соединений.

В данном варианте большая часть урана остается в маточных растворах после осаждения оксалатов РЗЭ и может быть выделена из них [7].

1.3.3 Методы избирательного осаждения редкоземельных элементов в виде натриевых двойных сульфатов с последующим выделением из растворов оксалата тория

В рассматриваемом методе из растворов первоначально выделяют натриевые двойные сульфаты РЗЭ. Несмотря на то, что растворимость двойного сульфата тория $Na_2SO_4 \cdot Th(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ выше, чем двойных сульфатов редкоземельных элементов цериевой подгруппы, большая часть тория осаждается вместе с ними [6].

Поэтому, при осаждении двойных сульфатов лантаноидов торий распределяется между раствором и осадком. Торий из маточного раствора вместе с оставшимися в растворе элементами группы иттрия, осаждают в виде оксалата. Осадок представляет собой богатый ториевый концентрат с содержанием от 50 до 60 % $Th(C_2O_4)_2$ и примерно 6 % оксалатов РЗЭ. Уран остается в маточном растворе. Общая технологическая схема такого процесса представлена на рисунке 4.

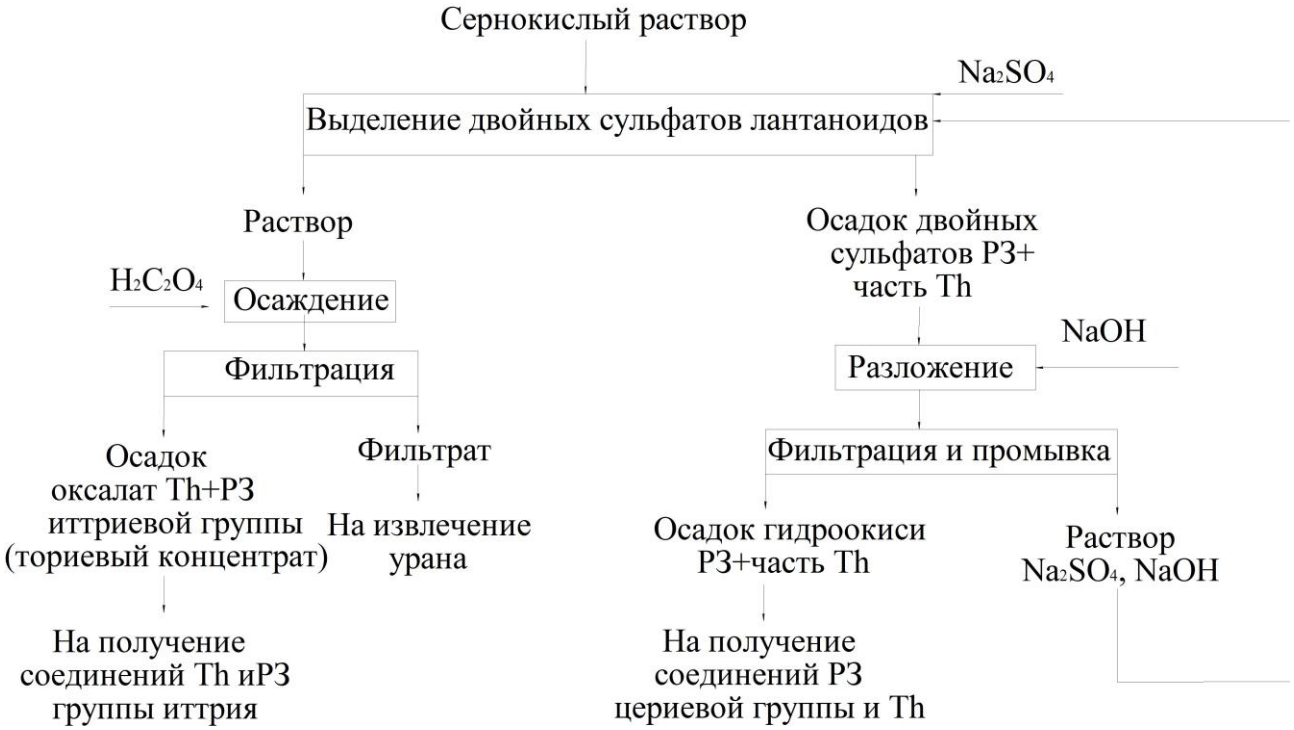

Рисунок 4 – Схема обработки сернокислых растворов с первоначальным выделением лантаноидов в виде двойных сульфатов

Двойные сульфаты лантаноидов разлагают едким натром и далее гидроокиси поступают на извлечение РЗЭ и тория.

Разложение монацита происходит в обогреваемом газом реакторе из кремнистой стали. Путем поворота реактора горячая масса выгружается в освинцованный стальной чан для выщелачивания водой (в смеси со льдом).

После фильтрации на центрифуге (с использованием для улучшения фильтрации древесных опилок) раствор отправляется на осаждение двойных сульфатов. Отфильтрованный на центрифуге и промытый 2 %-ным раствором сульфата натрия осадок двойных сульфатов имеет влажность до 15 % и содержит до 0,5 % смеси $H_2SO_4 + H_3PO_4$.

Разложение двойных сульфатов с целью перевода их в гидроокиси производится в чане из нержавеющей стали с паровым змеевиком [6].

К водной суспензии двойных сульфатов добавляется с избытком 10 % кусковой едкий натр против теоретически необходимого количества. В конце разложения получается раствор с концентрацией Na_2SO_4 28 %, который возвращают на осаждение двойных сульфатов. Гидроокиси РЗЭ фильтруются на друкфильтре. После репульпации гидроокиси снова фильтруют и промывают на фильтре горячей водой. Далее кек отправляется на сушку. Из раствора после выделения двойных сульфатов осаждают ториевый концентрат насыщенным раствором щавелевой кислоты при 90 ℃. Осадок оксалата фильтруется на вакуум-фильтре.

Общее извлечение РЗЭ в сухие гидроокиси составляет 83 %. Примерно 5 % переходит в ториевый концентрат и извлекается при его переработке [7].

Этот вариант технологий сложней, чем первые два, так как торий распределяется между разными продуктами.

1.3.4 Методы избирательного осаждения ториевого концентрата щавелевой кислотой в виде оксалатно-фосфатного комплекса

Имеется два варианта выделения сульфата тория из сернокислых растворов, образующихся при разложении монацитового концентрата.

Один из них заключается в осаждении гидратированного сульфата тория $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ из холодных растворов.

При концентрации серной кислоты от 43 до 45 % растворимость сульфата тория составляет соответственно 0,021 и 0,0047 % при 30 ℃.

Растворимость сульфатов лантаноидов при низких температурах выше, чем сульфата тория, что позволяет отделить большую их часть. Также, почти весь фосфор остается в растворе.

Но данный метод связан со значительным расходом серной кислоты. По этой причине рассматриваемый метод находит применение на этапе получения чистых соединений тория, а не для первичного выделения ториевого концентрата [2].

Следующий метод заключается в выделении безводного сульфата тория при нагревании раствора до 200 ℃, в котором имеется концентрированная серная кислота. К раствору с содержанием от 10 до 12 г/л ThO_2 и ~ 45 г/л $РЗЭ_2O_3$ (выщелачивание после разложения монацита серной кислотой проводилось при разбавлении 4,5 л на 1 кг концентрата), добавляется тонкой струйкой при перемешивании концентрированная серная кислота по объемному соотношению кислота : раствор = 0,3:1, предварительно нагретая до 200 ℃.

Образовавшийся осадок $Th(SO_4)_2$ вместе с частью осаждающихся сульфатов лантаноидов фильтруют на фильтре из пористого стекла и промывают холодной концентрированной серной кислотой для удаления фосфорной кислоты. Кислота после промывки возвращается на операцию осаждения сульфата тория [6].

Осадок безводного сульфата растворяют в воде и из раствора осаждают аммиаком $Th(OH)_4$. Общее извлечение тория в концентрат из монацита составляет 90 %.

В концентрате, полученном по данной схеме отношение $ThO_2 : (РЗ)_2O_3$ составляет $1 : 1{,}3$, а содержание P_2O_5 равно 1% (по отношению к ThO_2). Из

этого следует, что при осаждении безводного $Th(SO_4)_2$ часть сульфатов РЗЭ также выделяется.

Из маточных растворов после выделения сульфата тория редкоземельные элементы могут быть выделены в виде двойных сульфатов. Схема процесса представлена на рисунке 5.

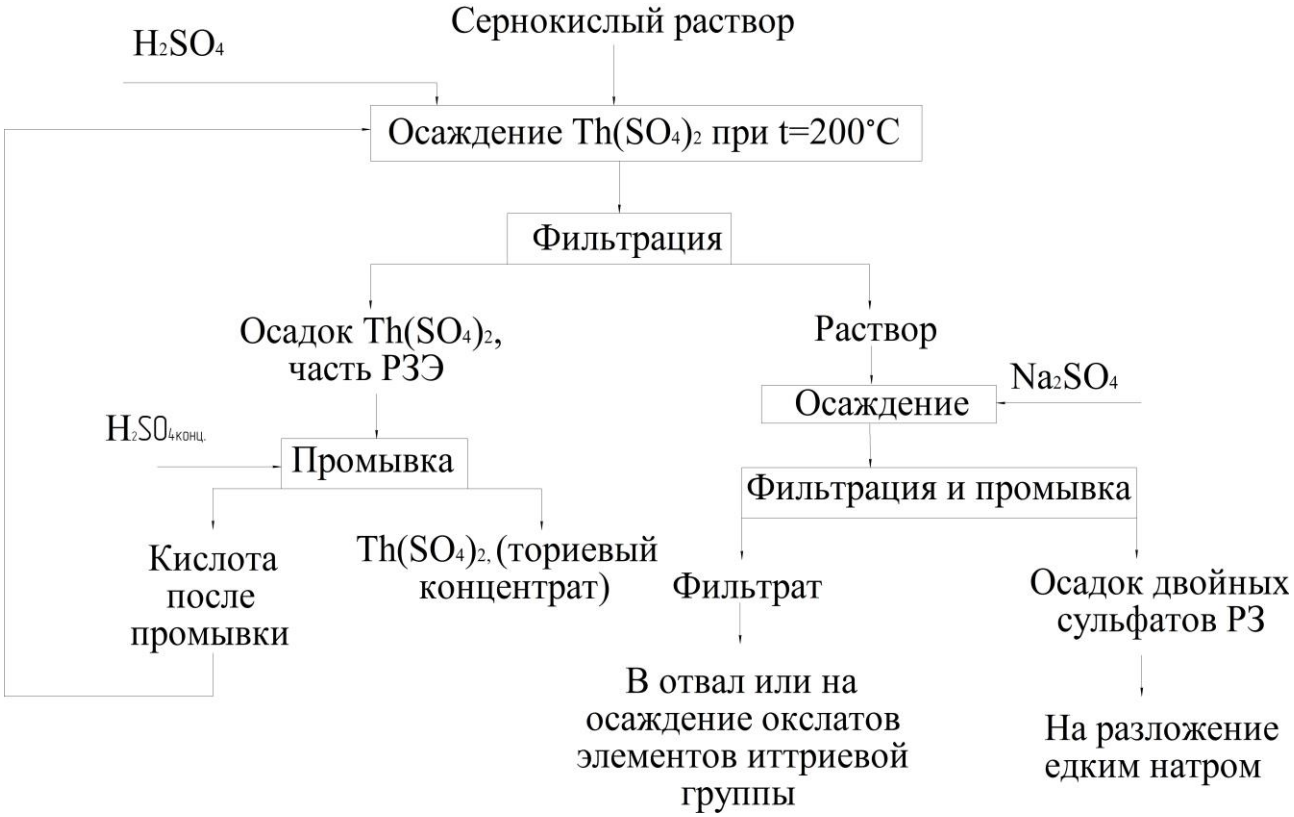

Рисунок 5 – Схема обработки сернокислых растворов с первоначальным выделением безводного сульфата тория

Основное преимущество метода состоит в получении ториевого концентрата с низким содержанием фосфора. Это существенно при дальнейшем использовании метода экстракции для очистки тория.

Недостатком метода считается сложное технологическое оформление процесса[6].

1.3.5 Методы осаждения ториевого концентрата щавелевой кислотой в виде оксалатно-фосфатного комплекса

Метод основан на избирательном осаждении тория щавелевой кислотой из сернокислых растворов, получаемых после разложения монацита, в составе оксалатно-фосфатного комплекса [6].

Осаждение проводится из растворов с концентрацией свободной серной кислоты от 4 до 6 н при добавлении щавелевой кислоты в количестве, отвечающем молярному соотношению $H_2C_2O_4/ThO_2$, равному 4.

Молярное отношение $Th: PO_4^{3-}: C_2O_4^{2-}$ в выпадающих осадках примерно $1:1:1$. Кроме тория осаждается некоторое часть оксалатов и сульфатов РЗЭ.

Осаждение протекает медленно, максимальное извлечение наблюдается при длительном перемешивании от 15 до 24 ч. Извлечение тория в оксалатно – фосфатный осадок составляет от 90 до 92 %. При весовом отношении $P3_2O_3/ThO_2$ в исходном растворе, примерно 5,6, в оксалатно-фосфатном осадке это отношение не превышает от 0,8 до 1,0.

Для удаления фосфора, что необходимо для последующей экстракционной очистки ториевого концентрата, была применена обработка осажденного продукта смесью щавелевой и серной кислот (2-н H_2SO_4 с добавкой $H_2C_2O_4$ в количестве 1 моль на моль ThO_2 в осадке) на протяжении от 12 до 24 часов. Кислый раствор после обработки осадка используется для разбавления реакционной массы, получаемой при сернокислотном разложении монацита [7].

Монацитовый концентрат разлагают при 220 ℃ концентрированной серной кислотой в количестве. Реакционная масса разбавляется водой и оборотными кислыми растворами, пульпу фильтруют. Кислотность раствора доводится до 5-н. Для осаждения концентрата в раствор добавляют дигидрата щавелевой кислоты и производят перемешивание в течение 18 ч.

Полученный концентрат оксалата тория содержит 1 т тория, что соответствует извлечению 91 % [6].

Недостатком метода считается отсутствие полного разделение тория и РЗЭ, а также длительность процесса осаждения.

1.3.6 Метод совместного осаждения оксалатов тория и РЗЭ

В случае повышенного содержания урана в монацитовом концентрате лучшим методом отделения РЗЭ и Th от урана является осаждение оксалатов тория и РЗЭ щавелевой кислотой. При этом уран остается в сернокислом растворе в форме оксалатных комплексов. Также, достигается полное отделение тория и РЗЭ от ионов PO_4^{3-} и SO_4^{2-}. Осаждение оксалатов производится из сернокислых растворов, разбавленных водой в $4-5$ раз, при температуре 80 ℃ и кислотности раствора в пределах pH от 0,4 до 3. В этих условиях выпадают легко фильтруемые осадки. Для отделения тория от РЗЭ осадки оксалатов прокаливают, окислы растворяю в 8-н азотной кислоте и затем разделяют торий и редкоземельные элементы экстракцией и трибутилфосфатом.

Недостаток метода – высокая стоимость щавелевой кислоты. Но при осуществлении регенерации $H_2C_2O_4$ стоимость метода сопоставима с методом ступенчатой нейтрализации сернокислых растворов [7].

1.3.7 Осаждение фторидов РЗЭ

В рассмотренных выше схемах РЗЭ выделяются в виде фосфатов при соблюдении определенного интервала pH, двойных сульфатов и оксалатов. Также находит применение метод осаждения фторидов лантаноидов плавиковой кислотой после предварительного выделения тория. При

использовании небольшого избытка плавиковой кислоты из слабокислого раствора фториды лантаноидов осаждаются весьма полно, преимущественно в форме гидратов состава $(РЗ)F_3 \cdot 0{,}5H_2O$.

В растворе остается подавляющая часть фосфат-ионов и примеси титана, ниобия, тантала, железа и ряда других элементов. Полнота выделения фторидов РЗЭ в присутствии значительных количеств посторонних ионов несколько снижается.

После фильтрации на фильтрпрессе или других фильтрующих устройствах осадок фторидов разлагают раствором щелочи с целью превращения их в гидроокиси [7].

1.4 Щелочные методы переработки монацитового концентрата

Щелочные методы вскрытия монацитового концентрата предложены сравнительно давно. В качестве вскрывающих реагентов используются следующие соединения [6]:

1) Раствор гидроксидом натрия;
2) Кальцинированная сода.

1.4.1 Переработка монацитового концентрата раствором гидроксида натрия

Из возможных вариантов в промышленной практике в настоящее время применяют метод вскрытия монацитового концентрата раствором едкого натра [3].

При обработке монацитового концентрата водными растворами едкого натра образуются гидроксиды металлов и натриевая соль фосфорной и кремниевой кислот по реакциям (11 – 13):

$$Th_3(PO_4)_4 + 12NaOH \rightarrow 3Th(OH)_4 + 4Na_3PO_4; \quad (11)$$

$$ThSiO_4 + NaOH \rightarrow Th(OH)_4 + Na_2SiO_3; \quad (12)$$

$$(РЗЭ)SO_4 + 3NaOH \rightarrow (РЗЭ)(OH)_3 + Na_3PO_4. \quad (13)$$

Примеси, присутствующие в монаците, также взаимодействуют с водными растворами едкого натра по следующим реакциям (14 – 15):

$$SiO_2 + NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O; \quad (14)$$

$$Al_2O_3 + NaOH \rightarrow NaAlO_2 + H_2O. \quad (15)$$

По причине проведения процесса выщелачивания водными растворами гидроксида натрия, образующиеся натриевые соли фосфорной и кремниевой кислот, а также алюминат натрия переходят в раствор и могут быть отделены фильтрацией или декантацией от нерастворимых гидратов металлов [3].

Эффективность процесса щелочного вскрытия монацита определяется следующими факторами:

1) Температура процесса;
2) Концентрация и избыток едкого натра;
3) Степень помола монацитового концентрата.

Концентрация гидроксида натрия в выщелачивающем растворе зависит прежде всего от растворимости образующегося тринатрийфосфата Na_3PO_4 в растворе щелочи. При концентрации едкого натра от 35 до 36 % растворимость тринатрийфосфата составляет 1,3 %. Повышение концентрации щелочи приводит к еще большему падению растворимости Na_3PO_4. Напротив, применение щелочи с концентрацией от 30 до 32 % приводит к полному растворению кристаллов тринатрийфосфата, что позволяет отделять гидраты металлов от раствора Na_3PO_4 [3].

Таким образом, целесообразно использовать для вскрытия монацита щелочь с концентрацией от 40 до 45 %, в результате выщелачивания ее концентрация понижается до необходимого уровня, что приводит к практически полному переходу тринатрийфосфата в раствор.

Зависимость степени вскрытия от степени измельчения монацита представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние степени помола монацита на степень его вскрытия

Степень помола, меш.	Степень вскрытия монацита, %
48	69
00	96
325	98

Таким образом, для достижения степени вскрытия от 96 до 98 % требуется измельчение до 200 или 325 меш.

По данным [6] достаточно полное разложение концентрата (96,5 % – 325 меш), достигается при применении 45 % – ного раствора NaOH в количестве 1,5 кг NaOH на 1 кг монацита и обработке при температуре 140 ℃ в течение 3 часов.

Температура процесса также в существенной степени определяет эффективность этого метода. В таблице 4 приведены данные, характеризующие степень вскрытия монацита в зависимости от температуры для концентратов различной степени помола.

Таблица 4 – Влияние температуры на степень вскрытия монацита [6]

Температура процесса	Степень вскрытия монацита, %	
	Фракция 200 меш.	Фракция 325 меш.
110	80,0	85,0
140	96,0	98,0
170	98,0	98,8
200	99,0	99,8

Повышение температуры выщелачивания до 140 ℃ приводит к резкому увеличению степени вскрытия монацита. Дальнейшее возрастание температуры мало сказывается на эффективности процесса [3]. Повышение температуры разложения до 200 ℃ приводит к практически полному вскрытию, но

получаемые при этом осадки гидроокисей трудней растворяются в кислоте, что, возможно, объясняется частичной их гидратацией.

Было установлено, что добавки ионов фтора сильно ускоряют растворение гидратных осадков в кислотах. Концентрация ионов фтора должна быть не выше 0,75 г/л во избежание выделения фторидов тория и РЗЭ [6]. В связи с этими обстоятельствами оптимальный температурный режим щелочного вскрытия монацита составляет от 130 до 170 ℃ [3]. Принципиальная схема щелочного метода переработки монацитового концентрата представлена на рисунке 6.

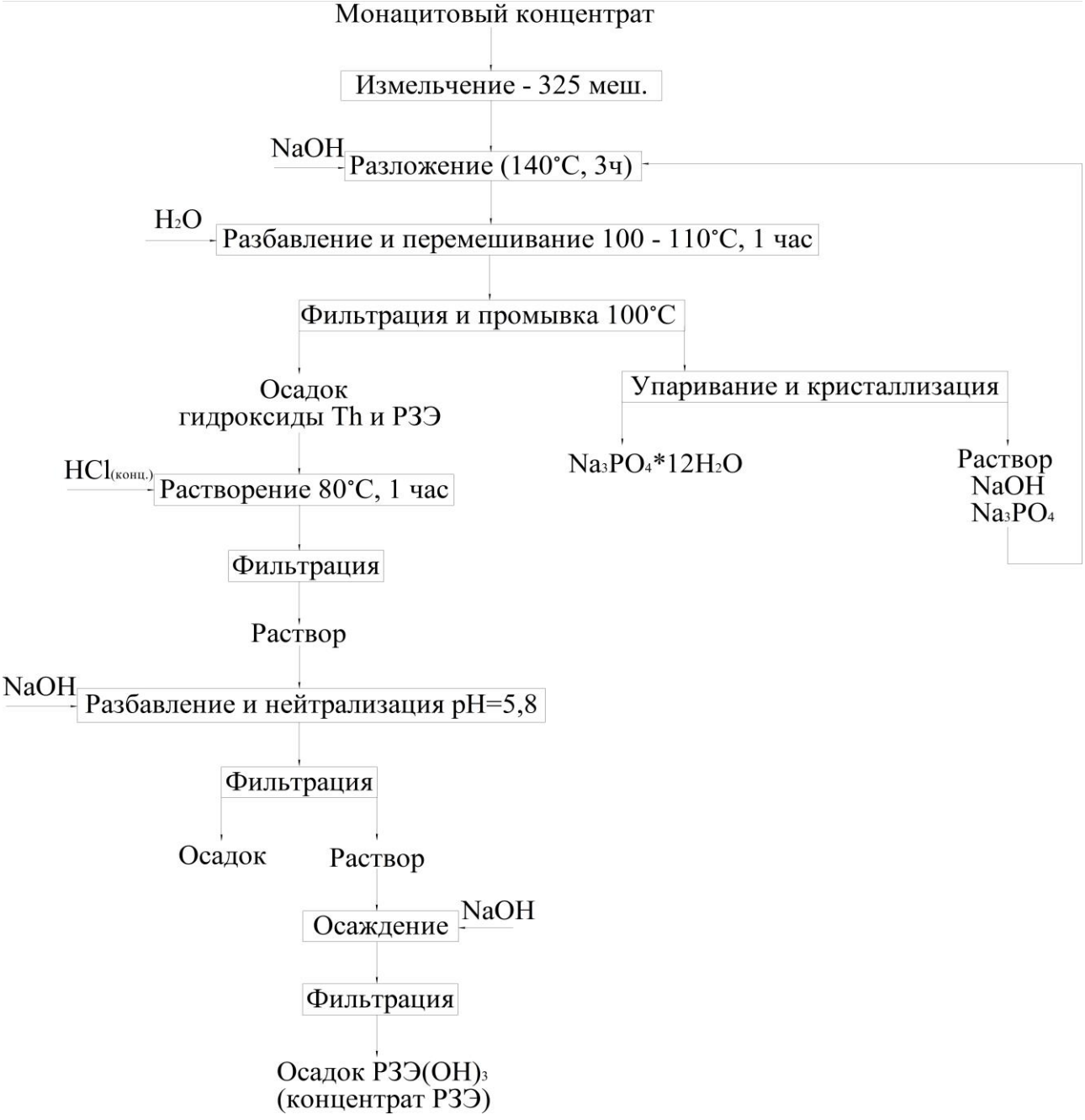

Рисунок 6 – Принципиальная схема щелочного метода переработки монацитового концентрата

Процесс разложения концентрата проводят в стальном реакторе при атмосферном давлении.

После разложения, щелочная масса разбавляется водой до концентрации 30 % и в течение 1 часа выдерживается при температуре от 100 до 110 ℃ для получения хорошо фильтрующихся осадков и предотвращения кристаллизации тринатрийфосфата. Фильтрация пульпы осуществляется при 110 ℃ [3]. Фильтрат после выщелачивания содержит около 30 % едкого натра, кроме того, в нем имеются тринатрийфосфат и силикат натрия (до температуры 60 ℃ все составляющие компоненты смеси находятся в растворе). Этот фильтрат подвергается упариванию до концентрации щелочи 47 %, при этом происходит осаждение тринатрийфосфата. Растворимость Na_3PO_4 в этих условиях составляет всего 0,5 %.

После промывки гидратного спека [$Th(OH)_4$ и $Ln(OH)_3$] водой до содержания пятиокиси фосфора не более 0,4 % его направляют на растворение [3].

Для растворения гидроксидов тория и РЗЭ используют концентрированную соляную кислоту. В случае, если применить для этих целей серную кислоту, то из-за малой растворимости сульфатов тория и РЗЭ объемы растворов окажутся в $2-3$ раза больше. Применение азотной кислоты не рекомендуется, так как она не обеспечивает достаточной полноты растворения гидроксида тория.

Соляную кислоту берут с избытком от стехиометрического количества 125 %, что соответствует $\sim 1{,}5$ кг кислоты на 1 кг исходного концентрата. Растворение в соляной кислоте проводится в эмалированных или гуммированных реакторах. После нагрева при 80 ℃ в течение 1 ч раствор разбавляется водой. Нерастворимый в соляной кислоте остаток, состоящий в

основном из кварца, рутила, ильменита и циркона, отфильтровывается и промывается на фильтре. В раствор переходит ~ 99,5 % Th и РЗЭ [5].

Концентрат тория и РЗЭ из солянокислых растворов возможно выделить двумя методами:

1) Нейтрализацией аммиаком;
2) Нейтрализацией едким натром.

Экономически выгодней применять едкий натр, так как в этом случае возможно использовать оборотные растворы с предыдущих операций.

Для выделения тория солянокислый раствор нейтрализуется аммиаком или едким натром до уровня pH от 3,5 до 5,5. При этом интервале значений pH из раствора осаждается 99,7 % Th в виде гидроксида. Вместе с торием осаждается почти весь уран и РЗЭ, соответственно 99,3 % и 3 %. В осадок из раствора также переходят примеси железа, титана и фосфора. Типичный концентрат гидроксида тория выражается следующим составом, % (мас.): $Th = 36{,}4$; $РЗЭ = 7{,}45$; $P = 0{,}44$; $U = 0{,}74$; $Si = 4{,}47$; $Fe = 2{,}21$; $Ti = 6{,}73$; $Cl = 0{,}36$; нерастворимого в кислотах остатка – 23,0. Гидроксидный ториевый концентрат направляется на операции получения чистых соединений тория и извлечения урана [5].

В пределах pH от 6,2 до 8,2 из фильтрата нейтрализацией щелочью осаждается смесь гидроксидов РЗЭ. Высушенный осадок гидроксидов имеет состав, % (мас.): $РЗЭ = 73{,}0$; $Th = 0{,}05$; $U = 0{,}005$; $Fe = 0{,}02$; $Si = 0{,}4$; $P = 0{,}1$; $Cl = 7{,}9$.

Известен способ [7] переработки монацита, где растворение осадка гидроксидов соляной кислотой заменено выщелачиванием раствором карбоната аммония в смеси с бикарбонатом в автоклавах. В раствор переходят только торий и примесь урана:

$$Th(OH)_4 + 3(NH_4)_2CO_3 \leftrightarrow (NH_4)_2Th(CO_3)_3 + 4NH_4OH; \quad (16)$$

$$NH_4OH + NH_4HCO_3 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 2H_2O. \quad (17)$$

Причем уран переходит в раствор в виде уранилкарбонатного комплекса $(NH_4)_4UO_2(CO_3)_3$.

Торий и уран выделяются из раствора пропусканием через него водяного пара при температуре выше $120\,℃$. В осадок выпадают основной карбонат тория и диуранат аммония. При обработке паром образуется аммиак, который направляется в башню карбонизации для регенерации раствора карбоната аммония. Осадок основного карбоната тория с примесью урана растворяется в азотной кислоте, раствор направляется на экстракционное разделение тория и урана [5].

Рассмотренный вариант переработки гидроксидного осадка значительно проще метода растворения соляной кислотой. При нейтрализации кислых растворов выделяется ториевый концентрат с $15\,\%-$ым содержанием РЗЭ и сильно загрязненный другими примесями. Нейтрализация осуществляется гидроксидом натрия. Работа с солянокислыми растворами требует специальных материалов для аппаратуры.

При проведении процесса выщелачивания гидроксидных осадков карбонатом аммония происходит практически полное отделение тория от РЗЭ, причем выделение ториевого концентрата происходит в результате обработки раствора паром. Отсутствие в полученном концентрате тория значительного количества ионов SO_4^{2-} и PO_4^{3-} способствует эффективной экстракционной очистке тория от урана [5].

Недостатком щелочного метода вскрытия монацита является избыток щелочи, необходимый для количественного разложения. Стехиометрическое количество составляет примерно $50\,\%$ от веса концентрата, однако такого количества щелочи явно недостаточно для удовлетворительного вскрытия монацита и, как правило, требуется трехкратный ее избыток. Кроме избытка щелочи, также необходимо очень тонкое измельчение монацита.

Преимуществом щелочного метода перед методом разложения монацита серной кислотой является отделение уже первой стадии фосфора от тория и лантаноидов с получением полезного побочного продукта – фосфата натрия [6].

1.4.2 Переработка монацитового концентрата кальцинированной содой

Вскрытие монацита спеканием с кальцинированной содой промышленного использования не получило. В случае использования кальцинированной соды требуются более высокие температуры для удовлетворительного разложения монацитового концентрата, что является одни из недостатков метода. Влияние температуры на степень разложения неизмельченного монацитового концентрата содой характеризуется ниже представленной таблицей 5 [6].

Таблица 5 – Влияние температуры на степень вскрытия монацита содой

Температура, ℃	Степень вскрытия монацита, %
750	85,5
800	90,0
850	98,1
900	99,6
925	99,8

Реакция разложения монацита с образованием тринатрийфосфата протекает практически полностью за 3 ч при 900 ℃, данный фактор считается вторым недостатком метода. Введение фтористых соединений (плавиковый шпат, фторсиликат натрия и др.) в шихту в количестве $3-5\%$ от массы монацитового концентрата обеспечивает устойчивые результаты полного вскрытия монацита при температуре от 800 до 825 ℃, это видно из таблицы 6.

Таблица 6 – Влияние CaF_2 на степень вскрытия монацита

Содержание CaF_2, %	Степень разложения монацита, %

0	98,10
2	98,80
3	99,90
5	100,00

В отсутствии фторидов степень вскрытия при той же температуре не превышает 98 %. Образующиеся соединения тория и РЗЭ переводят в раствор обработкой соляной кислотой в присутствии ионов фтора [6]. Для обоих рассмотренных выше методов высокотемпературного щелочного передела монацитовых концентратов характерно образование гидроксидов тория, редкоземельных элементов и тринатрийфосфата. Полученные спеки или сплавы выщелачиваются водой для удаления примесей фосфора и его утилизации. Передел полученных растворов и гидроксидов не отличается от такового при щелочном вскрытии монацита водными растворами едкого натра.

Основной недостаток метода – высокая температура процесса и необходимость специальной аппаратуры [3].

1.5 Вскрытие монацитового концентрата при сплавлении с натриевой селитрой

При взаимодействии монацита с натриевой селитрой фосфаты редких земель и тория разлагаются с образованием соответствующих окислов РЗЭ и тория по уравнениям реакций (18 – 19):

$$Th_3(PO_4)_3 + 12NaNO_3 3ThO_3 + 4Na_3PO_4 + 2NO_2 + 2NO + 4N_2 + 12O_2 \quad (18)$$

$$2РЗЭ(PO_4)_3 + 12NaNO_3 = РЗЭ_2O_3 + 2Na_3PO_4 + 3NO_2 + 3NO + 3O_2 \quad (19)$$

$$FeTiO_3 + 8NaNO_3 = 4Na_2TiO_3 + 2Fe_2O_3 + 8NO_2 + O_2 \quad (20)$$

$$U_3(PO_4)_3 + 12NaNO_3 = 3UO_2 + 4Na_3PO_4 + 2NO_2 + 2NO + 4N_2 + 12O_2 \quad (21)$$

По данным, приведенным в литературном источнике [1], оптимальными условиями вскрытия монацита являются:

1) Количество вскрывающего реагента должно быть в 1,5 раза больше монацитового концентрата;

2) Температура процесса сплавления 750 ℃;

3) Время процесса составляет 2 часа.

Внешне процесс сплавления сопровождается интенсивным перемешиванием реакционной массы, благодаря бурному выделению газов. После сплавления реакционная масса затвердевает, становится рыхлой, легко рассыпающейся на мелкие частички при механическом воздействии и при водном выщелачивании.

Также, последующее водное выщелачивание плава позволяет растворить основную массу фосфора и получить раствор фосфата натрия, из которого выпариванием можно выделить кристаллы фосфата натрия, являющегося возможным продуктом коммерциализации [1]. Кроме фосфата натрия, также, при водном выщелачивании происходит растворение остатка нитрата натрия.

Последующие стадии разделения и выделения РЗЭ и тория являются аналогичными, что и в случаях вскрытия монацитового концентрата с помощью серной кислоты и гидроксида натрия.

Исходя из рассмотренных выше преимуществ и недостатков каждого из методов вскрытия монацитового концентрата можно сделать вывод о том, что процесс вскрытия монацитового концентрата при помощи натриевой селитрой является более рациональным.

Основным преимуществом данного способа является то, что благодаря регенерации азотной составляющей нитрата натрия в виде азотной кислоты, значительно сокращаются затраты на вскрывающий реагент. Степень вскрытия монацитового концентрата при сплавлении с натриевой селитрой составляет 97 %.

1.6 Термодинамика процесса

Чтобы дать ответ на вопрос о возможности взаимодействия монацитового концентра и натриевой селитры при сплавлении, необходимо воспользоваться вторым законом термодинамики, который может быть сформулирован следующим образом: любой самопроизвольно протекающий процесс, а также и химическая реакция, идет в том направлении, которое сопровождается уменьшением свободной энергии в системе.

Свободная энергия или Энергия Гиббса G – это та часть всей энергии системы, которую можно использовать для совершения максимальной работы. При протекании химических реакций единовременно совершаются два направления: стремление простых частиц объединиться в более сложные, а также стремление сложных частиц к распаду на более простые [8].

Они не зависят друг от друга и их величины противоположны, и процесс идет в сторону той реакции, при которой изменение величины больше. Разность между этими величинами определяет свободную энергию реакции (при постоянных температуре и давлении). Ее изменение в реакции определяется разностью сумм энергий Гиббса конечных продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta G = G_{кон} - G_{исх} \quad (20)$$

Изменение энергии Гиббса связано с изменением энтальпии и энтропии уравнением Гиббса-Гельмгольца (21):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (21)$$

Где ΔH_T^0 – тепловой эффект реакции при стандартных условиях, кДж/моль;

ΔS_T^0 – стандартное изменение энтропии системы, Дж/моль·К;

Т – температура процесса, К.

Т.к. энергия Гиббса является мерой самопроизвольности протекания процесса, то между знаком ΔG для любой реакции и ее самопроизвольным протеканием (при постоянных температуре и давлении) существуют такие зависимости:

1. Если ΔG отрицательно ($\Delta G < 0$), то реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении.

2. Если ΔG равно нулю ($\Delta G = 0$), то реакция находится в равновесном состоянии.

3. Если ΔG положительно ($\Delta G > 0$), то реакция протекать самопроизвольно в прямом направлении не может. Однако обратная реакция идет самопроизвольно [8].

Для определении энергии Гиббса при температурах, отличающихся от стандартных пользуются уравнением (22):

$$\Delta G_T = \Delta H_T - \Delta S_T \cdot T \quad (22)$$

Где ΔH_T – тепловой эффект реакции при температуре процесса, кДж/моль;

ΔS_T – изменение энтропии системы при температуре процесса, Дж/моль·К;

Т – температура процесса, 1023 К.

Тепловой эффект реакции при температуре процесса определяется по уравнению (23):

$$\Delta H_T = \Delta H_r^{298} + \Delta C_P^{298} \cdot \Delta T, \quad (23)$$

Где ΔC_P^{298} – стандартное изменение теплоемкости, Дж/моль·К;

ΔT – изменение температуры, К.

Тепловой эффект реакции при стандартных условиях рассчитывается по уравнению (24) [9]:

$$\Delta H_r^{298} = \Sigma \Delta H_{f,пр-в}^{298} - \Sigma \Delta H_{f,исх-х}^{298} \quad (24)$$

Где $\Delta H_{f,пр-в}^{298}$ – стандартная энтальпия образования продуктов реакции, кДж/моль;

$\Delta H_{f,исх-х}^{298}$ – стандартная энтальпия образования исходных веществ, кДж/моль.

Стандартное изменение теплоемкости можно рассчитать по уравнению (25):

$$\Delta C_{p,r}^{298} = \Sigma C_{p,f}^{298}{}_{пр-в} - \Sigma C_{p,f}^{298}{}_{исх-х}, \quad (25)$$

Где $\Sigma C_{p,f}^{298}{}_{пр-в}$ – стандартная теплоемкость продуктов реакции, Дж/моль·К;

$C_{p,f}^{298}{}_{исх-х}$ – стандартная теплоемкость исходных веществ реакции, Дж/моль·К.

Изменение энтропии системы ΔS_T при температуре процесса можно рассчитать по уравнению (26):

$$\Delta S_T = \Delta S^0 + \Delta C_P^0 \cdot \ln \frac{T}{T_0}, \quad (26)$$

Где ΔS^0 – стандартное изменение энтропии системы, Дж/моль·К;

Т – температура процесса, К;

T_0 – стандартная температура, К.

Стандартное изменение энтропии системы можно рассчитать по уравнению (27) [9]:

$$\Delta S^0 = S_{пр-в}^0 - S_{исх-х}^0, \quad (27)$$

Где $S_{пр-в}^0$ – стандартная энтропия продуктов реакции, Дж/моль·К;

$S_{ис-х}^0$ – стандартная энтропия исходных веществ, Дж/моль·К.

Значение стандартных термодинамических величин для веществ представлены в приложении А.

Результаты термодинамического расчета при стандартных условиях представлены в приложении Б и при температуре процесса в приложении В.

1.7 Кинетика процесса

Так как температура плавления нитрата натрия ниже, чем температура плавления монацитового концентрата, то процесс их взаимодействия можно рассматривать как гетерогенная реакция.

Особенностью гетерогенных процессов является то, что взаимодействие между реагентами происходит на границе раздела фаз. На скорость таких

реакций влияют как химические так и физические факторы. К последним относятся величина поверхности раздела фаз и быстрота переноса вещества из объема к границе раздела и от нее в объем. Для увеличения поверхности раздела фаз необходимо твердое вещество измельчать.

Для того, чтобы непрерывно протекала реакция необходима постоянная доставка реагента к поверхности раздела фаз и уноса с нее уже образовавшегося вещества. Как видим, процесс делится на три последовательные стадии: диффузия реагента в зону взаимодействия, химическая реакция, удаление продукта реакции [10].

Поскольку в гетерогенных реакциях взаимодействующие молекулы переносятся из одной фазы в другую, то скорость переноса будут зависеть от площади поверхности раздела. Поэтому, очевидно, в реакциях с твердыми телами мелкие частицы будут реагировать быстрее, чем крупные, так как у мелких частиц площадь поверхности раздела больше.

Другая ситуация характеризуется тем, что скорость химической реакции при данном режиме осуществления процесса мала по сравнению со скоростью диффузионных стадий. Интенсификация гетерогенного процесса в целом может быть достигнута при таком изменении технологического режима, которое приведет к интенсификации химической стадии. Такие гетерогенные процессы принято называть процессами, протекающими в кинетической области. Взаимодействие между твердым телом и газом (жидкостью) складывается из следующих стадий:

1. Перенос газа (жидкости) к поверхности твердого тела (молекулярная и конвективная диффузия).

2. Сорбция (хемосорбция) газа (жидкости) на поверхности твердого тела.

3. Химическая реакция между сорбированным газом (жидкостью) и твердым веществом.

4. Кристаллизационные процессы (разрушение кристаллической решетки исходных веществ и образование новой кристаллической решетки

продуктов реакции, в случае образования твердых продуктов реакции). В случае образования газообразных продуктов реакции – перенос газообразных продуктов реакции из глубины твердых продуктов реакции к поверхности твердой частицы.

5. Десорбция газообразных продуктов реакции с поверхности твердой фазы (диффузия продуктов от поверхности). В результате протекания гетерогенной химической реакции в разных точках реакционного пространства устанавливаются различные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции.

Скорость диффузии зависит от плотности и вязкости среды, температуры, природы диффундирующих частиц, воздействия внешних сил и т. д. Закономерности этих процессов описываются законами Фика (28). Согласно первому закону Фика количество вещества A, перенесенного за счет диффузии в единицу времени через поверхность S, перпендикулярную направлению переноса, пропорционально градиенту концентрации этого вещества в данный момент времени τ:

$$dM = -D\frac{dC}{dx}Sd\tau \tag{28}$$

Коэффициент пропорциональности D называется коэффициентом молекулярной диффузии; его единицы измерения (длина)^2/ (время). В общем случае концентрация меняется как в пространстве, так и во времени. Изменение концентрации вещества во времени в результате молекулярной диффузии описывается вторым законом Фика (29):

$$\frac{dC}{d\tau} = D\frac{d^2C}{dx^2} \tag{29}$$

Выразим скорость диффузии используя уравнение (30):

$$w = -\frac{1}{S}\frac{dM}{d\tau} \approx D\frac{\Delta C}{\Delta x} \tag{30}$$

где ΔC – изменение концентрации на расстоянии Δx = δ – толщины слоя, через который проходит диффузионный поток.

Тогда:

$$w = \beta \Delta C \tag{31}$$

где β – коэффициент пропорциональности (коэффициент массоотдачи).

$$\beta = \frac{D}{\Delta x} = \frac{D}{\delta} \tag{32}$$

Коэффициент молекулярной диффузии является функцией молекулярных свойств того вещества, которое диффундирует, и того вещества, в котором происходит диффузия первого. Коэффициент диффузии слабо возрастает с ростом температуры и уменьшается с ростом давления [11].

2 Объект и методы исследования

Объектом исследования является технологическая последовательность вскрытия монацитового концентрата и его дальнейшей переработки с целью извлечения редкоземельных элементов и тория при помощи натриевой селитры.

Предметом исследования является цех для переработки монацитового концентрата.

В техническом задании была поставлена задача спроектировать цех переработки монацитового концентрата с заданной производительностью 1000 тонн в год по исходному сырью. В качестве проектируемого аппарата выбрана барабанная вращающаяся печь.

В работе использована совокупность теоретических методов исследований, которые заключались в аналитическом обзоре литературы и ознакомлении с уже проделанными работами в этой области для накопления достаточной теоретической базы. Также был проведен термодинамический расчет для оценки вероятности протекания исследуемого процесса.

Место постройки спроектированного цеха – Российская Федерация, Томская область, 32 км к северо-востоку от города Томска, Туганское циркон-ильменитовое россыпное месторождение.

Состав минерального сырья Туганского месторождения имеет следующий состав: [$\sum$РЗЭPO_4] = 90,63 %; [$Th_3(PO_4)_4$] = 7,10 %; [$U_3(PO_4)_4$] = 1,24 %; [$FeTiO_3$] = 1,03 %. Степень вскрытия концентрата – 97 %; ильменита – 97 %. Расход нитрата натрия 150 % от стехиометрического. Полученные данные использовались в качестве исходных для проведения необходимых расчетов и последующего конструирования.

В настоящем проекте приведены технологические расчеты барабанной вращающейся печи, расчеты экономических показателей, рассмотрены вопросы строительства и организации работы цеха вскрытия и переработки

монацитового концентрата. Также рассмотрены вопросы, касающиеся охраны окружающей среды и охраны труда.

8 Финансовый менеджмент

Целью экономического расчета является определение себестоимости продукции, обоснование финансово-экономической целесообразности проекта и выявление условий, при достижении которых создание предприятия является экономически оправданным [67].

8.1 Расчет численности рабочих

Проектируемый цех будет работать в непрерывном режиме без выходных и праздничных дней, с остановками для выполнения ТР и ППР производимых согласно действующего утвержденного графика один раз в месяц в течение двух дней.

В исполнении обязанностей в цеху будут задействованы четыре производственные сменные бригады, работающие вахтовым методом. На территории месторождения в период несения вахты будет единовременно находиться две бригады, другие две бригады в этот период будут находиться в отпуске. Бригады будут меняться согласно составленному вахтовому расписанию (длительность вахты – 14 дней, длительность меж вахтового отпуска – 14 дней). Цех будет работать в 2 смены продолжительностью по 12 часов (ночная и дневная смена). Производственные бригады, выполняющие работы в цеху в дневные и ночные смены приступают к исполнению обязанностей, согласно установленному действующему графику сменности, представленному в таблице 20.

В соответствии с принятым графиком сменности, установленная длительность сменооборота составляет: $Т_{см.об.} = 14$ дней; количество ночных смен в году составляет – 91 смена, длительность отдыха в году составляет: $Т_{отдых} = 182$ дня. Составим баланс рабочего времени среднесуточного рабочего, с целью определения фонда рабочего времени, таблица 21.

Таблица 20 – График сменности

Смены	Первая неделя	Вторая неделя	Третья неделя	Четвертая неделя
1	А	Б	В	Г
2	Б	А	Г	В
Меж вахтовый отпуск	В Г		А Б	

Таблица 21 – Баланс эффективного рабочего времени среднесписочного рабочего

Показатели	Дни	Часы
Календарный фонд рабочего времени	365	4380
Нерабочие дни – выходные – праздничные	–	–
Номинальный фонд рабочего времени	365	4380
Планируемые выходные: – меж вахтовые отпуска; – очередные и дополнительные отпуска; – отпуска за вредность; – выполнение общественных обязанностей; – отпуск в связи с учебой без отрыва от производства. Итого	 182 14 4 1 14 211	 2184 168 48 12 168 2532
Эффективный фонд рабочего времени	150	1800

Численность производственных рабочих определяется, исходя из прогрессивных норм обслуживания при полном обеспечении технологическим персоналом всех рабочих мест. Число рабочих мест определяется, исходя из необходимых точек наблюдения и операций по обслуживанию процесса, а также объема работы управления каждым отделением (участком, цехом).

Определим явочную численность основных рабочих в сутки по формуле (169):

$$Н_{яв.} = \frac{1}{Н_{обсл.}} \cdot F \cdot C \quad (169)$$

Где $Н_{яв.}$ – явочная численность рабочих в сутки, чел.;

$Н_{обсл.}$ – количество аппаратов, которое может обслуживать один аппаратчик;

F – количество установок;

С – количество смен в сутки.

Небольшое количество технологического персонала (основных производственных рабочих) цеха обусловлено особенностями работы, которая заключается в основном в наблюдении за ходом процесса, это связанно с высоким уровнем автоматизации оборудования цеха.

$$Н_{яв.} = \frac{1}{6} \cdot 15 \cdot 2 = 5 \text{ чел.} \quad (170)$$

Определим списочную численность основных рабочих по формуле (171):

$$Н_{сп.} = Н_{яв.} \cdot \frac{Т_{эф.обор.}}{Т_{эф.раб}} \quad (171)$$

Где $Н_{сп.}$ – списочная численность основных рабочих, чел.;

$Т_{эф.обор.}$ – проектируемое число дней работы оборудования в год (без учета времени на ТР и ППР);

$Т_{эф.раб}$ – проектируемое число дней работы одного рабочего в год.

Согласно расчета, явочная численность получилась равна 5 человек, т.е. 2,5 человека на смену. Однако, условия выполнения работ требуют наличие большего количества рабочих. Поэтому принимаем явочную численность за 7 человек (основание – анализ практики работы реального предприятия).

$$Н_{сп.} = 7 \cdot \frac{342}{150} = 15{,}96 \text{ чел.} \quad (172)$$

Принимаем 16 человек в штат основных рабочих данного цеха.

Комплектуем цех вспомогательным персоналом, который будет заниматься обслуживанием данного цеха в составе: дежурный механик – 1, дежурный электрик – 1, дежурный КИПиА – 1.

$$Н_{яв.} = 3 \cdot 2 = 6 \text{ чел.}; \quad (173)$$

$$Н_{сп.} = 6 \cdot \frac{342}{150} = 13{,}68 \text{ чел.} \quad (174)$$

Принимаем 14 человек в штат дежурного персонала, осуществляющего обслуживание данного цеха. При необходимости к работе будут привлекаться дежурные из других отделений, исполняющие данные обязанности по совместительству со своими непосредственными.

Численность ИТР, задействованных в работе в проектируемом цехе, приведена в таблице 22.

Таблица 22 – Численность ИТР

Наименование должности	Число штатных единиц
Начальник цеха	1
Старший технолог	4
Мастер смены	4

8.2 Расчет годового фонда заработной платы основных рабочих цеха

Расчетный фонд вычисляется по формуле:

$$З_{год} = З_{осн.} + З_{доп.}, \text{ руб./г.} \quad (175)$$

Где $З_{год}$ – расчетный фонд заработной платы, руб./г;

$З_{осн..}$ – основная заработная плата, руб./г;

$З_{доп..}$ – дополнительная заработная плата, руб./г.

Основной фонд заработной платы вычисляется по формуле:

$$З_{осн.} = З_{тар.} + Д_{н.вр.} + Д_{пр.дн.} + Д_{пр.} + Д_{вред.}, \text{ руб./г.} \quad (176)$$

Где $З_{тар.}$ – тарифный фонд, руб./г;

$Д_{н.вр.}$ – доплата за работу в ночное время (40 % от $З_{тар.}$);

$Д_{пр.дн.}$ – доплата за работу в праздничные дни (100 % от $З_{тар.}$);

$Д_{пр.}$ – доплата премий (30 % от $З_{тар.}$);

$Д_{вред.}$ – доплата за вредность (12 % от $З_{тар.}$).

Тарифный фонд заработной платы рассчитывается по тарифным ставкам, исходя из отработанного времени:

$$З^{i}_{тар.} = Н^{i}_{сп.} \cdot Т_{эф.раб.} \cdot Т^{i}_{ст.}, \text{ руб./г.} \quad (177)$$

Где $З^{i}_{тар.}$ – тарифный фонд заработной платы рабочих i-ой квалификации;

$Н^{i}_{сп.}$ – списочная численность рабочих i-ой квалификации в сутки;

$Т_{эф.раб.}$– эффективное время работы одного среднесписочного рабочего;

$Т^{i}_{ст.}$ – тарифная часовая ставка рабочего i-ой квалификации.

Для проектируемого цеха к работе будут привлекаться аппаратчики 5-го разряда в связи с высокой ответственностью производимых работ. Часовая тарифная ставка аппаратчиков 5-го разряда составляет – 141 руб./ч.

$$З^{5}_{тар.} = 16 \cdot 1800 \cdot 141 = 4060800 \text{ руб./г.} \quad (178)$$

Доплата за работу в ночное время составляет 40 % от тарифной ЗП:

$$Д_{н.вр.} = 16 \cdot 91 \cdot 12 \cdot 141 \cdot 0{,}4 = 985420{,}8 \text{ руб./г.} \quad (179)$$

Доплата за работу в праздничные дни (в году 9 праздничных дней) составляет 100 % от тарифной ЗП:

$$Д_{пр.дн.} = 16 \cdot 9 \cdot 12 \cdot 141 \cdot 2 = 487296 \text{ руб./г.} \quad (180)$$

Доплата премий составляет 30% от тарифной ЗП:

$$Д_{пр.} = 4060800 \cdot 0{,}3 = 1218240 \text{ руб./г.} \quad (181)$$

Доплата за вредность составляет 12% от тарифной ЗП:

$$Д_{вред.} = 4060800 \cdot 0{,}12 = 487296 \text{ руб./г.} \quad (182)$$

Таким образом, основной фонд ЗП составит:

$$З_{осн.} = 4060800 + 985420{,}8 + 487296 + 1218240 + 487296 = \\ = 7239052{,}8 \text{ руб./г.} \quad (183)$$

Дополнительный фонд ЗП рассчитывается по формуле:

$$З_{доп.} = З_{осн.} \cdot П_{д.зп} = 7239052{,}8 \cdot 0{,}1 = 723905{,}28 \text{ руб./г.} \quad (184)$$

Где $П_{д.зп}$ – процент доплаты (принимаем 10 %).

Расчетный годовой фонд ЗП таким образом составит:

$$З_{год} = 7239052{,}8 + 723905{,}28 = 7962958{,}08 \text{ руб./г.} \quad (185)$$

Данные полученные при расчете годового фонда заработной платы основных рабочих сведены в таблицу и представлены в приложении 1.

8.3 Расчет годового фонда заработной платы ИТР цеха

Тарифный фонд оплаты ИТР и вспомогательного персонала рассчитывается по формуле:

$$З_{тар.} = П_{мес.} \cdot Т_{окл.}, \text{ руб./г.} \quad (186)$$

Где $З_{тар.}$ – тарифный фонд ЗП, руб./г;

$П_{мес..}$ – число месяцев, отработанных в год каждым работником (принимаем 11 месяцев для всего персонала);

$Т_{окл..}$ – штатный месячный оклад, р.

Таблица 23 – Состав ИТР и вспомогательного персонала

Наименование должности	Месячный оклад, руб.
Начальник цеха	47 500
Старший технолог отделения	42 000
Мастер смены	35 280
Дежурный механик	25 200
Дежурный электрик	25 200
Дежурный КИПиА	25 200

Основная заработная плата ИТР, служащих и прочего персонала рассчитывается по формуле:

$$З_{осн.} = З_{тар.} + Д_{пр.дн.} + Д_{вред.}, \text{ руб./г;} \quad (187)$$

$$Д_{пр.дн.} = \frac{Т_{окл.}}{20{,}25} \cdot N \cdot Н_{яв.}, \text{ руб./г.} \quad (188)$$

где $Т_{окл.}$ – месячный оклад;

N – количество праздничных дней в году;

20,25 – среднемесячное число рабочих дней;

$Д_{вред.}$ – доплата за вредность (12 % от $З_{тар.}$).

Дополнительная заработная плата ИТР, вспомогательного и прочего персонала принимается 10 % от $З_{тар.}$.

Рассчитаем годовой фонд ЗП для ИТР.

Для начальника участка (пятидневная рабочая неделя):

$$З_{тар.} = 11 \cdot 47500 = 522500 \text{ руб./г;} \quad (189)$$

$$Д_{вред.} = 522500 \cdot 0{,}12 = 62700 \text{ руб./г;} \quad (190)$$

$$З_{осн.} = 522500 + 62700 = 585200 \text{ руб./г;} \quad (191)$$

$$З_{доп.} = 585200 \cdot 0{,}1 = 58520 \text{ руб./г;} \quad (192)$$

$$З_{год} = 585200 + 58520 = 643720 \text{ руб./г.} \quad (193)$$

Для старшего технолога отделения (пятидневная рабочая неделя):

$$З_{тар.} = 11 \cdot 42000 \cdot 4 = 1848000 \text{ руб./г;} \quad (194)$$

$$Д_{вред.} = 1848000 \cdot 0{,}12 = 221760 \text{ руб./г;} \quad (195)$$

$$З_{осн.} = 1848000 + 221760 = 2069760 \text{ руб./г;} \quad (196)$$

$$З_{доп.} = 2069760 \cdot 0{,}1 = 206976 \text{ руб./г;} \quad (197)$$

$$З_{год} = 2069760 + 206976 = 2276736 \text{ руб./г.} \quad (198)$$

Старший технолог отделения участвует в работе своего отделения и дает указания по требуемым режимам работы.

Для мастера смены (вахтовый метод, в штат принято 4 человека):

$$З_{тар.} = 4 \cdot 1800 \cdot 210 = 1512000 \text{ руб./г;} \quad (199)$$

$$Д_{н.вр.} = 4 \cdot 91 \cdot 12 \cdot 210 \cdot 0{,}4 = 366912 \text{ руб./г;} \quad (200)$$

$$Д_{пр.дн.} = 4 \cdot 9 \cdot 12 \cdot 210 \cdot 2 = 181440 \text{ руб./г;} \quad (201)$$

$$Д_{пр.} = 1512000 \cdot 0{,}3 = 453600 \text{ руб./г;} \quad (202)$$

$$Д_{вред.} = 1512000 \cdot 0{,}12 = 181440 \text{ руб./г;} \quad (203)$$

$$З_{осн.} = 1512000 + 366912 + 181440 + 453600 + 181440 = \quad (204)$$
$$= 2695392 \text{ руб./г};$$
$$З_{доп.} = 2695392 \cdot 0{,}1 = 269539{,}2 \text{ руб./г}; \quad (205)$$
$$З_{год} = 2695392 + 269539{,}2 = 2964391{,}2 \text{ руб./г}. \quad (206)$$

Для вспомогательного и прочего персонала:

$$З_{тар.} = 12 \cdot 1800 \cdot 150 = 3240000 \text{ руб./г}; \quad (207)$$
$$Д_{н.вр.} = 12 \cdot 91 \cdot 12 \cdot 150 \cdot 0{,}4 = 786240 \text{ руб./г}; \quad (208)$$
$$Д_{пр.дн.} = 12 \cdot 9 \cdot 12 \cdot 150 \cdot 2 = 388800 \text{ руб./г}; \quad (209)$$
$$Д_{пр.} = 3240000 \cdot 0{,}3 = 972000 \text{ руб./г}; \quad (210)$$
$$Д_{вред.} = 3240000 \cdot 0{,}12 = 388800 \text{ руб./г}; \quad (211)$$
$$З_{осн.} = 3240000 + 786240 + 388800 + 972000 + 388800 = \quad (212)$$
$$= 5775840 \text{ руб./г};$$
$$З_{доп.} = 5775840 \cdot 0{,}1 = 577584 \text{ руб./г}; \quad (213)$$
$$З_{год} = 5775840 + 577584 = 6353424 \text{ руб./г}. \quad (215)$$

Так как вспомогательный персонал задействован в работах не только в проектируемом цеху, ЗП вычисляется с учетом коэффициента полезного участия равным 0,3.

$$З_{год} = 6353424 \cdot 0{,}3 = 1906027{,}2 \text{ руб./г}. \quad (216)$$

Результаты расчета годового фонда заработной платы ИТР, вспомогательного и прочего персонала приведены в приложении 2.

Полный годовой фонд заработной платы составляет:

$$Ф_{зп} = 7962958{,}08 + 7791414{,}4 = 15754372{,}48 \text{ руб.} \quad (218)$$

8.4 Расчет капитальных затрат

Цех вскрытия монацитового концентрата представляет каркасное здание со следующими геометрическими параметрами: цех – каркасное здание: длина – 30 м, ширина – 18 м, высота – 9 м. Производственная площадь – 540 м^2; полный объем здания – 4860 м^3.

Расчет капитальных затрат на здание ведется по формуле:

$$С_{зд.} = С + С_{от.} + С_{вент.} + С_{вод.} + С_{кан.} + С_{осв.}, \text{руб.} \quad (219)$$

Где $С_{зд.}$ – капитальные затраты на здание, руб.;

С – стоимость помещения, руб.;

$С_{от.}$ – стоимость затрат на отопление, руб.;

$С_{вент.}$ – стоимость затрат на вентиляцию, руб.;

$С_{вод.}$ – стоимость затрат на водопровод, руб.;

$С_{кан.}$ – стоимость затрат на канализацию, руб.;

$С_{осв.}$ – стоимость затрат на освещение, руб.

Результаты расчета представлены в приложении 3.

Затраты на санитарно-технические работы представлены в приложении 4.

Полная стоимость строительства здания составляет:

$$С_{зд} = 5998000 + 1079640 = 7077640 \text{ руб.} \quad (220)$$

Расчет стоимости оборудования представлен в приложении 5.

Расходы на наладку и монтаж оборудования представлены в приложении 6.

Общие капитальные затраты (без стоимости помещения) рассчитываются по формуле:

$$С_{кап.затр} = С_{обор} + \sum С_{затр}. \quad (221)$$

$$С_{кап.затр} = 8350000 + 5636250 = 13986250 \text{ руб.} \quad (222)$$

Полные капитальные затраты на здание и оборудование составляют:

$$С_{полн} = 7077640 + 13986250 = 21063890 \text{ руб.} \quad (223)$$

Таблица 24 – Полные капитальные затраты

Наименование	Капитальные затраты	
	руб.	%
Здание	77077640	84,64
Оборудование	13986250	15,36
Итого	91063890	100

8.5 Общепроизводственные расходы

Расходы на содержание здания:

Затраты на содержание здания составляют 2 % от стоимости здания:

$$З_{сод.} = 77077640 \cdot 0{,}02 = 141552{,}8 \text{ руб/г.} \quad (224)$$

Затраты на текущий ремонт здания также составляют 2 % от стоимости здания:

$$З_{т.р.} = 7077640 \cdot 0{,}02 = 141552{,}8 \text{ руб/г.} \quad (227)$$

Амортизационные отчисления на здание:

$$А_{зд.} = С_{зд.} \cdot \alpha = 7077640 \cdot \frac{1}{40} = 176941 \text{ руб/г.} \quad (228)$$

где α – коэффициент срока службы здания (40 лет).

Сумма затрат на содержание и эксплуатацию здания:

$$\sum З_1 = З_{сод.} + З_{т.р.} + А_{зд.} = 141552{,}8 + 141552{,}8 + 176941 = 460046{,}6 \text{ руб/г.} \quad (229)$$

Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования:

Ремонтный фонд составляет 15 % от стоимости оборудования:

$$Ф_{т.р.} = 13986250 \cdot 0{,}15 = 2097937{,}5 \text{ руб/г.} \quad (230)$$

Расходы на содержание составляет 5 % от стоимости оборудования:

$$З_{сод.} = 13986250 \cdot 0{,}05 = 699312{,}5 \text{ руб/г.} \quad (231)$$

Отчисления на амортизацию оборудования (10 % от стоимости):

$$А_{об.} = С_{затр.} \cdot \alpha = 13986250 \cdot 0{,}1 = 1398625 \text{ руб/г.} \quad (232)$$

Сумма расходов на содержание и эксплуатацию оборудования:

$$\sum З_2 = Ф_{т.р.} + З_{сод.} + А_{об.} = 2097937{,}5 + 699312{,}5 + 1398625 = 4195875 \text{ руб/г.} \quad (233)$$

Общепроизводственные расходы составят:

$$З_{общ.} = \sum З_1 + \sum З_2 = 460046{,}6 + 4195875 = 4655921{,}6 \text{ руб/г.} \quad (234)$$

8.6 Расчет технологических затрат

Затраты на электроэнергию:

$$З_{эл.} = С_{эл.} \cdot W \cdot Т_{р.обор.} = 2{,}6 \cdot 1800 \cdot 8160 = 30257280 \text{ руб/г.} \quad (235)$$

где $С_{эл.}$ – стоимость 1 кВт·ч электроэнергии, руб.);

W – потребляемая мощность, кВт;

$Т_{р.обор.}$ – время работы оборудования в год, ч.

Затраты на освещение:

$$W_{осв.} = \frac{15 \cdot M \cdot m \cdot S_{п.}}{1000} = \frac{15 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 750}{1000} = 98550 \text{ кВт/г.} \quad (236)$$

где 15 – количество Ватт на 1 $м^2$ пола;

$S_{п.}$ – площадь пола, $м^2$;

M – количество часов искусственного освещения в сутки, ч;

m – число дней работы производства в году.

$$З_{осв.} = 98550 \cdot 2{,}08 = 204984 \text{ руб/г.} \quad (237)$$

Затраты на вентиляцию:

$$W_{вент.} = Р_{эл.дв.} \cdot 24 \cdot m = 3 \cdot 15 \cdot 24 \cdot 365 = 394200 \text{ кВт/г.} \quad (238)$$

где $Р_{эл.дв.}$ – мощность электродвигателя, кВт.

$$З_{вент.} = 394200 \cdot 2{,}08 = 819936 \text{ руб/г.} \quad (239)$$

Затраты на отопление:

$$Р_{от.} = \frac{a \cdot T \cdot V}{1000} = \frac{20 \cdot 4320 \cdot 6750}{1000} = 583200 \text{ кВт/г.} \quad (240)$$

где a – количество тепла на 1 $м^3$ помещения, кВт;

T – продолжительность отопительного сезона, ч;

V – объем отапливаемого помещения, $м^3$.

$$З_{от.} = 583200 \cdot 2{,}08 = 1213056 \text{ руб/г.} \quad (241)$$

Затраты на ОТ и ТБ. Затраты, связанные с организацией труда и техникой безопасности, принимаются равными 15 % от полного годового фонда заработной платы:

$$З_{ОТиТБ} = 15754372{,}48 \cdot 0{,}15 = 2363155{,}87 \text{ руб/г.} \quad (242)$$

Отчисления на социальные нужды. Размер отчислений на социальные нужды составляет 30 % от полного годового фонда заработной платы:

$$З_{соц.} = 15754372{,}48 \cdot 0{,}3 = 4726311{,}74 \text{ руб/г.} \quad (243)$$

8.7 Калькуляция себестоимости передела

Условно-переменные и условно-постоянные затраты приведены в приложении 31 и представлены на рисунке 8.

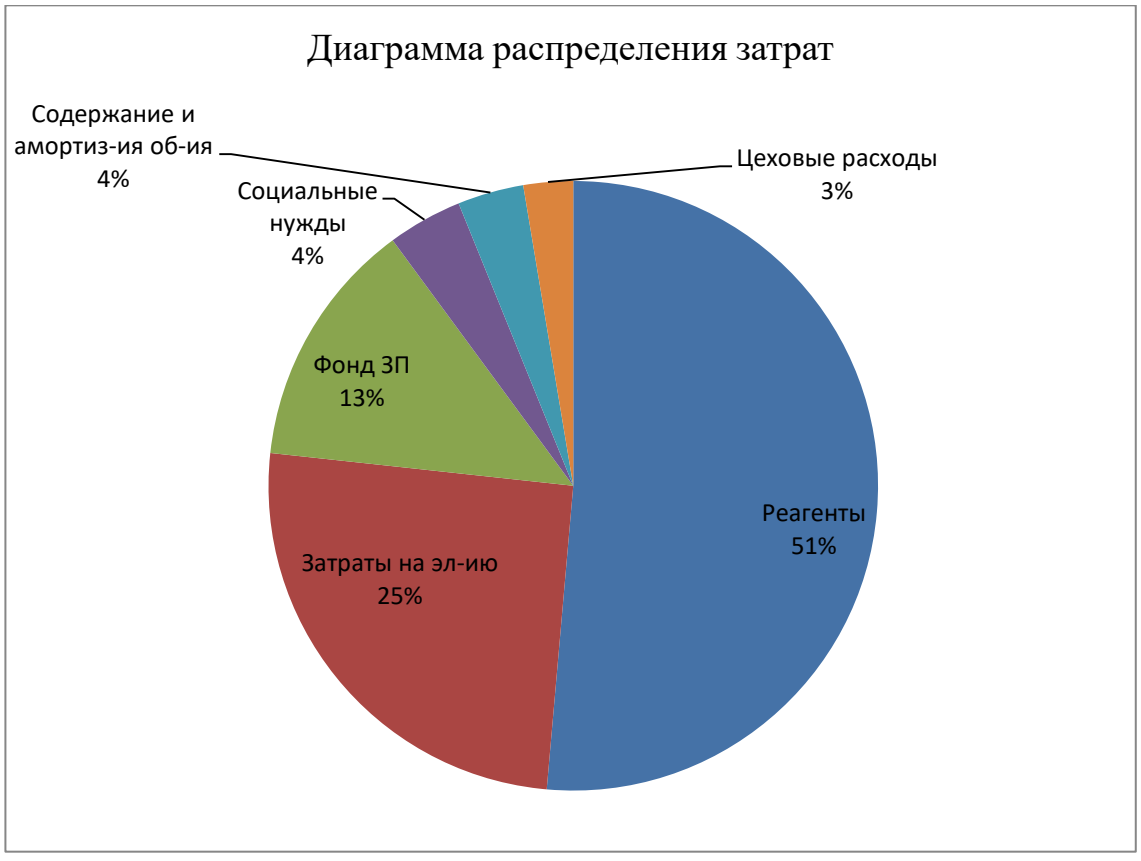

Рисунок 8 – Диаграмма распределения затрат

Таким образом, себестоимость вскрытия, водного и кислотного выщелачивания монацита составляет 114499519,5 рублей в год. При этом,

основная доля затрат приходится на реагенты, равная 51 %. На содержание и эксплуатацию оборудования направляется 4 %, на долю оплаты труда и социальные нужды – 4 %. На цеховые расходы 3 % от себестоимости передела.

Список публикаций студента

1.Семендеева Е.А., Распутин И.В., Соболев В.И. Синтез тетрафторобромата бария и определение его теплоемкости / Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25–29 Мая 2015. – Т. 2 – С. 79–81.

2. Семендеева Е.А., Распутин И.В., Соболев В.И. Определение растворимости фторида стронция в трифториде брома / Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, 17–20 мая 2016 г., г. Томск. – Томск : Изд-во ТПУ, 2016. – С. 433–434.