



APM3
РОСАТОМ

Перспективы попутного с ураном извлечения ценных компонентов из продуктивных растворов в АО «Хиагда»

Солодов Игорь Николаевич

Директор программ инновационного и технологического развития АPM3, д.г.-м.н.

Соловьев Алексей Александрович

Начальник отдела ВНИПИПТ, к.т.н.

Мешков Евгений Юрьевич

Начальник лаборатории ВНИПИПТ

К настоящему времени в промышленном масштабе освоены технологии попутной с ураном добычи Sc и Re



APM3
РОСАТОМ

АО «Далур» - Sc



1. УрФУ в АО «Далур» внедрена технология добычи скандия из продуктивных растворов
2. Основные продукты: фторид скандия, оксид скандия и алюмоскандиевая лигатура

Навоийский ГМК и НАК «Казатомпром» - Re



1. В середине 1980-х годов на РУ5 Ленинабадского горно-химического комбината внедрена технология попутного с ураном извлечения рения по технологии Института металлургии и обогащения при Академии наук Казахской ССР
2. Навоийский ГМК в 1990-х годах выпускал небольшие партии перрената аммония по технологии, разработанной ВНИИХТ
3. НАК «Казатомпром» завершает опытно-промышленные работы по производству перрената аммония

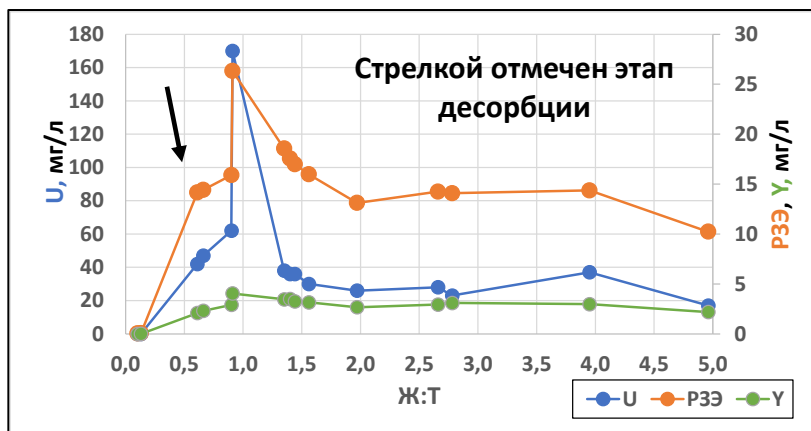
РЗМ в рудах и продуктивных растворах



АРМЗ
РОСАТОМ

Месторождение	Содержание РЗЭ в рудах, %	Содержание Y в рудах, %	Содержание $\Sigma Ln+Y$ в ПР на УППР, мг/л	Максимальные содержания $\Sigma Ln+Y$ в ПР, мг/л	Содержание Y в ПР, мг/л
Семизбай			32,5	49,3	8,7
Заречное		0,013	18,5	32,5	3,1
Буденовское	0,011	0,001	14,6		1,96
Ю.Букинай			25,0		
С.Канимех			25,0		
Далматовское	0,011	0,001	29,0	37,0	5,7
Вершинное	0,030		66,0	95,2	14,0

1. Несмотря на многочисленные исследования извлечения из технологических растворов РЗМ ни одна из апробированных технологий не внедрена в производство
2. Содержания $\Sigma Ln+Y$ в рудах и ПР месторождений Семизбай, Буденовское и Заречное ниже содержания этих металлов на месторождениях Хиагдинского рудного поля (ХРП) в 2-3 раза
3. Согласно финансово-экономическим расчетам попутная добыча $\Sigma Ln+Y$ рентабельна при их содержании в продуктивных растворах ≥ 40 мг/л



Заречное

Результаты изучения содержания ЦК в урановых рудах:

1. В рудной, сероцветной части разреза, отмечаются повышенные содержания скандия – до 0,013%, иттрия – до 0,063%.
2. В углефицированных органических остатках обнаружены: ванадий – 4,4%, селен – 3,7%, **иттрий – 0,1%**, уран – 1,1%
3. В рудных пробах с содержанием урана 0,010 – 0,120% **иттрий** обнаружен в количестве - **0,0011 - 0,026%**, т.е. на порядок меньше чем в органических остатках.

Результаты изучения содержания ЦК в технологических растворах

1. Максимальные содержания ЦК на стадии активной отработки при Ж:Т 1,1-1,5.
2. Извлечение Y и РЗЭ происходит одновременно с извлечением урана из руд.
3. Содержания ЦК в маточниках сорбции, свидетельствует о накоплении элементов в ПР в процессе СПВ (в мг/л): РЗЭ - 15,4; V - 11,1; Y – 3,1; Sc – 0,143 мг/л



APM3
РОСАТОМ

Месторождения Хиагдинского рудного поля – наиболее привлекательный объект для попутного с ураном извлечения ценных компонентов из продуктивных растворов

Содержания $\Sigma\text{Ln}+\text{Y}$ в рудах месторождений ХРП достигают 500-700 г/т

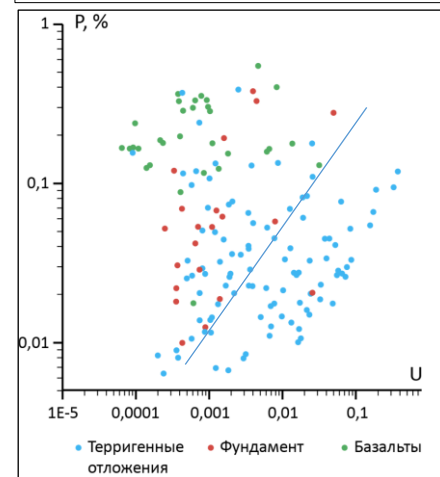
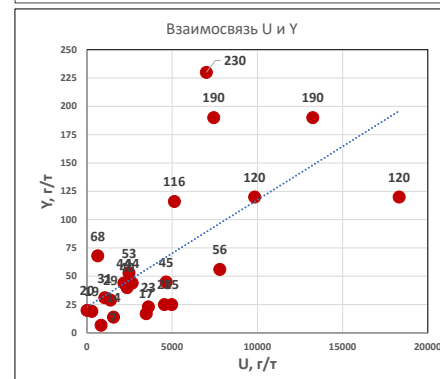
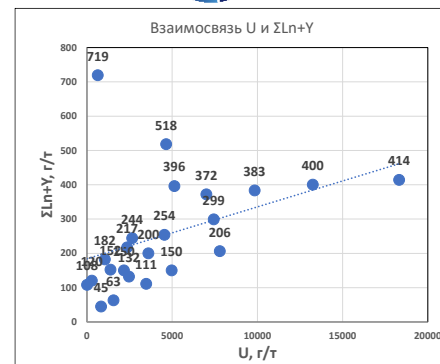


АРМЗ
РОСАТОМ

Содержания урана и РЗМ в проницаемых отложениях месторождений ХРП

Номер п/п	Содержание в г/т																
	U	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma\text{Ln}+\text{Y}$
1	18320	120	58	110	13	53	11	2.6	10	2.5	16	3.5	11	1.8	12	1.8	414
2	13250	190	37	73	8.8	32	8.1	1.6	6.4	2.4	20	5.0	19	3.8	29	4.8	400
3	9840	120	62	110	12	42	7.8	1.6	5.3	1.6	11	2.9	11	2.1	15	2.7	383
4	7800	56	42	73	8.8	35	7.2	1.7	4.6	1.2	6.6	1.5	3.8	0.68	3.9	0.66	206
5	7440	190	14	35	3.6	15	3.6	0.37	2.4	1.3	13	4.3	16	2.6	16	2.4	299
6	7010	230	19	52	5.5	19	5.1	0.52	3.6	1.5	15	4.9	18	3.0	19	2.9	372
7	5132	116	61	101	13	46	10	2.6	10	2.0	14	3.6	12	1.9	13	1.9	396
8	4650	45	62	272	22	87	16	4.1	14	1.7	8.0	1.44	4.3	0.56	3.8	0.58	518
9	4550	25	51	110	12	46	10	3.4	6.1	1.2	5.4	0.91	2.1	0.36	1.9	0.35	254
10	3610	23	46	84	11	36	6.1	1.2	3.7	0.84	4.0	0.80	1.9	0.40	2.3	0.45	200
11	3480	17	24	50	5.6	20	3.7	1.1	0.94	0.53	2.8	0.64	1.6	0.36	2.1	0.43	111
12	4970	25	37	63	8.1	25	4.9	3.4	3.5	0.64	3.5	0.78	2.6	0.42	3.0	0.51	150
13	2660	44	54	95	11	40	8.0	2.0	4.9	1.3	6.3	1.1	2.7	0.49	2.7	0.49	244
14	2360	40	47	84	10	36	7.1	1.8	4.8	1.2	5.7	1.0	2.6	0.45	2.6	0.45	217
15	2175	44	33	51	6.0	22	4.1	2.8	3.3	0.63	4.0	1.0	3.7	0.54	3.7	0.65	150
16	2473	53	25	38	4.8	16	3.0	0.82	2.4	0.48	3.0	0.75	2.6	0.39	2.7	0.48	132
17	1386	29	32	62	7.5	29	3.2	1.2	5.4	0.89	4.9	1.0	3.0	0.41	2.7	0.40	152
18	1052	31	42	73	9.0	36	6.7	1.9	5.1	0.9	4.8	0.95	2.9	0.39	2.6	0.38	182
19	640	68	150	250	31	110	18	3.0	15	2.6	12	2.4	65	1.0	6.1	1.1	719
20	830	7	1	26	3.2	11	2.0	0.55	2.4	0.24	1.3	0.25	0.9	0.13	1.0	0.14	45
21	1560	14	18	20	3.5	11	2.0	0.68	1.5	0.29	1.7	0.40	1.3	0.21	1.5	0.25	63
22	288	19	30	51	5.9	20	3.5	0.7	3.0	0.46	2.8	0.61	2.0	0.30	2.0	0.29	120
23	10	20	19	44	5	20	4.5	1.2	2.3	0.72	3.6	0.67	1.3	0.25	1.1	0.22	108
		69															253

1. Содержания урана и РЗМ в рудах месторождений Хиагдинское, Вершинное, Кореткондинское, Намаруское и Дыбынское определены методом ICP MS
2. На графиках видна тенденция увеличения содержания $\Sigma\text{Ln}+\text{Y}$ и Y при росте содержания урана в рудах
3. С.Ф.Винокуровым с соавторами сделан важный вывод:
 ✓ «5) Совместное накопление РЗЭ с ураном в богатых рудах подтверждает возможность попутного промышленного извлечения их из рабочих растворов в процессе подземного выщелачивания урана»



Винокуров С.Ф., Магазина Л.О., Стрелкова Е.А.

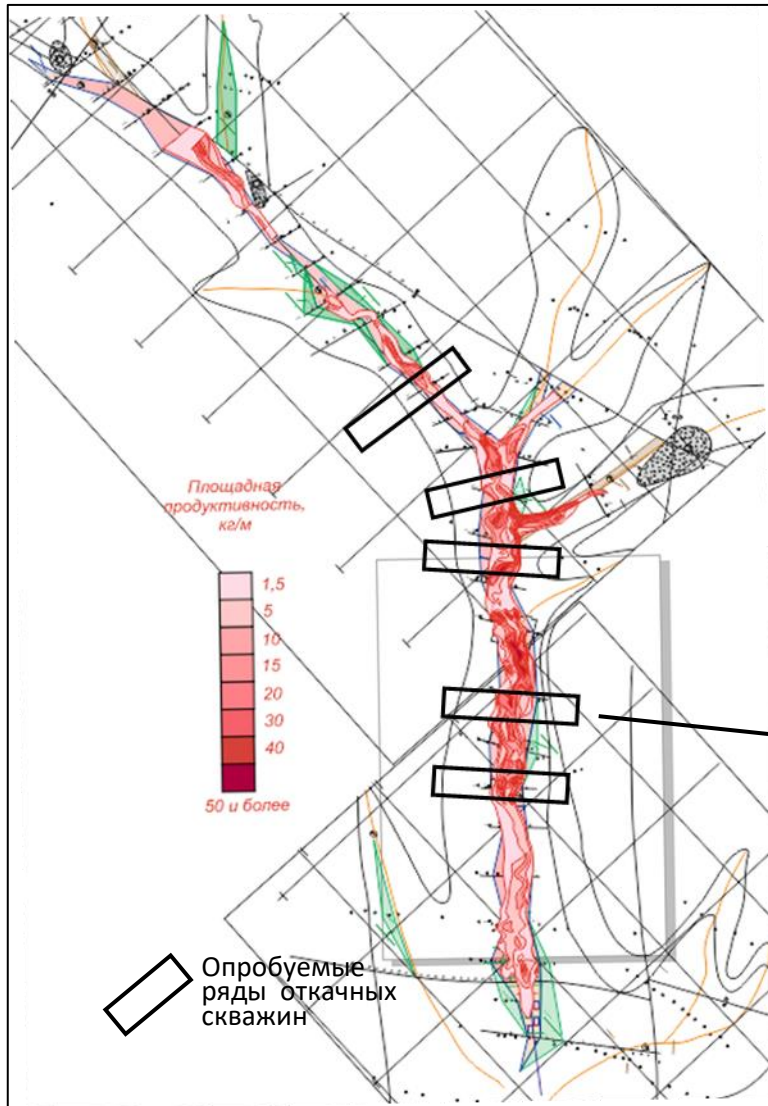
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ И РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В УРАНОВЫХ РУДАХ ПАЛЕОДОЛИННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВИТИМСКОГО РАЙОНА: ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ, ГЕНЕТИЧЕСКОЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ // Геология рудных месторождений, 2017, том 59, № 2, с. 141–162

Подтверждение прямой зависимости содержаний ΣL_n+Y от содержания урана в рудах

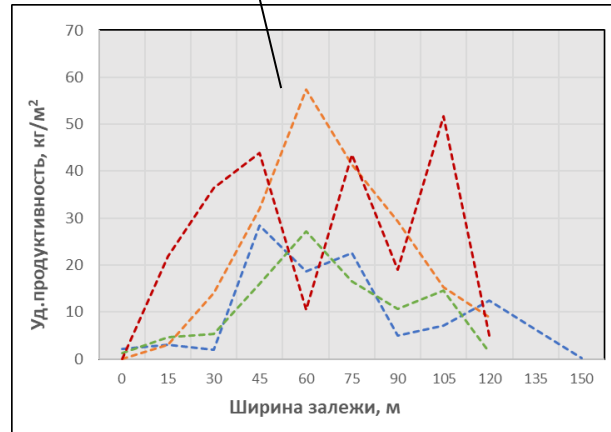


APМЗ
РОСАТОМ

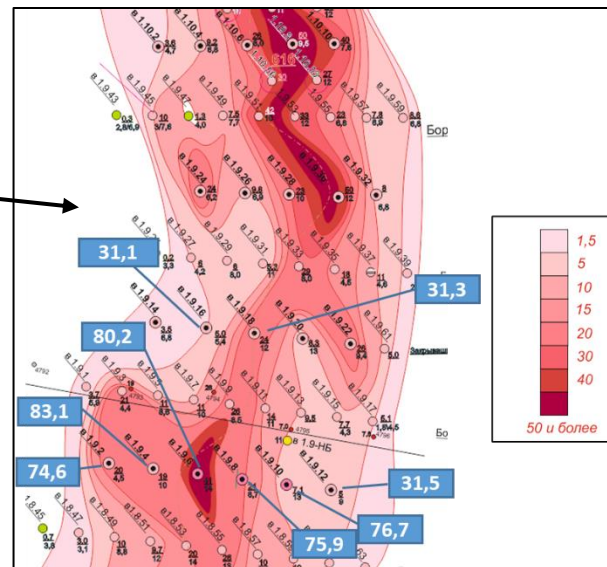
Распределение по площади Залежи В1 месторождения Вершинное удельной площадной продуктивности



Самые богатые руды в тальвеговой части палеооврага

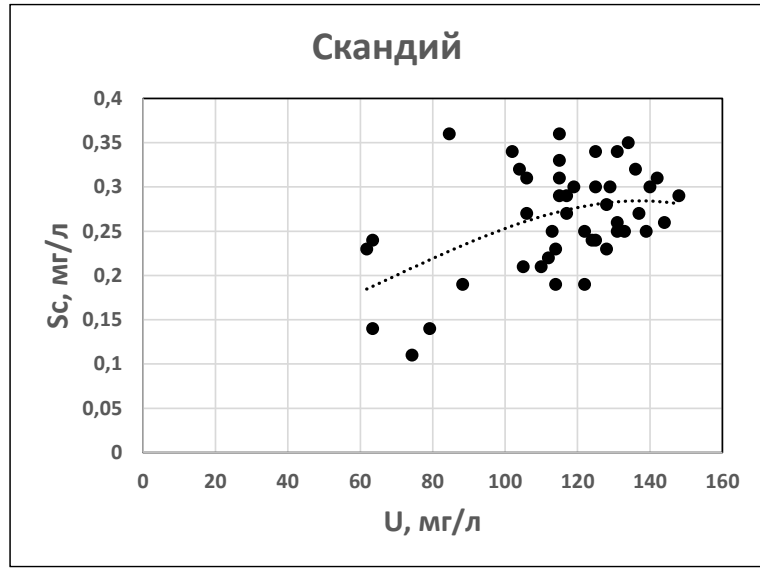
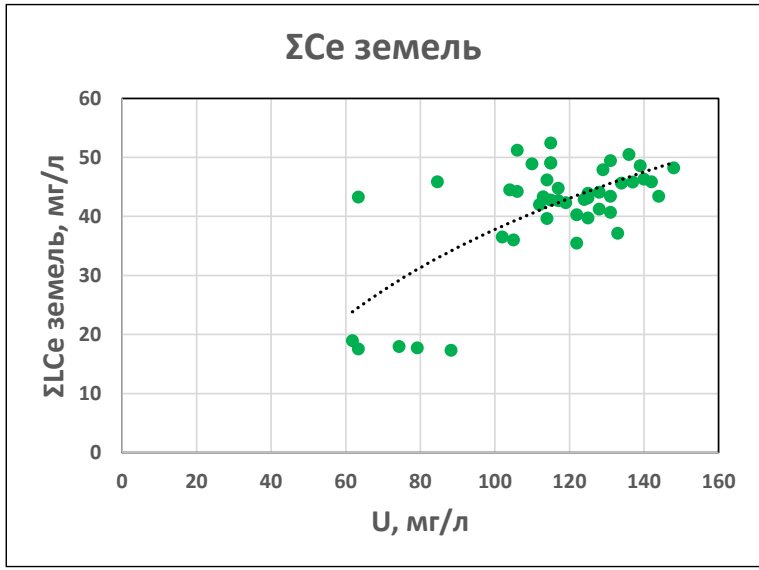
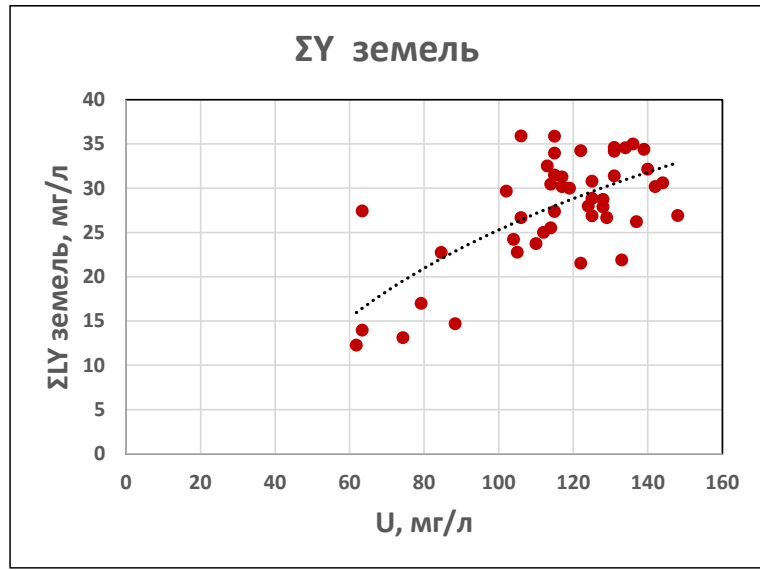
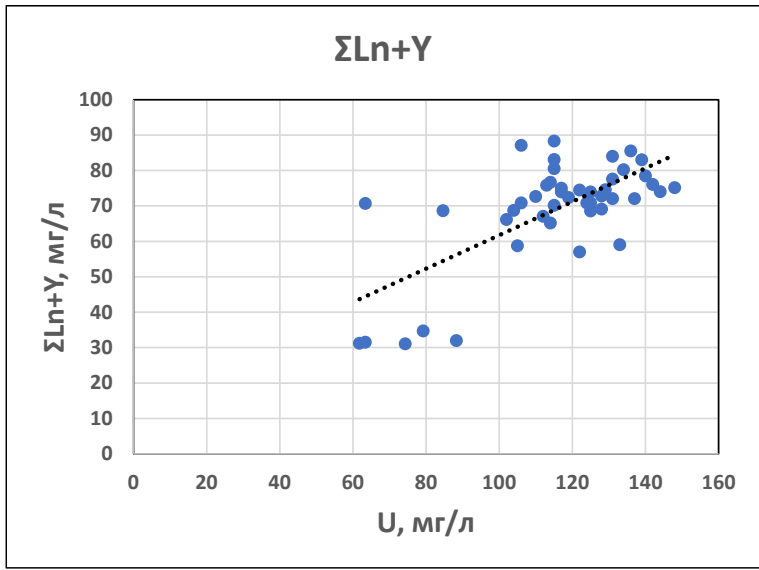


Содержание ΣL_n+Y в продуктивных растворах в мг/л



1. Опробование продуктивных растворов по 5-ти рядам откачных скважин в 2020 г подтвердило наличие прямой зависимости содержания ΣL_n+Y от содержаний урана в рудах
2. Для опробования выбраны откачные скважины, вскрывающие бедные, рядовые и богатые руды
3. В бедных рудах преобладают содержания ΣL_n+Y около 30 мг/л, по-видимому соответствующие содержанию этих элементов в оборотных растворах
4. В богатых рудах их содержание достигает 75 – 83 мг/л.

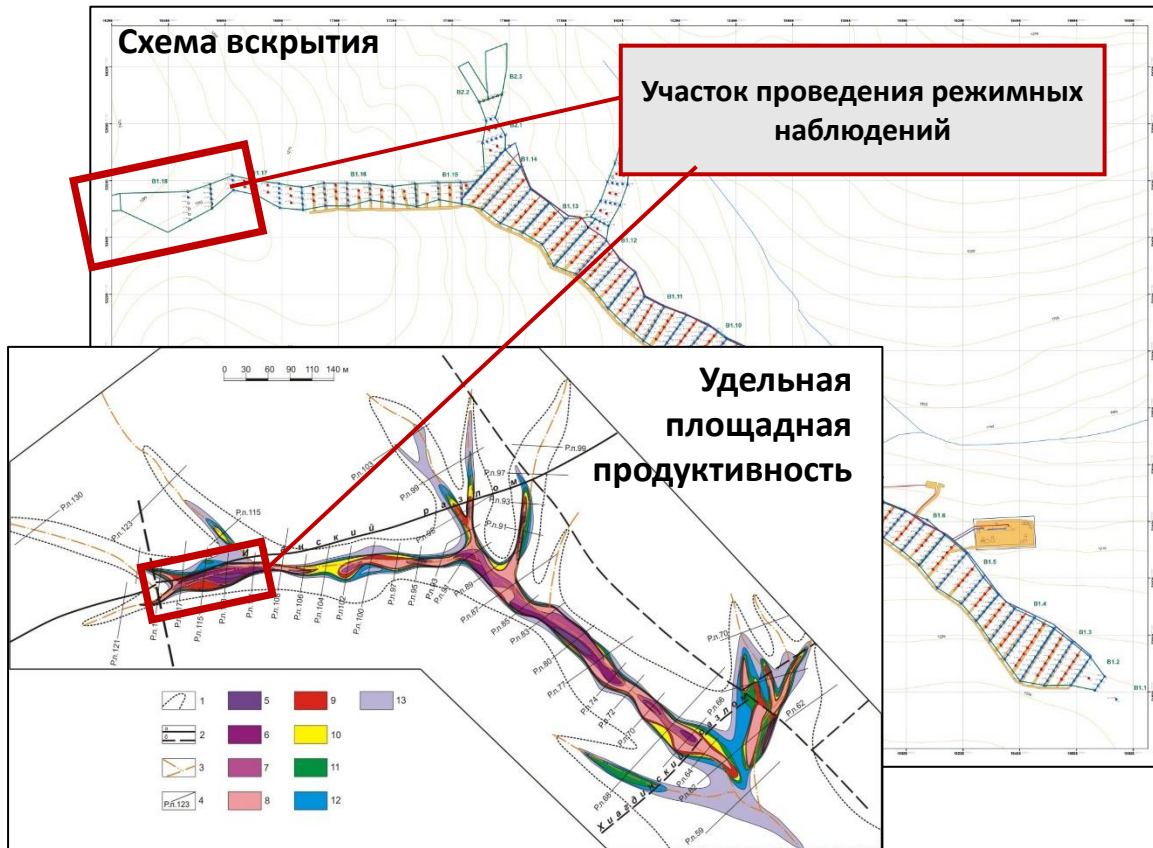
Зависимость содержания скандия, $\Sigma\text{Ln}+\text{Y}$, суммы иттриевых и цериевых земель от содержания урана в продуктивных растворах (Результаты опробования продуктивных растворов на РЗМ в 2020 г)



Предварительные результаты режимных наблюдений за изменением концентраций РЗМ в продуктивных растворах (1/2)



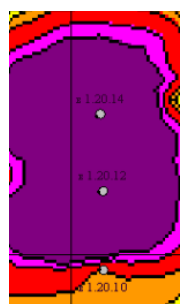
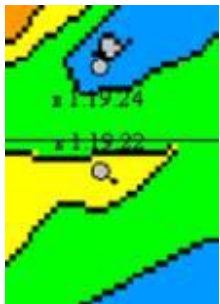
APM3
РОСАТОМ



Бедные руды – скв. В1.19.22 и В1.19.24

Рядовые руды – скв. В1.20.06 и В1.20.08

Богатые руды – скв. В1.20.12 и В1.20.14



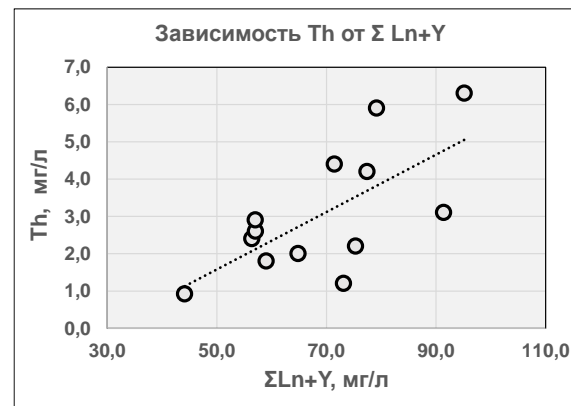
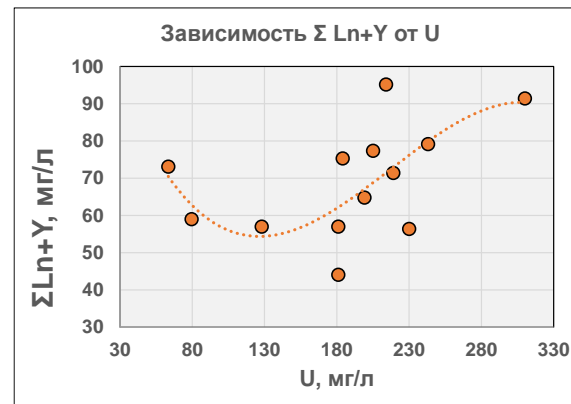
1. В мае 2021 г на блоках В1.19 и В1.20 Залежи В1 месторождения Вершинное начаты режимные наблюдения за изменением содержания РЗМ в продуктивных растворах
2. Наблюдения проводятся по скважинным вскрывающим бедные, рядовые и богатые урановые руды
3. Целью данного исследования является определение динамики извлечения РЗМ из урановых руд в привязке к выходной кривой извлечения урана
4. Результаты этих исследований лягут в основу оценки экономической эффективности и получения лицензии на недропользование при извлечении РЗМ в соответствии с 3-им типом попутного сырья методических рекомендаций ГКЗ РФ
5. Частота опробования – 1 месяц

Предварительные результаты режимных наблюдений за изменением концентраций РЗМ в продуктивных растворах (2/2)



Концентрация элементов в технологических растворах в блоках В1.19 и В1.20 залежи В1 месторождения Вершинное

Дата отбора	Место отбора	Результаты анализа, мг/дм ³				
		Th	U	Sc	Y	$\Sigma Ln+Y$
27.04.2021	ВР 15-20 бл	3,0	0,24	0,40	13,6	66,1
06.06.2021	ВР суточная 15-20	2,7	0,46	0,38	14,1	66,7
13.06.2021	ПР Вершинное	4,3	97	0,41	14,9	71,1
04.05.2021	В1.20.06	2,4	230	0,20	10,6	56,4
17.06.2021	В1.20.06	2,6	181	0,31	11,1	57,0
04.05.2021	В1.20.08	2,9	128	0,26	11,2	57,0
17.06.2021	В1.20.08	4,2	205	0,41	14,2	77,4
04.05.2021	В1.20.10	4,4	219	0,35	13,5	71,5
04.05.2021	В1.20.12	5,9	243	0,35	15,1	79,2
17.06.2021	В1.20.12	0,9	181	0,10	11,8	44,1
04.05.2021	В1.20.14	2,2	184	0,20	14,7	75,3
13.06.2021	В1.20.20	2,0	199	0,19	15,7	64,8
21.05.2021	В1.19.22	1,8	80	<0,05	15,7	59,0
17.06.2021	В1.19.22	1,2	63	0,12	16,3	73,1
13.06.2021	В1.19.26	6,3	214	0,50	17,9	95,2
13.06.2021	В1.19.28	3,1	310	0,31	18,5	91,4



1. Накопленная концентрация $\Sigma Ln+Y$ в выщелачивающих (закачиваемых) растворах, поступающих со всего месторождения Вершинное, составляет 66 мг/дм³, что значительно выше концентрации 48,5 мг/л, которая была определена в 2015 году на Хиагдинском месторождении
2. Все содержания $\Sigma Ln+Y > 66$ мг/дм³ – выщелачивание редкоземельных элементов из руд и рудоносных отложений
3. Они достигают 95 мг/дм³
4. Предварительно, явной зависимости концентрации $\Sigma Ln+Y$ от содержания U в продуктивных растворах не установлено
5. Можно лишь предположить, два максимума на кривой обусловлены: первый связан с выходом в раствор сорбированных на углефицированных растительных остатках форм редкоземельных элементов, а второй максимум с растворением урановых минералов и акцессориев
6. Последний вывод подтверждает прямая зависимость Th от $\Sigma Ln+Y$, что, вероятно, связано с растворением рабдофана и монпцита

Формы нахождения в рудах и вероятные источники РЗЭ в продуктивных растворах



Сингенетические (акцессории):



Рабдофан -
(РЗЭ,Са,Тh)(РО4)·Н₂О
Легко растворим в
серной кислоте

3



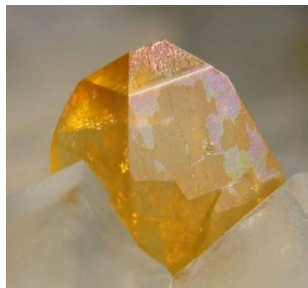
Монацит –
(РЗЭ, Тh)(РО₄)
Растворим в серной
кислоте:
 $2\text{PZЭ}(\text{PO}_4) + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $(\text{PZЭ})_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$

3



Апатит –
Са₅(РО₄)₃(F, ОН, Cl).
Растворим в серной кислоте:
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 $5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$

4



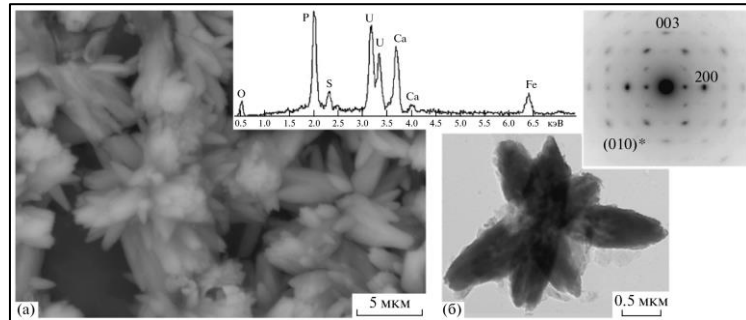
Ксенотим - Y(PO₄).
Не растворим в
разбавленных растворах
серной кислоты

Эпигенетические:



**Сорбция РЗЭ на
углефицированных растительных
остатках**

1



2

Нингиоит

Во всех типах рудных толщ (пески, граниты, базальты) встречен РЗЭ-содержащий нингиоит. Он представлен агрегатами игольчатых микрокристаллов (0.1n÷n мкм) или коллоидной рудной массой. Сумма РЗЭ достигает 10 масс. %; иногда отмечается до 1 масс. % Sr. В кристаллах нингиоита $\Sigma\text{TR} \approx 2 \div 13$ масс. % (Ce до 6 масс. %); соотношение РЗЭ: Ce>Y>La>Nd>Pr. В образцах месторождения Дыбын, где агрегаты микрокристаллов TR-нингиоита наиболее крупные (n·10 мкм), его состав — $(\text{Ca}_{0.67}\text{U}_{0.25}\text{TR}_{0.08})\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; идеализированная формула $(\text{Ca},\text{TR},\text{U})[\text{PO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где TR = Ce, La, Nd. В рудных песках среди продуктов из-

Дойникова О.А., Тарасов Н.Н., Карташов П.М. УРАНОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ПАЛЕОДОЛИННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВИТИМА // Разведка и охрана недр, №12, 2018, с. 24-30

Глубинные углекислые подземные воды – источник сорбированных форм РЗЭ в рудах

1. Исследования авторов статьи (*) представляют интерес в связи с тем, что на месторождениях Хиагдинского рудного поля широко распространены холодные углекислые подземные воды
2. Концентрации РЗЭ в водовмещающих породах рассматриваемых месторождений минеральных вод колеблются в пределах — от 71 до 942 г/т
3. Для месторождений минеральных вод, локализованных в осадочных породах, характерно накопление РЗЭ, а в вулканогенных породах — обеднение ими.
4. Основными минеральными формами РЗЭ в водовмещающих породах являются минералы фосфатной группы, представленные преимущественно монацитом.

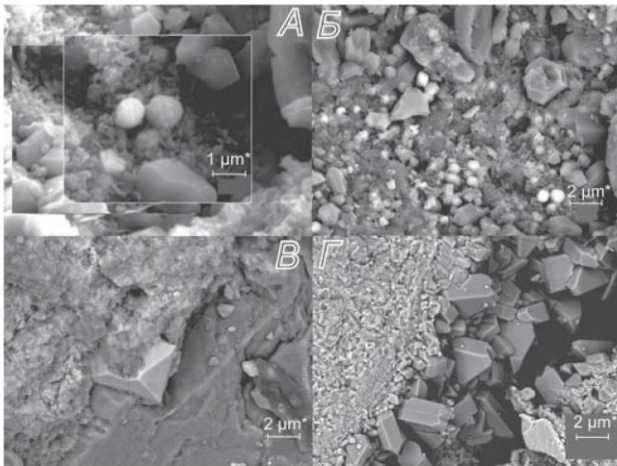


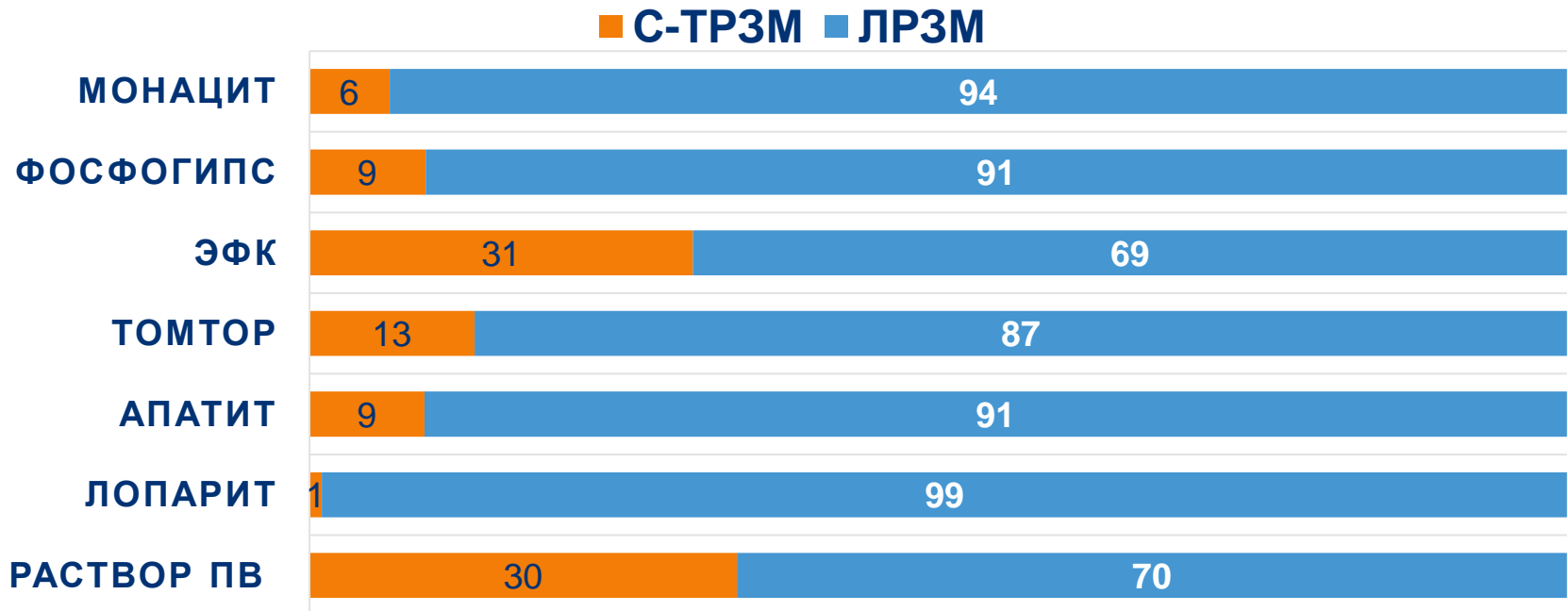
Рис. 2. Основные минералы редкоземельных элементов в измененных породах месторождения минеральных вод Нижние Лужки. А, Б — выделения фосфатов; В, Г — выделения карбонатов: В — бастнезит $(Ce, La, Y)CO_3F$ Г — паризит $Ca(Ce, La)_2(CO_3)_2F_2$ (фото со сканирующего электронного микроскопа CARL ZEISS, 50XVP, серия EVO)

5. Уровень концентрации РЗЭ в гидрокарбонатных минеральных водах значительно выше, чем в пресных поверхностных водах Приморья, и изменяется от 0,43 до 9 мкг/л (аномальное 24 мкг/л). Наиболее высокие концентрации РЗЭ в минеральных водах отмечаются для месторождений, локализованных в вулканических породах.
6. Формирование углекислых минеральных вод сопровождается миграцией РЗЭ из вмещающих пород, которая увеличивается от легких к тяжелым. Предполагается, что в процессе взаимодействия в системе «вода—порода» легкие РЗЭ в значительной мере остаются в составе породы и входят в состав новообразованных карбонатных минеральных форм, тогда как тяжелые поступают в растворенной форме в водные растворы.
7. Общая тенденция поведения растворенных форм РЗЭ в воде при формировании углекислых гидрокарбонатных минеральных вод определяется ведущей ролью гидрокарбонат-иона в обогащении вод тяжелыми РЗЭ.

*Вах Е.А., Харитоновна Н.А., Вах А.С.

ХАРАКТЕР ПОВЕДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ «ВОДА—ПОРОДА» ПРИ ФОРМИРОВАНИИ УГЛЕКИСЛЫХ ГИДРОКАРБОНАТНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ПРИМОРЬЯ // Разведка и охрана недр, №5, 2013, с. 41- 46

Продуктивные растворы СПВ урана в АО «Хиагда» являются одними из самых богатых источников РЗЭ иттриевой группы*



ЭФК - Экстракционная фосфорная кислота

Включение ^{227}Ac в список попутно добываемых элементов значительно улучшает экономику предприятия*



Схема распада U-235

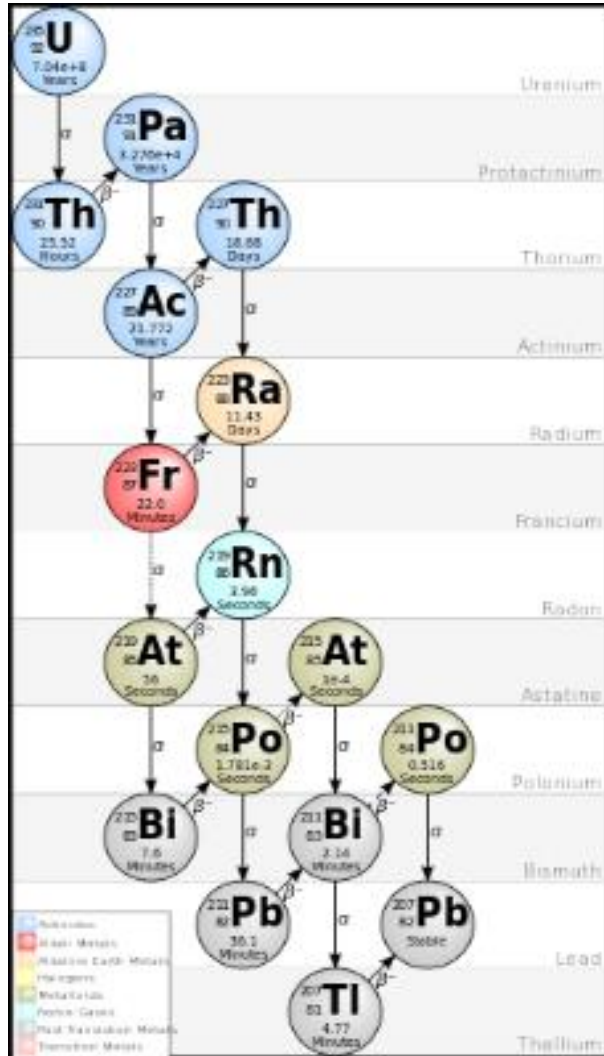
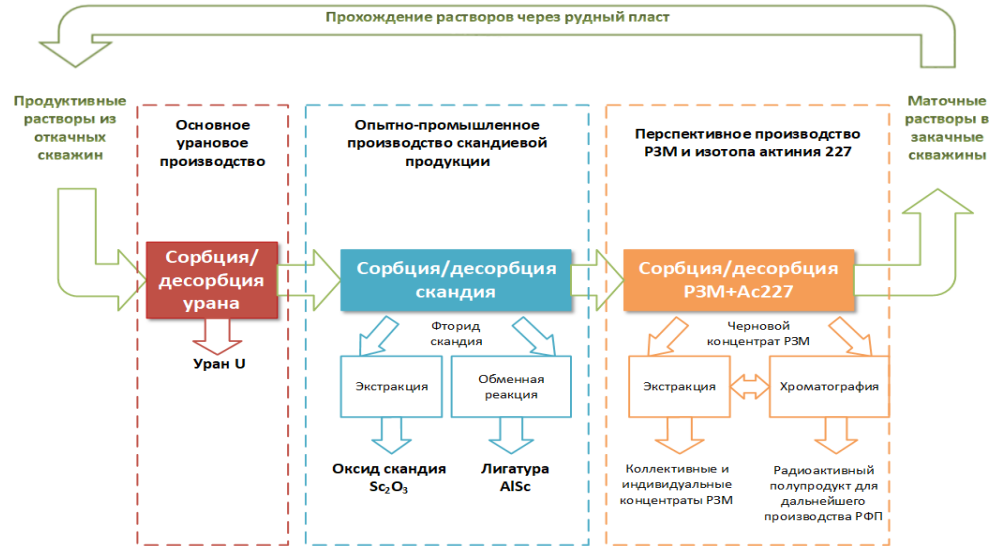


Схема комплексной переработки продуктивных растворов СПВ



- ^{227}Ac – продукт распада ^{235}U
- ^{227}Ac накапливается в концентрате РЗЭ. В 1 т РЗЭ содержится 0,02Ки (четверть потребности России в этом изотопе)
- ^{227}Ac – генератор ^{223}Ra , широко используемого в ядерной медицине

$$^{227}\text{Ac} \xrightarrow{21,8 \text{ лет}} ^{227}\text{Th} \xrightarrow{18,7 \text{ дней}} ^{223}\text{Ra} \xrightarrow{11,4 \text{ дня}}$$
- Удельная активность первичных концентратов составляет $10^6 - 10^7$ Бк/кг
- Способ получения концентратов актиния-227 - экстракционно-хроматографический
- Выручка от продажи ^{227}Ac оценивается в 0,45 млрд.руб в год при производительности перерабатывающей установки по растворам – $500 \text{ м}^3/\text{ч}$

*Из материалов УрФУ

Заключение



1. Продуктивные растворы (ПР), образующиеся при добыче урана в АО «Хиагда», наиболее богатые по содержанию РЗМ в сравнении с их содержанием в ПР при отработке месторождений Далматовское (Россия), Семизбай, Буденовское Заречное (Казахстан), Ю.Букинай, С.Кенимех (Узбекистан). Поэтому урановые месторождения ХРП наиболее привлекательный объект для попутного с ураном извлечения РЗМ из ПР
2. Содержания $\Sigma Ln+Y$ в рудах пропорциональны содержанию урана и в ряду от бедных до богатых руд возрастают от 45 до 719 г/т (среднее 253 г/т)
3. Содержание Y в этом же ряду возрастает от 7 до 150 г/т
4. Углекислые гидрокарбонатные подземные воды – основной источник РЗМ в углефицированных растительных остатках
5. Источниками РЗМ в ПР, например, на месторождении Вершинное являются в порядке убывания – сорбированные формы на углефицированных растительных остатках, фосфаты урана, рабдофан и монацит
6. Накопленные содержания РЗМ в оборотных растворах на месторождении Вершинное составляют 66 мг/л. Максимальное содержание РЗМ – 95 мг/л
7. Включение ^{227}Ac в список попутно добываемых элементов – значительно улучшает экономику предприятия

Спасибо за внимание

Солодов Игорь Николаевич

Директор программ инновационного и технологического развития

Соловьев Алексей Александрович Начальник отдела

Мешков Евгений Юрьевич

Начальник лаборатории ВНИПИПТ

08.11.2021