

На правах рукописи



РАХИМОВА ОЛЕСЯ ВИКТОРОВНА

**ПЕРЕРАБОТКА И ДЕЗАКТИВАЦИЯ РАДИОАКТИВНЫХ  
ОТХОДОВ ХЛОРИРОВАНИЯ ЛОПАРИТОВОГО  
КОНЦЕНТРАТА**

Специальность 05.17.02 – Технология редких, рассеянных  
и радиоактивных элементов

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва, 2012

Работа выполнена на кафедре «Автоматизации технологических процессов» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Пермский национальный исследовательский технический университет» Березниковский филиал

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Кудрявский Юрий Петрович

Научный консультант: доктор технических наук, доцент  
Затонский Андрей Владимирович

Официальные оппоненты: Резник Александр Маркович  
доктор химических наук, профессор,  
МИТХТ им. М.В.Ломоносова,  
профессор кафедры химии и технологии редких и  
рассеянных элементов им. К.А. Большакова

Чуб Александр Васильевич  
доктор технических наук,  
ОАО «Соликамский магниевый завод»,  
зам. начальника опытного цеха

Ведущая организация: ОАО «Российский научно-исследовательский и  
проектный институт титана и магния»

Защита состоится «23» мая 2012 г. в 14.00 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.120.03, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова» по адресу:  
119571, Москва, проспект Вернадского, 86, ауд. М – 119

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.

С авторефератом диссертации можно ознакомиться на сайте <http://www.mitht.ru>.

Автореферат разослан « 12 » апреля 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук



Г.Д. Середина

### **Актуальность темы.**

При переработке полиметаллического минерального сырья, содержащего редкие и редкоземельные элементы (РЗЭ), образуется значительное количество твердых и жидких отходов, содержащих естественные радионуклиды – торий, уран и дочерние продукты их распада. Технологии их дезактивации приводят к образованию вторичных низкорadioактивных отходов (РАО), подлежащих захоронению в специально оборудованных хранилищах (ХСО). В целом, действующие технологии обеспечивают соблюдение установленных норм, но имеют ряд существенных недостатков. В их числе:

- радиоактивные элементы разбавляются неактивными веществами, входящими в состав сырья, реагентов и других материалов, используемых в технологии. Это приводит к тому, что объем отходов, направляемых в ХСО, неоправданно завышен из-за разубоживания нерадиоактивными веществами, что требует существенных некомпенсируемых и возрастающих капитальных вложений на строительство ХСО и экологическое обеспечение производства;

- строительство ХСО сопровождается масштабным отчуждением территории, пригодной для хозяйственного использования. Безвозвратные потери ценных компонентов, содержащихся в сырье, с отходами высоки.

Негативное воздействие редкометалльного производства на окружающую среду и экономические потери могут быть снижены за счет разработки технологии комплексной переработки РАО, соответствующей современным критериям ресурсосбережения. Эта работа предполагает научное обоснование технических решений, обеспечивающих более глубокую очистку от радиоактивных веществ (РВ), минимизацию объема радиоактивных отходов, а также снижение материальных затрат на дезактивацию и захоронение.

Решение этой задачи актуально для всего металлургического комплекса и, прежде всего, для ОАО «Соликамский магниевый завод» (СМЗ), так как здесь сосредоточены основные производственные мощности РФ по получению ниобия, тантала и РЗЭ, которые используют лопарит, содержащий естественные радионуклиды.

Практический аспект комплексного изучения процессов поглощения радионуклидов различными коллекторами при их соосаждении из сложных по составу солевых растворов обусловлен нахождением оптимальных условий дезактивации промышленных растворов и их зависимости от различных факторов. Установление указанных закономерностей открывает возможности использования в качестве исходных реагентов отходов редкометалльного производства, не находящихся экономически целесообразного применения.

**Цель настоящей работы** – повышение эффективности процессов обезвреживания и дезактивации радиоактивных отходов хлорной переработки лопаритового концентрата.

Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие задачи:

- провести анализ системы образования твердых и жидких радиоактивных отходов процесса хлорирования лопаритовых концентратов на ОАО «СМЗ»; проанализировать распределение радионуклидов по продуктам, промежуточным продуктам и отходам переработки лопаритовых концентратов;

- выбрать реагент-осадитель и определить условия, обеспечивающие сокращение массы вторичных РАО, направляемых на захоронение;
- изучить условия дезактивации промышленных растворов и их зависимость от основных технологических факторов;
- оптимизировать процессы обезвоживания и дегидратации оксигидратных осадков;
- определить условия возврата различных типов отходов в технологический процесс;
- предложить эффективную схему обезвреживания и дезактивации отходов хлорной переработки лопаритовых концентратов.

### **Научная новизна работы.**

1. Установлено, что при нейтрализации технологических растворов и пульп (состава, г/дм<sup>3</sup>: Fe(III) – 0,3÷24,5; РЗЭ – 0,3÷23,7; Th(IV) – 0,3÷12,5; Al – 0,3÷29,3, Nb – 0,04÷1,9; Ta – 0,002-0,14; Ra в микроконцентрациях и др.), образующихся в процессе хлорирования лопаритового концентрата, гидроксидом натрия, радий преимущественно поглощается оксигидратом железа.

2. Установлено, что при осаждении оксигидрата железа из технологических растворов и пульп гидроксидом натрия происходит замещение ионов водорода гидроксогрупп оксигидрата ионами радия, при этом степень дезактивации на 20-40% выше, чем при использовании известкового молока.

3. Установлено, что максимальная степень дезактивации и снижение влажности осадка суммы оксигидратов металлов с 55% до 20% достигаются при нейтрализации технологических растворов и пульп гидроксидом натрия до pH 11-12, нагреве суспензии до 80-90°C и выдержке ее в течение 40-60 минут.

4. Разработан способ обезвреживания отходов хлорирования лопаритового концентрата, позволяющий осуществлять очистку растворов от радия без использования сульфата бария, обеспечивающий сокращение массы вторичных радиоактивных отходов, подлежащих захоронению, от 4 до 7 раз и дополнительное извлечение Nb, Ta, РЗЭ из отходов.

### **Практическая значимость.**

Разработаны научно обоснованные технические решения, режимы и параметры процессов, повышающие эффективность дезактивации и комплексной переработки отходов редкометального производства (Пат. № 2331126; Пат. № 2334801; Пат. № 64630). Эффективность предложенной технологии подтверждена положительными результатами промышленных испытаний, проведенных на ОАО «СМЗ» в соответствии с договором № 1432 от 29.04.2003 г. «Исследование и разработка технологических процессов переработки отходов и промпродуктов переработки лопаритовых концентратов, обеспечивающих сокращение массы вторичных РАО, направляемых в хранилище спецотходов» (2003-2009 г.).

Результаты исследований и разработанные на их основе процессы после соответствующей адаптации технологических схем могут быть рекомендованы для их реализации на предприятиях, связанных с переработкой руд и концентратов, содержащих торий, уран, дочерние продукты их распада, цветные, редкие и рассеянные металлы.

**На защиту выносятся:**

- результаты исследования процессов нейтрализации и дезактивации радиоактивных отходов процесса хлорирования лопаритовых концентратов;
- закономерности соосаждения радионуклидов с сульфатом бария, оксигидратами железа и алюминия из сложных по составу солевых растворов;
- усовершенствованная технология обезвреживания и дезактивации отходов химико-металлургического цеха ОАО «СМЗ».

**Личное участие автора.**

В работе представлены результаты, полученные лично автором на стадии исследований, лабораторных и опытно-промышленных испытаний. Эксперименты выполнены лично автором в лаборатории радиационного контроля ОАО «СМЗ» и на кафедре Химической технологии и экологии Березниковского филиала ПНИПУ; химический и радиометрический анализ растворов и осадков выполнен при непосредственном участии автора на ОАО «СМЗ»; идентификация полученных осадков методами ИК спектроскопии, синхронного термического анализа выполнены на кафедре Технологии неорганических веществ ПНИПУ. Диссертант является исполнительным лицом по проведению опытно-промышленных испытаний разработанной технологии обезвреживания и дезактивации в цехе № 7 ОАО «СМЗ».

**Апробация работы.**

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях, конгрессах и семинарах в том числе, на VIII Международных научных чтениях «Белые ночи-2004», Санкт-Петербург, 2004 г.; III научно-технической конференции «Научно-инновационное сотрудничество», г. Москва, МИФИ 2004 г.; XV Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях ММТТ-18», Казань, 2005 г.; Международной конференции «Теоретические аспекты использования сорбционных и хроматографических процессов в металлургии и химической технологии», г. Екатеринбург, 2006 г. и др.

**Публикации по работе.** По теме диссертации опубликована 21 научная работа, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, а также результаты работы вошли в 6 отчетов о НИР, зарегистрированных ВНИИЦ.

**Структура и объем диссертации.** Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 173 страницах машинописного текста и содержит 38 таблиц и 49 рисунков. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, 3 глав с изложением основных экспериментальных результатов и их обсуждением, выводов и списка литературы, включающего 172 наименования.

*Автор выражает глубокую благодарность за помощь в выполнении работы и ценные замечания сотрудникам ОАО «СМЗ» Дернову А.Ю., Каржавину Б.А., Медведеву А.Н., к.т.н. Цурике А.А., аспиранту кафедры ТНВ ПНИПУ Потапову И.С. за проведение ИК-спектроскопического и синхронного термического анализа, зав. кафедры АТП БФ ПНИПУ д.т.н. Затонскому А.В. за помощь в подготовке диссертационной работы к защите.*

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** раскрыта актуальность работы, показана ее практическая значимость и научная новизна, обоснован выбор объекта исследования, сформулирована общая цель работы.

**В литературном обзоре** проведен анализ используемых на практике и описанных в литературе способов переработки низкоактивных отходов, методов локализации тория и продуктов его распада. Рассмотрены различные варианты переработки отходов хлорирования лопаритового концентрата. Сделан вывод, что разработанные способы, направленные преимущественно на селективное выделение тория, требуют полной реконструкции отделения обезвреживания, сложны, многостадийны. Предложенные методы извлечения радия из сточных вод характеризуются высокой стоимостью и сложностью изготовления сорбентов, кроме того, пригодны для извлечения радия из разбавленных растворов. Показано, что в промышленной практике чаще других применяются методы, основанные на соосаждении радионуклидов радия с сульфатом бария.

На основании анализа литературных данных сделаны выводы о целесообразности применения способов обезвреживания и дезактивации РАО, основанных на процессах осаждения, соосаждения и сорбции; определены основные задачи исследования.

### Методическая часть.

В работе использован отработанный расплав солевого оросительного фильтра и цеховые обмывочные воды, образующиеся при хлорировании лопаритового концентрата на ОАО «СМЗ» (табл. 1).

Таблица 1 – Химический состав и удельная активность исходного сырья и отходов хлорирования лопаритового концентрата

Исходное сырье и отходы	Содержание основных компонентов (в пересчете на металлы), % масс.									Удельная активность, кБк/кг
	Nb	Ta	Ti	PЗЭ	Th	Fe	Al	Cl <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	
Лопаритовый концентрат	5,4 ±0,3	0,5 ±0,03	22,3 ±1,1	27,2 ±1,1	0,48 ±0,03	0,7 ±0,1	0,5 ±0,2	-	0,1 ±0,07	200-240
Отработанный расплав СОФ	0,43 ±0,11	0,08 ±0,04	0,14 ±0,06	4,2 ±0,6	1,7 ±0,4	4,5 ±0,7	4,0 ±0,5	н/опр	н/опр	450-550
Радиоактивные осадки в ХСО	0,65 ±0,25	0,09 ±0,06	0,82 ±0,5	1,4 ±0,3	0,33 ±0,01	н/опр	н/опр	н/опр	55±5	80-140
Растворы и стоки	Содержание основных компонентов (в пересчете на металлы), г/дм <sup>3</sup>									
Растворы СОФ	1,9 ±0,8	0,14 ±0,11	0,32 ±0,17	17,4 ±6,3	8,0 ±4,5	17,4 ±6,9	19,4 ±9,9	267 ±52		90-220
Цеховые обмывочные воды	0,04- 0,3	0,002- 0,02	0,04- 5,5	0,3- 2,3	0,01- 0,22	0,2- 0,6	0,17- 0,34	2,7- 9,0		0,1-1

Растворы СОФ готовились также путем растворения исходного расплава в воде при различном соотношении расплав : вода. Модельный радийсодержащий раствор готовили путем выщелачивания плава хлоридов суммы редкоземельных

элементов, последующей нейтрализации и отделении оксигидратного осадка от радиоактивного раствора.

Растворы гидроксида натрия, хлорида бария, сульфата натрия, а также хлоридов железа (III), алюминия для изучения процессов соосаждения радия готовились из соответствующих солей марок «ЧДА» и «ХЧ» путем растворения в дистиллированной воде.

Количественные анализы по содержанию компонентов в отходах и продуктах выполнены в лаборатории радиометрического контроля ОАО «СМЗ» по методикам и на оборудовании, прошедшим государственную аккредитацию.

Определение радионуклидов в пробах проводилось методом гамма-спектроскопии на гамма-спектрометре «ПРОГРЕСС – ГАММА (ПДД)». Диапазон регистрируемых энергий 0,05-3 МэВ; основная погрешность измерения не более 10%.

Для определения рН растворов с точностью  $\pm 0,05$  ед. рН использован рН-метр-милливольтметр рН-150М с электродами, прошедшими государственную проверку. Измерение рН в диапазоне -0,5-14 ед. рН; предел допускаемой основной абсолютной погрешности измерения рН – 0,01 ед. рН.

ИК-спектры поглощения осадков оксигидрата железа регистрировали на ИК-Фурье спектрометре TENSOR 27 немецкой фирмы «Bruker» в виде таблеток с KBr в диапазоне частот  $4000-600 \text{ см}^{-1}$ . Разрешение прибора составляет  $4 \text{ см}^{-1}$ , точность определения волнового числа составляет  $0,1 \text{ см}^{-1}$ .

Исследование процесса сушки оксигидратных осадков проводили с использованием анализатора влажности MS-70 с программным обеспечением WinCT-Moister. Точность прибора – 0,001%; разрешение при определении веса 0,0001г.

Дериватограммы снимали на дериватографе STA 449 C Jupiter немецкой фирмы «Netzsch» со скоростью нагрева в токе воздуха  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . при одновременной записи кривых нагревания (ДСК) и убыли массы (ТГ).

## **1. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ И ДЕЗАКТИВАЦИИ ОТХОДОВ ХЛОРИРОВАНИЯ ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

### **1.1. Анализ системы образования отходов хлорирования лопаритового концентрата.**

Проведено обследование системы образования жидких и твердых радиоактивных отходов, подлежащих переработке и последующему захоронению в ХСО. Показано, что до 75% от общей массы вторичных РАО, подлежащих захоронению в ХСО, представляет собой осадки от дезактивации и нейтрализации цеховых обмывочных вод.

Методом регрессионного анализа получена линейная зависимость массы влажного радиоактивного кека, направляемого в ХСО ( $y$ ), от объемов отходов гидроразмыва отработанного расплава СОФ ( $x_1$ ) и цеховых обмывочных вод ( $x_2$ ):

$$y = 179,29 + 0,52x_1 + 0,02x_2.$$

Это значит, что в условиях отсутствия раствора (пульпы) от гидроразмыва отработанного расплава СОФ ( $x_1=0$ ), отсутствия обмывочных вод ( $x_2=0$ ),

нейтрализация и дезактивация «чистой» воды по существующей на ОАО «СМЗ» технологии приводит к образованию 179,29 т/мес. влажного осадка, представляющего собой  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaO}$  и песочную фракцию обожженного известняка, в том числе  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Отсюда следует, что из 342 т/мес. кека, вывозимого в ХСО 179,29 т/мес., т.е. 52,4% представляет собой инертный материал, большая часть которого нерадиоактивна, за исключением небольшого количества  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ , на долю которого приходится менее 2% от общей массы осадка.

Сделан вывод, что основной причиной образования большого количества вторичных РАО при существующей технологии дезактивации РАО является неоправданно большой расход известкового молока на нейтрализацию, и, как следствие – «разбавление» радиоактивных оксигидратных и оксигидратно-сульфатных осадков нерадиоактивными компонентами.

С помощью  $\gamma$ -спектрометрических анализов уточнено содержание естественных радионуклидов ряда торий-232, уран-238 и их дочерних продуктов распада в исходном лопаритовом концентрате, промежуточных, конечных продуктах и отходах при его переработке методом высокотемпературного хлорирования. Показано, что в отработанном расплаве СОФ происходит существенное концентрирование тория и урана, при этом наибольшую радиационную опасность представляют продукты распада урана и тория – Ra-226, и Ra-228, которые довольно легко переходят в жидкие фракции.

В выводах по главе намечены пути сокращения массы вторичных РАО, основанные на изменении реагентного режима процесса нейтрализации, снижении влажности осадков и частичном возврате их в технологический процесс.

## **1.2. Нейтрализация отходов хлорирования лопаритового концентрата**

Для поиска условий, обеспечивающих сокращение массы вторичных радиоактивных отходов, подлежащих захоронению в ХСО, исследовано влияние типа осадителя – щелочного реагента (известковое молоко, гидроксид натрия), его расхода и величины рН нейтрализации технологических растворов на массу образующегося при этом радиоактивного кека. Показано, что изменение реагентного режима на первой стадии нейтрализации – дезактивации обеспечивает сокращение выхода сухого осадка (рис. 1).

Установлено, что выделение Fe в осадок начинается при рН~2 и завершается при рН~4 (рис. 2). Осаждение гидроксида тория в наших условиях протекает интервале значений рН 2-6. Осаждение гидроксидов РЗЭ протекает в более широком интервале значений рН~4-8. Более плавное изменение содержания РЗЭ в районе значений рН 4-6 по сравнению с более резким изменением концентрации  $\text{Fe}^{+3}$  и  $\text{Th}^{+4}$  объясняется, по-видимому, соосаждением РЗЭ с оксигидратом железа.

По мере осаждения тория происходит снижение активности фильтрата (с 97 до 54 кБк/кг). После выделения основного количества тория (рН~6) процесс очистки раствора от радиоактивных примесей – продуктов распада Th-232 замедляется – активность фильтрата снижается до 33 кБк/кг. В случае нейтрализации раствором NaOH при повышении рН с 8 до 12 происходит резкое снижение активности фильтрата (более, чем в 100 раз – с 33 до 0,3 кБк/кг) за счет сорбции радионуклидов



оксигидратными осадками, чего не наблюдается при нейтрализации раствора СОФ известковым молоком. Сделан вывод, что при нейтрализации исходного радиоактивного раствора известковым молоком снижение активности происходит преимущественно за счет осаждения тория, а при нейтрализации гидроксидом натрия – как за счет осаждения тория, так и за счет соосаждения радионуклидов с образующимся осадком оксигидратов.

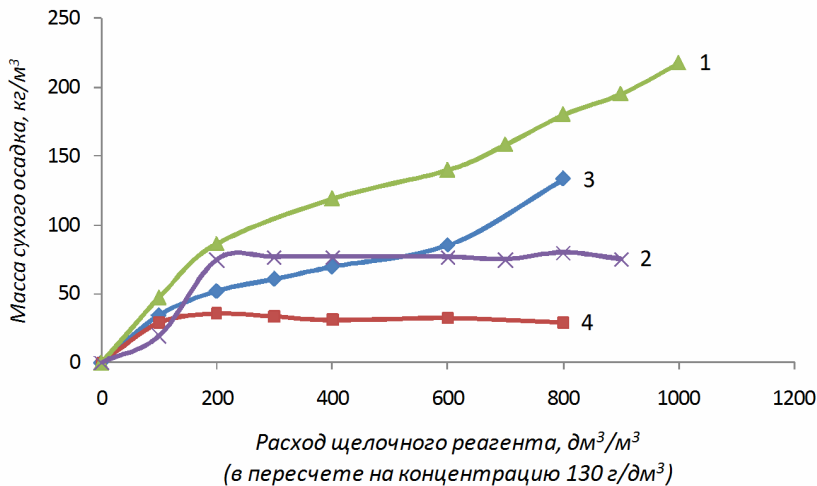


Рисунок 1 – Зависимость массы сухого осадка от расхода щелочного реагента на нейтрализацию жидких радиоактивных отходов: 1 и 2 – нейтрализация раствора солевого оросительного фильтра (СОФ) известковым молоком (1) и раствором гидроксида натрия (2); 3 и 4 – нейтрализация цеховых обмывочных вод известковым молоком (3) и раствором гидроксида натрия (4)

Установлено, что при нейтрализации радийсодержащего раствора гидроксидом натрия до pH 10-12 в присутствии различных компонентов, содержание которых соответствует их содержанию в растворе СОФ, максимальное снижение активности фильтрата происходит при поглощении радия осадком оксигидрата железа (рис. 3).

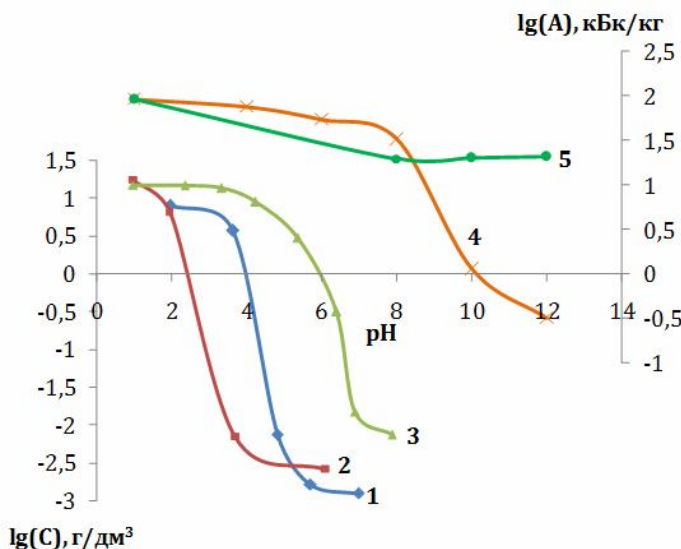


Рисунок 2 – Зависимость концентрации  $\text{Th}^{+4}$  (1),  $\text{Fe}^{+3}$  (2) и  $\text{TR}^{+3}$  (3) в фильтрате и активности фильтрата (4-5) от значений pH при нейтрализации раствора СОФ известковым молоком (5) и раствором NaOH (4): начальная концентрация,  $\text{г}/\text{дм}^3$ :  $\text{Th}^{+4}$  – 8;  $\text{Fe}^{+3}$  – 17,7;  $\text{TR}^{+3}$  – 14; исходная активность раствора – 97 кБк/кг

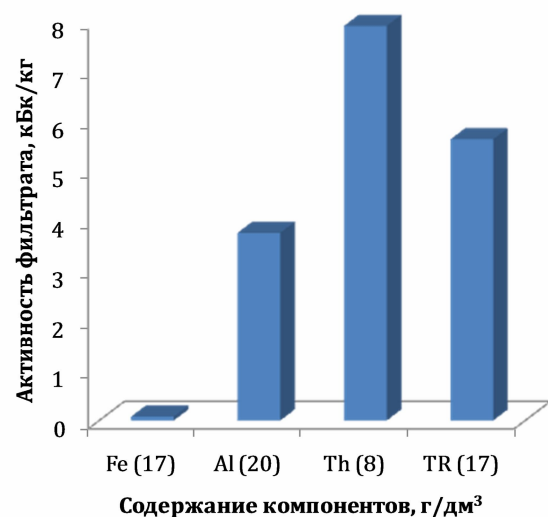


Рисунок 3 – Остаточная активность радийсодержащего раствора при нейтрализации его гидроксидом натрия до pH 10-12 в присутствии различных компонентов: исходная активность раствора – 9,9 кБк/кг

### 1.3. Извлечение радионуклидов из растворов методами сорбции и соосаждения

С целью определения оптимальных условий процесса дезактивации, при которых достигается максимальное извлечение радионуклидов из раствора, изучен процесс поглощения радионуклидов различными коллекторами – сульфатом бария, оксигидратами железа (III) и алюминия.

Установлено, что замена известкового молока на раствор гидроксида натрия для нейтрализации жидких радиоактивных отходов хлорной переработки лопаритовых концентратов не оказывает отрицательного влияния на эффективность процесса дезактивации отходов редкометального производства, основанного на соосаждении радия с сульфатом бария. Увеличение степени соосаждения радия с сульфатом бария достигается повышением соотношения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ba}^{2+}$  и осаждением сульфата бария из кислых растворов.

Методы соосаждения радия с осадками оксигидратов поливалентных металлов, в частности, с оксигидратом железа (III) представляют особый интерес. В этом случае не требуется применения каких-либо дорогостоящих реагентов: исходные растворы, подлежащие дезактивации и обезвреживанию, как правило, уже содержат в своем составе значительное количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в связи с концентрированием железа (III) и других металлов в отходах производства.

Эффективность процесса дезактивации радийсодержащих растворов с использованием оксигидрата железа (III) в условиях формирования осадка повышается с ростом величины pH, при этом в случае использования гидроксида натрия достигаются более высокие значения степени дезактивации в сравнении с известковым молоком (рис. 4).

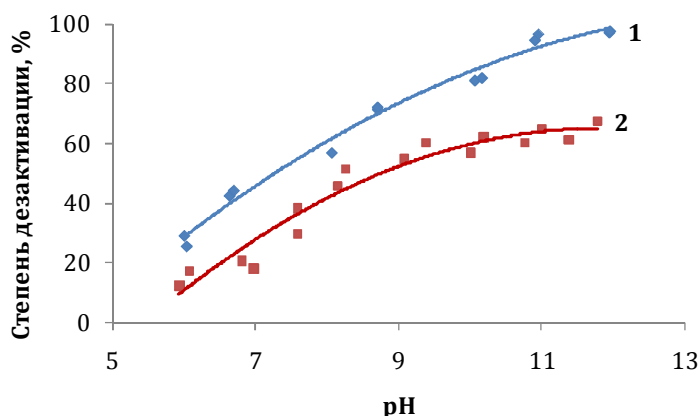


Рисунок 4 – Зависимость степени дезактивации радийсодержащего раствора от pH пульпы при осаждении оксигидрата железа (III) раствором гидроксида натрия (1) и известковым молоком (2):  
 $V = 0,2 \text{ дм}^3$ ;  $[m]_{\text{Fe}} = 0,09 \text{ моль/дм}^3$ ;  
 $[\text{NaCl}]_{\text{исх}} = 1,3 \text{ моль/дм}^3$ ;  
 1 – исходная активность 6,8 кБк/кг;  
 2 – исходная активность 7,4 кБк/кг

Для исследования процесса поглощения ионов радия осадком оксигидрата железа использован метод инфракрасной спектроскопии. Проведено сравнение ИК-спектров образцов оксигидрата железа, осажденного гидроксидом натрия (рис. 5, а) и известковым молоком (рис. 5, б) из радийсодержащих растворов.

Оксигидрат железа, осажденный из радийсодержащего раствора гидроксидом натрия, имеет ИК-спектр поглощения (рис. 5, а) в основном сходный с ИК-спектром гетита, осажденного в наших условиях – полоса  $1067$  ( $1068$  у гетита)  $\text{см}^{-1}$ , обусловленная деформационным колебанием гидроксогрупп; три рядом лежащие и наиболее четкие полосы  $1342$  ( $1338$ ),  $1511$  ( $1510$ ) и  $1646$  ( $1643$ )  $\text{см}^{-1}$  деформационного колебания ОН-групп

адсорбированной молекулярной воды; полоса  $3381$  ( $3397$ )  $\text{см}^{-1}$ , вызванная валентным колебанием ОН-групп. Однако, на фоне полос гетита появляются дополнительные полосы  $-1222$ ,  $1744$   $\text{см}^{-1}$ , несколько слабых полос в диапазоне  $2800-2900$   $\text{см}^{-1}$ . Кроме того происходит смещение полосы валентного колебания ОН-групп в низкочастотную область на  $16$   $\text{см}^{-1}$ . Появление новых полос и смещение полосы валентного колебания гидроксогрупп в область низких частот можно связать с появлением ОН-групп, участвующих в водородной связи. В свою очередь, изменение степени водородного связывания обусловлено, вероятно, присутствием заряженных ионов металлов в оксигидрате.

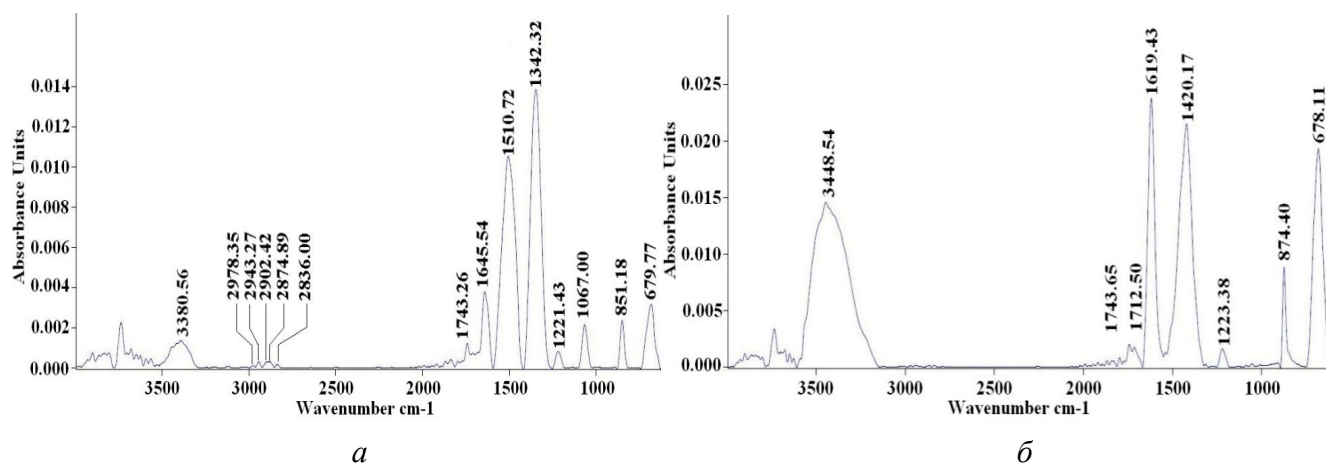
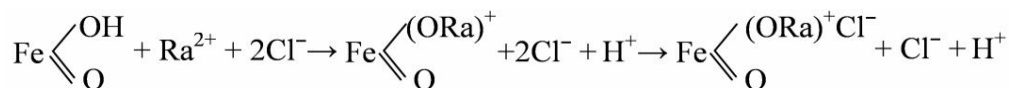


Рисунок 5 – ИК-спектры осадка оксигидрата железа (III), осажденного из радийсодержащих растворов гидроксидом натрия (а) и известковым молоком (б)

Встраивание ионов  $\text{Ra}^{+2}$  в матрицу оксигидрата связано со стерическими трудностями, следовательно, поглощение ионов происходит за счет катионного обмена их с ионом водорода поверхностных ОН-групп оксигидрата и компенсацией избыточного заряда твердой фазы анионами:



ИК-спектр оксигидрата железа, осажденного из радийсодержащего раствора известковым молоком (рис. 5, б), содержит полосы поглощения, принадлежащие карбонату кальция ( $1420$  и  $874$   $\text{см}^{-1}$ ), который образуется в результате карбонизации гидроксида кальция углекислым газом воздуха. В спектре есть широкая полоса  $3200-3600$   $\text{см}^{-1}$  сложной структуры, исчезает полоса  $1060$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленная деформационным колебанием ОН-групп. Усложненная спектральная картина и смещение полосы валентного колебания гидроксогрупп в высокочастотную область свидетельствуют о наличии неэквивалентных молекул воды, ОН-групп и водородных связей. Высокая интенсивность полос поглощения указывает на сильную гидратацию осадка. Таким образом, присутствие в системе другой твердой фазы – гидроксида кальция – приводит к изменению структуры осадка, который, по-видимому, обладает меньшей сорбционной активностью по отношению к ионам радия. Этим объясняется различие эффективности поглощения радия оксигидратом железа, полученного осаждением гидроксидом натрия и известковым молоком.

В практических условиях извлечение радионуклидов осуществляют из

концентрированных растворов. ИК-спектр оксигидрата железа, осажденного из раствора электролитов (рис. 6), отличается от ИК-спектра гетита повышенной интенсивностью полос поглощения валентного и деформационного колебания гидроксогрупп, что говорит о возрастании количества сильнообводненного оксигидрата, наличием дополнительных полос поглощения в диапазоне 1200-1700 и 2800-2900  $\text{см}^{-1}$ , а также смещением полосы валентного колебания ОН-групп в область низких частот на 7  $\text{см}^{-1}$ . Все это может указывать на поглощение катионов электролита осадком оксигидрата и на их конкурирующее влияние на процесс сорбции радия. Однако с повышением концентрации NaCl степень поглощения радия оксигидратом железа увеличивается (рис. 7).

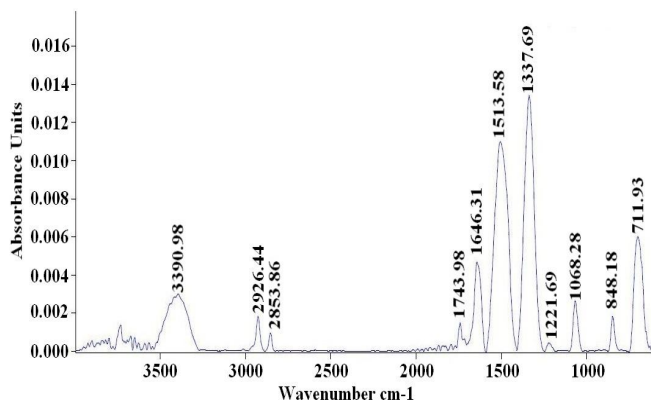


Рисунок 6 – ИК-спектр осадка оксигидрата железа, осажденного из раствора электролитов (KCl + NaCl):  
*pH* осаждения – 12,14;  
 концентрация KCl + NaCl – 140 г/л

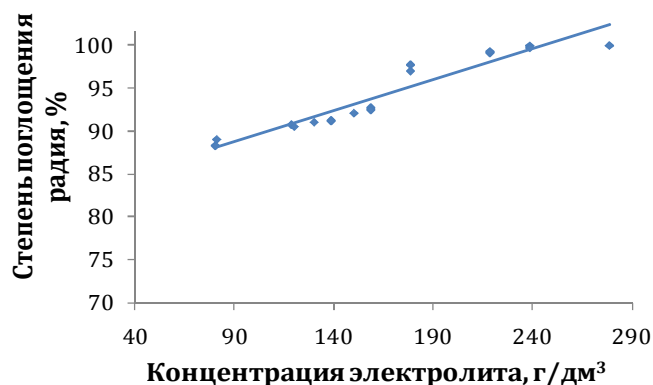


Рисунок 7 – Влияние концентрации хлорида натрия на степень соосаждения радия с оксигидратом железа: *pH* = 12,0±0,2;  
 $[m]Fe = 0,09$  моль/дм<sup>3</sup>;  
 исходная активность Ra-226 и Ra-228:  
 55±9 и 2494±217 Бк/кг соответственно

Увеличение степени соосаждения радия с оксигидратом железа обусловлено тем, что образующиеся оксигидратные коллекторы удерживают часть электролита, вступающего в обменные реакции с ионами микрокомпонентов. Поглощенные таким образом ионы, относительно «свободны» и легко отмываются – экспериментально установлено, что при промывке осадка происходит частичная десорбция (не более 2%) поглощенных ионов радия. Это необходимо учитывать при разработке технологии дезактивации радийсодержащих растворов – осадки, направляемые на захоронение, не должны содержать легко вымываемых радиоактивных компонентов.

С увеличением массы коллектора степень дезактивации раствора повышается (рис. 8). Значительный рост степени дезактивации наблюдается в пределах концентрации железа (III) в растворе ~ 0,09 моль/дм<sup>3</sup> (14,5 г/дм<sup>3</sup> FeCl<sub>3</sub>). При дальнейшем увеличении концентрации железа рост степени дезактивации незначительный.

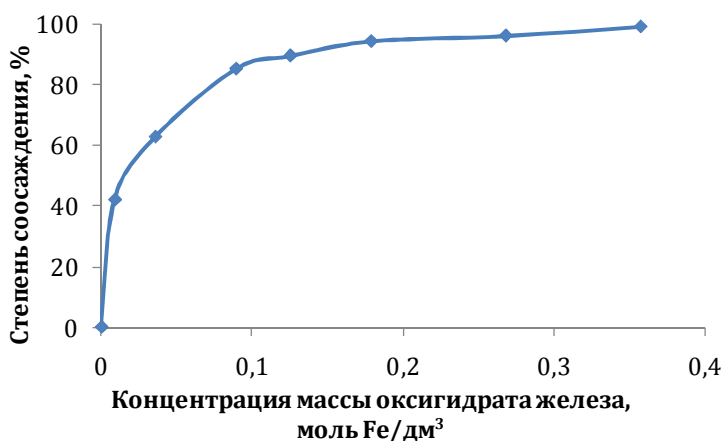


Рисунок 8 – Влияние концентрации массы оксигидрата железа на степень соосаждения радия:

$pH = 12,0 \pm 0,2$ ;

исходная активность

$Ra-226$  и  $Ra-228$   $25,4 \pm 5$  и

$3117 \pm 287$  Бк/кг соответственно;

$[NaCl]_{исх} = 78,3$  г/дм³

Двухстадийный процесс дезактивации с промежуточным отделением осадка по сравнению с одностадийным является более эффективным как с точки зрения степени дезактивации, так и с точки зрения расхода  $FeCl_3$  (табл. 2). При этом сокращается общий объем пульпы по сравнению с однократным использованием оксигидрата железа.

Таблица 2 – Сравнение одно- и двухстадийного процессов дезактивации радийсодержащего раствора с использованием оксигидрата железа в качестве коллектора. Суммарная удельная активность исходного раствора 7870 Бк/кг

Одностадийный процесс		Двухстадийный процесс	
Содержание Fe(III) в исходном растворе, г/дм³	Остаточная удельная активность, Бк/кг	Содержание Fe(III) в исходном растворе, г/дм³	Остаточная удельная активность, Бк/кг
20	73	I стадия	10
		II стадия	5
			314
			4,1

Закономерности соосаждения радия с оксигидратом алюминия в целом не отличаются от закономерностей процесса поглощения радия оксигидратом железа. Максимальная степень соосаждения радия с оксигидратом алюминия достигается при значениях  $pH$  9,5-10,5, что обусловлено повышенной пептизацией осадка и его растворением в щелочной среде. По отношению к радью оксигидрат железа проявляет более высокую сорбционную активность, чем оксигидрат алюминия.

В результате исследований установлено:

- определяющими факторами при поглощении радия оксигидратами являются величина  $pH$  осаждения и тип реагента-осадителя;
- поглощение радия оксигидратом железа происходит путем замещения ионов водорода гидроксогрупп оксигидрата;
- в концентрированных растворах электролитов оксигидрат железа удерживает часть электролита, который вступает в обменные реакции с ионами поглощаемого вещества, чем объясняется эффект повышения степени дезактивации из солевых растворов;
- замена известкового молока на раствор гидроксида натрия позволяет осуществлять дезактивацию растворов и с помощью сульфата бария, и/или с использованием оксигидратных коллекторов.

## 2. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ И ДЕЗАКТИВАЦИИ ОТХОДОВ ХЛОРИРОВАНИЯ ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

В лабораторных условиях изучено влияние величины рН осаднения, температуры, времени выдержки осадка на степень дезактивации цеховых обмывочных вод и раствора СОФ и на влажность получаемых осадков. Установлено, что с повышением температуры и времени выдержки осадка степень дезактивации повышается незначительно, сильное влияние на степень дезактивации оказывает величина рН осаднения.

Одним из способов сокращения массы радиоактивных осадков, направляемых на захоронение, является снижение их влажности. В связи с этим проведены исследования по влиянию различных факторов на процесс обезвоживания, определены условия, обеспечивающие образование хорошо фильтрующихся осадков оксигидратов металлов. Результаты опытов обработаны с использованием методов регрессионного анализа, получено уравнение регрессии ( $r = 0,99$ ), описывающее зависимость влажности осадка ( $W$ , %) от величины рН осаднения ( $x_1 = 6-12$ ), температуры ( $x_2 = 20-95^\circ\text{C}$ ) и времени выдержки осадка ( $x_3 = 20-90$  минут):

$$W^* = 74,28 - 1,43x_1 - 0,35x_2 - 0,008x_3 + 0,02x_1^2 + 0,0019x_2^2 - 0,0016x_3^2$$

Полученный результат объясняется стабилизацией структуры осадка и улучшением условий фильтрования при увеличении рН, температуры и времени выдержки осадка. С учетом энергозатрат оптимальное время выдержки осадков при температуре  $80-90^\circ\text{C}$  составляет 40-60 минут. Корреляционный анализ показал, что наибольшее влияние на влажность осадка оказывает температура (коэффициент корреляции  $-0,95$ ).

В результате исследований процесса нейтрализации и дезактивации цеховых обмывочных вод получено следующее (табл. 3):

- в случае применения  $\text{BaSO}_4$  в качестве коллектора процесс дезактивации цеховых стоков достаточно эффективен, как при использовании известкового молока, так и при использовании раствора  $\text{NaOH}$  – за одну ступень дезактивации остаточная удельная активность фильтрата не превышает 6 Бк/кг;

- дезактивация цеховых обмывочных вод до установленных норм при нейтрализации раствором  $\text{NaOH}$  до  $\text{pH} \geq 10$  возможна без использования  $\text{BaSO}_4$ , что позволяет исключить использование серной кислоты (сульфата натрия) и раствора хлорида бария;

- замена известкового молока на раствор  $\text{NaOH}$  приводит к сокращению массы радиоактивного осадка в 3,5 раза.

Результаты опытно-промышленных испытаний хорошо согласуются с лабораторными исследованиями, причем влажность осадков, полученных на промышленных фильтр-прессах составила 20% (против 55% по старой технологии). Таким образом, с учетом снижения влажности масса РАО, полученных от переработки ЦОВ, сокращается в 5,5-6 раз.

---

\* Влажность осадка, полученного путем фильтрования на вакуум-фильтре.

Таблица 3 – Результаты исследований по обезвреживанию  
цеховых обмывочных вод на ОАО «СМЗ»

№ п/п	Нейтрализация NaOH				Масса сухого осадка, кг/м <sup>3</sup>		Расход раствора NaOH, дм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> (100г/дм <sup>3</sup> )
	рН		A <sub>уд</sub> , Бк/кг		обработка NaOH	обработка Ca(OH) <sub>2</sub>	
	исх.	равн.	исх.	кон.			
4	1,2	7,6	993,0	112,6	17	61,18	50,2
5	3,0	7,7	738,6	112,1	3,68	11,84	5,5
6	1,7	7,7	152,4	84,0	6,46	17,48	18,5
7	1,9	7,7	181,7	94,1	5,77	23,09	17,2
8	1,2	8,4	749,4	15,2	13,18	50,25	61,5
9	1,1	<b>10,9</b>	594,8	<b>2,5</b>	27,83	81,17	75,1
10	1,2	<b>10,4</b>	763,4	<b>3,7</b>	13,24	42,10	50,3
11	1,4	<b>10,6</b>	848,9	<b>4,3</b>	11,66	51,03	34,8
12	4,4	<b>11,2</b>	131,7	<b>5,7</b>	3,01	11,19	4,4
13	3,5	<b>12,2</b>	270,0	<b>2,1</b>	4,15	12,91	4,9
14	4,7	<b>12,4</b>	349,2	<b>1,6</b>	3,99	15,57	4,9
15	1,8	<b>11,2</b>	347,8	<b>6,0</b>	4,40	17,65	16,0
<b>Среднее</b>	<b>2,3</b>		<b>585,1</b>		<b>9,53</b>	<b>32,96</b>	<b>26,8</b>

По результатам исследований процесса нейтрализации и дезактивации раствора от гидроразмыва расплава СОФ сделаны выводы:

- в связи с высокой удельной активностью исходных растворов СОФ (до 250 кБк/кг) достичь требуемой степени дезактивации таких растворов за одну стадию не удается: остаточная удельная активность фильтратов после отделения осадков суммы оксигидратов металлов составляет от 100 до 800 Бк/кг, что значительно превышает установленные нормы;

- при использовании раствора гидроксида натрия на первой ступени операция обработки исходного раствора (пульпы) СОФ хлоридом бария и сульфатом натрия является нецелесообразной;

- в результате поглощения радия осадками оксигидратов металлов происходит снижение удельной активности фильтрата, при этом, использование для нейтрализации раствора NaOH приводит к заметному повышению степени дезактивации с ростом рН осаждения, чего не наблюдается в случае использования гидроксида кальция (рис. 9, б);

- замена известкового молока на раствор гидроксида натрия приводит к сокращению массы радиоактивного осадка, образующегося на первой ступени, как минимум в 1,7 раза (рис. 9, а).

По результатам исследований предложено осуществлять обезвреживание цеховых обмывочных вод в одну стадию путем нейтрализации стоков раствором гидроксида натрия до рН 11-12 без использования сульфата бария. Обезвреживание раствора СОФ осуществлять в две стадии:

- нейтрализация раствора СОФ гидроксидом натрия до рН 11-12 без использования сульфата бария (1 стадия);

- отделение радиоактивного оксигидратного осадка;

- дезактивация радиоактивного фильтрата (2 стадия).

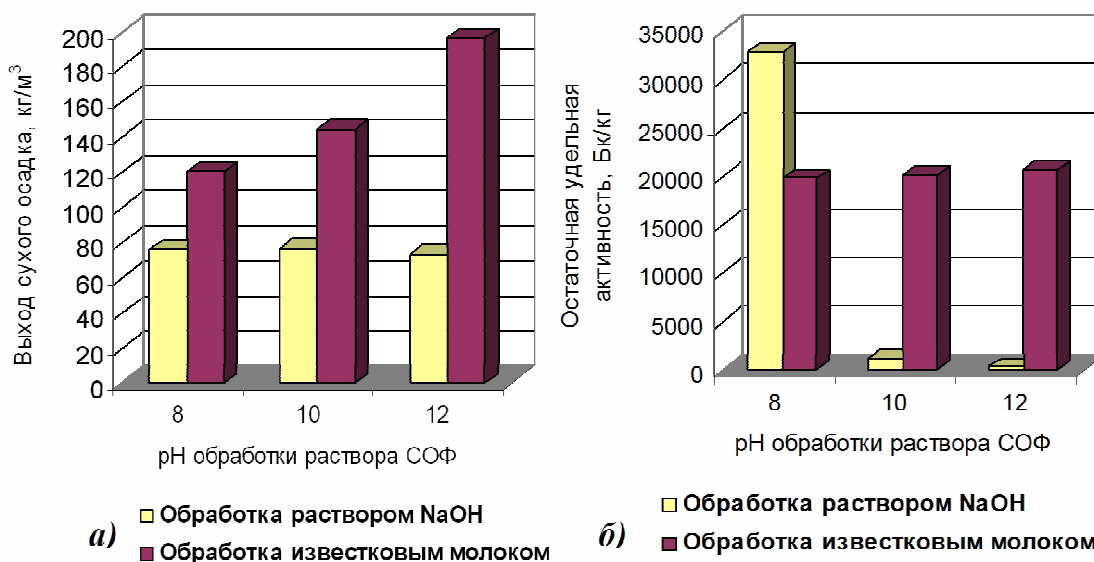


Рисунок 9 – Результаты нейтрализации раствора СОФ: удельная активность исходного раствора – 91740 Бк/кг; pH исходного раствора – 1,1; температура обработки – 90°C; время выдержки пульпы – 60 минут

Испытаны несколько вариантов второй стадии дезактивации растворов СОФ, различающихся типом коллектора для дочерних продуктов распада урана и тория. Дезактивацию хлоридных растворов – фильтратов после отделения оксигидратного осадка – вели обработкой растворами  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{BaCl}_2$  (соосаждение радия с  $\text{BaSO}_4$ ); последовательной обработкой растворами  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NaOH}$  (соосаждение радия с  $\text{BaSO}_4$  и оксисульфатами железа); обработкой растворами  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NaOH}$  (поглощение радия оксигидратными осадками). Установлено, что каждый из этих вариантов при соблюдении условий, сформулированных выше, обеспечивает требуемую степень дезактивации ( $A_{\text{уд}} < 6$  Бк/кг) и дает возможность сократить массу вторичных РАО от переработки раствора СОФ (по сравнению с действующей технологией).

Полученные результаты по нейтрализации и дезактивации технологических растворов легли в основу новой технологии переработки отходов.

### 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДОВ ХЛОРИРОВАНИЯ ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Высокая эффективность новой схемы обезвреживания отходов хлорирования лопаритового концентрата может быть достигнута лишь при выполнении сразу нескольких условий:

1. Снижение затрат на реагенты.
2. Максимальное сокращение объема вторичных радиоактивных отходов, направляемых на захоронение.
3. Дополнительное извлечение полезных компонентов из отходов.

С целью сокращения расхода дорогостоящих реагентов предложена технология совместной переработки радиоактивных растворов и фильтратов после дезактивации без использования дополнительных реагентов. Проведенные исследования подтвердили правильность идеи совместной переработки и дезактивации цеховых обмывочных вод (ЦОВ) и хлоридных растворов (pH ~ 12) от



первой стадии переработки раствора СОФ (табл. 4).

Таблица 4 – Результаты опытов по дезактивации объединенных растворов ЦОВ и фильтратов после первой стадии переработки растворов СОФ

Соотношение объемов фильтрата СОФ и ЦОВ	Величина рН		Расход 3М раствора NaOH, $\text{дм}^3/\text{м}^3$	Удельная активность, Бк/кг	
	исходная	конечная		исходная	конечная
1:15	1,9	12,1	22	770	2,4
1:20	1,8	12,1	24	790	4,4
1:25	1,6	12,2	30	780	3,7

Замена известкового молока на раствор гидроксида натрия позволяет сократить массу радиоактивного осадка, подлежащего захоронению в 4-5 раз как за счет исключения из фазы осадка нерадиоактивного материала, так и за счет снижения его влажности. С целью дополнительного сокращения количества радиоактивного кека изучены процессы его сушки и дегидратации.

Исследования показали, что на скорость сушки оксигидратного осадка, кроме температуры процесса, большое влияние оказывают условия осаждения. С повышением рН и температуры осаждения степень обезвоживания осадка при одинаковой длительности процесса возрастает, так как ускоряется процесс упорядочивания структуры оксигидратных осадков и уменьшается количество связанной воды. Вид кривых сушки, полученных при различных температурах (100-200°C), указывает на то, что при температуре выше 140°C помимо удаления физической влаги происходит дегидратация осадка – начинает удаляться структурная вода.

Изучено термическое разложение высушенных оксигидратных осадков, полученных нейтрализацией раствора СОФ гидроксидом натрия и известковым молоком (рис. 10). Для осадка, полученного осаждением гидроксидом натрия, наблюдаются эндоэффекты, вызванные дегидратацией гидроксида и оксигидрата железа (117,5 и 259,2°C). Эндоэффект при 398,3°C обусловлен, по-видимому дегидратацией гидроксида тория, а при 413,6°C – оксигидрата титана. Экзоэффект при 577,0°C связан с образованием новых соединений типа феррито-гранатов.

Дериватограмма осадка, полученного осаждением известковым молоком, отличается от предыдущей. Анализ кривой ТГ показывает, что уменьшилось общее количество удаляемой воды. Температуры эндоэффектов дегидратации гидроксида и оксигидрата железа повысились. Это может быть связано с присутствием в системе термически более устойчивого соединения – гидроксида кальция, или с наличием свободных, не связанных Н-связью ОН-групп, которые удаляются при более высоких температурах. Экзоэффект при 321,8°C отвечает рекристаллизации оксида железа.

Проведенные термографические исследования позволили установить, что дегидратация оксигидратных осадков протекает с интенсивной потерей массы до температуры 450-500°C.

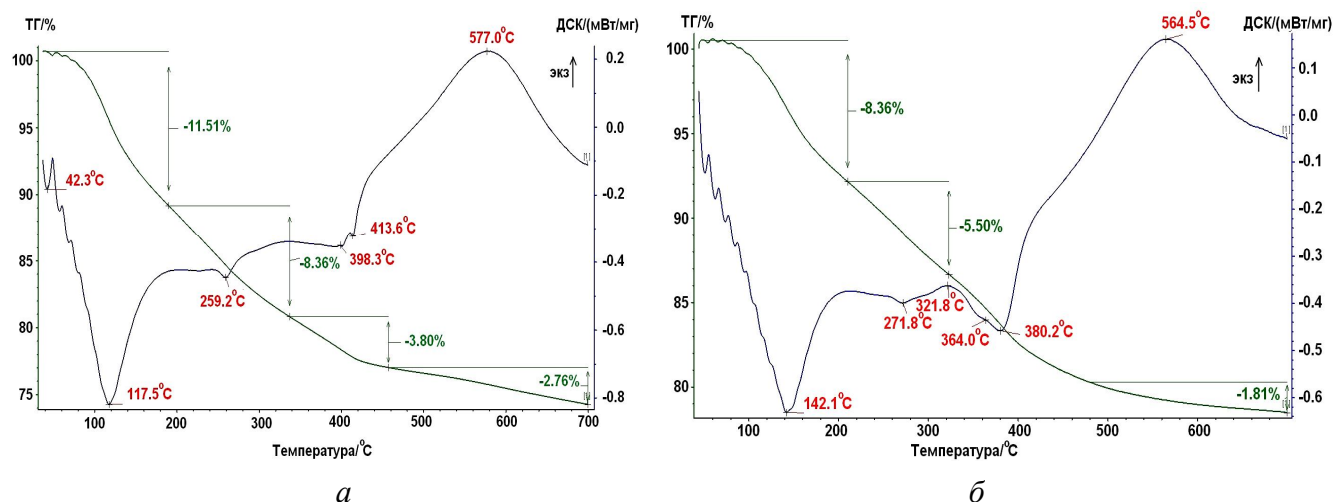


Рисунок 10 – Дериватограммы оксигидратного осадка, полученного нейтрализацией раствора СОФ гидроксидом натрия (а) и известковым молоком (б)

Выполнен расчет материальных потоков процесса хлорирования с учетом возврата вторичных отходов (табл. 5).

Таблица 5. Сравнительный анализ основных показателей процесса переработки лопаритового концентрата с учетом возврата вторичных радиоактивных отходов

Способ организации рециклирования вторичных РАО	Степень извлечения $Me_2O_5$ (Me - Nb, Ta)	Расход хлора, % относит. 1,21 т/т ЛК	Расход кокса, % относит. 0,128 т/т ЛК	Изменение содержания элементов в расплаве СОФ, % относит.			Масса сухого осадка от СОФ, кг/т ЛК
				Fe, 6,86% принято за 100% масс.	Al, 4,82% принято за 100% масс.	Th, 2,44% принято за 100%	
Без рецикла	89,4	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	50,0
Рецикл осадка от ЦОВ	93,5	102,8	102,6	128,8	102,0	93,4	59,8
Рецикл осадка от СОФ	90,1	104,1	103,6	110,1	111,5	85,6	80,6
Рецикл осадка от ЦОВ и СОФ	95,3	112,2	106,2	172,8	154,5	100,8	138,2

Максимальное, на 8,6% относит., увеличение выходов ниобия и тантала (наиболее ценной составляющей лопаритового концентрата) достигается при совместном возврате осадков от ЦОВ и СОФ. Однако, при этом многократно повышается количество вторичных РАО, предназначенных для повторного рециклирования, растет расход кокса и хлора (на хлорирование возвратов); возрастает содержание железа и алюминия в расплаве СОФ, что может ухудшить показатели очистки продуктов хлорирования от этих элементов. В совокупности эти факторы сводят на нет выгоды от увеличения степени извлечения ценных компонентов из сырья при совместном возврате осадков от переработки стоков и раствора СОФ. По этим же причинам нежелательным является рециклирование осадка от переработки расплава СОФ. Кроме того, многократная циркуляция этого осадка может привести к сильному повышению активности, в конечном итоге, активность вторичных РАО может превысить норму низкоактивных. Возвращать в процесс можно только осадок от переработки цеховых обмывочных вод. В этом случае степень извлечения ниобия и тантала

повышается на 4% относит. Увеличивается содержание Fe и Al в расплаве СОФ, но при этом их дальнейшего накопления происходить не будет, поскольку эти компоненты, как и радиоактивные, будут выводиться из схемы с осадком от переработки расплава СОФ. Масса сухого осадка от переработки СОФ увеличивается в 1,2 раза, но с учетом того, что осадок после обезвреживания сточных вод будет направляться на хлорирование, общая масса отходов, подлежащих захоронению, снизится.

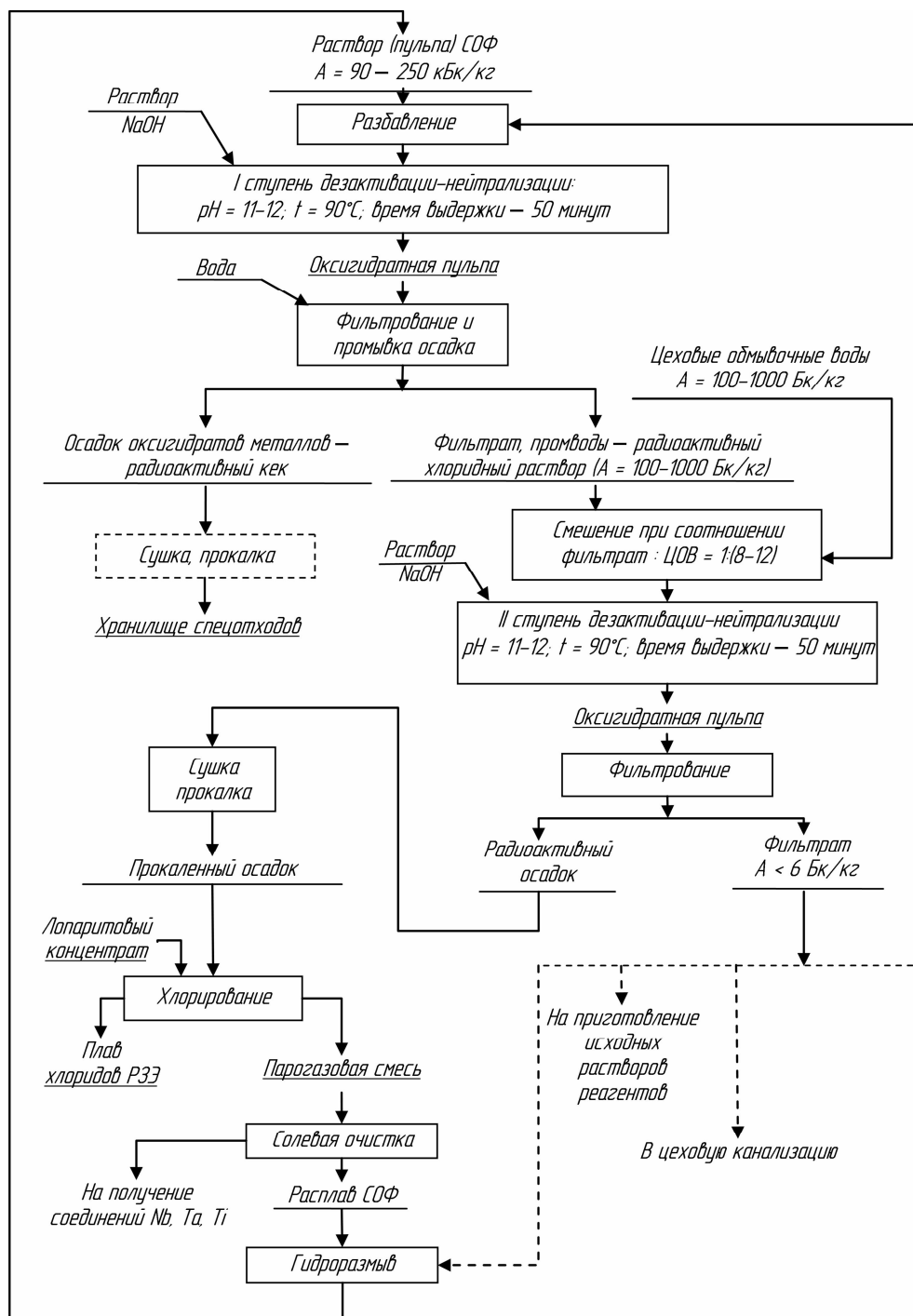


Рисунок 11 – Принципиальная схема обезвреживания, нейтрализации и дезактивации отходов процесса хлорирования лопаритовых концентратов

На основании лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний разработана технологическая схема обезвреживания и дезактивации отходов хлорирования лопаритовых концентратов (рис. 11), согласно которой обезвреживание раствора СОФ осуществляют в две ступени путем нейтрализации его раствором гидроксида натрия без использования сульфата бария. На первой ступени дезактивация раствора СОФ происходит за счет осаждения тория и соосаждения радионуклидов с осадком оксигидратов металлов, содержащихся в растворе СОФ. Степень дезактивации составляет 99,8-99,9%. После фильтрации и промывки радиоактивный осадок направляют на захоронение, а фильтрат подвергают второй ступени дезактивации совместно с обмывочными водами. На второй ступени дезактивация раствора СОФ происходит за счет осаждения тория и соосаждения радионуклидов с осадком оксигидратов металлов, содержащихся в стоках. Остаточная активность фильтрата после второй ступени дезактивации не превышает 6 Бк/кг. Образующийся при этом осадок после фильтрации, сушки и прокалки возвращают в процесс.

При строгом соблюдении параметров процесса (рН, температура, время выдержки) разработанная технология обеспечивает дезактивацию стоков до установленных норм и позволяет в 4-5 раз сократить массу вторичных РАО, подлежащих захоронению. При сушке, прокалке и частичном возврате осадка в процесс масса вторичных РАО может быть сокращена в 7 раз.

Применение для нейтрализации РАО раствора гидроксида натрия с  $\text{pH} > 11$  вместо известкового молока позволило достичь дезактивации до установленных норм (менее 6 Бк/кг) без использования  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , то есть снизить затраты на реагенты.

Предлагаемые усовершенствования позволяют получить общий эффект от сокращения затрат на дезактивацию, нейтрализацию, обезвреживание и захоронение отходов с учетом сокращения ежегодных капитальных затрат на строительство спецхранилища в размере до 10 млн. руб./год. При организации утилизации части кеков – после сушки и прокалки на переделе хлорирования лопаритовых концентратов экономия затрат на исходное минеральное сырье составит до 25 млн. руб./год.

Таким образом, разработанная технология является комплексным, экологически эффективным научно-техническим решением, приносящим не только коммерческий эффект предприятию, но и позволяющим существенно снизить вредную нагрузку редкометального производства на окружающую природную среду и вместе с тем обеспечить ресурсосбережение дефицитного минерального сырья.

## **ОБЩИЕ ВЫВОДЫ**

1. Проведен анализ системы образования твердых и жидких отходов процесса хлорирования лопаритовых концентратов и распределения в них радионуклидов. С использованием методов регрессионного анализа установлено, что одной из причин образования большого количества вторичных РАО является высокий расход известкового молока на стадии нейтрализации технологических растворов.

2. Исследован процесс нейтрализации радиоактивных растворов. Установлено, что количество отходов, подлежащих захоронению, может быть сокращено как минимум в два раза по сравнению с существующим объемом за счет замены известкового молока на раствор гидроксида натрия.

3. Изучены процессы извлечения радия и продуктов его распада из технологических растворов различными коллекторами. Показано, что замена известкового молока на раствор гидроксида натрия не оказывает отрицательного влияния на процесс соосаждения радия с сульфатом бария. Выявлено, что определяющими факторами при соосаждении радия с оксигидратом железа в условиях формирования осадка являются величина рН осаждения и тип реагента-осадителя. Установлено, что поглощение радия оксигидратом железа происходит путем замещения протонов гидроксогрупп, на основании чего сформулированы условия, при которых обеспечивается высокая степень дезактивации растворов оксигидратным коллектором. Показано, что поглощенные оксигидратом радионуклиды прочно удерживаются в фазе осадка, десорбция их при промывке осадка в количестве не более 2 % от поглощенного обусловлена тем, что при образовании оксигидрат удерживает часть электролита, который вступает в обменные реакции с ионами поглощаемого вещества. Установленные закономерности составили физико-химические основы технологии переработки и обезвреживания отходов хлорирования лопаритовых концентратов.

4. Изучены процессы обезвреживания и дегидратации оксигидратных осадков, определены условия формирования хорошо фильтрующихся кристаллических осадков с высокой скоростью осаждения, минимальной влажностью и высокой скоростью сушки.

5. По результатам расчета материального баланса процесса хлорной переработки лопаритового концентрата дано обоснование возможности рециклирования различных типов отходов.

6. Разработана комплексная технология переработки радиоактивных отходов процесса хлорирования лопаритовых концентратов, обеспечивающая дезактивацию стоков до установленных норм, сокращение количества вторичных радиоактивных отходов, снижение расхода реагентов для обезвреживания радиоактивных растворов, дополнительное извлечение ценных компонентов из отходов.

### **Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

*В изданиях Перечня ВАК:*

1. Рахимова О.В. Анализ экономической эффективности технологии обезвреживания и дезактивации сточных вод редкометального производства / Кудрявский Ю.П., Черный С.А., Рахимова О.В., Зеленин В.И., Онорин С.А. // «Фундаментальные исследования». 2005. № 10. С. 19-22.

2. Рахимова О.В. Исследования и разработка технологических процессов на основе методов сорбции, осаждения и соосаждения для дезактивации радиоактивных отходов редкометального производства / Кудрявский Ю.П., Рахимова О.В., Зеленин В.И., Черный С.А., Дернов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6. Ч. 3. С. 1192-1197.

3. Рахимова О.В. Обезвреживание и дезактивация торийсодержащих солевых отходов / Кудрявский Ю.П., Рахимова О.В., Черный С.А., Жуланов Н.К. // Экология и промышленность России. 2007. №4. С. 43-45.

4. Рахимова О.В. Закономерности соосаждения радия с сульфатом бария из солевых растворов / Кудрявский Ю.П., Рахимова О.В. // Радиохимия. 2007. Т.49. № 5. С. 473-476.

5. Рахимова О.В. Распределение естественных радионуклидов по промпродуктам и отходам процесса хлорирования лопаритовых концентратов / Кудрявский Ю.П., Рахимова О.В., Гращенко С.М., Дернов А.Ю., Полежаев Н.И. // Радиохимия. 2007. Т. 49. № 5. С. 477-480.

*В прочих изданиях*

6. Рахимова О.В. Разработка технологии дезактивации радиоактивных растворов и сточных вод, содержащих естественные радионуклиды / Кудрявский Ю.П., Зеленин В.И., Рахимова О.В., Ряпосов Ю.А. // Вестник УГТУ-УПИ «Актуальные проблемы физической химии твердого тела». Екатеринбург. 2005. №15(67) С. 167-171.

7. Рахимова О.В. Эколого-экономический анализ усовершенствованной технологии дезактивации радиоактивных сточных вод от естественных радионуклидов / Кудрявский Ю.П., Черный С.А., Рахимова О.В., Зеленин В.И., Ряпосов Ю.А. // Известия Академии промышленной экологии. 2006. № 1. С. 44-50.

8. Рахимова О.В. Физико-химические и технологические основы дезактивации радиоактивных отходов процесса хлорирования лопаритовых концентратов / Кудрявский Ю.П., Рахимова О.В., Черный С.А., Мельников Д.Л. // Цветная металлургия. 2006. № 9. С. 38-44.

9. Рахимова О.В. Анализ системы образования жидких и твердых радиоактивных отходов при переработке концентратов редких металлов / Кудрявский Ю.П., Рахимова О.В., Черный С.А., Дернов А.Ю. // Известия Академии промышленной экологии. 2006. № 4. С.62-69.

10. Рахимова О.В. Особенности формирования жидких и твердых радиоактивных отходов при переработке лопаритовых концентратов / Кудрявский Ю.П., Рахимова О.В., Жуланов Н.К., Дернов А.Ю., Черный С.А. // Цветные металлы. 2007. №4. С. 111-116.

11. Рахимова О.В. Опытные-промышленные испытания технологии обезвреживания и дезактивации сточных вод процесса хлорирования лопаритовых концентратов / Кудрявский Ю.П., Дернов А.Ю., Жуланов Н.К., Черный С.А., Рахимова О.В. // Цветные металлы. 2007. № 6. С. 83-89.

12. Рахимова О.В. Изучение закономерностей соосаждения радия с коллекторами на основе оксигидрата железа (III) и разработка технологии дезактивации радиоактивных солевых растворов процесса хлорирования титано-ниобатов РЗЭ / Кудрявский Ю.П., Рахимова О.В., Черный С.А., Жуланов Н.К. // Современные наукоемкие технологии. 2007. № 8. С. 23-28.

13. Рахимова О.В. Исследования, разработка и освоение усовершенствованной технологии дезактивации радиоактивных сточных вод редкометалльного производства / Кудрявский Ю.П., Дернов А.Ю., Шенфельд Б.Е., Жуланов Н.К., Черный С.А., Рахимова О.В. // Известия Академии

промышленной экологии. 2007. С. 49-56.

14. Рахимова О.В. Разработка и эколого-экономическое обоснование рациональной технологии дезактивации радиоактивных отходов редкометалльного производства / Кудрявский Ю.П., Черный С.А., Рахимова О.В., Дернов А.Ю., Каржавин В.Б. // Цветная металлургия. 2008. № 7. С. 26-33.

15. Рахимова О.В. Особенности дезактивации многокомпонентных солевых растворов на основе процессов соосаждения радия с сульфатом бария в присутствии  $FeCl_3$  и/или  $AlCl_3$  / Рахимова О.В., Кудрявский Ю.П., Черный С.А. // Современные наукоемкие технологии. 2008. № 2. С. 30-36.

16. Рахимова О.В. ИК-спектроскопическое исследование процесса соосаждения радия с оксигидратом железа // Вестник КИГИТ. 2010. №5. С.210-214.

17. Способ переработки и дезактивации радиоактивных отходов процесса хлорирования лопаритовых концентратов. Патент РФ № 2331126. Зарег. и опубл. 10.08.2008

18. Способ извлечения и концентрирования тория из отработанного расплава солевого оросительного фильтра – отхода производства хлорной переработки лопаритового концентрата. Патент РФ № 2334802. Зарег. и опубл. 27.09.2008.

19. Аппаратурно-технологический комплекс для извлечения тория из растворов, дезактивации вторичных отходов и извлечения (из них) ценных компонентов. Патент РФ на ПМ № 64630. Зарег. и опубл. 10.07.2007. Бюл. № 19.

20. Способ комплексной переработки и дезактивации отходов редкометалльного производства. Патент РФ № 2334801. Зарег. и опубл. 27.09.2008.

21. Рахимова О.В. Влияние типа щелочного реагента на соосаждение радия с оксигидратом железа / Рахимова О.В., Гришанина Н.В. // Новый университет. 2012. №2. С. 14-18.

Подписано в печать 11.04. 2012. Формат 60x84/16. бумага писчая. Отпечатано на ризографе. Уч. изд. листов 1,0. Тираж 100 экз. заказ № 21

Московский государственный университет тонких химических технологий  
имени М.В.Ломоносова.

Издательско-полиграфический центр.  
119571 Москва, пр. Вернадского 86.