

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Физико-технологический институт

Кафедра редких металлов и наноматериалов

На правах рукописи

Наливайко Ксения Андреевна

Разработка технологии извлечения урана из твердых радиоактивных отходов конверсионного уранового производства

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Рычков Владимир Николаевич

Екатеринбург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Твердые радиоактивные отходы уранодобывающих производств.....	12
1.2 Выщелачивание урана из низкосортных руд и отходов	15
1.2.1 Выщелачивание урана серной кислотой.....	17
1.2.2 Выщелачивание урана с азотной и соляной кислотами.....	21
1.2.3 Выщелачивание урана карбонатными растворами	22
1.3 Сорбционная переработка продуктивных растворов урана различного анионного состава	25
1.4 Способы получения концентрата урана из товарного регенерата	32
Выводы по главе 1	34
2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗА	36
2.1 Определение физико-химических характеристик твердых радиоактивных отходов.....	36
2.2 Выщелачивание урана из твердых радиоактивных отходов	39
2.3 Анализ химического состава продуктивных растворов	41
2.4 Исследование сорбционной переработки продуктивных растворов.....	42
3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ИЗ НИХ УРАНА РАЗЛИЧНЫМИ РЕАГЕНТАМИ.....	44
3.1 Физико-химические свойства	44
3.1.1 Фазовый и химический состав.....	44
3.1.2 Гранулометрический состав и сканирующая электронная микроскопия.....	47
3.1.3 ИК-спектроскопические исследования.....	52
3.1.4 Радионуклидный состав, удельная активность и изотопный состав урана.....	55

3.2 Выщелачивание урана из твердых радиоактивных отходов различными реагентами.....	56
3.2.1 Сернокислотное выщелачивание урана.....	56
3.2.2 Азотнокислое выщелачивание урана.....	64
3.2.3 Солянокислое выщелачивание урана.....	70
3.2.4 Карбонатное выщелачивание урана.....	76
3.2.5 Содово-азотнокислое (комбинированное) выщелачивание урана	83
Выводы по главе 3.....	87
4 СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ УРАНА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА	90
4.1 Ионное состояние урана в продуктивных растворах выщелачивания твердых радиоактивных отходов.....	91
4.1.1 Ионное состояние и поведение урана в сульфатных растворах	91
4.1.2 Ионное состояние и сорбционное поведение урана в нитратных растворах.....	99
4.1.3 Ионное состояние и сорбционное поведение урана в продуктивных растворах карбонатного выщелачивания	108
4.2 Сорбционное концентрирование урана из продуктивных растворов выщелачивания твердых радиоактивных отходов	111
4.2.1 Сорбция урана из продуктивных растворов сернокислотного выщелачивания.....	111
4.2.2 Сорбция урана из азотнокислых продуктивных растворов в динамическом режиме	122
4.3.2 Сорбционное извлечение урана из карбонатных продуктивных растворов в динамических условиях.....	131
Выводы по главе 4.....	138

5 ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТВЕРДЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ КОНВЕРСИОННОГО УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	140
5.1 Сернокислотная схема извлечения урана при переработке твердых радиоактивных отходов конверсионного уранового производства	140
5.2 Содово-азотнокислая (комбинированная) схема переработки твердых радиоактивных отходов конверсионного уранового производства	142
5.3 Опытно-промышленные испытания сернокислотной схемы переработки твердых радиоактивных отходов конверсионного уранового производства	145
Выводы по главе 5.....	148
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	150
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	153

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АО «ЧМЗ» – Акционерное общество Чепецкий механический завод,

РАО – радиоактивные отходы,

СПВ – скважинное подземное выщелачивание,

ПР – продуктивный раствор,

ВР – выщелачивающий раствор,

АУТК – аммоний уранилтрикарбонат,

РФА – рентгенофазовый анализ,

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия,

РСМА – рентгеноструктурный микроанализ,

ЭДС – энергодисперсионная спектрометрия,

УАС – углеаммонийная соль,

ОНАО – очень низкоактивные отходы,

СОЕ – статическая обменная емкость,

ПОЕ – полная обменная емкость,

ДОЕ – динамическая обменная емкость,

ПДОЕ – полная динамическая обменная емкость,

ОПИ – опытно-промышленные испытания,

СНК – сорбционная напорная колонна,

ТР – товарный регенерат,

НИР – научно-исследовательская работа,

ПУА – полиуронат аммония,

ДВФ – дисковый вакуум-фильтр,

ВГТП – вращающаяся горизонтальная трубчатая печь.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Работа предприятий, занимающихся добычей и переработкой урановых руд, неизбежно приводит к образованию отходов: осадков, пульп и растворов, требующих постоянный вывод из технологической цепочки производства. Размещение образующихся отходов осуществляется непосредственно вблизи действующего производства в приповерхностных хвостохранилищах.

Одним из таких объектов хранения отходов является приповерхностное хвостохранилище № 2 АО «ЧМЗ» в г. Глазов (Удмуртская республика). Эксплуатация хвостохранилища осуществлялась с 1968 по 2016 гг. За это время АО «ЧМЗ» проводило переработку рудного, а затем химического концентрата урана с получением тетрафторида урана. Образующиеся в процессе производства растворы, после этапов доочистки и возврата части урана поступали на стадию глубокого известкования и затем по пульпопроводу направлялись на хранение в хвостохранилище № 2. В связи с переносом производства тетрафторида урана на площадку Северского химического комбината в 2016 году урановое производство ОА «ЧМЗ» было остановлено. Всего за время эксплуатации хвостохранилища было накоплено порядка 2,5 млн. м³ урансодержащих отходов.

В 2017 году Указом Президента РФ была утверждена стратегия экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года, которая в том числе определила необходимость повышения уровня утилизации отходов производства за счет развития систем эффективного обращения и повторного применения таких отходов [1]. Также согласно постановлению Правительства РФ от 31.05.2023 N 881 ежегодно происходит повышение платы за негативное воздействие на окружающую среду, что увеличивает количество затрат для предприятия за хранение твердых РАО.

Кроме того, согласно комплексному обследованию объектов хранения АО «ЧМЗ» от 17.11.2009 было установлено, что в районе хвостохранилища произошло повышение уровня подземных вод источником которого в том числе, являются постоянные утечки промстоков из хвостохранилища № 2 [2].

В связи с этим руководством АО «ЧМЗ» совместно с АО «АРМЗ» был рассмотрен вариант переработки накопленных отходов хвостохранилища № 2 с извлечением из них урана. По оценкам специалистов АО «ЧМЗ» в отходах может находиться до 14,5 тыс. тонн урана. При том что уран не является возобновляемым, но стратегически важным ресурсом для атомной отрасли и экономики страны в целом, поэтому виделось целесообразным рассмотреть вариант его возврата в цикл производства ядерного топлива. Для максимального снижения затрат на извлечение урана из отходов хвостохранилища предполагалось использование производственных мощностей остановленного цеха № 04 АО «ЧМЗ».

Таким образом переработка накопленных отходов позволит решить сразу несколько проблем, задействовать оборудование и персонал остановленного цеха, переместить отходы в оборудованное по всем современным требованиям хвостохранилище, а также вернуть несколько десятков тонн урана в ядерно-топливный цикл.

Цель работы – разработка технологии извлечения урана из твердых радиоактивных отходов конверсионного уранового производства для последующего использования его в ядерно-топливном цикле.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- провести литературный обзор о существующих способах переработки твердых РАО;
- определить физико-химические характеристики твердых РАО хвостохранилища № 2;
- установить основные параметры процесса выщелачивания урана из РАО;

- провести выбор ионитов и условий ионного обмена, обеспечивающих концентрирование и очистку урана из продуктивных растворов различного состава с получением конечного продукта – концентрата урана.

- разработать технологию извлечения урана из твердых РАО.

Объектом исследования являются твердые радиоактивные отходы хвостохранилища № 2 АО «ЧМЗ».

Степень разработанности темы

В современной литературе имеются сведения о различных технологических схемах добычи и переработки различных рудных урановых месторождений. Однако, они не всегда могут быть использованы для эффективного извлечения урана из твердых РАО. Эти объекты необходимо рассматривать как техногенные месторождения, при формировании которых происходит образование различных минеральных урансодержащих форм, не содержащихся в природном сырье. Поэтому данная работа основывалась на представленном опыте как зарубежных, так и отечественных предприятий атомной промышленности.

Научная новизна

1. На основании комплекса проведенных физико-химических исследований, таких как рентгенофазовый и рентгенофлуорисцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия, впервые установлен состав и морфология твердых РАО, отобранных из хвостохранилища № 2 АО «ЧМЗ», определена форма нахождения в них урана и характер его распределения в осадке.

2. Экспериментально установлены основные закономерности процесса выщелачивания урана из твердых РАО хвостохранилища № 2 АО «ЧМЗ», а также поведение основных компонентов твердых РАО в ходе выщелачивания урана. Показано влияние на процесс выщелачивания урана характера растворителя, температуры, концентрации выщелачивающих реагентов, продолжительности процесса

3. Установлены закономерности сорбции урана в статическом и динамическом режимах из продуктивных растворов выщелачивания твердых РАО ионами различного класса и строения.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Результаты, полученные в работе, вносят вклад в разработку физико-химических основ переработки техногенных образований, в первую очередь, содержащих радиоактивные элементы.

2. Разработана и апробирована на АО «Чепецкий механический завод» технология вскрытия твердых РАО конверсионного производства. В результате опытно-промышленных испытаний сернокислотной технологии наработано 2,5 тонн концентрата с массовой долей урана 2,34-5,40%.

3. Разработана и предложена к испытаниям инновационная комбинированная схема переработки твердых РАО, включающая в себя последовательную обработку твердых РАО содовым и азотнокислым раствором с последующей селективной сорбцией урана.

4. Результаты, полученные в ходе выполнения работы, могут быть использованы при разработке технологий переработки накопленных урансодержащих отходов на территории России, что позволит вернуть в ядерно-топливный цикл несколько тысяч тонн урана.

Методология и методы научного исследования

Анализ физико-химических характеристик твердого РАО, продуктов выщелачивания и сорбционной переработки продуктивных растворов проводили с использованием современных методов и оборудования. Таких как сканирующая электронная микроскопия с рентгеноструктурным микроанализом, ИК-Фурье спектроскопия, лазерная дифракция, рентгенофазовый и рентгенофлуорисцентный анализ химического состава твердых образцов, анализ растворов с применением методов ICP-AES и ICP-MS, а также стандартных методик химического анализа (титрование, гравиметрия и т.д.)

Положения выносимые на защиту

1. Результаты исследования фазового, химического и радионуклидного состав твердых РАО хвостохранилища № 2 АО «ЧМЗ».
2. Результаты исследования кислотного и щелочного выщелачивания урана из твердых РАО.
3. Результаты исследования сорбции урана из продуктивных растворов выщелачивания твердых РАО сложного солевого состава ионитами различного класса и строения.
4. Результаты исследования по получению концентрата урана из товарного регенерата в виде уранилфосфата аммония и его щелочной отмывки от фосфора.
5. Принципиальные технологические схемы серноокислотной и содово-азотнокислой технологий переработки твердых РАО конверсионного уранового производства с получением концентрата урана.
6. Результаты опытно-промышленных испытаний серноокислотной технологии переработки твердых РАО конверсионного производства.

Степень достоверности результатов работы

Достоверность результатов работы подтверждается большим объемом взаимодополняющих лабораторных исследований, а также согласованием экспериментальных данных с теоретическими положениями, представленными в литературе.

Апробация результатов работы

Основные результаты работы представлены и обсуждены на VII Международной молодежной научной конференции Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020 (Екатеринбург, 2020), VIII Международной молодежной научной конференции Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021 (Екатеринбург, 2021), XXXII Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2021), Молодежной научно-практической конференции "Материалы и технологии в атомной

энергетике" (Москва, 2021). IX Международной молодежной научной конференции Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2022 (Екатеринбург, 2022). XVII Всероссийской научной конференции молодых ученых «НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ. (Новосибирск, 2023).

Публикации

Основное содержание работы представлено в 14 печатных работах, в том числе в 3 статьях, опубликованных в международных научных изданиях, реферируемых в базах данных Scopus и Web of Science, и 11-ти тезисах докладов конференций.

Личный вклад автора

Автором диссертационной работы проводился самостоятельный поиск и анализ научно-технической, отечественной и зарубежной литературы, на основании которого были определены задачи исследования для достижения поставленной цели. Постановка и реализация лабораторных экспериментов, расчеты, анализ и систематизация полученных результатов проводилась автором лично, либо при его непосредственном участии силами научного коллектива.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Работа представлена на 171 листе машинописного текста, содержит 41 рисунок, 54 таблицы.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Твердые радиоактивные отходы уранодобывающих производств

В последние годы в литературе появляется большое количество исследований, затрагивающих вопросы необходимости переработки хвостохранилищ, в том числе урансодержащих. Это диктуется как вопросом экологической безопасности, так и возможностью вовлечения этих отходов в производство урана, поскольку в некоторых из них его содержание сопоставимо с таковым в низкосортных рудах.

Приповерхностное хвостохранилище № 2 АО «ЧМЗ». Приповерхностное хвостохранилище № 2 было построено в 1968 году для размещения гидратных шламов и отходов, образующихся в процессе производства. Хвостохранилище имеет форму шестиугольника общей площадью 450 тыс. м³, проектный объем заполнения составляет 3,5 млн тонн [2]. До 2016 г. АО «ЧМЗ» проводило переработку рудного и химического концентрата урана с получением тетрафторида урана. В связи с переносом производства тетрафторида урана на площадку Северского химического комбината данное направление деятельности ОА «ЧМЗ» было остановлено [3].

Согласно статье 4 «Классификация радиоактивных отходов» Федерального закона № 190 от 11.07.2011 отходы хвостохранилища № 2 относятся к твердым РАО, образовавшимся при добыче и переработке урановых руд.

Согласно существовавшей технологии в процессе производства происходило образование технологических растворов различного состава: азотно-кислых рафинатов стадии экстракции урана, карбонатных маточных растворов стадии ре-экстракции урана и получения кристаллов АУТК, хлоридно-фторидных маточных растворов стадии фторидного аффинажа урана, а также сернокислых растворов дезактивации металлолома и травления изделий из обедненного урана [4]. Объемы растворов, а также накапливающиеся примеси исключали возможность их по-

вторного использования. Поэтому образующиеся оборотные растворы проходили несколько этапов обезвреживания, по отдельным для каждого раствора технологическим цепочкам. Азотнокислые рафинаты и сернокислые растворы обрабатывали известковым молоком. Хлоридно-фторидные маточные растворы нейтрализовали гидроксидом натрия. Карбонатные маточные растворы проходили двухстадийное термическое разрушение с промежуточным известкованием при pH 11-12 [4].

В процессе обезвреживания происходило доизвлечение из растворов основной части радиоактивных металлов, сокращение объемов оборотных растворов, перевод основной части примесных ионов в малорастворимые соединения в виде кальциевых солей и гидроксидов при нейтрализации известковым молоком. Полученные пульпы поступали на в хвостохранилище в процессе которого происходило их отстаивание, осветление жидкой фазы и осаждение твердой. До 1994 г. осветленные декантаты во время весеннего паводка направлялись на сброс в р. Чепца. С 1994 г. по настоящее время осветленные растворы поступают на полигон глубинного захоронения [5].

Таким образом, на основании анионного состава оборотных растворов, а также использованных методов нейтрализации, можно предположить, что осадки хвостохранилища представляют собой смесь соединений кальция (гипса, фторида кальция, карбоната кальция). Уран в процессе переработки оборотных растворов осаждался в виде труднорастворимых солей различных полиуранатов кальция (CaU_2O_7 , CaUO_4 , CaUO_3 , Ca_2UO_6 , Ca_3UO_6). Не исключено присутствие урана в виде различных уранилфторидов (NaUO_2F_3 , $\text{Na}_3\text{UO}_2\text{F}_5$, UO_2F_2), образованных при нейтрализации фторидно-хлоридных маточных растворов и мелкодисперсных частиц тетрафторида урана [6]. С учетом предполагаемой природы твердых РАО хвостохранилища № 2 для их переработку необходимо вести методом выщелачивания.

Извлечение урана из различных типов урансодержащих отходов. Основные работы по извлечению урана из отходов сосредоточены на исследовании способов переработки нерастворимых остатков рудного выщелачивания. В зарубежной литературе данный тип отходов называют «Uranium mining tailing». И в первую очередь это связано с большими объемами подобных отходов, достигающих 2 миллиардов тонн во всем мире [7]. Первоначально добыча урана осуществлялась самыми распространенными и доступными способами: карьерным и шахтным. Перед переработкой добытая руда проходит этапы сортировки и обогащения, на которых происходит отделение пустой породы, а также породы с низким содержанием урана. Пустая порода размещается в хвостохранилищах, а низкосортную руду предприятия стараются вовлечь в переработку с использованием других способов. После извлечения урана из руды нерастворимые остатки выщелачивания размещаются в приповерхностных хвостохранилищах [7]. Урановое хвостохранилище – это отходы, образующиеся в процессе добычи и переработки урана из урановой руды на обогатительных фабриках. Из-за своих больших масштабов, большого количества накопленных в них отходов в основном под открытым небом хвостохранилища являются одними из ключевых источников радиоактивного загрязнения [8-15].

Необходимость разработки метода переработки или утилизации данного типа отходов в первую очередь обусловлена высокой экологической нагрузкой из-за повышенного содержания в них радия, который является продуктом распада ^{238}U и в процессе переработки остается в руде [7, 12]. Так как хвостохранилища являются открытыми, то в процессе хранения в атмосферу происходит постоянное выделение радиоактивного газа радона, который является продуктом распада ^{226}Ra [7, 12, 16].

Кроме того, из-за повышенного содержания серосодержащих руд в некоторых нерастворимых остатках выщелачивания с течением времени происходит их постепенное окисление под действием атмосферных осадков и растворенного в

воде кислорода воздуха. В результате чего происходит закисление осадков, что способствует увеличению степени выщелачивания как урана, так и других тяжелых металлов, таких как свинец, никель, медь, и т.д [14]. Данное явление называется кислотным дренажем горных пород, которое свойственное многим отраслям горнодобывающей деятельности и, в том числе, добыче урана [7, 17-19].

В связи с постепенной выработкой богатых и легкодоступных месторождений урана, а также постоянным увеличением спроса мировой экономики на уран в зарубежной литературе появляется все большее количество сообщений об исследованиях, сосредоточенных на проблеме выделения урана из руд, ранее не рассматривавшихся для добычи урана. Поэтому страны, обладающие урановыми ресурсами не самого высокого качества, инициируют исследования в данной области. В представленных в литературе работах к низкосортной относят руду с содержанием урана менее 0,01 масс.%. Урансодержащая руда в них представлена следующими типами: проницаемыми породами песчаникового типа [20], сланцевыми [20-22] и фосфатными [23] рудами, речными отложениями [24], гранитными породами с мелкой вкрапленностью урановых руд [25]. Также открыты месторождения, в руде которых уран находится в виде трудноскрываемых руд таких как браннерит [26, 27], бетафит [28, 29] и т.д [30]. К их особенностям можно отнести сложность использования классических методов переработки урана за счет сложной минерализации урановых руд, а также вмещающей породы. Поэтому исследования сосредоточены на поиске различных методов интенсификации процесса выщелачивания таких как, применение различных окислителей, предварительная обработка щелочными агентами (NaOH , Na_2CO_3) [31], использование ультразвука [32].

1.2 Выщелачивание урана из низкосортных руд и отходов

Большинство исследований в области выделения малых количеств урана в первую очередь связаны с их извлечением из остатков рудного выщелачивания [8, 21, 31, 33-37], низкосортных руд [20, 22-25, 38-47], а также почв, находящихся

вблизи хвостохранилищ и предприятий, подвергшихся загрязнению ураном [48, 49]. Кроме того, исследуются способы переработки различных урансодержащих отходов, образующихся в результате научно-исследовательской деятельности институтов и предприятий. Содержание урана в таких отходах зависит от конкретной деятельности предприятия и может достигать 15-50 масс. % [50].

Основным способом извлечения урана из различных отходов является выщелачивание. Метод основан на обработке урансодержащего материала растворами кислот и солей. Выбор способа переработки напрямую зависит от физико-химических характеристик урансодержащих отходов, состава вмещающей породы и формы нахождения в ней урана. Для извлечения урана из различных источников в литературе описывается применение растворов серной, азотной, соляной и фосфорной кислот, а также карбоната и бикарбоната натрия.

Проблема переработки низкосортных руд и отходов состоит в том, чтобы использовать наименее затратный способ извлечения из нее урана. В этой связи для извлечения урана из низкосортной руды предлагают использовать метод кучного выщелачивания, который позволяет одновременно обрабатывать большие объемы рудного материала [42]. Основными недостатками данного метода являются продолжительность выщелачивания и соответственно низкая производительность, а также особые требования к характеру пустой породы, в которой заключены частицы урановой руды [42]. Так как метод заключается в орошении рудного материала, сложенного в штабели, выщелачивающим раствором, то основным требованием к руде является размер частиц. Размер частиц руды в штабеле должен с одной стороны быть достаточным для эффективного доступа выщелачивающего раствора к частицам урана, а с другой стороны, обеспечивать необходимую проницаемость рудной массы для подвода выщелачивающего раствора к нижним слоям руды.

Методом переработки руды с низким содержанием урана, позволяющим избежать вышеназванных недостатков, является метод СПВ, который в последние

десятилетия получил широкое распространение для переработки руд с содержанием 0,01-0,001 масс.% урана [42]. Для использования данного метода не требуется поднятие руды на поверхность и, соответственно, рудоподготовка. Однако, для использования метода СПВ руда и рудоносный горизонт должны соответствовать определенным требованиям. Так как при использовании этого метода выщелачивающий раствор через скважины закачивается непосредственно в место залегания руды под землю, то для предотвращения попадания кислых растворов в грунтовые воды, рудное тело должно быть окружено водоупорными непроницаемыми породами, при этом непосредственно руда должна иметь способность к пропусканию выщелачивающего раствора. Таким образом, метод позволяет извлекать уран из достаточно бедных руд, но не подходит для переработки уже накопленных отходов.

В этой связи, после анализа доступной литературы, наиболее подходящим методом переработки осадков хвостохранилищ видится агитационное выщелачивание. Извлечение урана происходит при контакте измельченной руды с выщелачивающим реагентом при постоянном перемешивании.

1.2.1 Выщелачивание урана серной кислотой

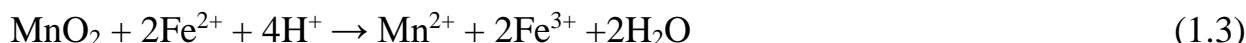
При изучении способов извлечения урана из отходов или низкосортных руд в первую очередь рассматривают сернокислотное выщелачивание. За исключением случаев, когда урансодержащая порода имеет в составе кальцит, доломит и хлорит, наличие которых значительно увеличивает расход кислоты на выщелачивание [42, 51-53]. Основным преимуществом серной кислоты является низкая стоимость, нелетучесть и высокая реакционная способность.

При взаимодействии урана с растворами серной кислоты происходит его растворение с образованием сульфатных комплексных ионов. В зависимости от степени окисления урана в руде будут протекать следующие реакции растворения [12]:



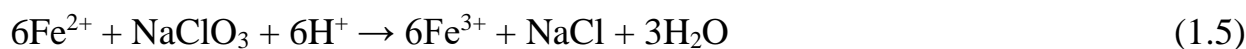
Известно, что простые шестивалентные оксиды урана и его соединения легко растворяются в серной кислоте. Однако, уран в руде, а следовательно, и в отходах может находиться в виде U(IV). Для перевода урана в U(VI) в процессе выщелачивания необходимо использовать окислители.

Наиболее распространенным окислителем в технологии урана является диоксид марганца (MnO_2) в виде размолотого пиролюзита, который добавляют в процессе выщелачивания. Основным его преимуществом является низкая стоимость. Реакция между пиролюзитом и урановой рудой является гетерогенной, и сама по себе протекает медленно. Поэтому необходимо наличие в системе ионов железа, которые являются переносчиками заряда от MnO_2 к UO_2 [42, 45, 54]. На первой стадии MnO_2 окисляет Fe^{2+} по уравнению 1.3, затем трехвалентное железо окисляет уран по уравнению 1.4:



Из уравнения видно, что каждый моль на каждый моль MnO_2 тратится 2 моля кислоты. Коммерческий пиролюзит обычно содержит порядка 40-70% MnO_2 , а остальную часть потенциально могут составлять соединения, увеличивающие потребление кислоты [55].

Другой окислитель – хлорат натрия широко применялся на североамериканских урановых заводах, а также на месторождении «Олимпик Дам» в Австралии [56]. Реакция окисления идет согласно уравнению 1.5:



Согласно уравнению реакции, на каждый моль хлората натрия требуется 3 моля кислоты. Хлорат натрия добавляют в процессе выщелачивания в виде раствора поэтому при его использовании не нужно создание специальных условий перемешивания.

Однако во время выщелачивания с хлоратом натрия в раствор переходят хлорид-ионы, что в дальнейшем может оказать неблагоприятное воздействие на конструкционные материалы и на процесс последующих технологических операций, например, ионного обмена. Порошок хлората натрия имеет риск самовоспламенения при контакте с органикой, что также необходимо учитывать при проектировании технологического процесса.

Перекись водорода также может быть использована в качестве окислителя [36, 51]. Окисление урана с использованием перекиси водорода также происходит через стадию предварительного окисления железа по уравнению 1.6:



Сообщается, что при извлечении урана из хвостов рудного производства добавление H_2O_2 в процессе сернокислотного выщелачивания приводит не только к окислению урана, а также способствует увеличению степени его извлечения за счет разложения сложных минералов пустой породы и увеличения скорости реакции между частицами урана и выщелачивающим агентом [36].

Высокая стоимость перекиси водорода, а также ее химическая активность являются причинами редкого применения в технологических процессах. Однако, так как при использовании перекиси водорода образуется вода, то с точки зрения экологической безопасности ее применение является привлекательным.

Также проводятся исследования по использованию ультразвука для окисления урана. Использование ультразвука в процессе выщелачивания также способствует окислению Fe^{2+} до Fe^{3+} . Экстремальные условия (высокая температура и давление) вызывают образованию радикалов $\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2 которые, являясь сильными окислителями, переводят железо из Fe^{2+} в Fe^{3+} по реакциям (1.9-1.11) [57, 58].



Таким образом, при использовании серной кислоты в качестве выщелачивающего раствора необходимым условием является использование окислителей в случае присутствия урана в не окисленной форме U (IV). Данного недостатка лишено выщелачивание урана азотной кислотой, так как она сама способна проявлять окислительные свойства.

Проблема извлечения урана из отходов и руд с низким содержанием заключается более трудном доступе ВР к частицам урана, что приводит к длительности процесса выщелачивания (8-48 ч) и особого требования к температурному режиму [25, 51, 53]. Поэтому в исследованиях много внимания уделяется различным способами интенсификации процесса выщелачивания [25, 28, 40, 51]. Интенсификация сернокислотного выщелачивания урана достигается за счет создания высокого термодинамического избытка выщелачивающего раствора (0,5-2,0 М), повышенной температуры (60-120 °С), давления, создания окислительных условий, а также более сильного измельчения материала для обеспечения доступа ВР к урансодержащим частицам (не более 74 мкм) [21, 25, 29, 51]. Также, одним из способов интенсификации является введение стадии предварительной щелочной обработки руды [31, 34, 35]. Для избирательного взаимодействия с минералами пустой поро-

ды используется низкая концентрация щелочного раствора, что способствует образованию микропор в частицах и тем самым обеспечивается доступ серной кислоты внутрь урановых минералов. Сообщается, что включение стадии предварительной обработки приводит к увеличению степени извлечения урана на 10-30%. В связи с этим, также изучается поведение минералов пустой породы в процессе сернокислотного выщелачивания урана [22, 54].

1.2.2 Выщелачивание урана с азотной и соляной кислотами

Для извлечения урана из отходов или руд с низким содержанием азотная кислота используется редко из-за ее высокой стоимости. В ходе литературного обзора было обнаружено всего несколько работ, где исследуется применение азотной кислоты для выщелачивания урана из руд и отходов.

Несколько работ посвящено переработке отходов конверсионного уранового производства с применением азотной кислоты [50, 59]. Содержание урана в этих отходах может достигать 50%, а уран представлен в виде уранфторсодержащих соединений. Использование азотной кислоты в качестве выщелачивающего раствора позволяет извлекать уран без использования окислителей, а также использовать метод жидкостной экстракцией для дальнейшей очистки и концентрирования урана.

Также азотнокислое выщелачивание упоминается в нескольких работах по извлечению урана из руд с содержанием до 0,1 масс.% [24, 32]. В работах сравниваются различные выщелачивающие растворы для выбора наиболее подходящего способа извлечения урана. Например, в работе [24] руды из речных отложений подвергались как кислотному, так и щелочному выщелачиванию. Было установлено, что HNO_3 является эффективным выщелачивающим агентом. Однако, наиболее эффективное выщелачивание достигается при использовании 5М H_2SO_4 при температуре 160 °С. В работе [32] сравнивалось выщелачивание руды серной и азотной кислотами при использовании ультразвука для окисления урана. Основ-

ная цель работы заключалась в исследовании влияния ультразвука, однако, результаты работы также свидетельствуют об эффективности азотнокислого выщелачивания урана. Работа [23] посвященная выщелачиванию урана из фосфатной руды азотной и соляной кислотами. Было установлено, при использовании этих кислот достигается высокая степень извлечения урана (>90%) за 20-25 минут при температуре 40 °С.

Наиболее близкой к теме диссертационной работы являются исследования возможности извлечения урана из уран-циркониевых отходов, образованных при производстве и очистке урана в Китае [33]. Содержание урана в этих отходах составляет 1,5 масс.%. Для разрушения силикатной структуры твердой фазы при азотнокислотном выщелачивании осадка было предложено проводить предварительную обработку отходов щелочью. Применение способа позволило увеличить степень извлечения урана с 72 до 99%.

Выщелачивание урана растворами соляной кислоты в литературе освящено мало из-за ее повышенной летучести и коррозионной активности по отношению к конструкционным материалам оборудования. Кроме того, наличие хлорид ионов в ПР затрудняет их дальнейшую переработку с использованием методов экстракции и ионного обмена [52]. Однако данные исследования все же проводились и было установлено, что использование солянокислого выщелачивания позволяет извлекать уран из руд с достаточной эффективностью [23, 24, 59]. Однако оно уступает выщелачиванию урана с использованием серной и азотной кислот.

1.2.3 Выщелачивание урана карбонатными растворами

Карбонатное выщелачивание урана в достаточной мере изучено в настоящее время, однако практически не используется из-за более низкой скорости и полноты протекания процесса, а также дороговизны используемого сырья. По этим же причинам применение карбонатного выщелачивания для извлечения урана из отходов, большинство из которых представлены хвостами рудного производства,

практически не упоминается в литературе. Необходимость его использования возникает при повышенном содержании соединений, активно взаимодействующих с растворами кислот, что значительно увеличивает расход реагентов при кислотном выщелачивании [42, 51, 52].

Карбонатное выщелачивание урана основано на способности урана к образованию растворимых уранилкарбонатных комплексов при взаимодействии с CO_3^{2-} ионами. Основными реагентами при карбонатном выщелачивании являются карбонатные и гидрокарбонатные соли натрия и аммония, последний, однако, используется реже из-за высокой стоимости реагента.

В литературе описываются всего несколько исследований использования карбонатного выщелачивания для извлечения урана из различных отходов [17, 31, 35]. В работах [31, 35] карбонатное выщелачивание применяется на этапе предварительной обработки урановых рудных хвостов перед стадией сернокислотного выщелачивания урана для разрушения структуры осадков. Таким образом, данное исследование направлено на изучение способов интенсификации карбонатного выщелачивания урана из хвостов. Было установлено, что предварительная обработка раствором Na_2CO_3 позволяет извлечь до 90,8% урана из нерастворимых остатков рудного выщелачивания.

Наибольшее внимание заслуживает работа [17] в которой подробно изучалось извлечение урана растворами Na_2CO_3 , NaHCO_3 и их смесью в различных соотношениях. Состав отходов представлен в основном соединениями кальция этрингитом, кальцитом, гипсом и басанитом. Отходы были образованы в ходе нейтрализации кислых дренажных шахтных вод, которые образуются из-за окисления содержащихся в хвостах горнообогатительного комбината сульфидных минералов пустой породы. Было установлено, что полное извлечение урана (100%) достигается при использовании смеси 0,5 М Na_2CO_3 и 1,0 М NaHCO_3 за 20 часов при комнатной температуре без добавления окислителей. Таким образом, карбо-

натное выщелачивание может быть эффективно использовано для извлечения урана из подобного типа отходов.

Несмотря на более низкую эффективность карбонатного выщелачивания в литературе появляются новые исследования возможности использования карбонатного выщелачивания из различных руд. Это связано с постепенным истощением доступного сырья, перерабатываемого с использованием кислот. Например, на крупнейшем российском перерабатывающем предприятии ПАО «Приаргунское производственное горно-химическое объединение» исследуется возможность переработки руды карбонатным способом из законсервированного в настоящее время шестого рудника [47].

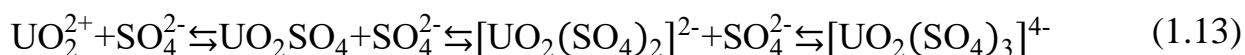
Преимущества карбонатного выщелачивания заключаются, как уже говорилось выше, в возможности уже на стадии выщелачивания отделить уран от большого числа примесей. Также карбонатная среда является менее агрессивной по отношению к конструкционным материалам. Однако, в связи с этим она имеет ряд недостатков. Из-за неагрессивной среды, время контакта руды с выщелачивающим агентом, необходимое для полного извлечения урана в раствор намного выше, чем при кислотном выщелачивании [17]. Из-за этого требуется более мелкое измельчение материала, так как карбонатные растворы не растворяют рудную матрицу и необходимо чтобы зерна целевого компонента были доступны выщелачивателю хотя бы в одной плоскости.

Таким образом, для извлечения урана возможно применение широкого круга реагентов. Наибольшее развитие получили технологии с применением серной кислоты в качестве выщелачивающего раствора, поэтому большинство исследований по переработке ПР выщелачивания связаны с концентрированием урана из сульфатных растворов.

1.3 Сорбционная переработка продуктивных растворов урана различного анионного состава

Сорбционная переработка включает в себя извлечение урана на ионообменных смолах с последующей стадией регенерации (десорбции) насыщенного ионита. В зависимости от среды, в водных растворах уран может существовать в виде различных ионов. Поэтому извлечение урана проводится с использованием различных типов ионитов, катионообменных, анионообменных и хелатных. В большинстве литературных источников приводится сорбция урана из сульфатных растворов, так как серноокислотная схема переработки урановых руд является основной.

В серноокислой среде уран в растворе может существовать в различных ионных формах: катион уранила, недиссоциированный уранилсульфат и сульфатные анионные комплексы различного заряда [25, 29, 42, 59, 60]. В растворе между данными ионными формами существует подвижное равновесие, которое зависит от количества урана и сульфат ионов (уравнение 1.13). Поэтому для извлечения урана из растворов возможно применение ионитов, работающих как по катионообменному, так и анионообменному механизму.



В работе [61] извлечение урана катионитом проводилось с использованием слабокислотного ионита СГ-1 с карбоксильной функциональной группой. Наиболее эффективно сорбция урана происходит в диапазоне рН 2,8-3,5. В этих условиях наряду с обычным ионным обменом уран поглощается с образованием комплексов, как и в случае взаимодействия с карбоновыми кислотами типа щавелевой или уксусной. При этом за счет малой степени диссоциации ионообменные свойства ионита в этих условиях значительно депрессированы, и поэтому такие приме-

си, как Fe (III)/Fe (II), Al (III), Cu (II), Mn (II), сорбируются в небольшом количестве. При $\text{pH} > 3,5$ селективность ионита по урану падает, вследствие увеличения поглощения сопутствующих примесей, а также гидролиза уранилсульфата.

Наибольшее применение получили анионообменные иониты вследствие большей селективности по отношению к урану, так как большинство примесных ионов металлов в сульфатных растворах присутствуют в виде катионов и не извлекаются анионитами. Среди анионитов наибольшее применение получили сильноосновные аниониты с четвертичными аммониевыми основаниями (Ambersep A920U, Dowex Marathon A, Amberlite: CG-400, IRA 910U, IRA 420, INDION GS300, АМП, АМ-п, Lewatit K6267, Lewatit MonoPlus MP600XL, Purolite A500u и Purolite A600u, Purolite A660/4759) [42, 59, 62-72]. Функциональные группы ионитов данного типа обладают повышенным сродством к урану и способны работать в широком диапазоне pH 0-14. В большинстве случаев сорбция урана из сульфатных кислых растворов проводится при pH 1,5-2,0. В этом случае уран представлен анионными комплексами $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ и $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, сорбирующимися анионитами. На сорбцию урана сильноосновными анионитами сильное влияние оказывают анионы Cl^- [73-76], F^- [76], CO_3^{2-} [69], а также некоторые примеси металлов, в частности, Fe (III) и Mo [67, 73, 74]. При сорбции урана из растворов с $\text{pH} < 1$ высокое конкурирующее воздействие оказывают ионы SO_4^{2-} , HSO_4^- в результате чего ёмкость ионитов по урану значительно снижается [63, 69, 73].

В работе [68] была исследована сорбция урана из растворов различного анионного состава сильноосновным анионитом Ambersep A920U в статических условиях. Было установлено, что уран сорбируется только из сульфатных, карбонатных и гидрокарбонатных растворов. Сорбция урана из нитратных и хлоридных растворов не происходит. Рабочая форма ионита оказывает влияние на эффективность извлечения урана. Так, при сорбции урана ионитом в нитратной и хлоридной форме наблюдалась низкая эффективность процесса сорбции, поэтому необходим перевод ионита в сульфатную форму.

В работе [59] исследовалось применение сильноосновных ионитов Dowex Marathon A и IRA 910U при сорбции урана из кислых дренажных шахтных вод ($U - 6-14 \text{ мг/дм}^3$, $SO_4^{2-} - 1400 \text{ мг/дм}^3$, $F^- - 140 \text{ мг/дм}^3$, $Fe - 180 \text{ мг/дм}^3$, $pH - 2,7$). Было установлено, что оба ионита способны к эффективному извлечению урана, СОВ ионитов по урану составила 53 и 66 кг/т для IRA 910U и Dowex Marathon A, соответственно. Отмечено, что в ходе сорбции урана в динамическом режиме на начальном этапе проходила сорбция сульфат ионов из раствора, а затем, по мере насыщения ионитом по урану наблюдалось их вытеснение из фазы ионита. Наличие фторид ионов не оказывало влияние на сорбцию урана.

В работе [63] проводилась сорбция урана на сильноосновном ионите Purolite SGA 600 U/3472 из растворов, полученных при выщелачивании урановой руды следующего состава, г/дм³: $U - 0,66$; $CO_3^{2-} - 8,97$; $HCO_3^- - 8,85$; $SO_4^{2-} - 10,03, 23,83, 32,13$). Было установлено конкурирующее влияние ионов CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} на сорбционную емкость ионита по урану. С увеличением количества сульфат ионов в растворе емкость ионита снижалась с 42,3 до 12,2 кг/м³. После 150 циклов сорбции десорбции емкость ионита составила 39,7% от исходной.

В работе [64] исследовали сорбцию урана сильноосновным анионитом Amberlite CG-400 в присутствии фосфат-ионов. Установлено, что с увеличением pH происходило увеличение сорбируемости урана вследствие образования фосфатных комплексов урана, которые за счет большей плотности заряда имеют большее сродство к иониту. Максимальная емкость ионита Amberlite CG-400 по урану составила 112,36 мг/г.

Сорбция урана из карбонатных растворов возможна только с применением сильноосновных анионитов ввиду их широкого рабочего диапазона pH. При этом также возможно влияние примесных ионов на эффективность извлечения урана, однако в меньшей степени, чем при сорбции из сульфатных сред, ввиду высокой устойчивости карбонатного комплекса урана. В работе [77] показано влияние ионов F^- , CO_3^{2-} и NH_4^+ на сорбцию урана из маточных растворов осаждения АУТК

сильноосновными ионитами ($U - 0,1 \text{ г/дм}^3$, $pH = 9,2$). Было установлено, что присутствие анионов F^- , CO_3^{2-} подавляет сорбцию урана, причем влияние CO_3^{2-} значительно превышает влияние F^- иона. Эффективное извлечение урана достигается в присутствии не более 5 г/дм^3 для фторид-иона и $2,5 \text{ г/дм}^3$ карбонат-иона. Присутствие иона аммония не оказывает влияние на сорбцию урана вплоть до 20 г/дм^3 . Среди трех исследованных ионитов IRA 910 U, имел более высокое сродство к урану чем IRA 402 и Purolite A860 S. В продолжении данной работы [78] проводилась сорбция урана в динамическом режиме из технологических карбонатных растворов ($U - 63 \text{ мг/дм}^3$, $CO_3^{2-} - 4 \text{ г/дм}^3$, $F^- - 0,5 \text{ г/дм}^3$, $NH_3 - 9 \text{ г/дм}^3$, $Fe - 3 \text{ мг/дм}^3$, $Na < 0,1 \text{ мг/дм}^3$, $pH = 9,7$) ионитом IRA 910 U. Определено, что «проскок», установленный на уровне 4 мг/дм^3 , достигается при пропускании 600 колоночных объемов раствора при скорости подачи раствора 2 мл/мин. Полное насыщение ионита ураном достигается за 1163 колоночных объема раствора и полная обменная динамическая емкость составила 40 кг/м^3 . Для десорбции использовали 3 М карбонат аммония, концентрация урана в пике выходной кривой составила $2,7 \text{ г/дм}^3$.

Использование новых сырьевых источников урана, таких как различные отходы, руды сложного состава, морская вода, требует эффективных способов извлечения его из растворов сложного солевого состава. Для селективного извлечения урана из таких растворов с 60-70-х годов исследуют применение средне и слабоосновных (ЭДЭ-10П, АН-2Ф, Amberlite IR 4В, АН-31, Dowex M4195) анионитов, содержащих в своем составе вторичные и третичные аминогруппы [61, 79, 80].

Аниониты типа АН-2Ф могут быть успешно использованы для извлечения урана из растворов с содержанием серной кислоты $20-50 \text{ г/дм}^3$ [81] и до 300 г/дм^3 фосфат-ионов. Также в работах [82, 83] исследовалась возможность сорбции урана ионитом ЭДЭ-10П из растворов H_2SO_4 и $H_2SO_4 - HF$. Было установлено, что исследуемые иониты имеют более высокую сорбируемость по урану в сравнении с сильноосновным анионитом АВ-17. Применение слабо и среднеосновных ионитов

для извлечения урана активно исследуется с 60-х годов прошлого века, однако они не нашли широкого применения в технологии извлечения урана по сравнению с сильноосновными анионитами.

Высокой селективностью обладают иониты, содержащих в своем составе функциональные группы иминодиуксусной [74] и аминокислотной [60, 84, 95], амидоксим [84], а также иониты, с наличием нескольких функциональных групп, например сульфоновой и фосфоновой кислот [86, 87]. Данный тип ионитов содержат группировки, образующие с ураном внутрикомплексные и хелатные соединения за счет проявления координационных связей с атомами O, P, S, N [80, 84]. В работе [84] было установлено, что иониты с бис-(пиколил)аминовой, аминокислотной, иминодиуксусной функциональными группами наряду с ионообменными свойствами способны к образованию комплексов с ураном. В диапазоне 0,0005-2,0 М H_2SO_4 были получены высокие коэффициенты распределения по урану.

Для извлечения урана из азотнокислых сред наибольшее применение получил метод жидкостной экстракции, который, однако, имеет ряд недостатков, связанных с использованием легколетучих органических соединений и растворителей. Поэтому, в качестве альтернативных методов исследуются другие способы извлечения урана с применением метода ионного обмена, а также метода твердофазной экстракции, сочетающий преимущества методов сорбции и экстракции [88-90]. В литературе описывается применение твердых экстрагентов, содержащих в структуре полимерной матрицы селективные по отношению к урану экстрагенты: кислые фосфорорганические (ди-2-этилгексил фосфорная кислота, Суанех 923, 272, РС-88А, производные дифосфоновых кислот), нейтральные (трибутилфосфат), а также основные экстрагенты (триактиламин). В качестве твердой матрицы выступали иониты Amberlite серии XAD, Amberchrom CG-71, различные сополимеры стирола и дивинилбензола, силикагель, силанизированный диоксид кремния, диатомид и активированные угли [88, 89, 91, 92]. Синтезированные

ионообменные материалы имеют высокую экстракционную способность по отношению к урану, характеризуются высокой селективностью при разделении U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III).

Извлечение урана из азотнокислых растворов методом ионного обмена широко освещено в работах Лызловой Е.В. [93-95] и Некрасовой Н.А. [96, 97] и ряда других авторов [98, 99].

Сорбция урана из азотнокислых растворов возможна при использовании катионитов с различными функциональными группами: сульфоновой (КУ 2-8, Tulsion A 3663, Resinex KW-8, Purolite C 100), фосфоновой (КФП-12, КРФ-20, Purolite D 5041), карбоновой (СГ-1, КБ-2, КБ-4, PFC-104, Resinex КН, Resinex KW-Н, Purolite C 104 FL, Dowex Mac 3) кислот; аминофосфорнокислых (АНКФ-80, АНКФ-86), аминометилфосфоновых (Lewatit TP 260), иминодифосфоновых (Purolite S950) амфолитов, а также амфолитов с несколькими функциональными группами (Purolite S957) [93-97, 99]. Кроме того, исследовалось также извлечение урана из азотнокислых растворов с применением сильнокислотных анионитов PFA-600, Purolite A 600, Purolite A 560, Purolite A 580, АМ, АМП [98]. Было установлено, что с увеличением концентрации HNO_3 емкость сульфокислотных катионитов снижается. Наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к урану обладают иониты, имеющие в своей структуре фосфор и азотфосфорсодержащие функциональные группы. Извлечение урана методом ионного обмена можно проводить из растворов содержанием HNO_3 от 10^{-5} до 7 моль/дм³, используя различные типы ионитов. На сорбцию урана в различной степени влияет наличие примесных катионов (Ca^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Cr^{2+} , Fe^{3+}) и анионов (F^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

После достижения полного насыщения ионита на стадии сорбции, когда концентрация урана на выходе будет равна концентрации урана на входе, проводится регенерация ионита посредством вытеснения ионов сорбируемого вещества ионами десорбирующего раствора. В результате чего происходит концентрирование целевого компонента в меньшем объеме [78]. Основная фракция товарного ре-

генерата, содержащая 90-95% урана, выводится на дальнейшую переработку, а остальные фракции являются оборотными и направляются на доукрепление и приготовление десорбирующих растворов.

При выборе десорбирующего раствора важно, чтобы целевой компонент извлекался полностью, при этом объем вымывающего раствора должен быть минимален для большего концентрирования целевого компонента [78]. В качестве десорбирующих реагентов применяются концентрированные и разбавленные минеральные кислоты, соли, а также их смеси.

Наиболее доступным десорбирующим раствором является раствор NaCl основное преимущество которого заключается в широкой доступности и низкой стоимости. Для предотвращения процесса гидролиза урана растворы NaCl подкисляют HCl или H₂SO₄ [67, 100]. Для десорбции урана также применяются концентрированные растворы серной кислоты (1,0-2,0 М) [69]. При этом, множество авторов отмечают, что десорбция с использованием нитратных растворов происходит эффективнее. В процессе десорбции требуется меньшее количество раствора и максимальная концентрация урана в товарном десорбате выше. В качестве нитратных десорбирующих растворов применяются растворы HNO₃, либо подкисленные растворы нитрата аммония [69, 86, 101]. Не подкисленные растворы нитрата аммония, разбавленные растворы кислот, сульфат аммония и концентрированные растворы серной кислоты вымывают уран медленно и с расходом больших объемов [102]. Несмотря на преимущества использования нитратных десорбирующих растворов их применение ограничивается стоимостью реагентов, а также необходимостью введения дополнительной стадии денитрации ионита, так как попадание нитрат ионов в продуктивные растворы подавляет сорбцию урана анионитами.

Для снижения расхода нитратных растворов в процессе десорбции на предприятиях РФ успешно применяются различные нитратно-сульфатные смеси [103, 104].

При извлечении урана из карбонатных растворов десорбцию ведут с использованием карбонатных солей: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 , Na_2CO_3 с добавлением NaCl [78, 94, 105]. Высокие концентрации карбонат ионов в десорбирующем растворе обеспечивают эффективное извлечение урана из фазы насыщенного ионита. Кроме того, в данных условиях не происходит изменения pH системы, что положительным образом сказывается на эксплуатационных характеристиках ионитов. Однако, в некоторых случаях, при сорбции урана из кислых растворов, использование карбонатных растворов на стадии десорбции допускается, так как извлечение другими реагентами неэффективно [94].

1.4 Способы получения концентрата урана из товарного регенерата

Существует несколько способов осаждения урана из водных растворов. Выбор реагента осадителя зависит от компонентного состава руды и продуктивного раствора и, соответственно, от реализованной технологии извлечения, а также от стоимости и доступности реагента-осадителя. В настоящее время различные предприятия урановой промышленности используют следующие реагенты-осадители: гидроксид натрия, гидроксид магния, пероксид водорода, углеаммонийные соли, и сжиженный или газообразный аммиак, перекись водорода.

На предприятиях Индии широко использовалась технология, при которой уран осаждается в виде полиураната магния, что было связано с дешевизной и доступностью реагента-осадителя [42, 106]. Получаемый таким методом продукт содержит значительное количество примесей и в настоящее время практически не используется. Кроме случаев, требующих удешевления технологий, например, при добыче урана из низкосортных руд [42].

Гидроксид натрия также используется редко, что связано низким качеством получаемых концентратов урана [107, 108]. В работе [107] проводили осаждение насыщенных растворов урана гидроксидом натрия. Степень осаждения при $\text{pH}=7,0-8,0$ составила 99,93%, полученные осадки характеризуются малым сред-

ним диаметром частиц и низкой скоростью фильтрации, даже для образцов, полученных при высокой температуре. Согласно результатам химического анализа урановый концентрат, содержит 56-58% урана и не соответствует установленным требованиям по содержанию бора, магния и серы.

Поэтому в настоящее время наиболее применяемым реагентом осадителем является аммиак. Метод осаждения урана аммиаком применяется с 50-х годов XX века, достаточно хорошо изучен и реализован в промышленных технологиях многих стран [46, 69, 100, 108-113]. Проведение процесса осаждения аммиаком характеризуется простой аппаратного оформления, относительно низкой стоимостью, а также возможностью регулирования процесса осаждения для получения концентрата урана необходимого состава и качества [104, 114]. К недостаткам данного метода можно отнести невозможность его использования при необходимости создания рН осаждения выше 9,5. Например при осаждении урана из карбонатных растворов для их разрушения требуется создание высокого рН, в данном случае используют NaOH как осадитель.

Для осаждения урана из карбонатных растворов необходимым условием является разрушение карбонатного комплекса, которое проводят при увеличении $\text{pH} \geq 11,6$ раствором щелочи, либо снижением рН до 3-5 с использованием кислот и затем осаждением в виде полиураната натрия или аммония. Также разрушение карбонатного комплекса проводят за счет его термогидролиза под действием высоких температур [78].

Использование раствора карбоната аммония на стадии десорбции позволяет избежать разрушение карбонатного комплекса за счет кристаллизации уранилтрикарбоната аммония. Также на предприятиях РФ успешно применялась технология осаждения урана из нитратно-сернокислых растворов растворами углеаммонийной соли из-за доступности и низкой стоимости реагента [108].

На предприятиях урановой промышленности Казахстана успешно используется осаждение урана перекисью водорода. Выбор пероксида водорода в качестве

реагента-осадителя обусловлен в первую очередь, получением концентрата урана высокого качества без дополнительных стадий аффинажа. Поэтому в настоящее время уделяется большое внимание изучению осаждения урана в виде UO_4 , так как по сравнению с другими методами осаждения имеет следующие преимущества: предотвращение соосаждения других металлов; получение желтого кека повышенной чистоты; производство кристаллического и легко обрабатываемого продукта [115-118]. Однако осаждение пероксидом более сложный и трудоемкий процесс, при использовании которого важно найти, оптимизировать и контролировать большое число параметров: рН осаждения, температура, продолжительность осаждения и выдержки. К тому же данный метод требует больших затрат на реагент-осадитель, так как при осаждении необходим избыток для полного извлечения урана из раствора. Помимо высокой стоимости пероксид является агрессивным реагентом, для использования которого требуется дорогостоящее, коррозионностойкое оборудование.

Выводы по главе 1

1. Проблема накопления твердых радиоактивных отходов урановых рудных и аффинажных производств существует во многих странах, развивающих атомную отрасль. Приповерхностные хвостохранилища несут в себе потенциальную экологическую угрозу экологии прилегающих территорий. Переработка твердых РАО хвостохранилищ является перспективным методом ликвидации ядерного наследия с извлечением ценных компонентов.

2. Выбор способа переработки РАО определяется физико-химическими характеристиками вмещающей матрицы отходов. Для переработки твердых РАО наиболее перспективным является метод кислотного и щелочного выщелачивания, позволяющий с высокой эффективностью извлекать уран из руд и материалов различного состава и свойств.

3. Для концентрирования урана из ПР выщелачивания предпочтительнее использовать метод ионного обмена, позволяющий извлекать и концентрировать уран из растворов любого ионного состава, а широкий выбор доступных ионообменных материалов позволяет подобрать ионит, обеспечивающий селективное извлечение урана. Получение концентрата урана напрямую зависит от организации метода выщелачивания урана из твердых РАО и последующей сорбционной переработки ПР.

2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗА

2.1 Определение физико-химических характеристик твердых радиоактивных отходов

Для исследования из хвостохранилища № 2 АО «ЧМЗ» было отобрано 20 кг твердых РАО. Усреднение и сокращение исходной пробы проводили методом кольца и конуса с последующим квартованием с целью получения представительной пробы шлама. Масса усредненной пробы для исследования физико-химических характеристик составила 4 кг. Представительная проба шлама была высушена при 60 °С в сушильном шкафу и растерта до порошкообразной формы в керамической ступке.

Для определения влажности использовали гравиметрический метод. Сушку проб осадка проводили на воздухе при комнатной температуре, а также в сушильном шкафу с принудительной конвекцией при температуре 40-120 °С. Изменение массы осадков фиксировали после 6 часов непрерывной сушки, а затем каждый час до постоянного значения. Эксперимент проводили в трех параллелях для каждого значения температуры. Суммарная относительная погрешность метода составила 5%

Установление фазового состава исходных образцов шлама, нерастворимых остатков выщелачивания и концентратов урана проводили методом РФА. Рентгенограммы получены при помощи дифрактометра STADI P (STOE, Германия). Качественный анализ рентгенограмм осуществлялся с помощью базы данных порошковой рентгеновской дифракции ICDD PDF-2 Release 2016 [119]. Количественный анализ был выполнен при помощи метода Ритвельда с использованием данных рентгенографии.

Установление химического состава исследуемых твердых образцов проводили методом волнового рентгенофлуоресцентного анализа с использованием

спектрометра ARL ADVANT'X 4200W (Thermo Scientific, Швейцария). Пробоподготовку образцов для анализа проводили методом прессования. Таблетирование образцов проводили на полуавтоматическом прессе Vaneox-40T Automatic (Fluxana, Германия) за одну стадию при нагрузке 10 т в течении 10 с. Диаметр полученной таблетки составлял 40 мм. В качестве связующего вещества использовали борную кислоту марки ХЧ.

Также химический состав твердых образцов устанавливали методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS и ICP-AES) с применением спектрометров NexION 350x (PerkinElmer, США) и Optima 2100 DV (PerkinElmer, США). Для этого твердые пробы вскрывали с применением смеси концентрированных азотной и соляной кислот, взятых в соотношении 1:3 по объему (царская водка). Отбирали массу навески осадка - $0,1 \pm 0,0005$ г., добавляли 10 см^3 смеси кислот, затем раствор нагревали и выдерживали при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ до окончания выделения бурого газа. После остывания раствор количественно переносили в мерную колбу на 200 см^3 и доводили до метки дистиллированной водой. Относительное отклонение результатов анализа (RSD) составляло не более 5%.

Исследования гранулометрического состава исходного шлама и нерастворимых остатков выщелачивания осуществляли с использованием лазерного дифракционного анализатора Analysette 22 «NanoTec plus» (Fritsch, Германия). Измерения проводили в ячейке мокрого диспергирования в водопроводной воде с использованием ультразвука. Воздушно-сухой образец помещали в измерительную ячейку и измеряли в трех параллелях в диапазоне 0,04-2000 мкм. Относительная погрешность измерений составляет 5%. Для расчета распределения частиц по размеру использовалась теория Фраунгофера [120].

Твердые РАО и нерастворимые остатки выщелачивания исследовали с помощью СЭМ, РСМА и ИК-спектроскопии. Исследование образцов проводили на двухлучевом электронно-ионном растровом микроскопе Auriga CrossBeam (Carl

Zeiss NTS, Германия) с приставкой для микро рентгеноспектрального анализа Oxford X-Max 80 (Oxford Instrumets, Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 280 пА. Изображение поверхности получали при помощи детектора обратно-рассеянных электронов в режиме композиционного контраста (контраст от среднего атомного номера). Распределения элементов по поверхности частиц изучали с помощью метода ЭДС.

Для исследований исходного шлама методом ИК-спектроскопии были взяты пробы, полученные в ходе процесса сушки осадка при различных температурах (20-120 °С). Исследования проводили на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 (Bruker, Германия), спектры обрабатывали при помощи программного обеспечения Opus «V. 6.5». Измерения проводили на твердофазных образцах с использованием метода таблетирования исследуемого вещества с бромистым калием по следующей методике. Навеску бромида калия массой 0,3 г истирали с исследуемым образцом (в массовом соотношении 100:1) в агатовой ступке до получения однородного порошка. Смесь исследуемого образца и бромида калия прессовали под вакуумом при помощи ручного гидравлического пресса Specac GS15011 (SelectScience, Великобритания) под нагрузкой 7 тонн, время прессования 1 минута. Полученную таблетку помещали в измерительную камеру прибора с последующим снятием спектра образца в области 400-4000 см⁻¹.

Удельную суммарную альфа- и бета активность осадка измеряли на альфа-бета-радиометре УМФ-2000 (Доза, Россия). Две навески образца наносили на латунную кювету площадью 5 см², добавляли этиловый спирт, усредняли осадок до однородного слоя и сушили в сушильном шкафу при 90 °С. Каждую полученную пробу измеряли на радиометре дважды по 2000 с. Относительная погрешность измерений – 15%

Для определения радионуклидного состава осадка и удельной эффективной активности природных радионуклидов использовали гамма-бета-спектрометр МКС-АТ1315 (Атомтех, Беларусь) со сцинтилляционным NaI (Tl) детектором

размером 63×63 мм в стандартной геометрии (сосуд Маринелли 1 дм³), время измерения – 12000 с. Диапазоны измерений активности для радионуклидов, Бк/кг: от 3 до 10⁴ для ²²⁶Ra и ²³²Th, от 30 до 2·10⁴ для ⁴⁰K. Доверительные границы относительной погрешности – ±20%.

Установление изотопного состава урана в твердых РАО проводили методом альфа-спектрометрии с использованием альфа-спектрометре Мультирад-АС (НТЦ «Амплитуда», Москва). Перед измерением проводили предварительную радиохимическую подготовку проб, включающую выщелачивание урана из твердого РАО, сорбционную очистку от мешающих радионуклидов и приготовление счетного образца электролитическим способом [121]. По результатам измерения трех подготовленных проб определяли площадь альфа-пигов различных изотопов урана и рассчитывали изотопный состав урана. Относительная погрешность измерений – 15%.

При проведении лабораторных исследований и анализа использовали реактивы марки ХЧ.

2.2 Выщелачивание урана из твердых радиоактивных отходов

Выщелачивание урана растворами кислот проводили в фторопластовом стакане объемом 1 дм³, выщелачивание растворами карбоната натрия вели в термостойком стеклянном стакане объемом 1 дм³. Масса разовой загрузки подготовленной пробы шлама составляла 100±0,5 г. Процесс выщелачивания урана вели при различных отношениях твердой и жидкой фаз (Т:Ж), при постоянном перемешивании верхнеприводной мешалкой (300 об/мин), при различной температуре (20-100 °С) и концентрации выщелачивающего агента. Время выщелачивания составило 3-4 часа, при исследовании кинетики выщелачивания – 24-28 ч. Для минимизации потерь раствора при испарении реактор герметизировали. Содержание урана в исходном осадке составило 0,150±0,05 %.

По окончании процесса выщелачивания пульпу фильтровали на установке вакуумной фильтрации и трижды промывали нерастворимый остаток в дистиллированной воде репульпацией при соотношении Т:Ж = 1:5. Для предотвращения фазовых переходов кеки выщелачивания сушили при 60 °С до постоянной массы, определение влажности проводили гравиметрическим методом. Определение химического состава продуктивных и промывных растворов, а также нерастворимых остатков выщелачивания проводили методами ICP-AES и ICP-MS. На основании результатов анализов определяли степень извлечения элементов на стадии выщелачивания.

Двухстадийное выщелачивание урана карбонатом натрия и азотной кислотой проводили в три этапа:

1. Конверсия гипса, содержащегося в исходном осадке раствором карбоната натрия. Процесс конверсии проводили в термостойком реакторе на 1 дм³ при Т:Ж = 1:4, при постоянном перемешивании верхнеприводной мешалкой (300 об/мин) в течение часа при концентрации карбоната натрия 50-200 г/дм³ при температуре 80 °С.

2. Фильтрация пульпы без и с промывкой нерастворимого остатка. При проведении эксперимента с промывкой осадка пульпу после первого этапа фильтровали и единожды промывали осадок репульпацией в течение 10 минут в дистиллированной воде при соотношении Т:Ж = 1:5.

3. Выщелачивание азотной кислотой. После фильтрации осадок количественно переносили в термостойкий стакан объемом 1 дм³ и проводили выщелачивание в течение 3 часов раствором азотной кислоты с концентрацией 100-160 г/дм³ при температуре 80 °С.

Последующие операции фильтрации, промывки, сушки и анализа нерастворимого остатка, а также анализ технологических растворов проводили аналогично методике, описанной выше.

2.3 Анализ химического состава продуктивных растворов

Содержание кислоты в исследуемых растворах определяли методом прямого титрования H^+ - ионов. Для этого в коническую колбу вместимостью 250 см^3 отбирали аликвоту исследуемого раствора 0,5-1,0 см^3 (в зависимости от кислотности), добавляли 100 см^3 дистиллированной воды, 1 каплю индикатора метилового-оранжевого и титровали 0,1 М раствором едкого натра до перехода окраски из розовой в соломенно-желтую.

Для определения количества CO_3^{2-} и HCO_3^- - ионов в растворе в коническую колбу вместимостью 250 см^3 отбирали аликвоту 0,5-1,0 см^3 исследуемого раствора, добавляли 100 см^3 дистиллированной воды, 2 капли индикатора фенолфталеина и титровали 0,1 М раствором HCl до исчезновения розовой окраски, указывающей на присутствие карбонат ионов в растворе. Относительная погрешность – $\pm 10\%$.

При необходимости определения количества бикарбонат ионов после титрования ионов CO_3^{2-} - ионов добавляли 2 капли индикатора метилового-оранжевого и титровали 0,1 М раствором HCl до перехода из желтой окраски в розовую. Относительная погрешность – $\pm 7\%$.

Концентрацию фтора в растворах определяли методом потенциометрии. Измерения проводили при помощи фтор-селективного электрода и настольного иономера FiveEasy Plus (Mettler Toledo, США) методом прямой калибровки.

Определение химического состава растворов проводили методами ICP-AES и ICP-MS с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Optima 2100 DV (PerkinElmer, США) и масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexION 350x (PerkinElmer, США). Калибровку приборов осуществляли при помощи стандартных калибровочных растворов PerkinElmer, а также растворов ГСО. Относительное отклонение результатов анализа (RSD) составляло не более 5%.

2.4 Исследование сорбционной переработки продуктивных растворов

Подготовку ионитов к исследованиям проводили в соответствии с ГОСТ 10896-78 [122]. Перевод ионита в рабочую форму осуществляли растворами кислот с концентрацией 20-25 г/дм³. Для этого ионит в набухшем состоянии помещали в ёмкость с приготовленным раствором соответствующей кислоты или соли (H₂SO₄, HNO₃, Na₂CO₃) и выдерживали в течение суток при постоянном перемешивании, затем ионит отмывали от кислоты дистиллированной водой до pH~5 в промывном растворе. Для получения ионита в воздушно-сухом состоянии проводили его сушку на воздухе при комнатной температуре.

Определение СОЕ ионитов по урану проводили с использованием ПР, наработанного в процессе выщелачивания твердых РАО. Навеску ионита в воздушно-сухом состоянии помещали в емкость с крышкой и заливали продуктивным раствором в соотношении Т:Ж=1:1000, емкости с ионитом и раствором помещали на возвратно-поступательный встряхиватель US-1350L (ULAB, КНДР). Время контакта фаз для установления сорбционного равновесия составляло 7 суток. По окончании эксперимента ионит отделяли от маточного раствора, который, затем анализировали на содержание урана методом ICP-AES.

Сорбцию урана в динамическом режиме вели на лабораторной сорбционной установке, включающей в себя перистальтический насос IPC8 (Ismatec, Германия), стеклянную сорбционную колонку диаметром 15 мм и автоматический коллектор фракций OMNICOLL (LAMBDA Laboratory Instruments, Швейцария). Продуктивный раствор подавали в колонку сверху вниз. Объем загрузки предварительно набухшего ионита составлял 5 см³. Удельная объемная нагрузка на колонку составляла от 1,5 до 5 колоночных объема раствора за 1 час в зависимости от эксперимента. Первые 24 часа пробы отбирали через каждый час, следующие 2 суток через 4 часа, далее через 8 часов до полного насыщения ионита в колонке.

Исследование десорбции урана в статическом режиме проводили, приводя в контакт 1 см³ предварительно насыщенного по урану ионита с 10 см³ десорбирующего раствора. Перемешивание ионита с раствором осуществляли на лабораторном встряхивателе Trayster, (ИКА, Германия) в течение 24 часов при комнатной температуре. По окончанию эксперимента ионит отделяли от раствора при помощи фильтрации. Содержание урана в растворе определяли методом ICP-AES. По данным анализа рассчитывали степень десорбции урана.

Десорбцию урана в динамическом режиме проводили на лабораторной сорбционной установке, описанной ранее. Десорбирующий раствор подавали в колонку снизу в верх. Удельная объемная нагрузка на колонку составляла 1,5 колоночных объема раствора за 1 час. Пробоотбор осуществляли каждый час в течение 24 часов. Определение урана в растворе проводили методом ICP-AES, по результатам анализа рассчитывали степень десорбции и строили выходные кривые. В качестве десорбирующих растворов были использованы: нитрата аммония, серная кислота и их смеси, азотная кислота, хлорид натрия, раствор УАС.

При использовании углеаммонийной соли десорбцию вели вышеописанным способом, с тем лишь отличием, что использовали сорбционную колонку, снабженную водяной рубашкой для поддержания повышенной температуры 50 °С процесса. Циркуляцию и нагрев теплоносителя обеспечивали при помощи перистальтического насоса Cole Parmer L/S Economy Drive (MasterFlex, США) и термостата Compatible Control CC2 (Huber, Германия).

3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ИЗ НИХ УРАНА РАЗЛИЧНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

3.1 Физико-химические свойства твердых радиоактивных отходов

Физико-химические характеристики вмещающей уран матрицы твердого РАО являются определяющими критериями дальнейшей технологии извлечения урана, а также на принципиальную возможность и необходимость проведения стадии обогащения, предварительной подготовки продукта. На конечный выбор ВР для извлечения урана влияют состав, свойства, размер частиц основных компонентов сырья, характер распределения урана, а также форма его нахождения в твердом РАО. Поэтому первый этап работы заключался в исследовании твердых РАО хвостохранилища № 2 АО «ЧМЗ» с помощью комплекса современных физико-химических методов.

3.1.1 Фазовый и химический состав

Из представительной пробы твердых РАО после операции усреднения отобранные образцы были высушены при различной температуре. После этого проведен их рентгенофазовый анализ для оценки изменения фазового состава в процессе сушки. Результаты анализа представлены в таблице 3.1.

В ходе РФА установили, что шлам преимущественно состоит из сульфата (40-60%), карбоната (22-40%) и фторида кальция (10-14%). Кроме того, в составе присутствует также оксид кремния до 7%, высокогидратированные сульфаты алюминия (~4%) и железа (4-9%) и сложное гидратированное соединение $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (7-10%) идентифицированное как минерал таумасит [123]. Таумасит – минерал, который входит в группу этtringитов гидратированных сульфатов кальция [124]. В природе он образуется в качестве вторичной фазы

в основных метаморфических и магматических породах, а также является продуктом сульфатной коррозии бетона.

Таблица 3.1 – Фазовый состав и влажность твердых РАО при различных режимах сушки

Фазовый состав	Содержание фазы, масс. % при различной температуре сушки, °С					
	20	40	60	80	100	120
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	45,8	48,5	49,8	60,2	-	-
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	41,4	46,6
CaCO_3	29,4	22,6	25,6	21,7	39,5	33,2
$\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	7,7	10,3	9,9	-	-	-
CaF_2	13,2	14,3	10,5	12,6	11,5	12,7
SiO_2	3,9	4,3	4,2	1,2	7,1	6,6
$\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	4,3	-	-
$\text{Fe}_{4,16}(\text{SO}_4)_{0,92}\text{O}_{2,32}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	0,5	0,9
Количество удаленной воды из исходного образца, масс. %	32,7	34,3	35,2	39,9	44,5	44,6

Известно, что для его образования необходимо наличие в системе силиката кальция, сульфат- и карбонат-ионов, а также избыточной влажности и низкой температуры, однако единого мнения по поводу точного механизма нет. Считается, что его образование может происходить двумя путями, прямым и косвенным [123]. При прямом пути его появление происходит при взаимодействии гидрата силиката кальция с кальцитом в присутствии воды и несвязанных сульфат ионов по уравнению 3.1.



При косвенном пути таумасит формируется через стадию образования фазы этtringита ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). Далее этtringит вступает в реакцию с гидратом силиката кальция и карбонатами с образованием таумасита. Ключевым различием между двумя механизмами, как отмечают авторы [125], является наличие этtringита в качестве исходного материала для косвенного пути формирования таумасита.

Так как при анализе твердых РАО методом РФА фаза этtringита не была обнаружена, то это может косвенным образом указывать на прямой механизм образования таумасита.

Определение удаленной из образца воды при различной температуре показало, что ростом температуры сушки с 20 до 60 °С происходит снижение массы осадка на 33-35% связанное с удалением поверхностной влаги. Дальнейшее снижение массы осадка связано с фазовыми превращениями, происходящими в структуре осадка. При температуре выше 60 °С происходит разложение соединения $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с удалением кристаллизационной воды, также при температуре выше 80 °С происходит дегидратация сульфата кальция с переходом в полугидратную форму [126].

Собственная фаза соединений урана в ходе РФА обнаружена не была, однако по результатам рентгенофлуорисцентного химического анализа содержание урана в твердом РАО составляет 0,15 масс.% (таблица 3.2). Полученные в ходе рентгенофлуоресцентного анализа данные согласуются с результатами рентгенофазового анализа относительно основных элементов химического состава шлама, таких как кальций, сера, фтор, кислород, углерод кремний. Помимо данных элементов зафиксировано значительное содержание: Mg, Fe, Al, Na и Cl.

Таблица 3.2 – Химический состав твердых РАО

Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %	Элемент	Содержание, масс. %
U	0,150	Fe	0,81	Ti	0,03
O	37,98	Al	0,67	Ni	0,01
Ca	30,93	N	0,58	Cr	0,01
S	11,09	Na	0,17	Sr	0,01
F	7,04	Cl	0,15	Zr	0,01
Si	3,10	Mn	0,06	Sc	0,01
C	2,47	P	0,05	Cu	0,004
Mg	1,78	K	0,03	Mo	0,001

3.1.2 Гранулометрический состав и сканирующая электронная микроскопия

Кривая среднего диаметра частиц, построенная по результатам гранулометрического анализа, имеет бимодальное распределение с пиками на 50-60 мкм и 2-3 мкм (рисунок 3.1). Средний диаметр частиц осадка составил 29 мкм.

Два пика кривой распределения обусловлены морфологией частиц осадка. Известно, что кристаллы гипса имеют игольчатую структуру и в общем виде представляют из себя вытянутые палочки. Таким образом, в ходе измерения размера частиц был учтен как продольный, так и поперечный размер частиц. Для более достоверного уточнения морфологических особенностей осадка провели его исследования при помощи СЭМ, результаты представлены на рисунке 3.2. Структура осадка представлена частицами осколочной формы различного размера.

На снимках наблюдаются как крупные частицы размером 100-500 мкм, представленные на рисунке 3.2а, так и мелкие частицы в форме палочек шириной 1-2 мкм и длиной до 10 мкм, представленные на рисунке 3.2б-д. Химический со-

став данных частиц (точки 3, 5), установленный методом РСМА, указывает на то, что данные частицы являются гипсом, так как они состоят преимущественно из кальция, серы и кислорода (таблица 3.3). Также, в составе осадка также были обнаружены отдельные частицы (точка 4) по составу, предположительно являющиеся фторидом кальция.

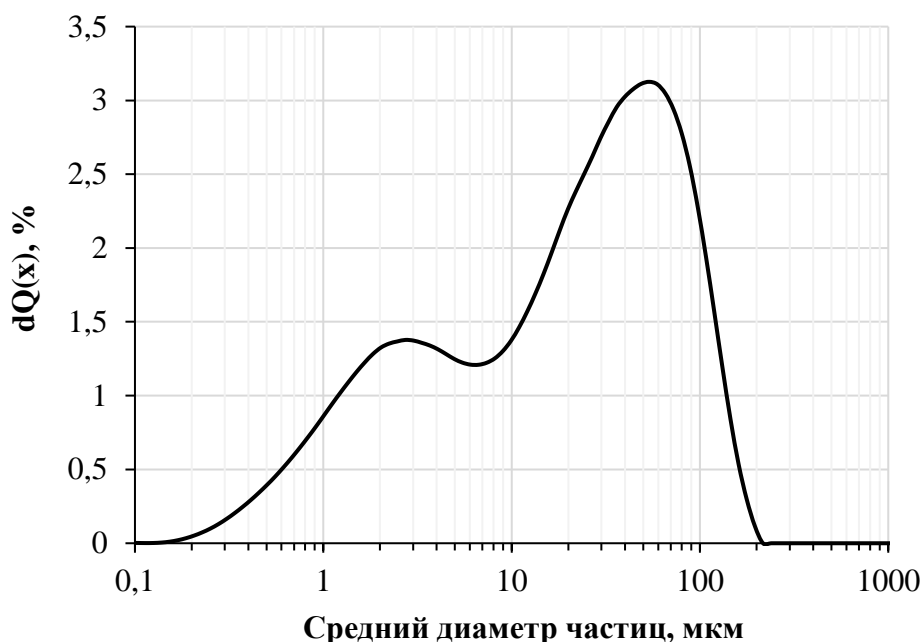
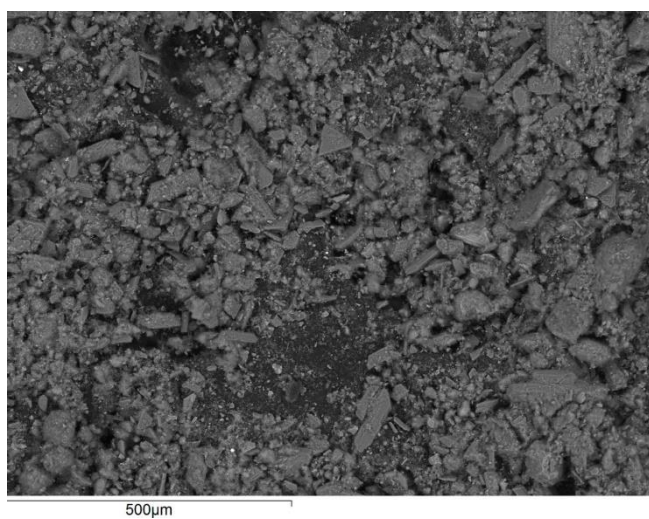
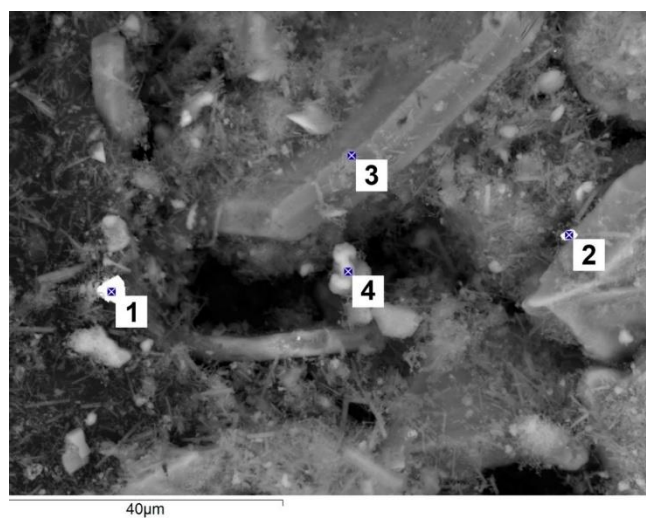


Рисунок 3.1 – Дифференциальное распределение частиц твердых РАО по размеру

Так как съемка образцов проводилась в режиме композиционного контраста от среднего атомного номера, то были обнаружены отдельные частицы, содержащие уран (рисунок 3.2 б-д). Анализ данных частиц методом РСМА показал, что в них совместно с ураном (точки 1-2, 6-8) присутствует значительное количество О, F, S и Ca, а в нескольких таких частицах обнаружен азот (таблица 3.3). Исходя из полученных результатов РСМА можно предположить, что уран в осадке находится в виде полиуранатов кальция или аммония, также нельзя исключать присутствие урана в виде частиц уранилтрикарбоната аммония.



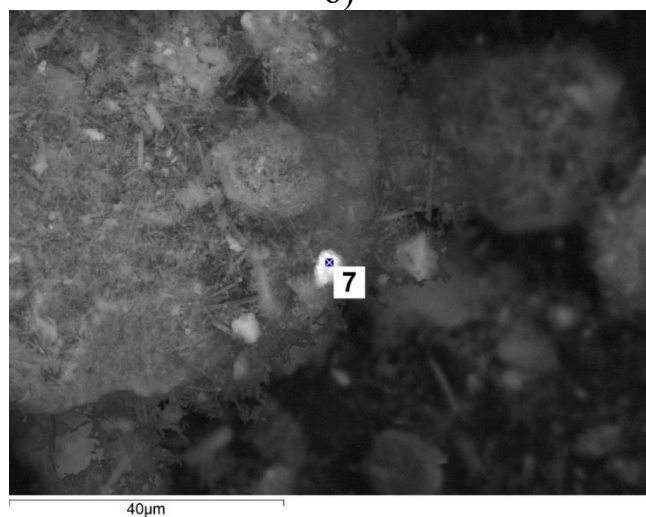
а)



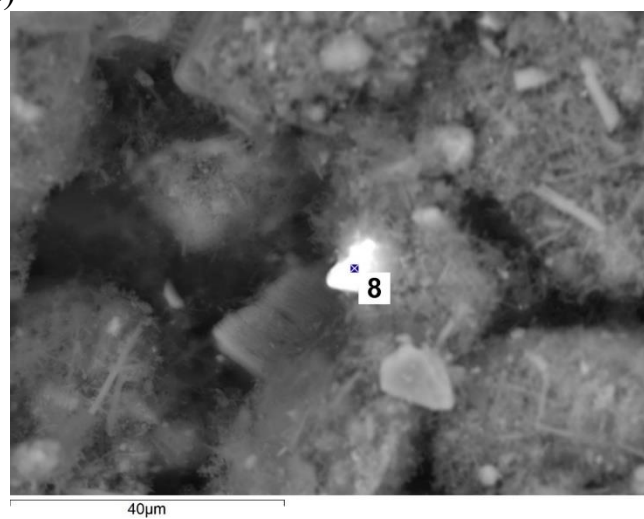
б)



в)



г)



д)

а-д – точки анализа отдельных частиц шлама

Рисунок 3.2 – Электронные снимки поверхности исходного шлама

Таблица 3.3 – Рентгеноспектральный микроанализ отдельных частиц твердого РАО

Элемент	Атомная доля элементов в точке анализа, %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
N	55,1	31,2	-	-	-	-	-	-
O	27,5	36,5	80,5	19,3	72,2	60,9	58,3	56,9
F	5,7	20,6	5,2	64,7	7,9	8,5	13,0	-
Mg	0,6	0,8	-	0,4	0,6	-	1,7	5,7
Al	-	0,4	0,2	0,2	0,2	-	1,0	1,5
Si	0,6	1,0	0,2	0,6	0,6	2,1	6,5	3,0
S	0,6	1,1	7,2	1,0	9,4	1,7	2,6	2,3
Ca	2,0	4,7	6,8	13,8	9,2	6,3	11,7	8,1
U	8,1	3,8	-	-		20,5	5,2	22,5

Также в ходе РСМА были обнаружены отдельные частицы, состоящие преимущественно из металлов: Fe, Mn, Cr, представленные на рисунке 3.3, являющиеся, по-видимому, частицами сталей, попавших на шламохранилище в результате сброса хозяйственно-бытовых вод после проведения ремонтно-восстановительных работ оборудования, состав этих частиц представлен в таблице 3.4.

При этом карты ЭДС распределения элементов по поверхности осадка, представленные на рисунке 3.4 а-б, показали, что железо также распределено по всей поверхности осадка в виде примеси. Железо присутствовало в сбросных растворах и в процессе операции нейтрализации происходило его соосаждение на поверхности твердых частиц. Карты ЭДС распределения урана по поверхности показали, что помимо отдельных частиц, уран также распределен по всему объему осадка (рисунок 3.4 в-г) и механизм его осаждения аналогичен железу.

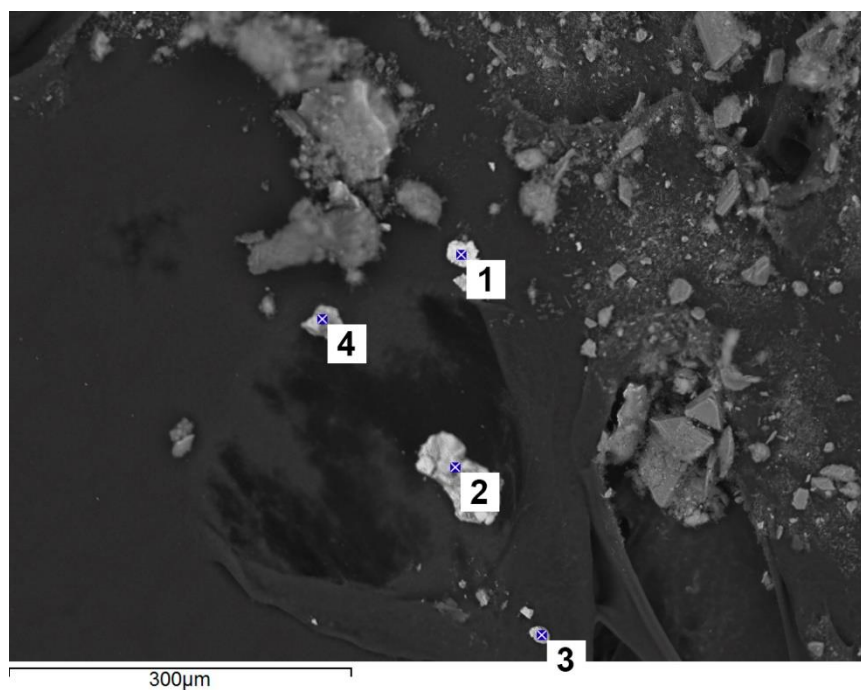
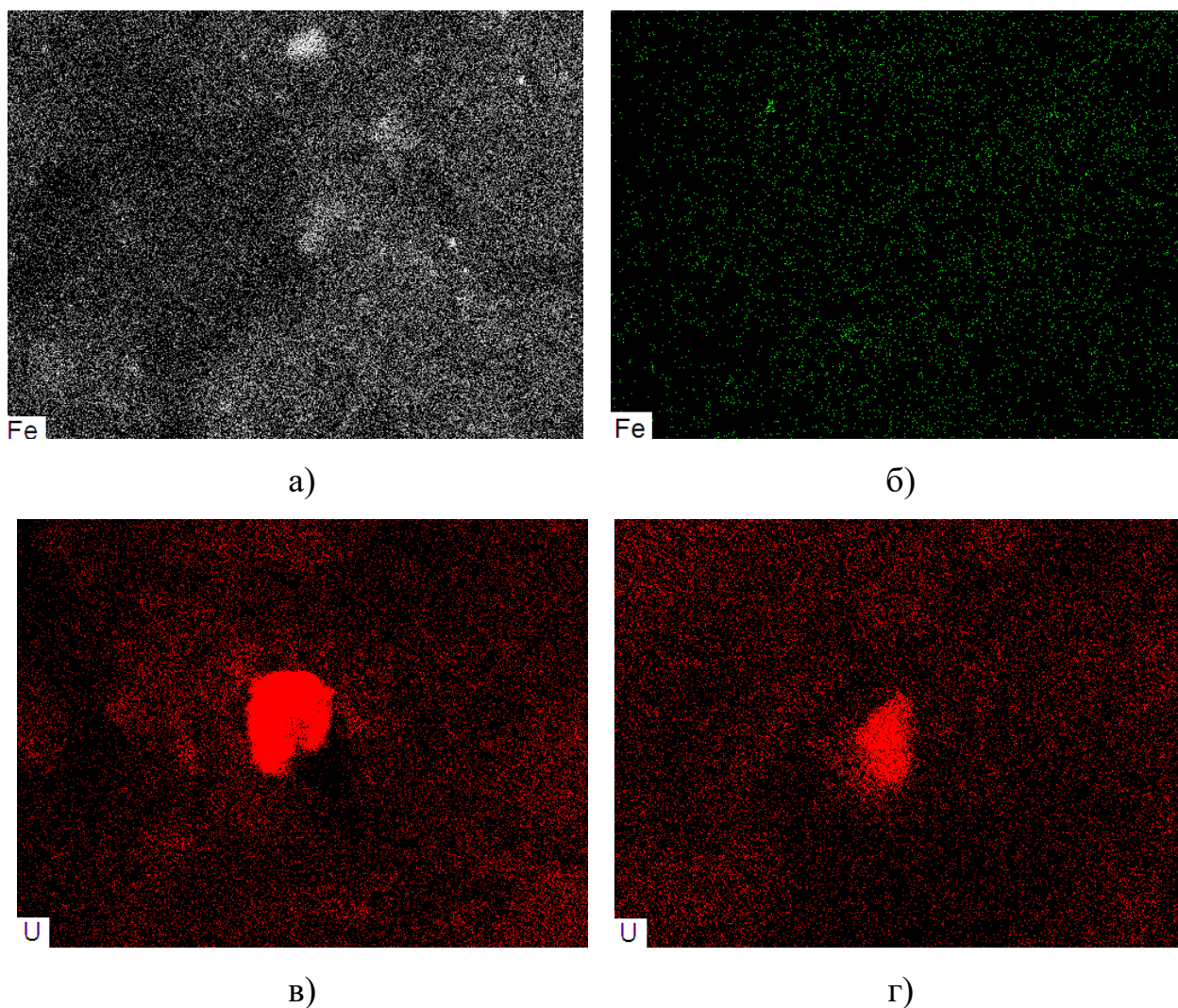


Рисунок 3.3 – Точки РСМА отдельных частиц твердого РАО

Таблица 3.4 – Рентгеноспектральный микроанализ частиц исходного шлама, представленных на рисунке 3.3

Элемент	Атомная доля элементов в точке анализа, %			
	1	2	3	4
O	11,9	16,7	54,8	52,2
Al	-	1,1	0,5	0,7
Si	3,2	3,0	1,2	2,4
S	4,8	-	-	-
Ca	0,5	0,3	0,2	-
Cr	31,3	66,5	-	-
Mn	-	2,0	9,7	11,8
Fe	46,5	10,4	29,5	30,8
Co	0,5	-	0,6	0,5
Zn	-	-	3,5	1,7



(а, б – Fe, в, г - U)

Рисунок 3.4 – Карты ЭДС распределения элементов по поверхности осадка

3.1.3 ИК-спектроскопические исследования

ИК-спектры были получены для образцов шлама, высушенных при температуре 20, 60 и 120 °С, в соответствии с методикой, описанной в пункте 2.1. Полученные спектры образцов представлены на рисунке 3.5. Соотнесение пиков и соответствующих им колебаний представлено в таблице 3.5.

Основные полосы поглощения, наблюдаемые в исследуемых спектрах, относятся к колебаниям сульфатных, карбонатных и гидроксильных группировок основных компонентов осадка. Пики, наблюдаемые в области 3412-3420 см⁻¹ и

1623-1686 cm^{-1} , связаны с симметричными валентными и деформационными колебаниями связи О-Н в молекуле воды [127-129]. Наличие пиков в области 1395-1398, 871-874 и 712 cm^{-1} относятся соответственно к ассиметричным валентным, ассиметричным и симметричным деформационным колебаниям связи С-О в карбонатной группировке [127, 130].

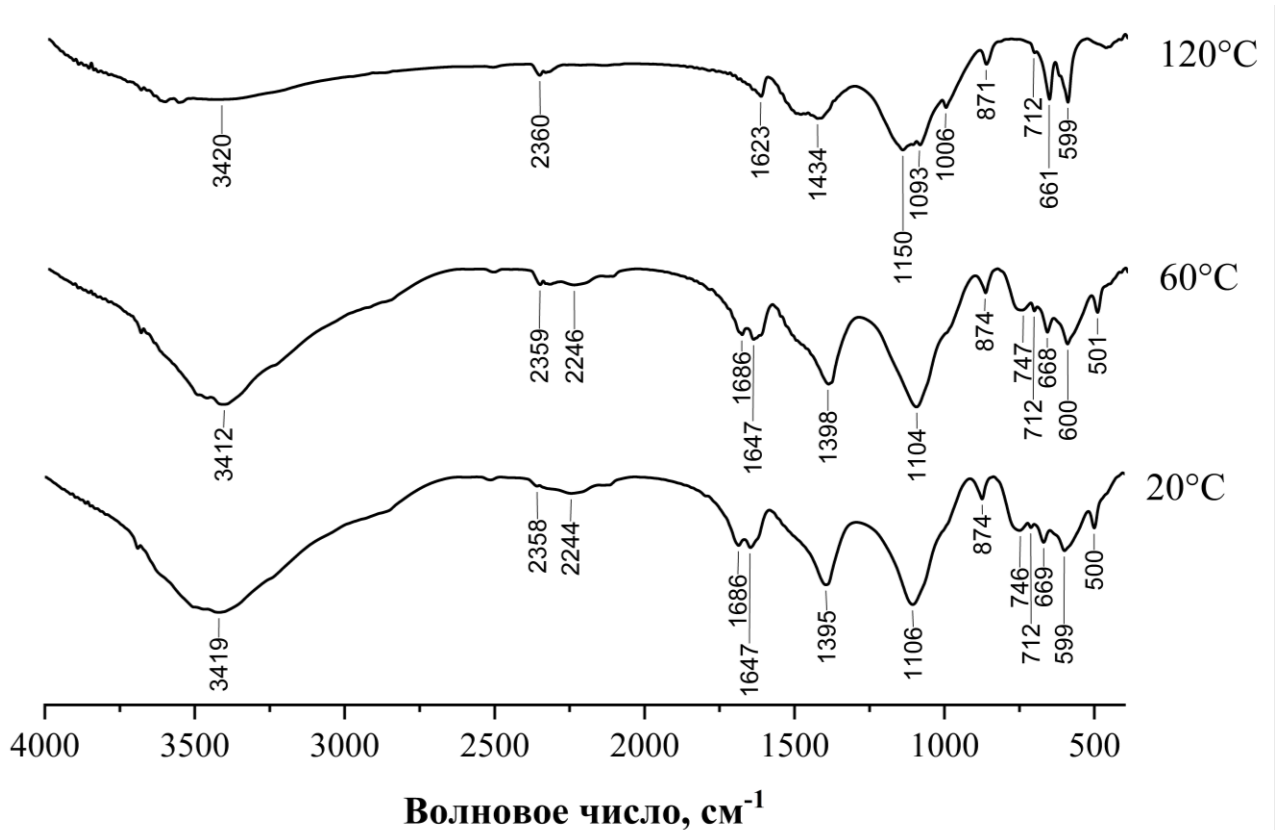


Рисунок 3.5 – ИК-спектры образцов твердых РАО, высушенных при различной температуре

Колебания сульфатных группировок характерных для гипса наблюдаются в областях 1006-1150 и 599-600 cm^{-1} . Наличие пика 1006 cm^{-1} валентных симметричных колебаний SO_4^{2-} для образца, высушенного при 120 °С, указывает на нахождение гипса именно в полугидратной форме (бассанит), данное колебание наиболее выражено именно в спектре бассанита, кроме того, колебания связи О-Н при 1623 cm^{-1} также связывают с наличием в составе полугидратного гипса. При этом

колебания связи О-Н при 1686 см^{-1} приписывают $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [131]. Это согласуется с результатами рентгенофазового анализа, что при более высокой температуре сушки осадка наблюдается потеря гипсом кристаллизационной воды и его переход из модификации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3.5 – Расшифровка пиков ИК-спектроскопии исходного шлама

Температура сушки, °С			Расшифровка пиков
20	60	120	
3419	3412	3420	$\nu_s - \text{H}_2\text{O}$
1686	1686	-	$\delta_s - \text{H}_2\text{O}$
1647	1647	1623	$\delta_s - \text{H}_2\text{O}$
1395	1398	1434	$\nu_{as} - \text{CO}_3$
-	-	1150	$\nu_{as} - \text{SO}_4$
1106	1104	1093	$\nu_{as} - \text{SO}_4$
-	-	1006	$\nu_s - \text{SO}_4$
874	874	871	$\delta_s - \text{CO}_3$
746	747	-	$\delta_{as} - \text{Si-O}$ в $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$
669	668	661	$\nu_{as} - \text{SO}_4$
599	600	599	$\delta_{as} - \text{SO}_4$
500	501	-	$\delta_{as} - \text{Si-O}$ в $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$

Кроме того, в структуре осадка, по данным РФА также присутствует соединение $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ идентификация которого в ИК-спектрах основана на присутствии характерных линий, отвечающих колебаниям связи Si-O в составе $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$. В спектрах образцов, высушенных при 20 и 60 °С наблюдаются пики поглощения при 746-747 и 500-501 см^{-1} отвечающие ассиметричным деформационным колебаниям Si-O шестикоординированного кремния. Отсутствие пиков в данных областях для образцов, высушенных при температуре 120 °С, под-

тверждает результаты РФА о происходящих в структуре осадка фазовых превращениях и термическом разрушении фазы минерала таумасита, находящегося образующегося в структуре осадка $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Достоверно идентифицировать оксид кремния и фторид кальция в данных условиях невозможно, так как их характеристические линии лежат в областях спектров отвечающим колебаниям групп SO_4^{2-} и CO_3^{2-} .

Пиков, относящихся к колебаниям уранильной группировки также, не было достоверно обнаружено. Если предположить, что уран в осадке находится в виде уранатов кальция, то характерные линии, отвечающие колебаниям связи U-O находились бы в той же области спектра что и линии групп SO_4^{2-} и CO_3^{2-} , соответственно данным методом их идентификация невозможна.

Наличие пиков в интервале $2244\text{--}2360\text{ см}^{-1}$ наблюдающихся во всех образцах осадка обусловлено наличием CO_2 в рабочем пространстве измерительной ячейки прибора [132, 133].

3.1.4 Радионуклидный состав, удельная активность и изотопный состав урана

Результаты проведенной гамма-спектрометрии показали, что радионуклидный состав шлама представлен преимущественно дочерними продуктами распада ^{238}U (^{234}Th и ^{234}Pa) и в меньшей степени дочерними продуктами распада ^{226}Ra (^{214}Pb и ^{214}Bi). Удельная альфа-активность шлама по результатам измерений составила $(5,1\text{--}3,4) \pm 0,4$ кБк/кг, удельная бета-активность – $(5,2\text{--}3,9) \pm 0,2$ кБк/кг.

Изотопный состав урана, содержащегося в шламе, согласно результатам альфа-спектрометрического анализа, в пределах погрешности соответствует нормальному изотопному составу природного урана. По средним значениям трех измерений получен следующий изотопный состав урана в шламе, масс. % (относительно общего количества урана): $^{234}\text{U} - 0,0055 \pm 0,0004$, $^{235}\text{U} - 0,71 \pm 0,09$, $^{238}\text{U} - 99,3 \pm 0,3$.

3.2 Выщелачивание урана из твердых радиоактивных отходов различными реагентами

Основным методом извлечения урана из руд и шламов является выщелачивание, основанное на способности кислот и некоторых солей к взаимодействию с ураном с образованием растворимых соединений. Выбор выщелачивающего агента зависит в первую очередь от физико-химических характеристик рудного материала, а также дальнейшего способа переработки продуктивных растворов. Считается, что при содержании карбонатных соединений более 3% применение кислотного выщелачивания нецелесообразно, так как значительно возрастает расход кислоты. В таком случае используют выщелачивание урана карбонатными растворами. Однако, высокая стоимость данного выщелачивающего агента также накладывает определенные требования к составу рудного материала. Карбонатное выщелачивание не применяется при содержании серы более 4-8% из-за значительного увеличения расхода Na_2CO_3 на взаимодействие с пустой породой.

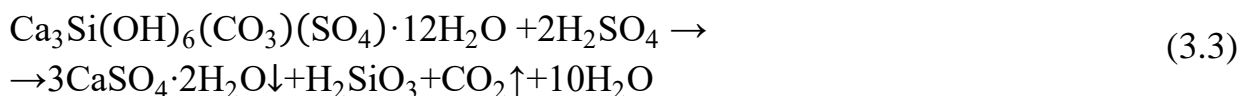
На основании проведенных исследований состава урансодержащего шлама был установлен его фазовый состав, который на более чем 50% состоит из сульфатсодержащих соединений (гипс, таумасит), а также содержит до 30% карбоната кальция. Исходя из полученного состава шлама, процесс извлечения урана независимо от выбранного ВР будет происходить при его повышенном расходе, относительно рудного выщелачивания [134]. Таким образом, в качестве выщелачивающего агента были выбраны растворы серной, азотной и соляной кислот, а также растворы карбоната натрия.

3.2.1 Сернокислотное выщелачивание урана

В первую очередь определяли возможность выщелачивания урана из шлама растворами серной кислоты из-за ее высокой реакционной способности, термической устойчивости, а также более низкой стоимости по сравнению с другими ВР.

Кроме того, уран при взаимодействии с серной кислотой образует устойчивые анионные сульфатные комплексы $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, позволяющие использовать ионный обмен для концентрирования и очистки урана от примесей.

При сернокислотном выщелачивании основной расход серной кислоты связан с растворением карбоната кальция и таумасита по уравнениям 3.2-3.3. Реакции с другими составляющими шлама, а также с ураном существенного вклада в увеличение расхода кислоты не вносят. Поэтому расчет теоретически необходимого количества H_2SO_4 проводили для шлама, содержащего 25,6% CaCO_3 и 9,9% $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что минимальный расход кислоты необходимый для выщелачивания урана составляет 282 кг/т.



Исследование процесса выщелачивания урана из твердых РАО проводили в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2, при соотношении Т:Ж = 1:6. При меньшем соотношении Т:Ж происходило увеличение плотности пульпы, что привело к снижению степени извлечения урана в результате диффузионных затруднений подвода выщелачивающего агента к поверхности урансодержащих частиц. Увеличение соотношения Т:Ж также нежелательно из-за увеличения объема растворов и соответственно снижения концентрации урана в ПР.

Минимальное значение концентрации H_2SO_4 было рассчитано на основании уравнений 3.2-3.3 при соотношении Т:Ж = 1:6 и составило 46 г/дм³. Однако для создания термодинамического избытка начальную концентрацию кислоты брали с избытком 30%. Таким образом, концентрацию H_2SO_4 в выщелачивающем растворе изменяли в диапазоне 60-200 г/дм³, время выщелачивания составило 4 часа, результаты представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Сернокислотное выщелачивание урана из твердого РАО

Содержание H_2SO_4 в ВР, г/дм ³	Избыточное содержание H_2SO_4 в ПР, г/дм ³	T, °C	Расход кислоты, кг/т осадка	Степень извлечения U, %	$\Delta m_{\text{тв.фазы}}$, доля
80	30,1	20	307	88,8	0,98
90	38,9	20	315	90,6	1,02
100	49,0	20	318	92,6	1,02
110	58,3	20	327	93,5	1,01
120	68,3	20	329	93,9	1,03
80	29,2	50	322	92,4	0,93
60	8,8	80	328	88,0	1,00
80	15,4	80	333	94,3	1,01
100	47,0	80	416	96,4	1,02
200	150,0	80	654	99,7	1,10

При проведении выщелачивания без нагрева с повышением избыточной концентрации кислоты в ПР с 30 до 70 г/дм³ рост степень извлечения урана увеличилась с 89 до 94%. Увеличение температуры сернокислотного выщелачивания не оказывало существенного влияния на степень извлечения урана. При избыточной концентрации кислоты 47-49 г/дм³ повышение температуры с 20 до 80 °C привело к увеличению степени извлечения урана на 4%. Это можно объяснить высокой реакционной способностью серной кислоты и высоким экзотермическим эффектом реакции, происходящих при выщелачивании. В начале процесса выщелачивания в зависимости от количества добавляемой кислоты происходил разогрев пульпы до 45-65 °C и затем её постепенное остывание в течение часа. Поэтому увеличение температуры сернокислотного выщелачивания в незначительной степени увеличивает степень извлечения урана.

Для оценки влияния продолжительности выщелачивания на степень извлечения урана проводили выщелачивание в течение 13 часов при температуре 80 °С и избыточной концентрации H_2SO_4 49 г/дм³. Кинетическая кривая представлена на рисунке 3.6. За первые 150 минут происходит наибольшее извлечение урана в раствор – степень извлечения составила более 90%. Практически полное извлечение урана (99%) достигается за 4 часа ведения процесса выщелачивания. Быстрый рост степени извлечения урана на начальном этапе выщелачивания до 73,2% за 10 минут связан растворением карбоната кальция и выщелачиванием легкодоступных частиц урана. Дальнейшее извлечение урана происходит медленнее по мере диффузии ВР к более труднодоступным частицам урана, соосажденных с гипсом и фторидом кальция.

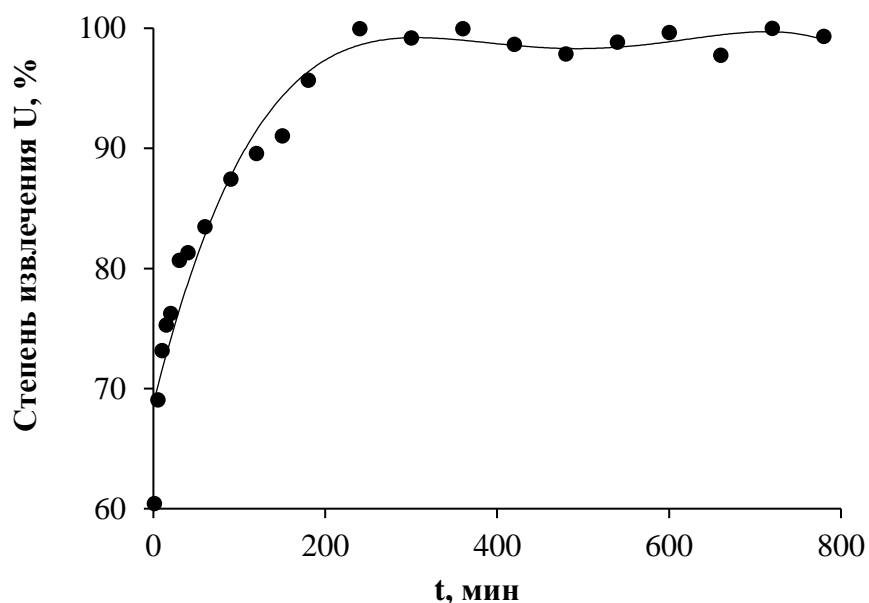


Рисунок 3.6 – Зависимость степени извлечения урана из твердых РАО от времени выщелачивания

Удельный расход H_2SO_4 , рассчитанный на основании экспериментальных данных, изменяется в широком диапазоне от 307 до 654 кг/т. При этом при проведении выщелачивания без нагрева при повышении концентрации ВР с 80 до

120 г/дм³ расход H₂SO₄ постепенно увеличивается на 22 кг/т. Значительный рост удельного расхода H₂SO₄ на 102 кг/т происходит с увеличением температуры до 80 °С при достижении избыточной кислотности 47-49 г/дм³. При дальнейшем увеличении избытка H₂SO₄ в ПР до 150 г/дм³ удельный расход достигает 654 кг/т. Различия между теоретическим и экспериментальным расходом кислоты происходит из-за активного растворения других компонентов шлама CaF₂ и SiO₂ по уравнениям 3.4-3.5 взаимодействие с которыми усиливается при повышении избытка кислоты в ВР и температуры.



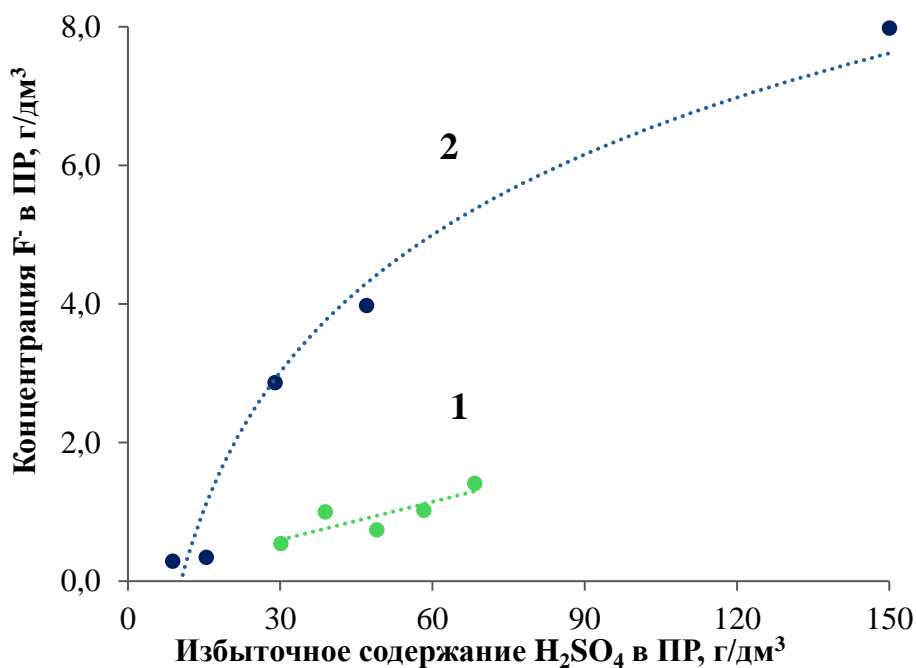
Считается, что фторид кальция растворяется только в концентрированной серной кислоте при температурах 200-250 °С [135]. Однако, рентгенофазовый анализ кеков выщелачивания, представленный в таблице 3.7, показал, что более 15% CaF₂, от содержащегося в шламе, растворяется при избыточной концентрации H₂SO₄ 30 г/дм³ без дополнительного нагрева. С ростом избыточной концентрации кислоты и температуры степень растворения увеличивается, что подтверждается повышением количества фторид-ионов в ПР (рисунок 3.7), а также результатом РФА нерастворимых остатков выщелачивания.

При анализе нерастворимого остатка выщелачивания, полученного при избытке H₂SO₄ 150 г/дм³ и температуре 80 °С, фаза соединения CaF₂ не была обнаружена, что говорит о ее полном растворении. Так как повышение температуры процесса выщелачивания в большей степени влияет на увеличение количества F⁻ ионов в ПР, чем концентрация ВР, то это говорит о протекании данной реакции растворения в кинетической области. Повышение температуры увеличивает скорость движения частиц т.е. увеличивает диффузию ВР и, соответственно, энергию

столкновения реагирующих частиц, что увеличивает вероятность химического взаимодействия [136].

Таблица 3.7 – Фазовый состав нерастворимых остатков сернокислотного выщелачивания

Фаза	Содержание фазы при избыточной концентрации H_2SO_4 и температуре, масс. %		
	30 г/дм ³ , 20 °С	47 г/дм ³ , 80 °С	150 г/дм ³ , 80 °С
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	87,3	96,9	97,4
$CaCO_3$	2,5	-	-
CaF_2	8,9	2,0	-
SiO_2	1,3	1,1	2,6



(1 – 20 °С, 2 – 80 °С)

Рисунок 3.7 – Зависимость концентрации F^- -ионов в ПР от избыточного содержания серной кислоты при различной температуре выщелачивания

К одному из недостатков сернокислотного выщелачивания урана из шлама можно отнести образование гипса в процессе выщелачивания. В таблице 3.6 приведены данные по изменению массы кеков относительно массы исходного шлама ($\Delta m_{\text{тв. фазы}} = m_{\text{кон.}}/m_{\text{исх.}}$). Для сернокислотного выщелачивания характерно незначительное изменение массы твердой фазы, так как выщелачивание сопровождается образованием новой твердой фазы сульфата кальция по уравнениям 3.2-3.4. Кроме того, увеличение концентрации ВР и температуры способствует повышению реакционной способности серной кислоты и, соответственно, увеличению выхода гипса в процессе выщелачивания, что приводит к росту массы твердой фазы кека на 1-10%. Таким образом, в процессе сернокислотного выщелачивания масса твердых отходов не уменьшается.

Из-за высокой реакционной способности серной кислоты в ходе выщелачивания шлама в раствор переходит большинство примесных элементов, содержащихся в исходном осадке. При избыточной концентрации H_2SO_4 30 г/дм³ и 80 °С в ПР переходит более 60% всех примесей (таблица 3.8). Низкая степень извлечения наблюдается только у кальция, что связано с его осаждением в виде гипса. С увеличением избыточной кислотности степень осаждения кальция увеличивается, тем самым снижая концентрацию элемента в ПР. Увеличение степени извлечения фтора с ростом концентрации серной кислоты и температуры выщелачивания согласуется с результатами РФА, относительно его содержания в нерастворимых остатках выщелачивания. Таким образом, продуктивные растворы сернокислотного выщелачивания характеризуются высоким содержанием примесных элементов (таблица 3.9). Содержание урана в ПР составляет 0,2-0,3 г/дм³.

Помимо урана в ПР также содержится в г/дм³: <1,0 Mg и Fe; 0,5-1,0 Al и Ca; 0,1-0,2 Na и Ti, а также ряд примесей, содержание которых составляет 1 до 100 мг/дм³. С ростом концентрации ВР и температуры содержание урана и примесных элементов в продуктивном растворе увеличивается.

Таблица 3.8 – Степень выщелачивания из шламов примесных элементов

Элемент	Степень выщелачивания примесных элементов из шлама при избыточной концентрации H ₂ SO ₄ и температуре, %		
	30 г/дм ³ , 20 °С	30 г/дм ³ , 80 °С	150 г/дм ³ , 80 °С
Ca	8,0	10,8	5,3
F	7,8	69,7	91,0
Fe	80,0	87,4	90,5
Al	76,4	84,9	84,6
Mg	98,5	98,8	98,6
Ti	53,5	63,8	66,1
K	53,1	63,1	95,0
Mn	89,1	94,0	92,4
Zr	20,7	66,9	75,9
Ni	66,9	99,3	99,6
Cr	71,1	71,1	68,5
P	93,0	92,1	88,8
Степень извлечения: V, Pb, W, Na, Cl, Se, N, Ta, ΣРЗЭ, Мо при перечисленных условиях >99.			

При исследовании активности нерастворимых остатков сернокислотного выщелачивания установили, что суммарная α - и β -активность уменьшилась в 2,5-3 раза по отношению к активности исходного шлама и составила $1,4 \cdot 10^4$ и $1,8 \cdot 10^4$ Бк/кг, соответственно. Снижение активности происходит за счет выщелачивания урана. При этом активность нерастворимых остатков сернокислотного выщелачивания, как и исходного шлама, определяет изотоп ^{226}Ra , который в сернокислотной среде присутствует в виде нерастворимого сульфата.

Таким образом нерастворимые остатки сернокислотного выщелачивания относятся к категории ОНАО (очень низкоактивные отходы) в соответствии с ОСПОРБ-99/2010 (в ред. Изменений N 1 от 16.09.2013).

Таблица 3.9 – Химический состав ПР сернокислотного выщелачивания

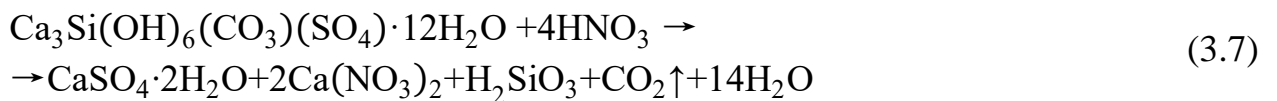
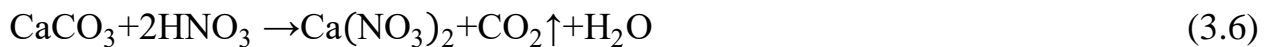
Элемент	Содержание элементов в ПР сернокислотного выщелачивания при избыточной концентрации H ₂ SO ₄ и температуре, г/дм ³				
	30 г/дм ³ , 20 °С	30 г/дм ³ , 50 °С	30 г/дм ³ , 80 °С	47 г/дм ³ , 80 °С	150 г/дм ³ , 80 °С
U	0,19	0,21	0,22	0,30	0,34
Mg	1,70	1,84	2,02	2,37	2,60
Fe	0,96	1,21	0,96	1,46	1,63
Al	0,54	0,60	0,68	0,90	1,05
Ca	0,43	0,89	0,70	0,78	0,52
Na	0,089	0,139	0,183	0,170	0,218
Mn	0,074	0,097	0,099	0,118	0,124
Ti	0,024	0,030	0,029	0,043	0,051
Zr	0,021	0,018	0,017	0,027	0,044
P	0,020	0,020	0,010	0,030	0,031
Ni	0,017	0,020	0,020	0,023	0,027
Cr	0,012	0,014	0,013	0,016	0,018
Mo	7,10E-03	8,38E-03	7,41E-03	1,06E-02	1,16E-02
Концентрация \sum РЗЭ, Cu, Pb, V, Nb, Co, Th, Mo в ПР $10^{-3} - 10^{-4}$ г/дм ³ .					

3.2.2 Азотнокислое выщелачивание урана

В технологии урана выщелачивание азотной кислотой применяется только на стадии аффинажа для растворения первичных концентратов урана, что обусловлено дальнейшей переработкой азотнокислых ПР с использованием метода жидкостной экстракции урана с использованием трибутилфосфата. На стадии извлечения урана из руды азотная кислота не используется из-за более высокой стоимости относительно серной кислоты. Однако в настоящей работе использование HNO₃ для выщелачивания урана из шлама обусловлено ее способностью к растворению сульфата кальция, а также отсутствием образования новой твердой фазы в

процессе выщелачивания. Таким образом, использование HNO_3 позволит сократить объем твердых отходов.

Основной расход азотной кислоты, как и при сернокислом выщелачивании, приходится на растворение карбоната кальция и минерала таумасит по уравнениям 3.6-3.7. Поэтому расчет минимального расхода азотной кислоты для выщелачивания проводили с учетом ее взаимодействия с легко вскрываемыми компонентами шлама. Расчеты проводили для шлама, содержащего 25,6% CaCO_3 и 9,9% $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и таким образом минимальный расход HNO_3 составил 362 кг/т. На основании этого рассчитали минимальную концентрацию HNO_3 в ВР (60 г/дм³). Для проведения исследований нижнюю границу концентрации HNO_3 в ВР брали с избытком 33% от стехиометрического значения.



Выщелачивание урана из твердых РАО азотной кислотой проводили в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2. Концентрацию азотной кислоты изменяли в диапазоне 80-160 г/дм³, температуру – 20-80 °С, время выщелачивания составило 4 часа, Т:Ж = 1:6, полученные результаты представлены в таблице 3.10.

Максимальная степень извлечения, полученная при выщелачивании HNO_3 при комнатной температуре, составила и 82% при избыточной концентрации кислоты 62,4 г/дм³. Повышение температуры азотнокислого выщелачивания до 50 °С привело к росту степени извлечения урана на 10-15%, при дальнейшем увеличении температуры до 80 °С рост степени извлечения составил от 2 до 9%. Причем с ростом избыточной кислотности ПР до 56-65 г/дм³ повышение температуры с 50 до 80 °С оказывало все меньшее влияние на эффективность извлечения урана. Таким образом, увеличение температуры азотнокислого выщелачивания положи-

тельным образом сказывается на степени извлечения урана, однако с увеличением избыточной кислотности повышение температуры в диапазоне 50-80 °С перестает оказывать существенное влияние на эффективность извлечения урана.

Таблица 3.10 – Результаты азотнокислого выщелачивания урана из шлама

Содержание HNO_3 в ВР, г/дм ³	Содержание HNO_3 в ПР, г/дм ³	Т, °С	Расход кислоты, кг/т осадка	Степень извлечения U, %	$\Delta m_{\text{тв. фазы}}$, доля
80	5,0	20	479	68,6	0,50
100	31,5	20	424	77,6	0,50
130	38,8	20	544	78,2	0,50
150	59,2	20	550	80,2	0,49
160	62,4	20	591	82,1	0,48
80	4,4	50	484	75,2	0,50
100	34,2	50	458	87,7	0,48
130	41,0	50	530	90,4	0,47
150	56,7	50	565	95,2	0,46
160	63,7	50	575	96,1	0,46
80	4,1	80	485	84,6	0,50
100	18,4	80	505	94,7	0,48
130	38,4	80	554	95,6	0,47
150	62,4	80	530	98,8	0,43
160	65,2	80	574	98,2	0,41

По результатам проведенных экспериментов расход HNO_3 при выщелачивании составил 400-590 кг/т, что превышает таковой при сернокислотном выщелачивании. Значительный расход азотной кислоты связан с большим растворением матрицы осадка. Отношения масс исходного шлама и кеков выщелачивания, при-

веденные в таблице 3.10 ($\Delta m_{\text{тв.фазы}}$) составляют 0,5 и менее, что говорит об активном растворении матрицы осадка и снижении массы твердых отходов.

Помимо таумасита и карбоната кальция происходит частичное растворение гипса и фторида кальция (уравнение 3.8-3.9), содержание которых в исходном осадке составляет 50 и 11%, соответственно. Это подтверждается и результатами РФА (таблица 3.11). Отсутствие фаз карбоната кальция и таумасита свидетельствует о их полном растворении в процессе выщелачивания. Степень растворения гипса составила 6,3% при избыточной кислотности 4 г/дм³ HNO₃ и увеличивается до 30% с ростом избыточной концентрации кислоты до 65 г/дм³. Степень растворения CaF₂ составила 42-64% в зависимости от условий выщелачивания. Таким образом, при учете полученных данных по растворимости фторида и сульфата кальция, стехиометрический расход HNO₃ в процессе выщелачивания составил 570 кг/т, что согласуется с результатами экспериментов.



Таблица 3.11 – Фазовый состав нерастворимых остатков азотнокислого выщелачивания урана из шлама

Фаза	Содержание фазы, масс. % при избыточной концентрации HNO ₃ , г/дм ³ . Температура 80 °С		
	4,0	38,0	65,0
CaSO ₄ ·2H ₂ O	85,0	89,9	87,3
CaF ₂	12,0	9,8	8,6
SiO ₂	2,9	0,2	4,1

Согласно результатам исследований, избыточная концентрация выщелачивающего реагента порядка 60 г/дм³ и повышенная температура обеспечивают вы-

сокую скорость процесса: большая часть урана (более 97%) извлекается за первый час эксперимента (рисунок 4.3). Дальнейшее увеличение длительности процесса приводит к практически полному извлечению урана в раствор. Высокая степень извлечения более 90% за первые 5 минут достигается за счет взаимодействия HNO_3 с легкорастворимыми CaCO_3 и $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ далее происходит выщелачивание урана из других компонентов шлама.

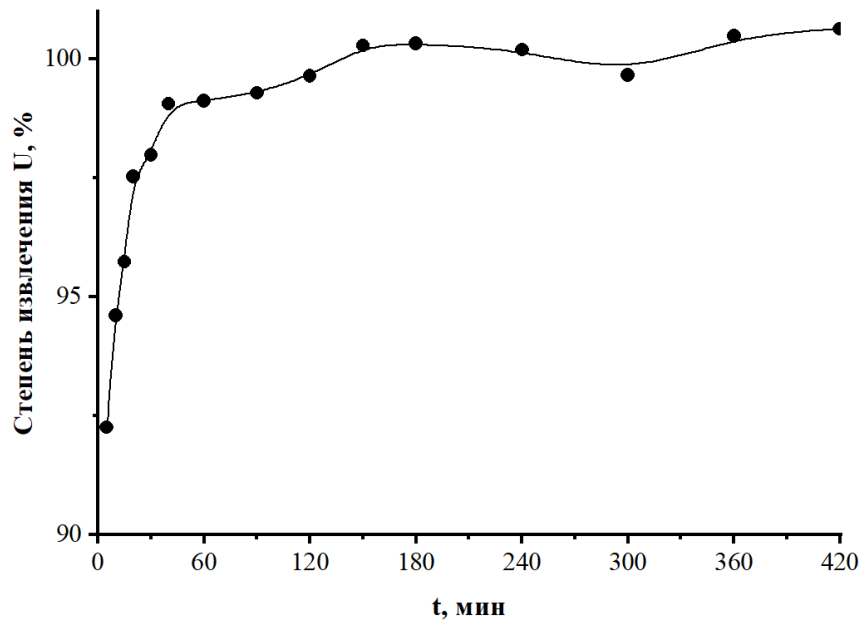


Рисунок 3.9 – Влияние продолжительности процесса выщелачивания на степень извлечения урана из твердого РАО

В ходе азотнокислого выщелачивания помимо урана также происходит активное извлечение примесных элементов в продуктивный раствор (таблица 3.12-3.13). С увеличением температуры и концентрации кислоты степень извлечения всех примесей увеличивается. Активнее всего в раствор переходят Na, Al, Fe, Zr, Zn, Mn и РЗЭ. Содержание урана в ПР азотнокислого выщелачивания составляет 150-260 мг/дм³.

Таблица 3.12 – Влияние избыточной кислотности и температуры ПР на степень извлечения примесных элементов

Элемент	Степень выщелачивания элементов из шлама при избыточной концентрации HNO_3 и температуре, %,					
	80 г/дм ³ , 20 °С	130 г/дм ³ , 50 °С	150 г/дм ³ , 50 °С	80 г/дм ³ , 80 °С	100 г/дм ³ , 80 °С	160 г/дм ³ , 80 °С
Na	46,5	55,4	57,4	50,2	49,8	70,7
Al	37,7	56,6	61,0	40,3	49,6	66,2
Ca	26,5	30,4	30,4	27,4	28,6	30,8
Ti	17,9	34,3	34,1	10,6	33,1	34,6
Fe	36,2	69,4	68,4	27,2	53,2	62,2
Zr	9,5	53,0	71,4	9,6	38,5	65,3
Mo	17,3	84,6	70,9	7,4	17,7	32,5
Th	5,2	27,1	23,2	2,1	4,4	32,6
Mg	51,2	43,9	45,2	54,1	53,9	45,8
Mn	50,3	65,0	66,2	55,0	63,4	63,4
Zn	50,8	88,0	83,7	53,3	71,6	>99
$\sum \text{PЗЭ}$	>99	>99	>99	>99	>99	>99

Кроме урана в составе продуктивных растворов содержится большое количество примесных элементов, в особенности Ca, Mg и Fe. Повышенное содержание кальция связано с активным растворением матрицы осадка (уравнение 3.6-3.7). В отличие от сернокислотного выщелачивания, где большая часть растворенного кальция вновь переосаждается в виде гипса (уравнение 3.2-3.3), при выщелачивании HNO_3 кальций находится в растворе в виде $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, где его содержание в среднем составляет 14 г/дм³. Помимо этого в ПР содержится 100-500 мг/дм³ Na и Al, 10-100 мг/дм³ Mn и Ti, 1-10 мг/дм³ Zr, Zn, Mo и PЗЭ и менее 1 мг/дм³ тория.

В ходе исследования нерастворимых остатков выщелачивания установили, что активность кеков снизилась в 3 раза относительно активности исходного твердого РАО.

Таблица 3.13 – Состав ПР при различных условиях выщелачивания

Элемент	Содержание элементов в ПР при различной концентрации HNO_3 в ВР и температуре, г/дм ³					
	80 г/дм ³ , 20 °С	130 г/дм ³ , 50 °С	150 г/дм ³ , 50 °С	80 г/дм ³ , 80 °С	100 г/дм ³ , 80 °С	160 г/дм ³ , 80 °С
U	0,155	0,213	0,219	0,188	0,209	0,259
Ca	13,3	14,8	14,9	13,8	14,4	23,4
Mg	1,48	1,23	1,28	1,56	1,56	2,0
Fe	0,479	0,889	0,886	0,360	0,703	1,242
Al	0,411	0,435	0,474	0,439	0,540	0,794
Na	0,126	0,106	0,111	0,136	0,135	0,211
Mn	4,89E-02	6,12E-02	6,29E-02	5,34E-02	6,16E-02	9,30E-02
Ti	9,75E-03	1,81E-02	1,82E-02	5,79E-03	1,80E-02	2,84E-02
Mo	1,73E-03	3,31E-03	2,80E-03	3,81E-03	1,77E-03	4,51E-03
Содержание Zr, Mo, Zn, Th, Σ РЗЭ составляет $10^{-3} - 10^{-4}$ г/дм ³ .						

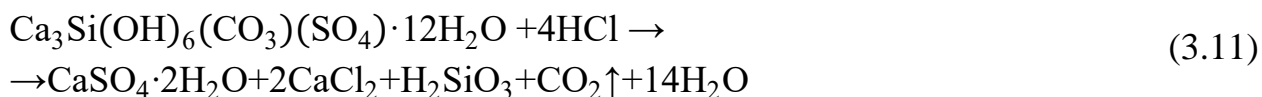
Суммарная α - и β -активности составили $1,5 \cdot 10^4$ и $1,6 \cdot 10^4$ Бк/кг, соответственно. Снижение активности шлама в первую очередь связано с извлечением урана в ПР. Однако, в ходе исследований методом гамма-спектрометрии было установлено, что помимо ^{238}U и продуктов его распада ^{234}Th ($T_{1/2} = 24,1$ сут) и ^{234}Pa ($T_{1/2} = 1,17$ мин), значительную долю активности шлама вносят ^{226}Ra и продукты его распада ^{214}Pb ($T_{1/2} = 26,8$ мин), ^{214}Bi ($T_{1/2} = 19,9$ мин), которые после выщелачивания остаются в нерастворимом остатке. Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что эти осадки относятся к категории ОНАО в соответствии с ОСПОРБ-99/2010 (в ред. Изменений N 1 от 16.09.2013).

3.2.3 Солянокислород выщелачивание урана

Анализ литературы показал, что соляная кислота не использовалась для выщелачивания урана из руд, что обусловлено её повышенной летучестью, коррозионной активностью, а также более высокой стоимостью по сравнению с серной

кислотой. Однако, основным её преимуществом в качестве выщелачивающего агента является способность к растворению гипса, что позволит сократить массу твердых отходов. Кроме того, хлорсодержащие продуктивные растворы после извлечения из них урана могут быть направлены в подземные горизонты глубинного захоронения после стадии нейтрализации.

Основной расход кислоты при солянокислом выщелачивании урана из твердых РАО приходится на растворение карбоната кальция и таумасита по уравнениям 3.10-3.11. С учетом их полного растворения расход кислоты составит 220 кг/т шлама. С учетом выбранного соотношения Т:Ж=1:6 концентрация HCl в выщелачивающем растворе должна составлять не менее 36 г/дм³. Вследствие высокой активности HCl по отношению к компонентам матрицы осадка выщелачивание урана проводили начиная с избытка кислоты 11%, т.е. от 40 до 160 г/дм³. Температуру выщелачивания изменяли диапазоне 20-80 °С в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2. Результаты представлены в таблице 3.14.



При выщелачивании урана из твердых РАО соляной кислотой при комнатной температуре с увеличением избыточной концентрации HCl от 5,5 до 74,4 г/дм³ степень извлечения урана возрастает с 70 до 78%. Увеличение температуры до 50 °С приводит к росту степени извлечения урана на 3-5%. Дальнейшее увеличение температуры выщелачивания до 80 °С приводит к практически полному извлечению урана (более 95%) при избыточной концентрации HCl 75 г/дм³ и более. Таким образом, для солянокислого выщелачивания урана из твердых РАО характерно повышение степени извлечения на 4-11% с увеличением температуры вы-

щелачивания. Концентрация урана в продуктивном растворе при степени извлечения более 90% составила 0,23-0,25 г/дм³.

Таблица 3.14 – Результаты солянокислого выщелачивания урана из твердого РАО (Т:Ж = 1:6, время выщелачивания 4 ч)

Содержание HCl в ВР, г/дм ³	Содержание HCl в ПР, г/дм ³	Т, °С	Расход кислоты, кг/т осадка	Степень извлечения U, %	$\Delta m_{\text{тв.фазы}}$, доля
40	5,5	20	225	70,4	0,51
50	13,5	20	233	71,8	0,49
85	37,5	20	278	75,8	0,54
100	52,1	20	286	76,5	0,49
120	74,4	20	272	78,3	0,50
40	4,1	50	233	73,6	0,34
50	16,8	50	226	75,2	0,50
85	42,0	50	274	81,5	0,49
120	74,4	50	272	84,2	0,47
40	5,3	80	231	78,4	0,49
50	10,9	80	249	79,2	0,38
85	38,7	80	294	87,8	0,48
100	55,4	80	266	92,3	0,40
120	74,9	80	269	95,0	0,35
160	96,4	80	380	99,5	0,35

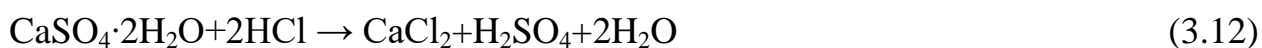
При выщелачивании с минимальной избыточной кислотностью HCl 4-5 г/дм³ удельный расход кислоты составил 225-233 кг/т осадка, что согласуется с результатами первоначальных расчетов. Результаты РФА, представленные в таблице 3.15, также подтверждают высокую степень протекания реакций 3.10-3.11,

так как в составе нерастворимых остатков выщелачивания не были обнаружены фазы карбоната кальция и таумасита.

Таблица 3.15 – Фазовый состав нерастворимых остатков солянокислого выщелачивания

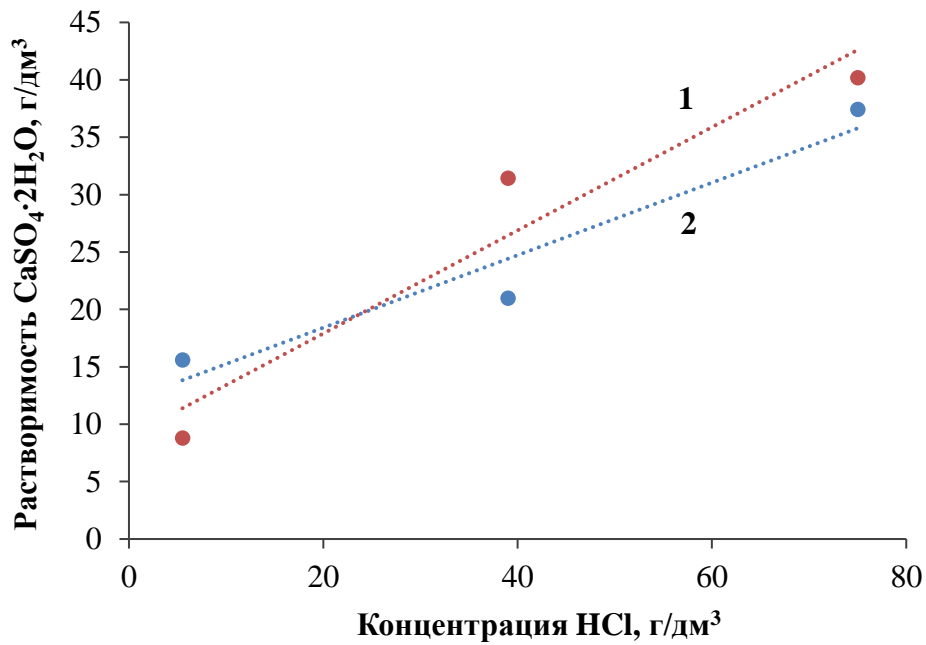
Фаза	Содержание фазы при избыточной концентрации HCl и температуре, масс. %		
	5,5 г/дм ³ , 20 °С	39 г/дм ³ , 80 °С	75 г/дм ³ , 80 °С
CaSO ₄ ·2H ₂ O	87,4	78,5	74,8
CaF ₂	10,6	16,2	20,7
SiO ₂	2,0	5,3	4,5

С ростом избыточной кислотности ПР и температуры выщелачивания удельный расход HCl увеличивается за счет интенсификации реакций с трудно-растворимыми компонентами шлама - гипсом и фторидом кальция (уравнение 3.12-3.13).



На основании результатов РФА исходного шлама и нерастворимых остатков рассчитали степень растворения CaSO₄ и CaF₂ в процессе выщелачивания. Установили, что при избыточной кислотности HCl 5,5 г/дм³ степень растворения сульфата кальция составила 19%, фторида кальция – 8%. Увеличение избытка HCl в ПР до 75 г/дм³ привело к повышению степени растворения CaSO₄ и CaF₂ до 46 и 35%, соответственно. Увеличение доли фазы CaF₂ и SiO₂ при повышении избыточного содержания HCl в ПР объясняется снижением доли сульфата кальция в осадке. По литературным данным, растворимость дигидрата сульфата кальция в

соляной кислоте в исследуемом интервале концентрации HCl (4-96 г/дм³) составляет 7-44 г/дм³ [137]. Растворимость CaSO_4 , рассчитанная на основании РФА согласуется с данными этого литературного источника (рисунок 3.10). Таким образом, соляная кислота взаимодействует со всеми компонентами исходного шлама, тем самым происходит его сокращение более чем на половину. При избыточной концентрации HCl 75 г/дм³ и 80 °С сокращение массы кека выщелачивания составляет 65% от массы исходного шлама (таблица 3.14).



(1 – литературные данные, 2 – по результатам РФА)

Рисунок 3.10 – Растворимость дигидрата сульфата кальция

Высокая степень растворения компонентов матрицы шлама при выщелачивании урана HCl приводит к тому, что в продуктивный раствор переходит значительное количество примесных элементов. При выщелачивании с избыточной концентрацией HCl >38,7 г/дм³ и повышенной температуре в ПР переходит более 50% всех примесных элементов (таблица 3.16-3.17).

Таблица 3.16 –Извлечение примесных элементов при различных условиях выщелачивания

Элемент	Степень выщелачивания элементов из шлама при избыточной концентрации HCl и температуре, %,			
	38 г/дм ³ , 20 °С	6 г/дм ³ , 80 °С	39 г/дм ³ , 80 °С	75 г/дм ³ , 80 °С
Na	30,2	16,2	47,9	53,7
Al	56,8	39,5	45,8	38,6
Ca	69,9	66,2	69,6	64,1
Sc	95,7	88,9	96,2	92,5
Ti	55,0	63,5	59,4	53,8
Fe	46,5	40,5	90,4	>99
Zr	64,0	53,3	69,1	>99
Mo	53,5	51,0	>99	>99
∑РЗЭ	>99	71,5	>99	>99
Th	>99	96,7	>99	>99
Mg	53,0	32,2	98,5	>99
Mn	84,9	18,3	98,6	>99
Zn	96,4	5,4	97,0	>99

Основным примесным элементом ПР, как и при азотнокислом выщелачивании, является кальций, который присутствует в растворе в виде растворимой соли CaCl₂, где его содержание составляет 13-18 г/дм³. Также в составе ПР содержится, г/дм³: 1,0-1,5 Fe и Mg, 0,1-0,5 Al и Na, а также ряд других элементов, указанных в таблице 4.11, с содержанием менее 0,01 г/дм³. Концентрация урана в ПР составила 0,15-0,25 г/дм³.

Результаты гамма-спектрометрии нерастворимых остатков солянокислого выщелачивания показали, что радионуклидный состав кеков, как и в случае выщелачивания H₂SO₄ и HNO₃ представлен дочерними продуктами распада ²³⁸U: пре-

имущественно ^{234}Th ($T_{1/2} = 24,1$ сут) и ^{234}Pa ($T_{1/2} = 1,17$ мин), а также дочерними продуктами распада ^{226}Ra : ^{214}Pb ($T_{1/2} = 26,8$ мин), ^{214}Bi ($T_{1/2} = 19,9$ мин).

Таблица 3.17 – Состав продуктивных растворов при различных условиях выщелачивания.

Элемент	Содержание элементов в ПР при различной концентрации HCl в ВР и температуре, г/дм ³				
	85 г/дм ³ , 20 °С	100 г/дм ³ , 20 °С	85 г/дм ³ , 80 °С	120 г/дм ³ , 20 °С	120 г/дм ³ , 80 °С
U	0,156	0,179	0,188	0,181	0,255
Ca	13,8	14,5	15,8	16,6	18,5
Mg	1,34	1,47	1,54	1,66	1,66
Fe	0,688	0,836	2,679	1,289	1,531
Al	0,418	0,460	0,590	0,526	0,526
Na	0,123	0,134	0,146	0,169	0,169
Mn	0,053	0,062	0,121	0,077	0,084
Ti	1,47E-02	1,59E-02	2,23E-02	1,82E-02	1,82E-02
Mo	3,03E-03	3,58E-03	11,98E-03	6,76E-03	9,29E-03
Содержание Zr, Mo, Zn, $\Sigma\text{PЗЭ}$, Th, Sc составляет $10^{-3} - 10^{-4}$ г/дм ³ .					

Суммарная α - и β -активность кека уменьшилась в 2,5-3 раза по отношению к активности исходного шлама и составила $1,7 \cdot 10^4$ и $1,8 \cdot 10^4$ Бк/кг, соответственно. При этом активность кеков не зависит от условия выщелачивания. Таким образом, по результатам проведенных исследований установлено, что эти осадки относятся к категории ОНАО согласно п. 3.12.1. и 3.12.3 ОСПОРБ-99/2010.

3.2.4 Карбонатное выщелачивание урана

Карбонатное выщелачивание является более селективным методом по сравнению с кислотным. Одним из преимуществ использования карбоната натрия при выщелачивании относительно других карбонатных солей, таких как карбонат-,

гидрокарбонат аммония и гидрокарбонат натрия является его термическая устойчивость и, соответственно, возможность проведения процесса при температуре до 100 °С без использования автоклавов. Таким образом, выщелачивание урана проводили карбонатом натрия в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2, при различных концентрации Na_2CO_3 , температуры и продолжительности. Результаты исследований представлены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 –Извлечение урана из шлама при различных условиях карбонатного выщелачивания

Концентрация Na_2CO_3 , г/дм ³	Т, °С	Степень извлечения урана, % за время, час		
		1	3	6
50	80	0,03	0,05	0,06
100	20	14,7	15,0	15,2
	50	14,4	15,6	16,0
	80	24,2	26,0	26,3
	100	32,9	33,9	34,6
150	80	33,4	35,1	36,5
200	20	15,8	16,8	17,8
	50	24,3	26,7	27,0
	80	37,2	42,6	43,2
	100	46,7	48,0	49,4

При проведении процесса выщелачивания урана с концентрацией карбоната натрия 50 г/дм³ при любой температуре извлечения урана практически не происходит: степень извлечения после 6 часов составила менее 0,1%. С увеличением концентрации карбоната натрия в диапазоне 50-200 г/дм³ в выщелачивающем растворе степень извлечения урана при комнатной температуре увеличивается до

17,8%. Увеличение температуры процесса оказывает положительное влияние на эффективность процесса выщелачивания. Повышение температуры с 20 до 100 °С при концентрации 200 г/дм³ Na₂CO₃ способствует увеличению степени извлечения урана в 3 раза. Максимальная степень извлечения урана в течение 6 часов была достигнута при концентрации Na₂CO₃ 200 г/дм³ и температуре 100 °С она составила 49,4%. Однако при выщелачивании с температурой >80 °С значительно возрастают теплопотери из-за активного испарения продуктивного раствора, что также приводит к увеличению вязкости пульпы и созданию дополнительных диффузионных затруднений для доступа ВР к частицам урана.

Поскольку растворы карбоната натрия не растворяют пустую породу, внутри которой может содержаться уран, то для карбонатного выщелачивания требуется более длительная продолжительность проведения процесса в сравнении с кислотным выщелачиванием. В ходе исследования установили, что увеличение продолжительности выщелачивания с 1 до 6 часов не приводит к значительному повышению степени извлечения урана, рост составил лишь 2-5%. Таким образом, ведение выщелачивания в течение 6 часов недостаточно.

Поэтому далее провели дополнительные исследования кинетики выщелачивания урана из твердых РАО в течение 28 часов, концентрации карбоната натрия 375 г/дм³ и температуре 80 °С, результаты представлены на рисунке 3.11. Основное извлечение урана происходит за первые 60 минут ведения процесса. При дальнейшем увеличении продолжительности выщелачивания степень извлечения меняется не значительно. Максимальное значение степени извлечения урана после 28 часов выщелачивания составило только 51%.

Для понимания процессов, происходящих в процессе карбонатного выщелачивания шлама, исследовали фазовый состав нерастворимых остатков, результаты представлены в таблице 3.19. В ходе карбонатного выщелачивания основной расход Na₂CO₃ происходит в результате его взаимодействия с гипсом по уравнению 3.14, что подтверждается результатами РФА. При выщелачивании раствором, со-

держащим $30 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$, в течение 1 часа, количество гипса в шламе снизилось с 50 до 15,5%.

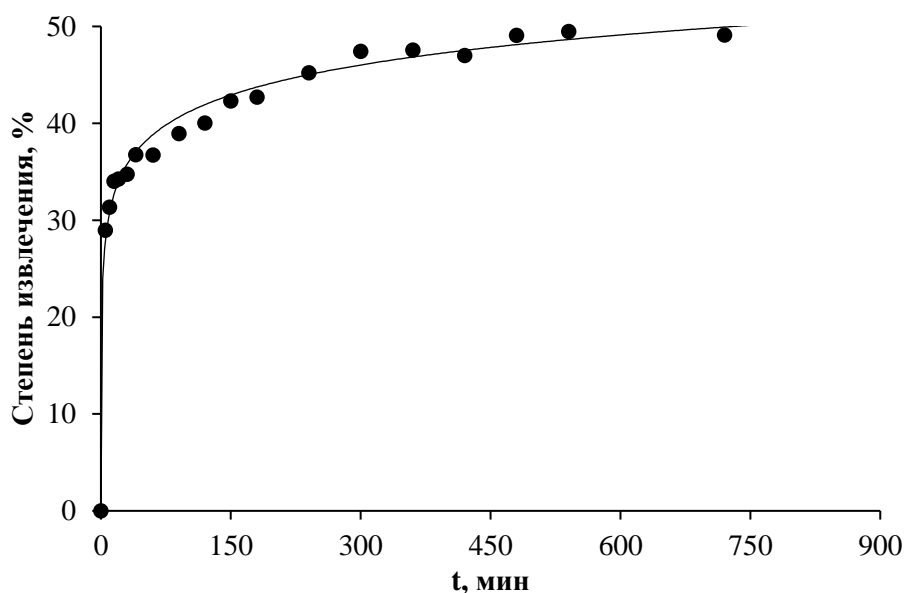


Рисунок 3.11 – Влияние продолжительности процесса выщелачивания карбонатом натрия на степень извлечения урана

При дальнейшем увеличении продолжительности выщелачивания до 6 часов содержание гипса в кеке не уменьшилось. Следовательно, за 1 час эксперимента весь карбонат натрия расходуется на реакцию карбонизации гипса. С увеличением концентрации Na_2CO_3 в выщелачивающем растворе до 50 г/дм^3 уже после 1 часа эксперимента фаза гипса в составе осадка не была обнаружена. Таким образом, можно утверждать, что реакция карбонизации гипса протекает менее чем за 1 час.



Аналогично гипсу себя ведет и таумасит, в составе которого также присутствует гипсовая фаза. При взаимодействии с карбонатом происходит разложение таумасита по уравнению 3.15. Фаза таумасита обнаружена только при выщелачи-

вании в недостатке Na_2CO_3 , при повышении концентрации Na_2CO_3 в ВР происходит его полное разложение.

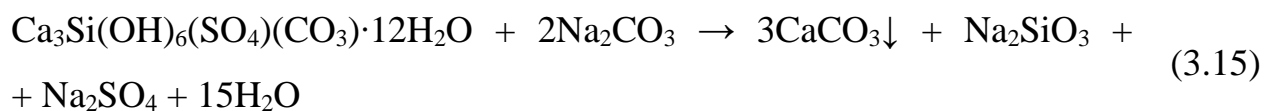


Таблица 3.19 – Фазовый состав нерастворимых остатков карбонатного выщелачивания

Условия выщелачивания			Содержание фазы, масс. %					
Концентрация Na_2CO_3 , г/дм ³	Температура, °С	Время выщелачивания, ч	CaCO_3 (Кальцит)	CaCO_3 (Ватерит)	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Таумасит)	CaF_2	SiO_2
30	80	1	41,4	5,5	15,5	5,4	29,4	2,9
30	80	6	47,0	5,1	16,2	4,6	24,4	2,8
50	80	1	61,1	24,2	-	-	10,8	3,9
50	80	6	64,4	23,5	-	-	9,3	2,8
100	50	1	69,3	-	-	-	27,9	2,8
100	50	6	64,8	-	-	-	30,4	4,8
100	80	1	79,0	-	-	-	18,8	2,2
100	80	6	88,5	-	-	-	8,7	2,8
375	80	28	88,3	-	-	-	7,8	3,9

Из кинетической кривой выщелачивания урана из шлама (рисунок 3.12) видно, что за первые 10 минут степень извлечения урана составила порядка 30%. Таким образом, принимая во внимание результаты РФА можно утверждать, что в

это время происходит основной перевод гипса и таумасита в карбонат кальция. При этом перестройка осадка из одной твердой фазы в другую способствует доступу ВР к частицам урана и, следовательно, их активному выщелачиванию в ПР. Далее, как видно из кинетической зависимости, степень извлечения урана увеличивается медленно, скорость выщелачивания, лимитируется диффузией Na_2CO_3 к более труднодоступным частицам урана, соосажденными с CaCO_3 и CaF_2 .

С увеличением температуры, времени и концентрации карбоната натрия в выщелачивающем растворе наблюдается также снижение количества фазы CaF_2 за счет взаимодействия с ВР по уравнению 3.16. Минимальное значение содержания фторида кальция обнаружено в образце кека после 28 часов выщелачивания раствором Na_2CO_3 , с концентрацией 375 г/дм^3 при $80 \text{ }^\circ\text{C}$, которое составило $7,8 \text{ масс.}\%$.



О частичной растворимости фторида кальция также можно судить по количеству фторид ионов в продуктивном растворе. Согласно анализу, содержание F^- - ионов в ПР карбонатного выщелачивания составило $400\text{-}800 \text{ мг/дм}^3$.

В кеках, полученных при выщелачивании раствором, содержащим $30\text{-}50 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$, карбонат кальция присутствует в двух полиморфных модификациях ватерит и кальцит. Фаза ватерита была обнаружена только в кеках, полученных при выщелачивании раствором, содержащим $30\text{-}50 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ при $80 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом увеличение продолжительности выщелачивания с 1 до 6 часов приводит к снижению массовой доли ватерита. Таким образом, процесс перевода гипса в карбонат кальция сопровождается образованием метастабильной фазы ватерита, которая затем переходит в более стабильную фазу кальцита [138]. Этому способствуют продолжительное выщелачивание, повышенная температура и концентрация Na_2CO_3 в ВР.

Средний расход карбоната натрия в процессе выщелачивания урана составил 300-400 кг/т осадка. Снижение массы нерастворимых остатков выщелачивания относительно массы исходного шлама составило 32-38%.

Главным преимуществом карбонатного выщелачивания является высокая селективность по отношению к урану. Степень извлечения основных примесных элементов, таких как Ca, Mg, Fe, Al составила менее 1% (таблица 3.20). Их содержание (10-30 мг/дм³) в ПР на порядок меньше (таблица 3.21), чем при кислотном выщелачивании. Наибольшие степени извлечения наблюдаются для Mo, Th и РЗЭ. Однако, содержание этих элементов в исходном шламе составляет 10⁻³-10⁻⁵ масс.%, поэтому их концентрация в ПР составила менее 1 мг/дм³ для РЗЭ и Th и порядка 5 мг/дм³ Mo. Активному выщелачиванию Mo способствует образование растворимой соли молибдата натрия Na₂MoO₄, а выщелачивание Th и РЗЭ происходит подобно урану, в результате образования карбонатных комплексов [Th(CO₃)₅]⁶⁻ и [Ln(CO₃)_n]⁽²ⁿ⁻³⁾ (n≥2) [47, 134].

Таблица 3.20 – Извлечение примесей при различных условиях выщелачивании шлама раствором Na₂CO₃

Условия выщелачивания	Степень извлечения элементов, %								
	Mo	Th	∑РЗЭ	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Mn
100 г/дм ³ Na ₂ CO ₃ , 80 °С, 4 часа	46,5	15,4	9,4	1,8	0,2	<0,1	0,1	0,1	0,1
375 г/дм ³ Na ₂ CO ₃ , 80 °С, 4 часа	50,0	42,7	21,1	2,3	0,4	0,2	0,1	<0,1	<0,1
375 г/дм ³ Na ₂ CO ₃ , 80 °С, 28 часов	47,6	42,1	46,7	2,8	0,9	0,4	<0,1	0,1	<0,1

Продуктивные растворы карбонатного выщелачивания содержат значительно меньшее, по сравнению с кислотными методами, количество примесных элементов. ПР карбонатного выщелачивания характеризуются повышенным содержанием только кальция и натрия. Наличие Ca в ПР обусловлено образованием

растворимой соли бикарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ при взаимодействии Na_2CO_3 и CaCO_3 . Содержание натрия в ПР определяется концентрацией Na_2CO_3 в ВР.

Таблица 3.21 – Состав продуктивных растворов карбонатного выщелачивания

Условия выщелачивания	Содержание элементов, мг/дм ³									
	U	Na	Ca	Al	Mo	Fe	Ti	Mg	∑РЗЭ	Th
100 г/дм ³ Na_2CO_3 , 80 °С, 4 ч.	81	20790	11,7	3,3	5,6	<0,1	1,2	3,4	0,3	0,1
375 г/дм ³ Na_2CO_3 , 80 °С, 4 ч.	110	85471	17,0	6,5	6,7	2,8	1,7	3,2	0,3	0,1
375 г/дм ³ Na_2CO_3 , 80 °С, 28 ч.	112	80495	33,3	9,8	4,9	6,1	1,6	3,6	0,4	0,3

Таким образом, при выщелачивании урана из твердых РАО растворами карбоната натрия происходит селективное извлечение урана в ПР. Однако степень извлечения урана составила не более 50%, а степень сокращения массы шлама 32-38%. Низкая степень извлечения урана связана с меньшей агрессивностью ВР по отношению к компонентам шлама, растворение матрицы осадка не происходит что затрудняет доступ ВР к частицам урана. Карбонат натрия действует только на гипс и таумасит, при этом выщелачивание урана, осажденного совместно с CaCO_3 и CaF_2 , затруднено.

Поэтому далее был рассмотрен вариант двухстадийного выщелачивания урана для максимального сокращения массы твердых отходов, а также полного извлечения из них урана.

3.2.5 Содово-азотнокислое (комбинированное) выщелачивание урана

Для максимального снижения массы кека выщелачивания проводили двухстадийное выщелачивание урана из твердых РАО. При кислотном выщелачивании максимальное снижение массы осадка наблюдается при выщелачивании шлама соляной (50-65%) и азотной (50-60%) кислотами. Однако, в обоих случаях, в кеках

выщелачивания присутствует фаза сульфата кальция, который в этих условиях растворяется лишь частично. Поэтому для снижения содержания фазы гипса в ке-ке процесс выщелачивания вели в две стадии по методике, описанной в разделе 2.2. Первая стадия заключалась в переводе гипса в кислоторастворимый карбонат кальция, затем полученный осадок выщелачивали азотной кислотой при различных условиях.

Условия выщелачивания для первой стадии выбраны на основании результатов РФА нерастворимых остатков карбонатного выщелачивания. Из таблицы 3.19 видно, что при выщелачивании раствором Na_2CO_3 с концентрацией 50 г/дм^3 в течение 1 часа при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$ гипс полностью перешел в карбонат кальция. Степень извлечения урана в этом случае составила $0,03\%$. Эти условия и были выбраны для первой стадии конверсии гипса в карбонат кальция. Результаты исследований представлены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Результаты двухступенчатого выщелачивания урана из твердых РАО

Концентрация HNO_3 в ВР, г/дм^3	Избыточная концентрация HNO_3 в ПР, г/дм^3	Расход Na_2CO_3 кг/т	Расход HNO_3 , кг/т	Степень извлечения U, %	$\Delta m_{\text{тв. фазы}}$, доля
Без межступенчатой фильтрации и промывки осадка					
110	0	179	440	1,8	0,62
120	0	180	480	26,3	0,56
140	8,8	180	522	82,5	0,47
160	25,5	179	525	88,4	0,45
С проведением межступенчатой фильтрации и промывки осадка					
120	6,0	180	459	94,0	0,16
140	25,8	175	464	96,7	0,15
160	37,6	179	495	99,9	0,17
120	6,0	180	459	94,0	0,16

Из таблицы видно, что при концентрации HNO_3 110-120 г/дм³ после второй стадии выщелачивания степень извлечения урана составила менее 30%. Это связано с недостатком выщелачивающего агента, на что указывает и значение концентрации HNO_3 в ПР. Увеличение избыточной концентрации HNO_3 в ВР приводит к значительному возрастанию степени извлечения урана (до 88%). Однако, это не привело к уменьшению массы шлама: изменение массы составило 55%, как и в случае выщелачивании азотной кислотой в одну стадию.

Рентгенофазовый анализ нерастворимых остатков выщелачивания показал, что осадок более чем на 80% представлен гипсом (таблица 3.23). Образование гипса происходит из-за взаимодействия ионов Ca^{2+} , образующихся в результате растворения CaCO_3 в азотной кислоте по уравнению 3.6, и SO_4^{2-} ионов, перешедших в ПР на первой стадии выщелачивания по уравнению 3.14 в процессе конверсии гипса в карбонат кальция.

Удаления сульфат-ионов из продуктов конверсии гипса предложено проводить путем фильтрации и промывки твердой фазы первой стадии выщелачивания водой. Результаты исследований представлены в таблице 3.22.

Видно, что фильтрация и промывка кека первой стадии выщелачивания снижает расход азотной кислоты на второй стадии выщелачивания на 20-60 кг/т, за счет удаления избытка карбонат ионов, содержащихся в ПР. При этом происходит увеличение избыточной кислотности после второй стадии выщелачивания при одинаковой исходной концентрации кислоты. Это в свою очередь приводит к увеличению степени извлечения урана. Конечная масса кека выщелачивания снизилась в 2,7-3,5 раза относительно массы исходного шлама и составила 15-17%. Введение стадии фильтрации и промывки осадка привело к удалению сульфат-ионов из пульпы, что исключило образование гипса на второй стадии кислотного выщелачивания, что подтверждается результатам РФА (таблица 3.23). Фазовый состав нерастворимых остатков двухступенчатого выщелачивания представлен только оксидом кремния и фторидом кальция.

Таблица 3.23 – Фазовый состав нерастворимых остатков двухступенчатого выщелачивания урана из ТРАО

Концентрация HNO ₃ , г/дм ³	Содержание фазы, масс. %		
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	SiO ₂	CaF ₂
Без межступенчатой фильтрации и промывки осадка			
140	81,84	4,00	14,16
160	83,42	4,39	12,19
С проведением межступенчатой фильтрации и промывки осадка			
120	-	40,61	59,39
160	-	38,64	61,36
С повторным использованием ПР на первой стадии конверсии			
120 (1 цикл использования ПР)	-	40,61	59,39
120 (5 циклов использования ПР)	3,69	32,25	64,06

При организации гидрометаллургического процесса переработки важным параметром является возможность повторного использования растворов. Поэтому была исследована возможность повторного использования ПР первой стадии выщелачивания после его доукрепления до требуемой концентрации Na₂CO₃ 50 г/дм³. Для второй стадии выщелачивания использовали раствор HNO₃ с концентрацией 120 г/дм³. Процесс выщелачивания проводили при температуре 80 °С. Установлено, что после 5 циклов использования ПР в кеке выщелачивания происходит образование до 3,7% фазы Ca₂SO₄·2H₂O (таблица 3.23). Это связано с тем, что в процессе многократного использования ПР происходит накопление SO₄²⁻ ионов, которые взаимодействуют с ионами кальция, находящимися в растворе, с образованием гипса, что приводит к увеличению массы кека выщелачивания.

Кроме того, в каждом последующем цикле происходило увеличение расхода азотной кислоты на второй стадии выщелачивания на 5-15 кг/т, что приводило к снижению избыточной кислотности ПР и степени извлечения урана. По всей ви-

димости это связано с растворением SiO_2 , на что указывают данные таблицы 3.23. Поэтому при многократном использовании ПР первой стадии выщелачивания необходимо контролировать количество сульфат ионов и ионов кальция в ПР для предотвращения снижения эффективности выщелачивания.

Таким образом, при двухстадийном выщелачивании урана из твердых РАО обеспечивается высокая степень извлечения урана (более 94%), а также происходит максимальное сокращение массы отходов на 80-85%.

Суммарная α -активность нерастворимого осадка после двухступенчатого азотнокислого выщелачивания с межступенчатой фильтрацией увеличилась в 2 раза по отношению к активности исходных твердых РАО и составила $7,4 \cdot 10^4$ Бк/кг. При этом суммарная β -активность в 1,5 раза уменьшилась и составила $3,7 \cdot 10^4$ Бк/кг. Увеличение удельной α -активности кека, связано с концентрированием α -излучающих примесей за счет уменьшения объема осадка. По этой же причине снижение β -активности в двухступенчатом методе произошло в меньшей степени чем при использовании других реагентов на стадии выщелачивания. При использовании кислот суммарная β -активность снизилась в 2,5-3 раза.

Выводы по главе 3

1. Фазовый состав твердых РАО хвостохранилища № 2 представлен, %: сульфатом кальция 45-60, карбонатом кальция 22-40 и фторидом кальция 10-14. Также в составе присутствует 1-7% оксида кремния и сложное гидратированное соединение, идентифицированное как минерал таумасит (8-10%). Содержание установленных фаз меняется в зависимости от выбранного режима сушки осадка из-за удаления поверхностной воды, а также фазовых превращений в структуре осадка происходящих при повышении температуры сушки выше 80 °С. Влажность отобранных из хвостохранилища образцов твердых РАО составила 32-44%.
2. Проведенный химический анализ подтвердил, что основными компонента-

ми шлама являются Ca, S, C, O, F и Si, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Кроме этих элементов в шламе присутствуют ряд других примесных элементов, с неопределенной собственной фазой, основными из которых являются, масс. %: Mg – 1,8, Fe – 0,81, Al – 0,67, Na – 0,17 и Cl – 0,15.

3. Радионуклидный состав твердых РАО представлен преимущественно дочерними продуктами распада ^{238}U и ^{226}Ra . Удельная альфа-активность осадков составляет $(5,1-3,5)\pm 0,4$ кБк/кг, удельная бета-активность – $(4,6-4,5)\pm 0,2$ кБк/кг. Изотопный состав урана, содержащегося в твердых РАО, в пределах погрешности соответствует нормальному изотопному составу природного урана.
4. Исследовано поведение урана и других присутствующих в шламе элементов при выщелачивании их из твердых РАО растворами минеральных кислот и карбоната натрия. Показано, что выщелачивание происходит за счет растворения основных компонентов матрицы шлама, в первую очередь карбоната кальция и карбонатсодержащего минерала таумасит. При использовании кислот в качестве выщелачивающих растворов высокая степень извлечения урана ($>90\%$) обеспечивается за счет создания избыточной кислотности $20-50$ г/дм³ при повышенной температуре. Установлено, что при использовании в качестве выщелачивающих агентов азотной и соляной кислот идет растворение гипса и фторида кальция, в результате чего происходит сокращение массы твердых отходов на 50% и более. При выщелачивании растворами серной кислоты снижение массы твердых отходов не происходит из-за образования в процессе выщелачивания гипса.
5. Установлено, что при выщелачивании урана из твердых РАО растворами карбоната натрия происходит его селективное извлечение за счет образования карбонатных комплексных ионов. Все основные макрокомпоненты шлама при этом остаются в твердом осадке. Переход урана в раствор связан

как с растворением его гидратных форм, так и с конверсией $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в карбонат кальция в процессе чего происходит высвобождение металла, осаждённого при нейтрализации производственных растворов. Низкая степень выщелачивания урана карбонатными растворами (не более 50%) и, соответственно, невысокое содержание в растворе (не более $0,11 \text{ г/дм}^3$) объясняется кинетическими затруднениями по доставке ВР к урансодержащим центрам и присутствием значительного количества его в структуре карбоната кальция.

6. В виду того, что при кислотном и карбонатном выщелачивании не достигается одна из главных задач переработки шламов сокращения твердых отходов, предложено процесс выщелачивания вести в две стадии. На первой стадии происходит конверсия гипса в карбонат кальция при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$ и концентрации Na_2CO_3 не менее 50 г/дм^3 . После промывки осадка, с целью предотвращения вторичного выпадения гипса, проводится выщелачивание урана HNO_3 с избыточной концентрацией не менее 6 г/дм^3 , при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Двухступенчатая карбонатно-азотнокислая схема выщелачивания позволяет извлечь не менее 94% урана из твердых РАО и сократить массу нерастворимого остатка на 85%.
7. Изучен радионуклидный состав исходного шлама и нерастворимых остатков кислотного выщелачивания. Установлено, что радионуклидный состав твердых осадков представлен продуктами распада ^{238}U : ^{234}Th ($T_{1/2} = 24,1 \text{ сут}$) и ^{234}Pa ($T_{1/2} = 1,17 \text{ мин}$), а также ^{226}Ra его и продуктами распада ^{214}Pb ($T_{1/2} = 26,8 \text{ мин}$), ^{214}Bi ($T_{1/2} = 19,9 \text{ мин}$). Показано, что снижение суммарной α - и β -активности кеков в процессе выщелачивания 2,5-3 раза происходит в основном за счет извлечения урана. По уровню активности нерастворимые остатки кислотного выщелачивания относятся к категории ОНАО.

4 СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ УРАНА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

После стадии выщелачивания содержание урана в продуктивных растворах составляет от 0,1 до 0,3 г/дм³ в зависимости от используемого выщелачивающего агента и условий выщелачивания. Для дальнейшего концентрирования урана могут быть использованы методы осаждения, экстракции и ионного обмена. Осаждение урана из ПР позволит значительно сократить объем перерабатываемых растворов, однако, совместно с ураном будет происходить гидролиз и других элементов, в особенности железа (III) и алюминия, рН осаждения которых лежит в интервале от 3,5 до 7. В результате нейтрализации больших объемов растворов, гидролиза примесей, а также высокой начальной кислотности продуктивных растворов возможен значительный расход реагента осадителя. Использование метода жидкостной экстракции для концентрирования урана также ограничено низкой концентрацией урана в ПР.

Для концентрирования и очистки урана из ПР более предпочтительным является ионный обмен, который позволяет наряду с концентрированием урана проводить и его очистку от ряда примесей. Метод хорошо себя зарекомендовал для извлечения урана из разбавленных ПР при этом, зачастую содержащих высокие концентрации примесных элементов.

Использование метода ионного обмена позволяет проводить извлечение урана из растворов различного анионного состава, как серно- и азотнокислых, так и карбонатных. Сорбция урана из сернокислых исследуется с середины прошлого века, однако тема не перестает быть актуальной из-за появления новых типов ионообменных материалов, а также способов проведения процесса сорбции. Кроме того, составы урансодержащих продуктивных растворов характеризуется раз-

личным катионным и анионным составом, что всегда требует проведение дополнительных исследований для разработки каждой конкретной технологии.

Большие объемы перерабатываемого исходного сырья для добычи урана обычно ограничивают использование азотной кислоты на стадии выщелачивания из-за ее более высокой стоимости относительно серной кислоты. Однако, в ходе исследования выщелачивания урана из твердых РАО различными реагентами было установлено, что HNO_3 является эффективным выщелачивающим агентом, позволяющим достичь высокой степени извлечения урана из шлама, а также, до половины сократить массу твердых урансодержащих отходов. Поэтому также была изучена возможность извлечения урана из азотнокислых ПР методом ионного обмена.

Среди преимуществ ионного обмена можно отметить, простоту реализации процесса в сравнении с методом экстракции, обусловленную твердой структурой ионита. Кроме того, на рынке присутствует широкий и доступный выбор большого количества ионообменных материалов позволяющих рекомендовать наиболее подходящий под условия сорбции и селективный по отношению к урану ионит.

При выборе ионообменного материала в первую очередь необходимо определить ионный состав продуктивного раствора для определения форм нахождения в нем урана. Также необходимо учитывать формы нахождения примесных элементов в ПР из-за их возможного конкурентного влияния на эффективность концентрирования и очистки урана.

4.1 Ионное состояние урана в продуктивных растворах выщелачивания твердых радиоактивных отходов

4.1.1 Ионное состояние и поведение урана в сульфатных растворах

В сернокислых продуктивных растворах уран присутствует в виде отрицательно заряженных анионных комплексных ионов, находясь в подвижном равно-

веса с ионами SO_4^{2-} и другими ионными формами урана в соответствии с уравнением 1.13.

В литературе сообщается, что в условиях повышенной кислотности и низкой концентрации сульфат-ионов уран будет находиться преимущественно в катионной форме и в виде недиссоциированных молекул уранилсульфата [139]. Это подтверждает и диаграмма состояния урана в зависимости концентрации сульфат-ионов и pH раствора, рассчитанная при помощи программного обеспечения Medusa-Hydra (рисунок 4.1).

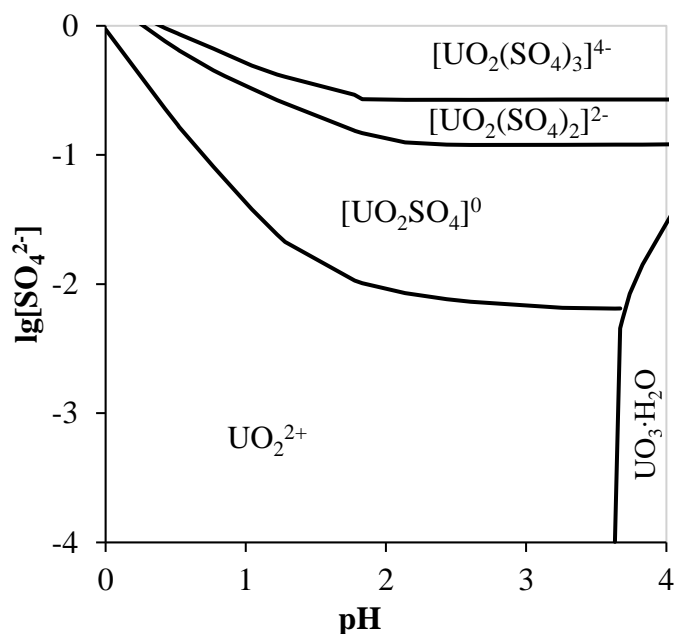


Рисунок 4.1 – Формы состояния урана в сернокислых растворах в зависимости от концентрации сульфат-ионов и pH раствора

При высокой концентрации сульфат-ионов доля анионных форм урана будет преобладающей. Этот вывод сделан в работе [139] на основании того факта, что уран из сернокислых растворов хорошо сорбируется сильноосновными анионообменными смолами. Причем происходит сорбция именно аниона $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, что указывает на его высокое сродство к иониту. Таким образом, при контакте силь-

ноосновного анионита и сернокислого раствора урана происходит сорбция комплекса $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, что приводит к смещению равновесия системе $\text{UO}_2^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ (уравнение 1.13) и образованию новых анионных комплексов урана.

Высокое сродство к сильноосновным анионитам проявляет и бисульфат-ион HSO_4^- , который также преимущественно сорбируется ионитом, особенно из растворов с повышенной кислотностью и, таким образом, подавляет сорбцию урана [139, 140]. Это подтверждается результатами сорбции урана из модельных сернокислых растворов при различном содержании H_2SO_4 в растворе (рисунок 4.2).

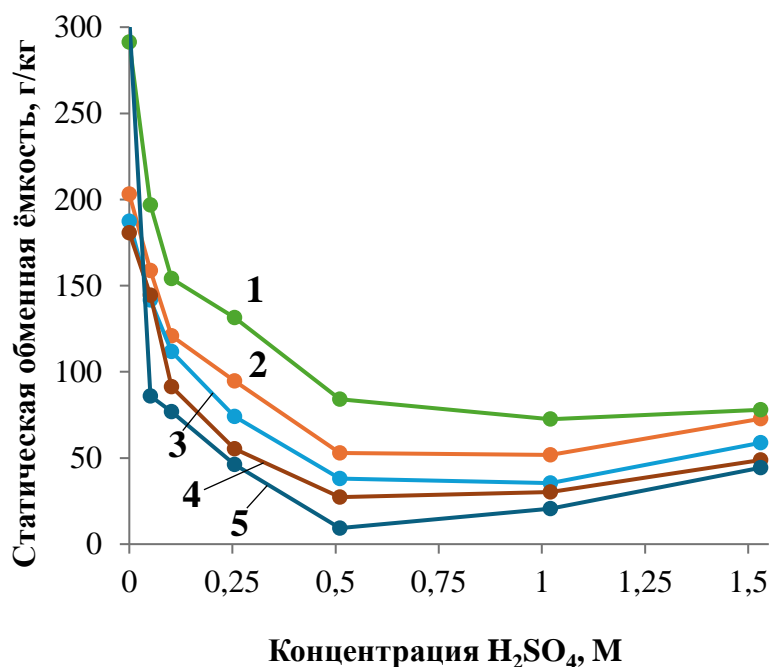
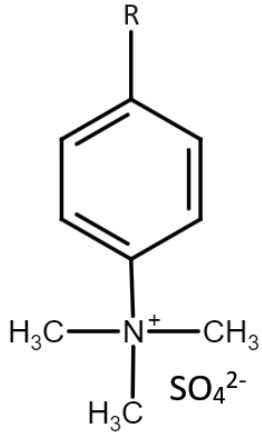
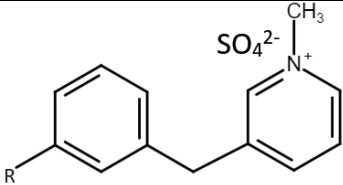


Рисунок 4.2 – Влияние концентрации серной кислоты на статическую обменную ёмкость ионитов по урану при сорбции из модельных растворов (1 – Axionit U-9, 2 – АМП, 3 – Bestion BD200, 4 – Granion AS-7U, 5 – Purolite A660/4759)

Подготовка ионитов для исследования, а также определение СОЕ ионитов, по рассчитанным значениям которой устанавливали зависимость, проводили в соответствии с методиками, описанными в разделе 2.4. Сорбцию проводили ионитами сульфатной рабочей форме. Содержание H_2SO_4 в модельном растворе изменя-

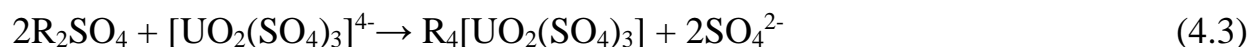
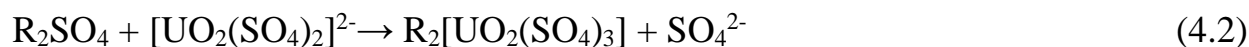
ли от 0 до 100 г/дм³, концентрация урана составила 275 мг/дм³. Для исследования были выбраны гелевые сильноосновные аниониты Bestion BD200, Granion AS-7U, Purolite A660/4759 и макропористый анионит Axionit U-9, имеющие в качестве функциональных групп четвертичные аммониевые основания, а также, для сравнения, гелевый анионит АМП, широко используемый в отечественной уранодобывающей промышленности, с бензил-пиридиновой функциональной группой. Характеристики используемых ионитов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Характеристика ионитов, выбранных для исследования сорбции урана из сернокислых продуктивных растворов

Марка (компания, страна изготовитель)	Тип	Функциональная группировка	Структура функциональной группировки
Axionit U-9 (Axion РДМ, Россия)	Макропористая	Четвертичное аммониевое основание	
Bestion BD200 (Bestion, Китай)	Гелевая	Четвертичное аммониевое основание	
Granion AS-7U (Jiangsu Suqing, Китай)	Гелевая	Четвертичное аммониевое основание	
Purolite A660/4759 (Purolite Ltd, Великобритания)	Гелевая	Четвертичное аммониевое основание	
АМП (Украина)	Гелевая	Бензил-пиридин аммоний	

С увеличением концентрации серной кислоты в растворе от 0 до 0,5 М наблюдается снижение емкости всех ионитов в 3-5 раз. Из растворов сульфата уранила, не содержащих серную кислоту, сорбция урана в основном идет за счет присоединения нейтрального сульфатного комплексного иона к ионогенной группировке ионита по уравнению 4.1. С увеличением концентрации сульфат-иона в

растворе увеличивается доля высококоординированных четырех и двухзарядных анионных комплексных ионов урана $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, сорбирующихся ионитом в соответствии с уравнениями 4.2-4.3:



Отмеченная перестройка комплексных ионов, а также конкурентная сорбция бисульфат-ионов являются причиной снижения сорбируемости урана с увеличением концентрации серной кислоты в растворе.

Наибольшие значения COE по урану, при содержании H_2SO_4 в растворе более 0,1 М, наблюдаются для анионита Axionit U-9. Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты в растворе (>0,5 М) не оказывает существенного влияния на сорбцию урана. Кроме того, при увеличении избыточного содержания H_2SO_4 более 1 М приводит к некоторому повышению COE по урану для всех гелевых анионитов. Увеличение емкости вероятно связано с высаливающим действием серной кислоты, либо с образованием и сорбцией низкозарядных гидратно-сульфатных комплексных анионов.

В продуктивном растворе сернокислотного выщелачивания урана из твердых РАО не только сульфат-ионы определяют формы его нахождения. Установлено, что при выщелачивании происходит растворение фторида кальция по уравнению 3.4, образующиеся при этом фторид-ионы переходят в ПР. В зависимости от условий выщелачивания концентрация F^- в ПР изменяется от 0,5 до 8,0 г/дм³ (рисунок 3.7). При исследовании сернокислотного выщелачивания урана из твердых РАО установлено, что избыточная кислотность, обеспечивающая эффективное извлечение урана в ПР, должна быть в пределах 20-50 г/дм³. При таких условиях выщелачивания концентрация F^- в растворе составляет 1,5-4,0 г/дм³. Известно, что

фторид-ионы являются хорошими комплексообразователями, поэтому уран в ПР будет находиться не только в сульфатных, но и в виде фторидных комплексных ионов.

Расчет ионных форм состояния урана в сернокислом ПР при $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,52$ М, $C(\text{U}) = 0,001$ М, $\text{pH} = 0,5$ показал, что с увеличением концентрации F^- ионов в растворе от 0 до 0,4 М доля сульфатных комплексов урана снижается, а доля фторидных – увеличивается (рисунок 4.3). При содержании F^- 0,08-0,21 М (1,5-4,0 г/дм³) уран находится в виде анионных, катионных и нейтральных комплексных ионов различного состава.

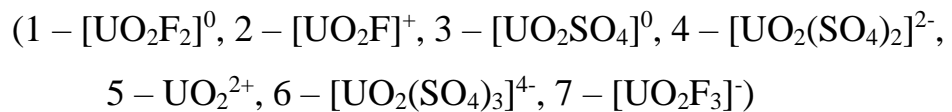
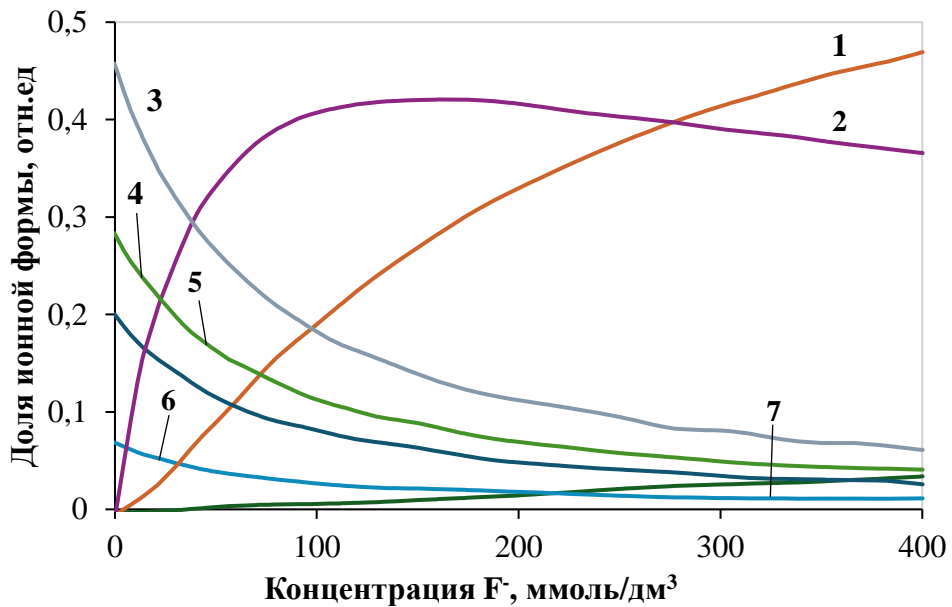


Рисунок 4.3 – Формы состояния урана в сернокислом ПР, содержащем фторид-ионы

Увеличение доли однозарядного фторидного анионного комплексного иона $[\text{UO}_2\text{F}_3]^-$ является причиной большей сорбции урана из раствора сернокислотного

выщелачивания шлама, по сравнению с сорбцией урана из модельных сульфатных растворов (таблица 4.2). Таким образом можно констатировать, что при сорбции урана анионитами из ПР сернокислотного выщелачивания кроме приведенных ранее уравнений будет проходить реакция в соответствии с уравнением 4.4:



Таблица 4.2 – Сорбируемость урана из модельного и продуктивного растворов

Раствор	Статическая обменная емкость ионитов, г/кг				
	Axionit U-9	Granion AS-7U	АМП	Bestion BD 200	Purolite A660/4759
Модельный сульфатный	84,2	27,3	52,9	38,0	9,3
ПР сернокислотного выщелачивания	101,3	59,3	49,4	47,5	46,8

Полученные результаты согласуются с данными, представленными в работе [88], в которой установлена аналогичная зависимость влияния фторид-ионов в сульфатном растворе на сорбируемость урана сильноосновными анионитами.

Существенное влияние на распределение долей различных комплексных ионов будет оказывать рН раствора (рисунок 4.4).

Видно, что в диапазоне рН от 0 до 1,5, уран находится преимущественно в виде катионного $[UO_2F]^+$ и нейтрального $[UO_2F_2]^0$ комплексных ионов. С уменьшением кислотности раствора начинает увеличиваться доля анионных фторидных комплексных ионов урана $[UO_2F_3]^-$ и $[UO_2F_4]^{2-}$. Увеличение доли анионных комплексов урана с ростом рН ПР должно увеличить и эффективность сорбции урана анионитами. Подтверждением этого утверждения являются данные таблицы 4.3, в которой приведены сведения по сорбции урана из ПР сернокислотного выщелачивания при различных значениях рН анионитами Axionit U-9 и Bestion BD 200.

Видно, что с увеличением pH продуктивного раствора СОЕ по урану для обоих анионитов увеличивается.

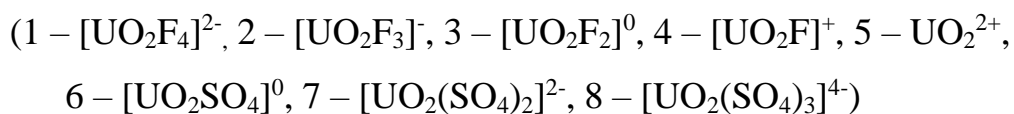
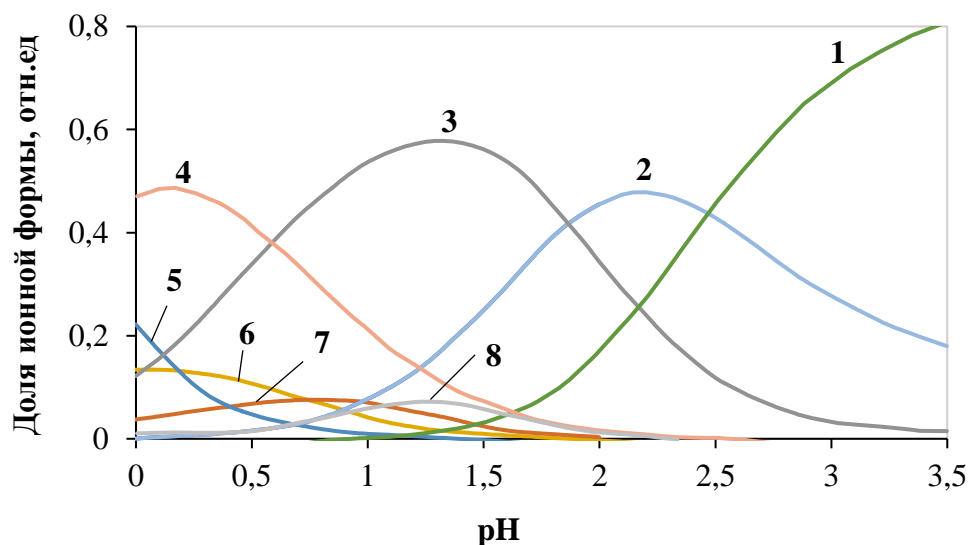


Рисунок 4.4 – Влияние pH на ионное состояние урана в сульфатно-фторидном растворе; концентрация фтор-иона 0,21M

Таблица 4.3 – Сорбция урана из ПР сернокислотного выщелачивания

Условия проведения процесса выщелачивания	Статическая обменная емкость ионитов, г/кг	
	Axionit U-9	Bestion BD 200
pH = 0,5, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ г/дм}^3$	101,3	47,5
pH = 1,5, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10 \text{ г/дм}^3$	106,7	79,4
pH = 2,2, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ г/дм}^3$	151,0	81,3

4.1.2 Ионное состояние и сорбционное поведение урана в нитратных растворах

Согласно построенной при помощи программного обеспечения Medusa-Hydra диаграммы ионного состояния урана от $\lg C(\text{NO}_3^-)$ и pH он присутствует только в виде катиона уранила (рисунок 4.5), что согласуется с данными из литературных источников [96, 97]. При высокой концентрации нитрат-ионов в растворе ($\geq 5 \text{ M}$) возможно присутствие катиона UO_2NO_3^+ .

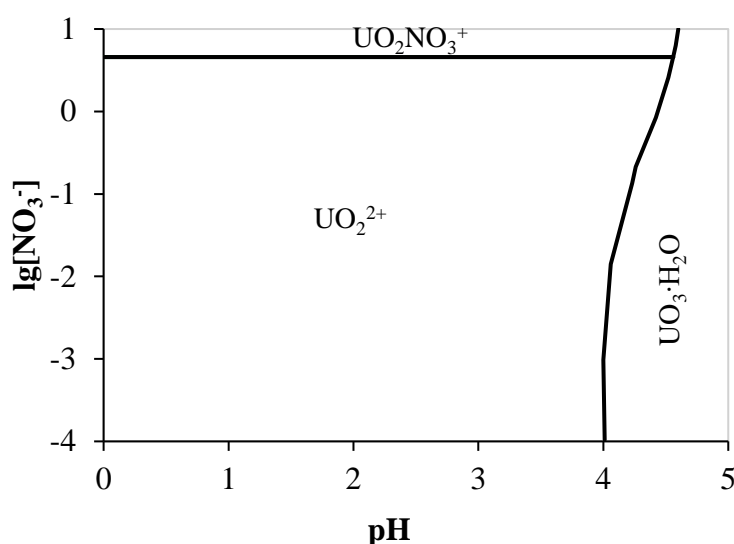
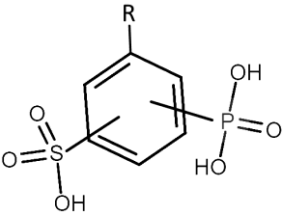


Рисунок 4.5 – Ионное состояние урана в нитратных растворах

Следовательно, для извлечения урана из азотнокислых растворов необходимо использовать катиониты и амфолиты. В ходе литературного обзора было установлено, что для извлечения урана из азотнокислых растворов возможно использование ионитов с различными функциональными группами. Однако, высокая избыточная концентрация азотной кислоты в ПР исключает использование ионитов, проявляющих сильное сродство к H^+ - ионам, например карбоксильных катионитов типа СГ-1. Поэтому для исследования были выбраны сильнокислотные катиониты, способные сорбировать уран в широком диапазоне pH, а также фосфорнокислые катиониты и аминокислотные амфолиты (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Характеристики ионитов, использованных для сорбции урана из азотнокислых ПР

Марка (компания, страна изготовитель)	Тип	Функциональная группировка	Структура функциональной группировки
Purolite S950 (Purolite Ltd, Великобритания)	Амфолит, макропористый	Аминофосфорнокислая	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{NH}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Tulsion CH 93 (Thermax, Индия)	Амфолит, макропористый	Аминометилфосфоновая	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
АНКФ 80 (Россия)	Амфолит, гелевый	Аминометилфосфоновая	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Purolite D 5041 (Purolite Ltd, Великобритания)	Катионит макропористый	Фосфорнокислая	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
КФП-12 (Россия)	Катионит макропористый	Фосфорнокислая	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{R}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Purolite C160 (Purolite Ltd, Великобритания)	Катионит макропористый	Сульфоновая	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{S}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
КУ-2-8 (Россия)	Катионит, гелевый	Сульфоновая	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{S}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Purolite S957 (Purolite Ltd, Великобритания)	Катионит хелатный, макропористый	Фосфорнокислая и сульфогруппа	

В ходе исследования выщелачивания урана из твердых РАО растворами азотной кислоты было установлено, что для его эффективного извлечения требуется создание избыточной кислотности до 50 г/дм³. Поэтому провели исследование влияния концентрации HNO₃ в растворе на сорбируемость урана для выбранных ионитов. Результаты представлены на рисунке 4.6. Подготовку ионитов для исследования и определение статической обменной ёмкости проводили в соответ-

ствии с методиками, описанными в разделе 2.4. Сорбция осуществлялась ионитами в H^+ и $H^+ - NO_3^-$ рабочей форме.

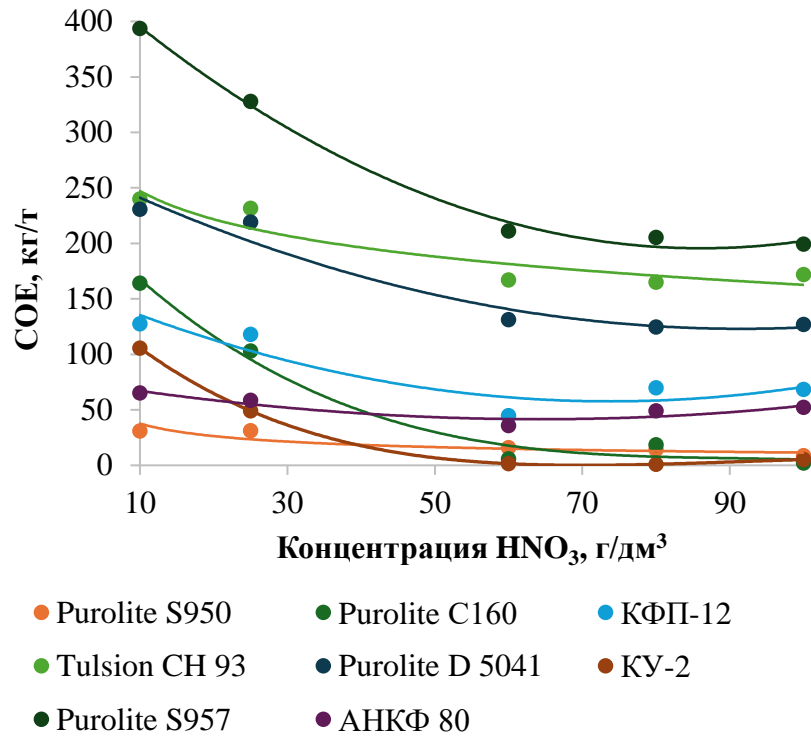


Рисунок 4.6 – Влияние концентрации азотной кислоты на статическую обменную емкость ионитов по урану; концентрация урана – 0,25 г/дм³

Видно, что с увеличением концентрации азотной кислоты емкость всех ионитов по отношению к урану падает. Наибольшее снижение СОЕ наблюдается у катионитов с сульфоновой функциональной группой Purolite C160 и КУ-2-8. С увеличением концентрации HNO_3 уменьшается и емкость фосфорнокислых катионитов. Это связано с конкурентной сорбцией ионов водорода. При этом для фосфорнокислых катионитов возможна сорбция ионов уранила за счет образования донорно-акцепторной связи с фосфорильным кислородом, поэтому они сорбируют уран лучше, чем сульфокатиониты во всем исследованном диапазоне концентрации HNO_3 .

Обращает на себя внимание высокая сорбционная способность ионита Purolite S957, содержащего в своей структуре сульфоновые и фосфоновые функциональные группировки. При сорбции урана из растворов с низким содержанием азотной кислоты сорбция урана этим ионитом происходит как за счет обмена H^+ функциональных группировок на ионы уранила, так и за счет образования прочных хелатных соединений с участием ионов уранила и фосфорильного кислорода. При концентрации азотной кислоты более 60 г/дм^3 основным механизмом сорбции урана является комплексообразование ионов уранила с фосфорильным кислородом. Высокая сорбционная способность ионита Purolite S957 определяется также и большим числом ионогенных групп (высоким ПОЕ) в составе ионита:

Purolite D5041	2,40 ммоль/г,
Purolite S957	4,64 ммоль/г,
Tulsion CH93	0,08 ммоль/г.

Для других фосфорсодержащих ионитов сорбция ионов урана при высоких концентрациях азотной кислоты будет осуществляться в основном за счет процессов комплексообразования. В растворах с низким содержанием азотной кислоты возможен и механизм ионного обмена ионов водорода на ионы уранила. На это также указывают кривые потенциометрического титрования фосфорсодержащих ионитов представленные на рисунке 4.7 и значения ПОЕ ионитов. Вид кривой титрования ионита Purolite D5041 имеет пологий характер, так как в составе данного ионита присутствует только фосфорнокислая обменная группа. Таким образом, при высокой кислотности раствора механизм ионного обмена данными ионитами подавляется. Поэтому сорбция урана на будет протекать преимущественно по механизму комплексообразования. Вид кривой титрования ионита Tulsion CH93 говорит указывает на практически полное отсутствие катионообменных групп, так как наблюдается резкий подъем рН в начале кривой титрования. Поэтому для данного ионита наблюдается слабая зависимость от содержания кислоты в растворе (рисунок 4.7). Аналогичным образом себя ведут иониты Purolite

S950 и АНКФ-80, при этом их более низкая сорбционная способность ионов по урану вероятно связана с их структурными особенностями: отсутствие метильной части в составе функциональной группы ионита Purolite S950 и гелевая структура ионита АНКФ-80.

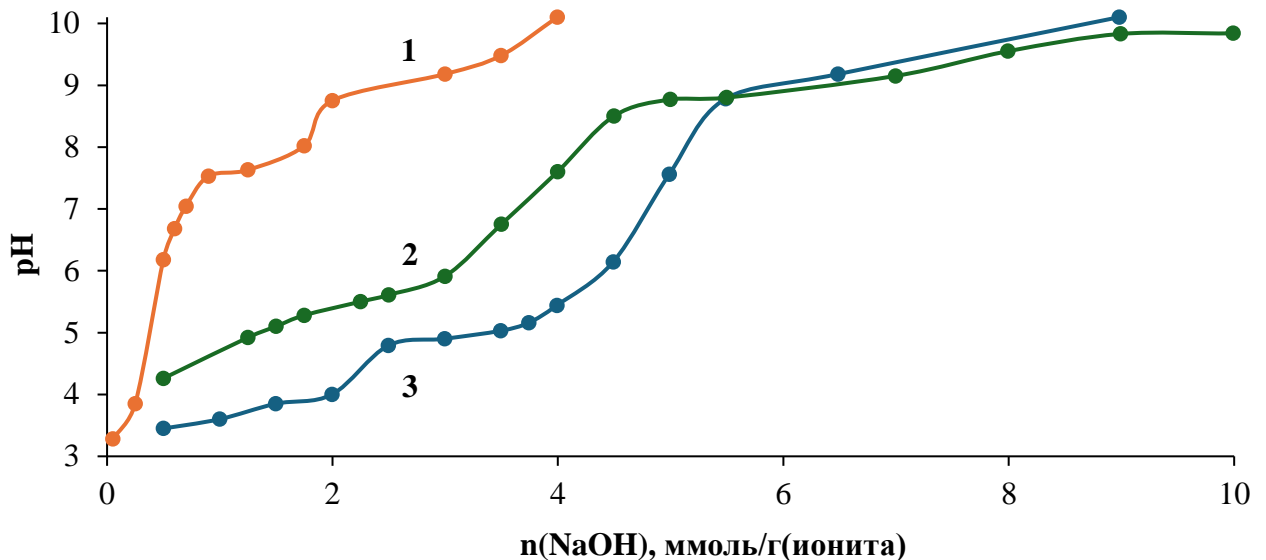


Рисунок 4.7 – Кривые потенциметрического титрования фосфорсодержащих ионитов (1 – Tulsion CH93, 2 – Purolite D5041, 3 – Purolite S957)

Приведенные данные показывают, что фосфорсодержащие иониты могут быть использованы для извлечения урана из нитратных растворов, содержащих высокие концентрации HNO_3 .

В растворах выщелачивания твердых РАО азотной кислотой помимо нитрат-ионов из-за частичного растворения гипса и фторида кальция (уравнение 3.8-3.9) будут присутствовать до $0,05 \text{ моль/дм}^3$ сульфат- и до $0,1 \text{ моль/дм}^3$ фторид ионов. Поскольку фторид-ионы являются хорошими комплексообразователями, то они будут образовывать с ураном прочные фторидные комплексы. Это подтверждается данными об ионном состоянии урана во фторсодержащем растворе (рисунок 4.8).

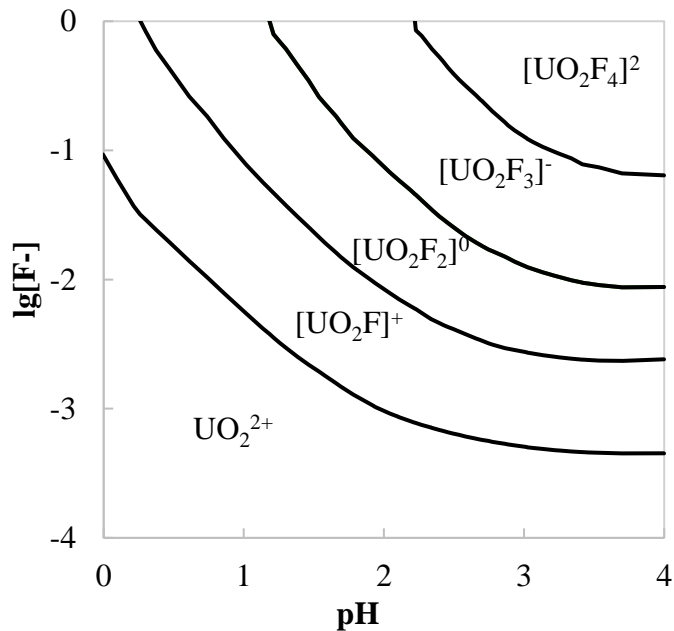


Рисунок 4.8 – Ионное состояние урана в нитратно-фторидном ПР

Из приведенного рисунка видно, что в ПР азотнокислого выщелачивания при $\text{pH} = 0,5$ и $\text{C}(\text{F}^-) = 0,1 \text{ M}$ уран преимущественно находится в виде катионов уранилфторида UO_2F^+ и UO_2^{2+} . С увеличением растворения фторида кальция и соответственно увеличением содержания F^- до $0,2 \text{ M}$ в ПР весь UO_2^{2+} будет связан в устойчивые фторидные комплексные ионы.

При сравнении сорбции урана из модельного и продуктивного растворов видно, что СОВ всех ионитов уменьшилась в 3-30 раз (таблица 4.5). Снижение емкости ионитов по урану можно объяснить конкурентной сорбцией примесных ионов Fe, Al (таблица 4.6). Ионит Purolite S957 проявляет повышенное сродство к ионам Fe, а амфолит Tulsion CH93 к ионам Al.

При сорбции урана из продуктивных азотнокислых растворов наблюдаются высокие значения сорбируемости урана при низких значениях pH. Это связано, по всей видимости, с наличием в растворе однозарядных фторидных катионов уранила, участвующих в образовании комплексных соединений с фосфорсодержащими функциональными группами ионита. При этом в образовании таких соединений

при сорбции одного атома урана участвует меньшее количество функциональных групп, чем при сорбции катиона UO_2^{2+} , что приводит к увеличению сорбируемости урана (рисунок 4.9).

Таблица 4.5 – Сорбируемость урана из модельного и продуктивного растворов (pH = 0,4-0,5, $C(HNO_3) = 55-60$ г/дм³, $C(U) = 0,25-0,3$ г/дм³)

Раствор	Статическая обменная емкость ионитов, г/кг		
	Purolite S957	Tulsion CH93	Purolite D5041
Модельный азотнокислый	377,6	315,3	273,9
ПР азотнокислого выщелачивания	13,4	59,5	74,0

Таблица 4.6 – Сорбируемость примесей из азотнокислого продуктивного раствора (pH = 0,4, $C(HNO_3) = 55$ г/дм³)

Ионит	Статическая обменная емкость ионитов, г/кг		
	U	Fe	Al
Purolite S957	13,4	109,2	0,2
Tulsion CH93	59,5	0,3	19,9
Purolite D5041	74,0	36,4	9,6

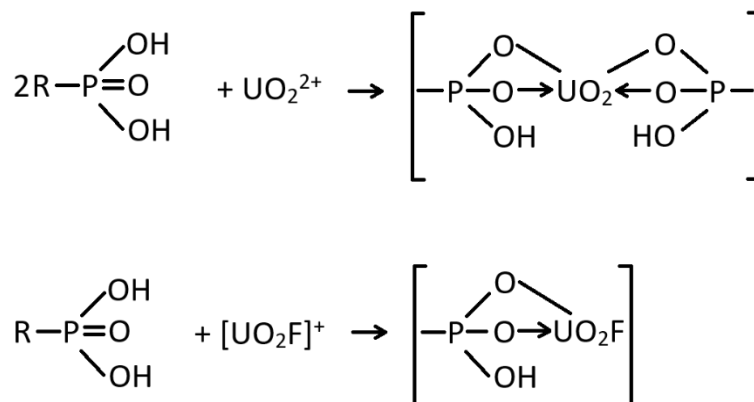


Рисунок 4.9 – Предполагаемый механизм образования комплексов урана с фосфоновой функциональной группой ионитов

Таблица 4.7 – Сорбция урана из ПР азотнокислого выщелачивания

Условия проведения процесса выщелачивания	Статическая обменная емкость ионитов, г/кг		
	Purolite S957	Tulsion CH93	Purolite D5041
pH = 0,4, C(HNO ₃) = 55 г/дм ³	13,4	59,5	32,0
pH = 1,6, C(HNO ₃) = 8 г/дм ³	12,0	75,5	32,7
pH = 2,2, C(HNO ₃) = 4 г/дм ³	28,3	81,1	37,5

В ходе проведения литературного обзора в нескольких работах отмечалось, сложность извлечения урана из фазы насыщенного фосфорсодержащего ионита при использовании в качестве десорбирующих растворов нитратных, сульфатных и хлоридных кислых растворов [93, 94]. В соответствии с расчетом ионного состояния в ПР азотнокислого выщелачивания (рисунок 4.6) уран будет преимущественно находиться в виде положительно заряженных ионов UO_2^{2+} , UO_2F^+ , которые и будут сорбироваться ионитом за счет образования прочных комплексных соединений с фосфорсодержащими группировками. Повышенная селективность фосфорильных групп по отношению к урану обуславливает его более прочное удерживание в фазе ионита. Десорбция урана с ионитов данного типа возможна растворами соединений, которые образуют с ним более прочные комплексные соединения, например $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Поэтому провели исследование влияния состава и типа десорбирующего раствора на степень извлечения урана из фазы насыщенного ионита в статических условиях. В качестве источника карбонат ионов были выбраны растворы углеаммонийной соли (УАС) (70% карбоната и 30% бикарбоната аммония), а также для сравнения: серная и азотная кислоты, хлорид натрия и смесь нитрата аммония и серной кислоты различной концентрации (таблица 4.8).

На основании полученных результатов видно, что высокая степень извлечения урана достигнута только при использовании растворов УАС с концентрацией 50 г/дм³ и более.

Таблица 4.8 – Десорбция урана различными растворами в статическом режиме

Десорбирующий раствор	Концентрация, г/дм ³	Степень десорбции, %
H ₂ SO ₄	196	6,5
	392	14,3
	588	20,0
HNO ₃	126	13,2
	315	12,4
NaCl	29	0,08
	58	0,06
	117	0,04
	175	0,03
	234	0,02
УАС	25	21,9
	50	72,5
	75	86,5
	100	95,5
	140	95,9
	180	99,1
NH ₄ NO ₃ (10 г/дм ³ H ₂ SO ₄)	40	2,3
	60	2,6
	80	2,9
	100	2,9
NH ₄ NO ₃ (20 г/дм ³ H ₂ SO ₄)	40	4,0
	60	4,7
	80	4,7
	100	5,3
NH ₄ NO ₃ , (30 г/дм ³ H ₂ SO ₄)	40	5,1
	60	5,9
	80	6,6
	100	6,7

Использование других десорбирующих растворов не позволяет количественно извлечь уран из фазы насыщенного ионита, степень извлечения не превышает и 20%. Кроме того, использование карбонатного раствора на стадии десорбции позволит добиться повышения селективности ионообменного процесса к урану. Так как большинство примесей в этих условиях будет образовывать нерастворимые карбонаты.

4.1.3 Ионное состояние и сорбционное поведение урана в продуктивных растворах карбонатного выщелачивания

В процессе выщелачивания твердых РАО раствором карбоната натрия уран переходит в ПР в результате образования хорошо растворимого уранилтрикарбонатного комплексного аниона $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$:



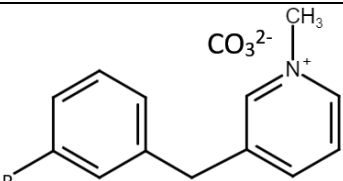
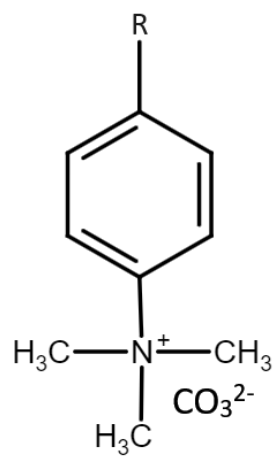
Константа стойкости данного комплексного иона составляет $2 \cdot 10^{18}$, что говорит о практически полном отсутствии катиона UO_2^{2+} , так как между катионом UO_2^{2+} и анионом $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ не существует подвижного равновесия. Поэтому весь уран связан в отрицательно заряженный комплексный ион (уравнение 4.5). В процессе карбонатного выщелачивания за счет частичного растворения сульфата и фторида кальция в ПР переходит до 0,3 моль/дм³ сульфат- и до 0,4 моль/дм³ фторид-ионов. Однако присутствие этих анионов не влияет на состояние урана в растворе из-за большей устойчивости карбонатного комплексного иона. Поэтому извлечение урана из карбонатных растворов необходимо вести с использованием анионитов. Предпочтительнее использовать сильноосновные аниониты способные работать в сильнощелочной среде, так как рН ПР составляет 9-10.

Для исследования были выбраны как гелевые, так и макропористые сильноосновные аниониты с четвертичными аммониевыми основаниями в качестве

функциональных групп, а также гелевый анионит АМП с бинзил-пиридиновой функциональной группой (таблица 4.9).

Было установлено, что для выщелачивания урана карбонатным раствором необходимо создание большого избытка карбонат ионов в ПР не менее 100 г/дм^3 , при этом, максимальная концентрация урана в ПР составила $0,11 \text{ г/дм}^3$ урана. Наличие в растворе карбонатных ионов может негативным образом сказаться на эффективности сорбции урана, так как известно, что высокое содержание карбонат-ионов в растворе снижает емкость ионитов по урану вследствие их конкурентного воздействия [140]. Поэтому, для выбранных ионитов определили зависимость статической обменной емкости от концентрации карбонат ионов в растворе (рисунок 4.10).

Таблица 4.9 – Характеристика сильноосновных анионитов, использованных для сорбции урана из карбонатных продуктивных растворов

Марка (компания, страна изготовитель)	Структура	Функциональная группировка	Структура функциональной группировки
АМП (ГП Смолы, Украина)	Гелевый	Бензил-пиридиновая	
Purolite A660/4759 (Purolite Ltd, Великобритания)	Гелевый	Четвертичные аммониевые основания	
Granion AS-7U (Jiangsu Suqing, Китай)	Гелевый	Четвертичные аммониевые основания	
Axionit U-9 (Axion РДМ, Россия)	Макропористый	Четвертичные аммониевые основания	
АМ-п (ГП Смолы, Россия)	Макропористый	Четвертичные аммониевые основания	

Из полученных зависимостей видно, что наибольшее снижение сорбируемости урана происходит с увеличением концентрации карбонат ионов до 10 г/дм³. Дальнейшее увеличение концентрации CO_3^{2-} практически полностью подавляет сорбцию урана анионитами. При этом обращает на себя внимание, более пологий характер зависимости при сорбции урана анионитами макропористой структуры Axionit U-9 и AM-п.

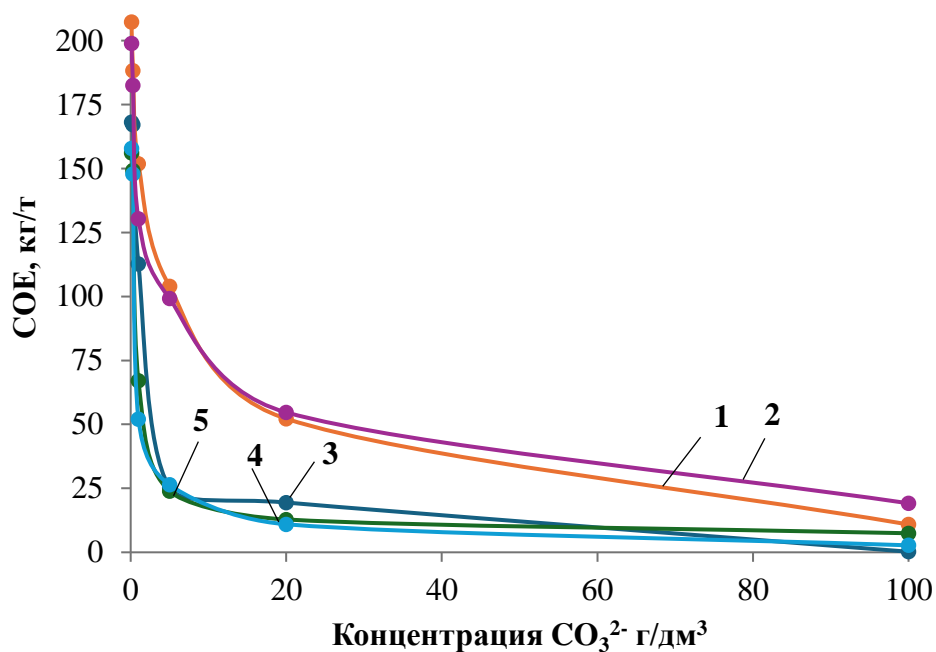


Рисунок 4.10 – Зависимость статической обменной емкости ионитов от концентрации карбонат ионов в растворе (1 – AM-п, 2 – Axionit U-9, 3 – AMП, 4 – Granion AS-7U, 5 – Purolite A660).

Для увеличения сорбции урана необходимо проводить снижение концентрации карбонат ионов в растворе. Для этого используют несколько способов: термогидролиз карбонатного комплекса, т.е. выдержка продуктивного раствора при температуре 100 °С, нейтрализация растворами кислот, а также за счет разбавления ПР водой перед его подачей на стадию сорбции. В настоящей работе выбран последний вариант. В таблице 4.10 представлены результаты сорбции урана из рас-

творя с высоким содержанием карбонат ионов и аналогичным раствором после стадии разбавления. Видим, что пятикратное снижение концентрации карбонат ионов позволило добиться увеличения сорбируемости урана для ионитов Purolite A660/4759, Granion AS-7U, Axionit U-9 несмотря на снижение концентрации урана в растворе.

Таблица 4.10 – Сорбция урана из карбонатных продуктивных растворов

Ионит	СОЕ, кг/т при сорбции из раствора, содержащего	
	$C_U = 100 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\text{CO}_3^{2-}} = 100 \text{ г/дм}^3$	$C_U = 20 \text{ мг/дм}^3$, $C_{\text{CO}_3^{2-}} = 20 \text{ г/дм}^3$
АМП	11,0	11,4
АМ-п	13,0	11,3
Purolite A660/4759	15,2	23,1
Granion AS-7U	15,3	21,5
Axionit U-9	18,4	35,7

4.2 Сорбционное концентрирование урана из продуктивных растворов выщелачивания твердых радиоактивных отходов

4.2.1 Сорбция урана из продуктивных растворов сернокислотного выщелачивания

Как было установлено высокая избыточная кислотность продуктивного раствора отрицательно влияет на сорбцию урана. Поэтому для исследования сорбции урана в динамическом режиме предварительно проводили корректировку кислотности ПР двумя способами за счет его десятикратного разбавления водой, а также за счет нейтрализации 25% раствором аммиака.

Сернокислый продуктивный раствор был полученный при выщелачивании урана из твердых РАО раствором серной кислоты и содержал $50 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Корректировку кислотности этого раствора проводили десятикратным разбавлением ПР дистиллированной водой. Концентрация урана в ПР после разбавления составила 28,6 мг/дм³, серной кислоты – 5 г/дм³. Полный химический состав раствора представлен в таблице 4.11. Для извлечения урана из разбавленного раствора выбраны сильноосновные иониты Purolite A660/4759, Granion AS-7U и Bestion BD 200. Сорбцию вели согласно методике, описанной в разделе 2.4. Выходные кривые сорбции урана представлены на рисунке 4.11.

Таблица 4.11 – Химический состав рабочего раствора

Элемент	Концентрация, мг/дм ³	Элемент	Концентрация, мг/дм ³
U	28,6	Ca	52,9
H ₂ SO ₄	5000	Na	21,3
Mg	161,5	Mn	7,2
Fe	89,7	K	5,9
Al	61,1	F ⁻	400

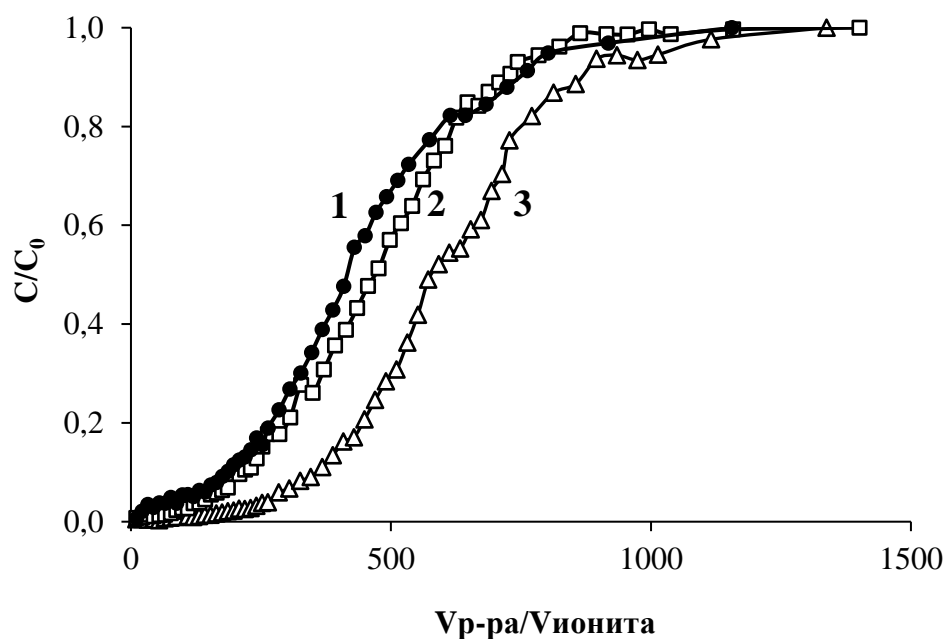


Рисунок 4.11 – Выходные кривые сорбции урана из разбавленного сернокислого раствора ионитами Bestion BD 200 (1), Granion AS-7U (2), Purolite A660/4759 (3)

Лучшие сорбционные свойства в динамическом режиме показал анионит Purolite A660/4759: ДОЕ при «проскоке» в 1 мг(U)/дм^3 , составила $7,1 \text{ кг/м}^3$ после пропускания 252 колоночных объемов ПР. Полное насыщение ионита Purolite A660/4759 достигается после пропускания 1338 колоночных объемов раствора. Значение ПДОЕ при этом составило $17,9 \text{ кг/ м}^3$. ДОЕ для ионитов Granion AS-7U и Bestion BD 200 составляет 3,3 и 2,4 кг/ м^3 , а ПДОЕ 11,6 и 14,0 кг/ м^3 , соответственно.

Для десорбции урана применяют широкий круг реагентов, кислоты (HNO_3 , H_2SO_4), соли (NaCl , NH_4NO_3), либо их смеси. Выбор состава десорбирующих растворов зависит от дальнейшей схемы переработки товарных десорбатов, а также от состава функциональных групп ионита, которые определяют прочность удерживания иона в фазе ионита. Бисульфат-ионы серной кислоты, как уже отмечалось ранее, имеют высокое сродство к сильноосновным анионитам, это также относится и к нитрат-ионам. Более сильной вытесняющей способностью обладают только Γ , а также цитрат- и салицилат- ионы. Из-за больших размеров данных анионов, а также низкого заряда, HSO_4^- и NO_3^- менее гидратированы. Поэтому их переход в фазу ионита более предпочтителен с энергетической точки зрения из-за менее упорядоченной структуры «свободной» воды в фазе ионита [142]. В связи с этим растворы, содержащие нитрат- и сульфат- ионы эффективно вытесняют урансодержащие анионы из фазы ионита. Это является причиной широкого применения таких растворов на предприятиях урандобывающей промышленности. Выбор состава десорбирующего раствора был основан на анализе опыта предприятий отечественной урандобывающей промышленности, осуществляющих добычу урана методом СПВ [104]. Для десорбции использовали нитратно-серноокислый раствор, содержащий $25 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ и $85 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3$. Выходные кривые десорбции представлены на рисунке 4.12. Рассчитанные на основании результатов рисунка 4.11 значения степени десорбции урана указывают на то, что только из анионита Granion AS-7U уран извлекается практически нацело (99,1%). Значи-

тельно хуже уран вымывается из анионита Bestion BD 200 (66,1%). Степень десорбции урана из ионита Purolite A660/4759 составила 82,2%. Для увеличения степени десорбции урана с последних ионитов необходима корректировка состава десорбирующего раствора. Низкая степень десорбции урана из ионитов Bestion BD 200 и Purolite A660/4759 связана с прочностью образуемого в фазе сорбента соединения.

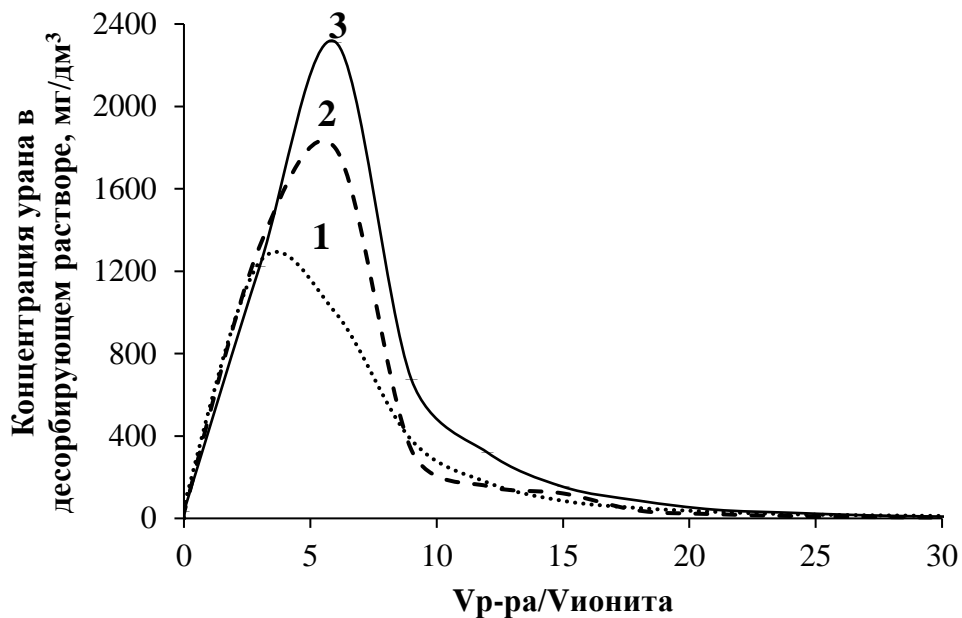


Рисунок 4.12 – Выходные кривые десорбции урана из насыщенных анионитов Bestion BD 200 (1), Granion AS-7U (2), Purolite A660/4759 (3)

Для получения конечного продукта - концентрата урана были объединены товарные регенераты с высоким содержанием урана после десорбции его из трех исследуемых ионитов Purolite A660/4759, Granion AS-7U и Bestion BD 200. Состав раствора представлен в таблице 4.12.

Концентрат урана получали методом прямого осаждения при помощи 25% раствора аммиака при pH=7,0. Химический состав полученного концентрата представлен в таблице 4.13. Массовая доля урана в концентрате составила 68,5%, по

количеству примесей данный концентрат удовлетворяет требованиям международного стандарта качества ASTM C967-20 [143].

Таблица 4.12 – Химический состав товарного десорбата

Элемент	U	Ca	Na	Fe	Al	Zr	Mg
Концентрация, г/дм ³	1,1	0,09	0,04	0,01	0,01	0,05	0,08

Таблица 4.13 – Химический состав концентрата урана, полученного при сорбции урана из разбавленного сернокислого ПР

Элемент	Содержание элементов в концентрате, масс. %	ASTM C967-20, вес. % от веса урана не более	
		Лимит, не предполагающий начисления пени	Лимит, не предполагающий отклонение
U	68,50	65,00	65,00
Na	0,027	0,50	7,50
Ca	0,015	0,05	1,00
Al	0,004	не нормируется	не нормируется
Mg	0,003	0,02	0,50
Fe	0,002	0,15	1,00
Zn	0,001	не нормируется	не нормируется

Вторым способом снижения избыточной кислотности ПР была его нейтрализации 25%-ным раствором аммиака до содержания H_2SO_4 5 г/дм³. Конечный pH раствора после стадии нейтрализации составил pH = 2, при этом происходило выпадение бледно-желтого осадка. По химическому составу полученный осадок состоит преимущественно из Ca, Al, и Fe (таблица 4.14).

Исходя из рассчитанных pH начала осаждения присутствующих в ПР элементов (таблица 4.15), можно утверждать, что в данных условиях могут осаждаться гидроксиды железа и титана. Кальций, по всей видимости, присутствует в виде гипса, а алюминий – алюмонатриевых квасцов. Остальные элементы в осадок по-

падают за счет захвата фазами, сформированными железом, кальцием и алюминием.

Таблица 4.14 – Химический состав осадка нейтрализации продуктивного раствора до pH=2, масс. %

Элемент	Ca	Al	Fe	Na	U	Ti	Zr	Mo
Содержание	10,69	7,82	4,01	3,21	0,42	0,06	0,03	0,01

Таблица 4.15 – pH начала осаждения элементов, содержащихся в сернокислом продуктивном растворе

Элемент	Ti	Fe	Al	Mg	Mn	Ca
pH начала осаждения	1,04	1,98	3,81	9,12	9,18	9,53

Химический состав продуктивного раствора после отделения осадка приведен в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Состав раствора стадии нейтрализации

Элемент	Содержание, мг/дм ³	Элемент	Содержание, мг/дм ³
U	450	Na	375
H ₂ SO ₄	5000	Al	140
Fe	2036	Ti	25,8
Mg	2300	Zr	6,5
Ca	415	F ⁻	4000

Сорбцию урана из этого раствора вели на сильноосновном анионите Axionit U-9. Удельная объемная нагрузка на колонку составила 5 колоночных объемов в час, объем загрузки набухшего ионита 5 см³. Выходные кривые сорбции урана и железа на анионите Axionit U-9 представлены на рисунке 4.13.

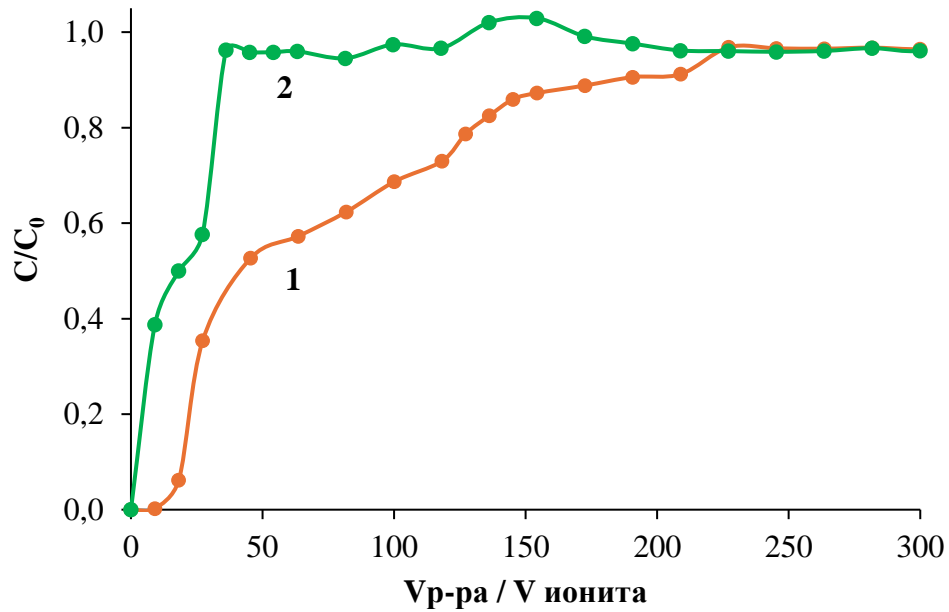


Рисунок 4.13 – Выходные кривые сорбции урана (1) и железа (2) из сернокислого раствора анионитом Axionit U-9

При сорбции урана анионитом Axionit U-9 из раствора данного состава, как видно из рисунка 4.12, будет сорбироваться железо в виде сульфатного комплексного иона. Насыщение ионита Fe достигается при пропускании 50 колоночных объемов раствора, при этом ПДОЕ по Fe составляет 58 кг/т. Полное насыщение ионита по урану было достигнуто при пропускании 370 колоночных объема продуктивного раствора. ДОЕ ионита по урану Axionit U-9 составила 7,5 кг/м³, а ПДОЕ – 35,4 кг/м³. Низкое значение ПДОЕ по урану относительно железа объясняется более высокой концентрацией Fe в растворе и соответственно его конкурентной сорбцией. Для повышения емкости ионита по урану требуется предварительное выделение Fe из продуктивного раствора. Сорбированное железо будет извлекаться совместно с ураном на стадии десорбции тем самым загрязняя товарный регенерат, а в последствии концентрат урана на стадии осаждения.

При десорбции урана смесью, содержащей 25 г/дм³ H₂SO₄ и 85 г/дм³ NH₄NO₃, для некоторых анионитов наблюдалась низкая степень его извлечения.

Поэтому при исследовании десорбции урана из ионита Axionit U-9 проведены дополнительные исследования по влиянию состава десорбирующего раствора на степень извлечения его из фазы насыщенного анионита. Десорбцию урана проводили растворами с различным содержанием H_2SO_4 и NH_4NO_3 для определения наиболее эффективного их соотношения. Исследование проводили в статическом режиме согласно методике, описанной в разделе 2.4. Полученные результаты представлены в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Десорбция урана различными растворами в статических условиях

Концентрация реагента в смеси, г/дм ³		Степень десорбции, %
NH_4NO_3	H_2SO_4	
60	10	61
80	10	78
100	10	80
160	10	81
60	15	72
80	15	83
100	15	88
160	15	90
60	25	73
80	25	84
100	25	85
160	25	85
60	40	69
80	40	80
100	40	83
160	40	85

Видно, что с ростом содержания нитрат-ионов в растворе с 60 до 160 г/дм³ степень десорбции урана увеличивается независимо от содержания серной кислоты в растворе. Максимальный рост наблюдается в интервале от 60 до 100 г/дм³, дальнейшее повышение содержания нитрат-ионов приводит к незначительному росту степени извлечения урана. При этом с увеличением концентрации серной кислоты в десорбирующем растворе с 10 до 15 г/дм³ также оказывает положительное влияние на степень десорбции. Дальнейшее увеличение концентрации H₂SO₄ не оказывает существенного влияния на эффективность процесса десорбции. Поэтому, в качестве десорбирующего раствора для десорбции урана в динамическом режиме использовали смесь, содержащую 15 г/дм³ H₂SO₄ и 100 г/дм³ NH₄NO₃.

Выбранный десорбирующий раствор подавали в колонку после стадии промывки ионита дистиллированной водой, с минимально-возможной скоростью пропускания, которая составила 1,5 колоночных объема раствора в час, для достижения наибольшего концентрирования урана в наименьшем объеме раствора. Выходные кривые десорбции урана и железа представлены на рисунке 4.14.

Степень десорбции урана составила 94,5%, а его вытеснение из фазы насыщенного ионита происходит за 3 колоночных объема десорбирующего раствора. Максимальная концентрация урана составила 11,1 г/дм³. Большая часть железа осталась в фазе ионита: степень десорбции составила 7%. Это потребует введения дополнительной стадии регенерации ионита для предотвращения снижения емкости ионита по урану. Химический состав объединенного товарного десорбата представлен в таблице 4.18. В процессе проведения операций сорбции-десорбции удалось сконцентрировать уран в 17,6 раз.

Концентрат урана из товарного десорбата сернокислотного выщелачивания получали методом прямого осаждения 25% раствором аммиаком при pH=7,5. При таком pH уран должен осаждаться количественно в виде полиураната аммония с формулой NH₃U₂O₆·3H₂O [104]. Однако, после достижения заданного pH и вы-

держки осадка в течение 1 часа при температуре 50 °С содержание урана в маточном растворе составило 0,75 г/дм³, а степень осаждения урана - 90,5%.

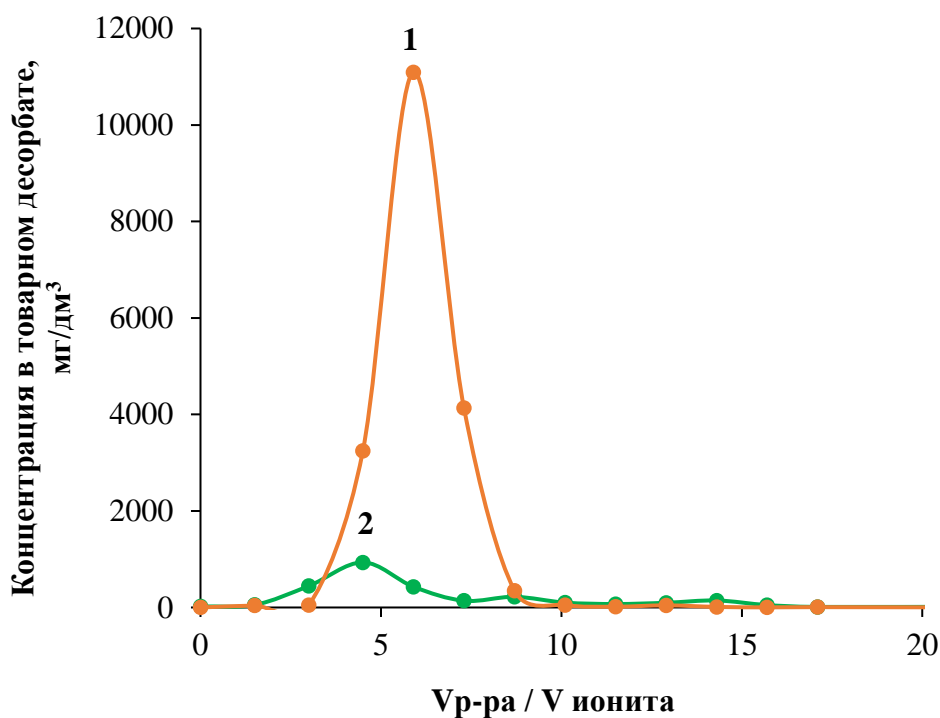


Рисунок 4.14 – Выходные кривые десорбции урана (1) и железа (2) из фазы насыщенного ионита Axionit U-9 раствором, содержащим 15 г/дм³ H₂SO₄, 100 г/дм³ NH₄NO₃

Таблица 4.18 – Химический состав товарного десорбата

Элемент	U	Ca	Na	Fe	Ti	Al	Zr	Mo	Th
Концентрация, г/дм ³	7,857	2,180	0,828	0,682	0,107	0,040	0,029	0,019	0,001

Поэтому далее добавлением 25% раствора аммиака pH был увеличен до 9,0. Конечная степень осаждения урана составила 97,2%, а содержание в маточном растворе - 21 мг/дм³. Степень осаждения железа при pH = 7,5 составила 99%. Отсутствие количественного осаждения урана при достижении pH = 7,5 связано с

присутствием в растворе прочных фторидных комплексных ионов урана разрушение которых происходит при более высоком pH.

В процессе осаждения получен плохо фильтруемый гидратный осадок желто-бурого цвета. Анализ химического состава осадка показал, что совместно с ураном осаждаются все примесные катионы металлов (таблица 4.19). Таким образом, образование гидроксидов металлов, в особенности Fe, привело к получению аморфного осадка с развитой поверхностью, которой могли быть частично захвачены такие примеси как Mg, Mo и Th. Высокое содержание натрия и кальция в осадке по всей видимости связано с образованием малорастворимых полиуранатов натрия и кальция. Так же возможно частичное осаждение кальция в виде CaF_2 , поскольку его растворимость значительно снижается при $\text{pH} > 4$ [144]. Содержание урана в полученном концентрате составило 57%.

Использование этого концентрата в производстве ядерного топлива возможно после его доочистки до установленных стандартом значений содержания урана и примесей. Кроме того, повышение доли урана в концентрате можно добиться за счет предварительного осаждения части примесных компонентов перед стадией сорбции. Отделение от примесей, в особенности Fe, позволит снизить его конкурентное влияние на сорбцию урана и, таким образом, уменьшить содержание Fe в товарном десорбате.

Таблица 4.19 – Химический состав концентрата урана, полученного при сорбции урана из сернокислого ПР сильноосновным анионитом Axionit U-9, масс. %

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
U	57,00	Na	7,34	Zr	0,18
Ca	18,76	Ti	0,76	Mo	0,10
Fe	8,04	Al	0,46	Mg	0,01

4.2.2 Сорбция урана из азотнокислых продуктивных растворов в динамическом режиме

Для исследований сорбции урана из продуктивных растворов в динамических условиях были выбраны иониты Purolite D5041, Tulsion CH93 и Purolite S957 макропористой структуры. Методика проведения эксперимента описана в разделе 2.4. Концентрация азотной кислоты в продуктивном растворе составила 46 г/дм³, элементный состав раствора представлен в таблице 4.20. Удельная объемная нагрузка на колонку составила 1,5 колоночных объема раствора за 1 час. Результаты представлены на рисунках 4.15-4.17.

Таблица 4.20 – Химический состав азотнокислого продуктивного раствора

Элемент	U	Ca	Mg	Fe	Al	Ti	Zr	Mo	ΣPЗЭ	Th
Концентрация, г/дм ³	0,265	19,5	1,78	1,32	0,69	0,03	0,01	0,01	0,004	0,001

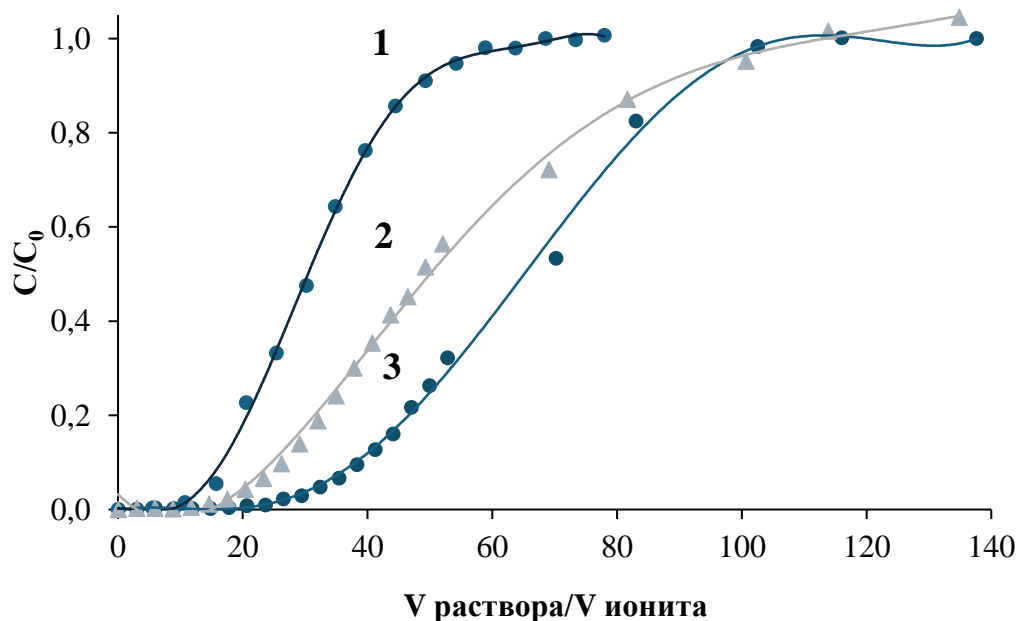


Рисунок 4.15 – Выходные кривые сорбции урана из продуктивных азотнокислых растворов ионитами Purolite S957 (1), Purolite D5041 (2), Tulsion CH93 (3)

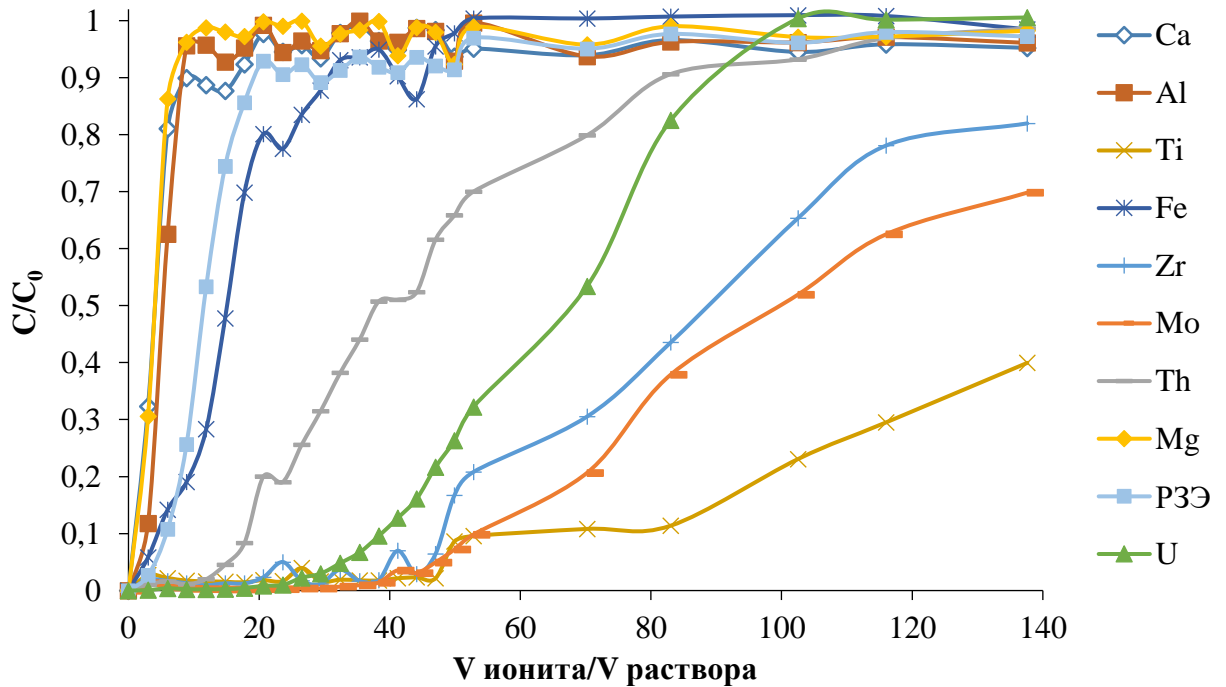


Рисунок 4.16 – Выходные кривые сорбции примесей ионитом Tulsion CH93 из продуктивных азотнокислых растворов

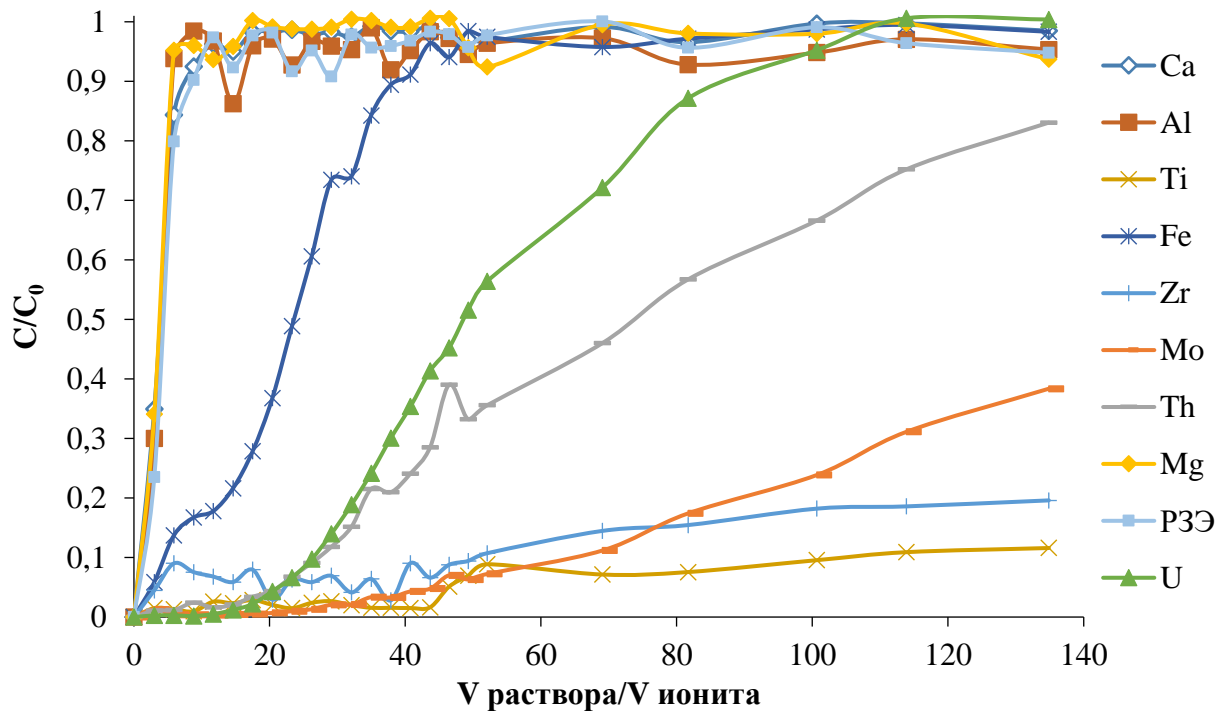


Рисунок 4.17 – Выходные кривые сорбции примесей ионитом Purolite D5041 из продуктивных азотнокислых растворов

Значения ДОЕ, ПДОЕ и количество соответствующих колоночных объемов для ионитов Purolite S957, Purolite D 5041 и Tulsion CH 93 приведены в таблице 4.21. По эффективности сорбции урана эти иониты можно расположить в ряд:

Tulsion CH 93 > Purolite D 5041 > Purolite S957.

Таблица 4.21 – Сорбционные характеристики ионитов при извлечении урана из азотнокислых продуктивных растворов

Марка ионита	ДОЕ, кг/м ³ ($V_{\text{раствора}}/V_{\text{ионита}}$)	ПДОЕ, кг/м ³ ($V_{\text{раствора}}/V_{\text{ионита}}$)
Tulsion CH93	4,7 (17)	15,7 (103)
Purolite D5041	3,1 (12)	13,2 (112)
Purolite S957	1,5 (6)	7,8 (67)

Низкие значения сорбционной емкости связаны с высоким содержанием азотной кислоты и конкурентной сорбцией примесных катионов металлов (рисунки 4.16-4.17). Из рисунков видно, что совместно с ураном сорбируются все находящиеся в растворе примеси. Высокой селективностью эти иониты обладают по отношению к многозарядным ионам Th, Zr, Mo, и Ti. Значения ПДОЕ по всем присутствующим примесям приведенные в таблице 4.22. Они указывают на возможность их частичного или полного перехода в конечный продукт. Однако, было установлено, что десорбция урана из ионитов данного типа возможна только при использовании карбонатного десорбирующего раствора. При этом большинство примесных ионов в этих условиях будет образовывать нерастворимые карбонаты, что позволит селективно извлечь уран и избежать загрязнения конечного продукта.

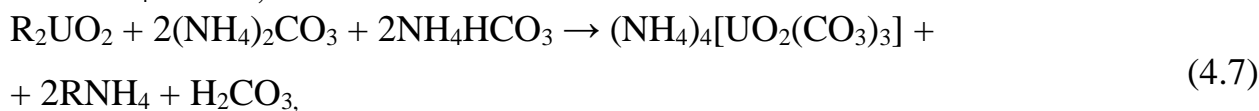
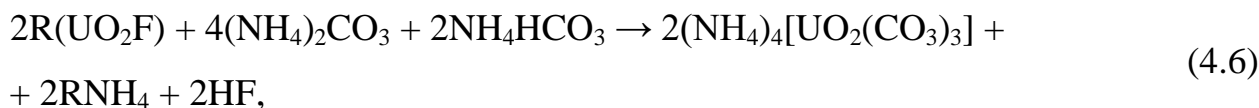
Для предотвращения выпадения кристаллов АУТК из раствора десорбцию необходимо проводить в две стадии. На первой стадии концентрация УАС выбирается таким образом, чтобы не происходило пересыщение товарного регенерата по урану и соли, но при этом происходило извлечение урана в раствор. На второй

стадии происходит окончательная десорбция урана, поэтому концентрация УАС должна быть выше.

Таблица 4.22 – Значение ПДОЕ примесей для ионитов Tulsion CH93 и Purolite D5041 при сорбции из продуктивных растворов

Элемент	ПДОЕ по примесям для ионитов, кг/м ³		Элемент	ПДОЕ по примесям для ионитов, кг/м ³	
	Tulsion CH93	Purolite D5041		Tulsion CH93	Purolite D5041
Ca	181	89,2	Ti	2,84	3,08
Fe	20,9	31,2	Zr	0,84	1,18
Mg	10,3	8,99	Mo	0,62	0,74
Al	6,13	5,54	PЗЭ	0,04	0,02
Th	0,02	0,04	-	-	-

Уравнения десорбции урана раствором УАС можно представить в следующем виде:



где R – матрица ионита.

На первой стадии концентрация УАС в десорбирующем растворе составила 100 г/дм³, на второй – 180 г/дм³. Десорбцию проводили при температуре 40 °С, также для увеличения растворимости АУТК. Выходные кривые десорбции урана и примесей представлены на рисунках 4.18-4.21.

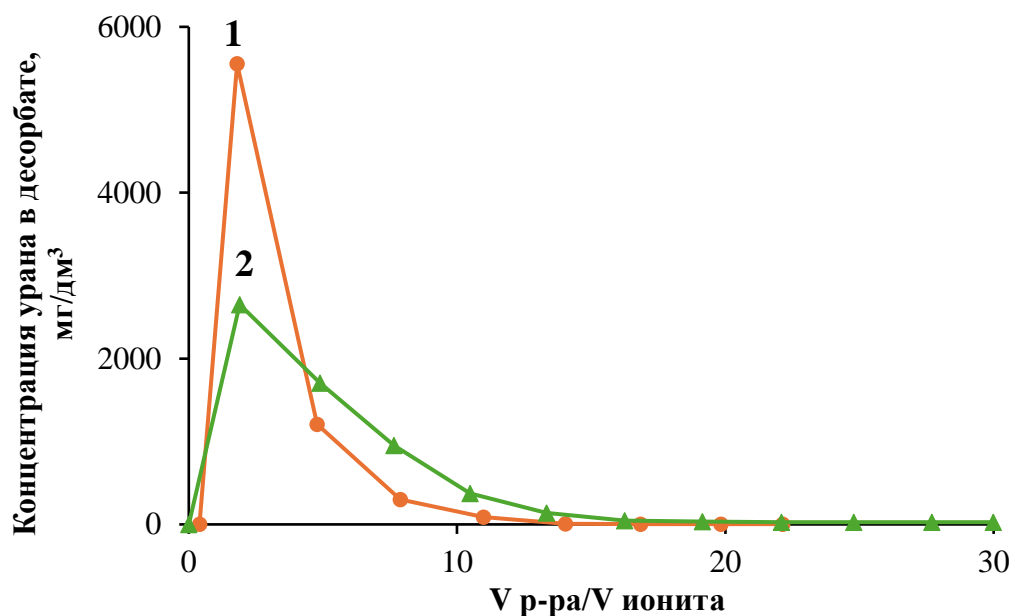


Рисунок 4.18 – Выходные кривые 1 стадии десорбции урана из фазы насыщенных ионитов Tulsion CH93 (1) и Purolite D5041 (2) раствором УАС с концентрацией 100 г/дм^3

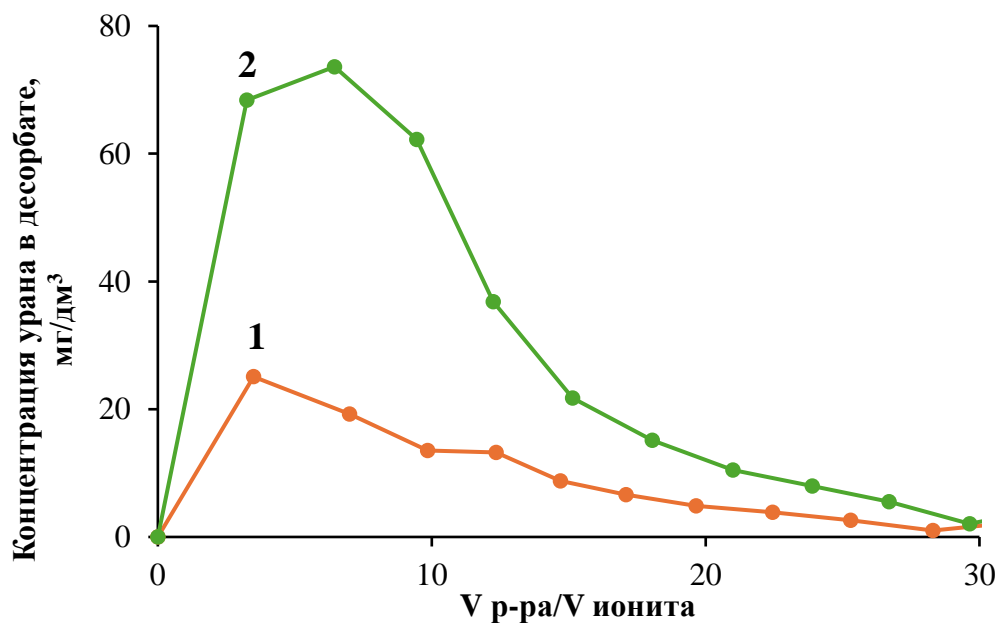


Рисунок 4.19 – Выходные кривые 1 (а) и 2 (б) стадии десорбции урана из фазы насыщенных ионитов Tulsion CH93 (1) и Purolite D5041 (2) раствором УАС с концентрацией 180 г/дм^3

Из фазы насыщенного ионита Tulsion CH93 уран десорбируется на первой стадии десорбции за 5 колоночных объемов раствора (рисунок 4.17) с максимальной концентрацией в элюате $5,56 \text{ г/дм}^3$. Для ионита Purolite D5041 кривая десорбции урана более растянута, а максимальная концентрация урана в элюате составила $2,65 \text{ г/дм}^3$. На второй стадии происходила окончательная десорбция урана. Видно, что десорбция урана при более высокой концентрации УАС для ионита Purolite D5041 протекает эффективнее (рисунок 4.18), что указывает на то, что уран в фазе ионита Purolite D5041 удерживается более прочно и для его десорбции требуется более высокая концентрация УАС. Количественные характеристики десорбции урана приведены в таблице 4.23.

Таблица 4.23 – Двухстадийная десорбция урана в динамическом режиме раствором УАС

Ионит	Емкость насыщенного ионита по урану, кг/м^3	Степень десорбции урана (%) УАС с концентрацией, г/дм^3		Суммарная степень десорбции
		100 (1 стадия)	180 (2 стадия)	
Tulsion CH93	15,7	81	2	83
Purolite D5041	13,2	82	7	89

Использование на стадии десорбции растворов УАС позволило селективно выделить уран из фазы насыщенного ионита (таблица 4.24). Совместно с ураном растворами УАС ионитов вымываются только Th, Ti, Zr, образующие растворимые карбонатные комплексные ионы, а также Mo за счет образования молибдат ионов (рисунок 4.20-4.21). Однако содержание этих ионов в ПР и, соответственно, в товарном регенерате, по отношению к урану невелико. Основные же примесные ионы (Ca, Fe, Mg, Al) остаются в фазе ионита, откуда могут быть выделены на стадии регенерации ионита азотной кислотой.

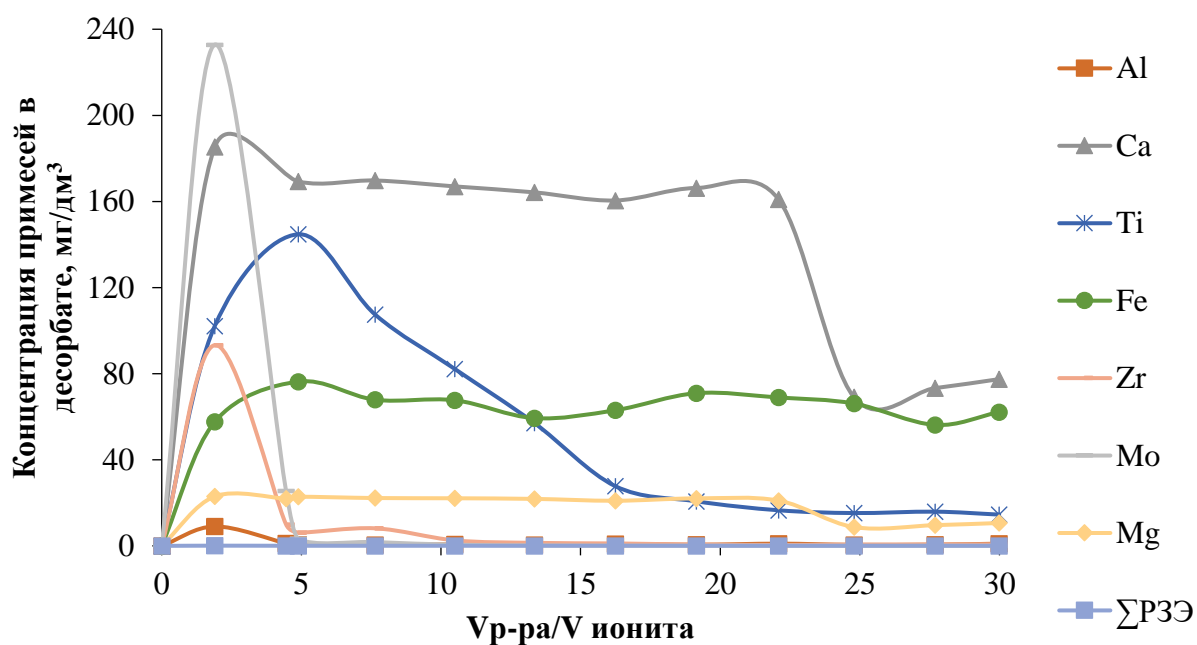


Рисунок 4.20 – Выходные кривые 1 стадии десорбции примесей из насыщенного ионита Purolite D5041 раствором УАС с концентрацией 100 г/дм³

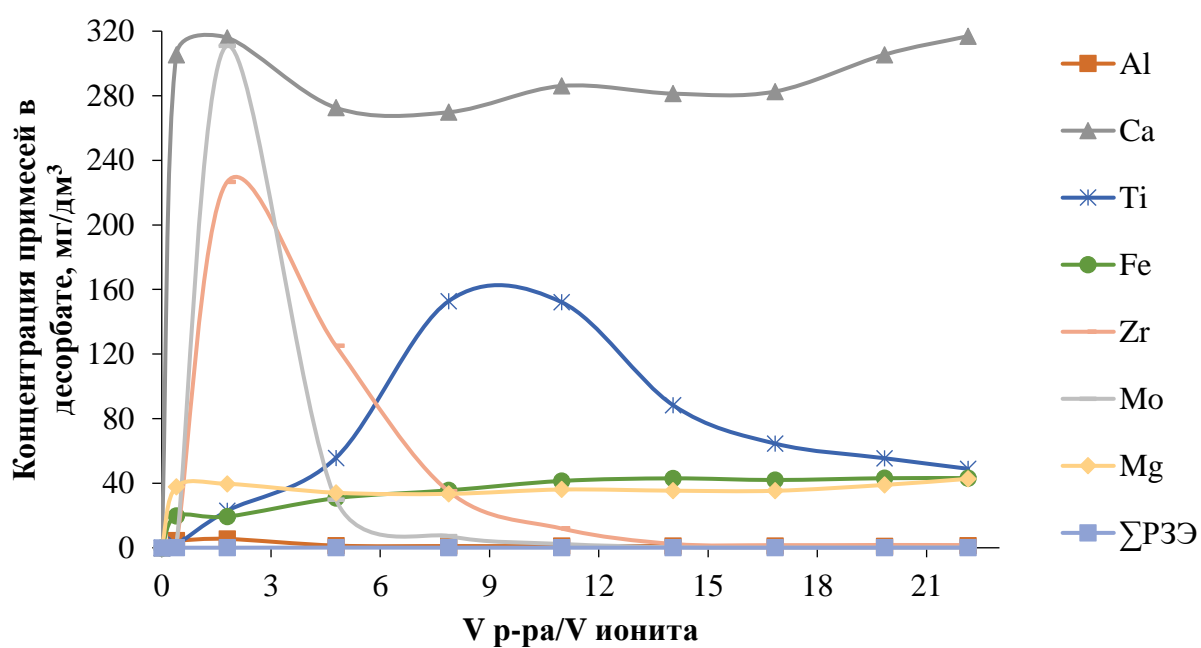


Рисунок 4.21 – Выходные кривые 1 стадии десорбции примесей из насыщенного ионита Tulsion CH93 раствором УАС с концентрацией 100 г/дм³

Таблица 4.24 – Десорбция примесных ионов в динамическом режиме

Элемент	Степень десорбции примесных ионов (%) из ионитов	
	Tulsion CH93	Purolite D5041
Ti	53,0	86,7
Mo	25,1	70,4
Zr	12,0	28,7
$\Sigma P3Э$	9,4	25,3
Ca	6,8	13,7
Fe	8,4	9,2
Mg	7,9	6,2
Al	0,8	1,4

Одним из преимуществ использования карбоната аммония на стадии десорбции является возможность выделения урана в виде кристаллов АУТК. Осаждение урана достигается понижением растворимости АУТК за счет повышения концентрации УАС и охлаждения раствора. Однако, выделение урана в конечный продукт в виде кристаллов АУТК имеет ряд недостатков, к которым в первую очередь относится высокая остаточная концентрация урана в маточном растворе, достигающая 3 г/дм³ [4]. Таким образом требуется введения дополнительных стадий включающих переработку маточных растворов для извлечения остаточного содержания урана.

Для достижения низкой остаточной концентрации урана в маточных растворах, а также для повышения степени осаждения урана проводят разрушение карбонатных комплексов урана различными способами. Разрушение карбонатных комплексов можно проводить за счет снижения рН ниже 3,5 с использованием кислот и последующим осаждением урана в виде полиуранатов натрия или аммония. А также за счет увеличения рН выше 11,5 раствором щелочи с получением

гидроксида урана. Оба данных способа характеризуется многостадийностью и высоким удельным расходом реагентов.

В нашем случае был использован метод термического разрушения карбонатного комплекса, а именно нагревание товарного десорбата до температуры кипения. Возможность использования этого метода обусловлена наличием в составе товарного регенерата до 3 г/дм³ фосфат-ионов. В ходе выщелачивания урана азотной кислотой степень извлечения фосфора составила 96%, при этом, его концентрация в ПР составила 0,08 г/дм³. В литературе сообщается, что при содержании фосфора в ПР до 1 г/дм³, его содержание в ионите может достигать 2-6 кг/т [145]. Таким образом, фосфор концентрируется на ионите совместно с ураном и затем переходит в товарный регенерат на стадии десорбции. Содержание фосфора в товарном регенерате после стадии десорбции составило 3 г/дм³.

При нагревании и выдержке товарного регенерата (таблица 4.25) при температуре 95-100 °С в течении некоторого времени происходило образование светло-желтого осадка. По результатам рентгенофазового анализа полученный осадок на 100% представлен фазой соединения гидрата уранилфосфата аммония с формулой $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Урамфит). По результатам химического анализа содержание урана в осадке составило 52,5 масс. %, что согласуется с результатами РФА. Степень осаждения урана в концентрат составила 85,3%.

Таблица 4.25 – Химический состав товарного десорбата

Элемент	Na	Al	Ca	Ti	Fe	Zr	Mo	U	Mg
Концентрация, г/дм ³	1,17	0,01	1,73	0,06	0,10	0,07	0,03	0,77	0,21

Из представленных результатов видно, что использование данного метода позволяет провести осаждение урана без добавления дополнительных реагентов.

Очистку полученного концентрата урана от фосфора проводили репульпацией раствором NaOH различной концентрации и температуры. Результаты пред-

ставлены в таблице 4.26. В результате обработки осадка раствором щелочи фосфор переходит в растворимое соединение Na_3PO_4 и остается в маточном растворе. При этом происходит перестройка структуры осадка урана в фазу полиураната натрия с общей формулой $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (уравнение 4.7).

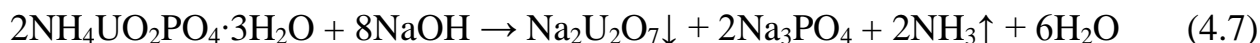


Таблица 4.26 – Очистка концентрата аммония уранилфосфата от фосфора

Концентрация NaOH, г/дм ³	Степень вымывания фосфора, % при температуре, °С	
	20	50
1	9,1	5,5
10	89,0	89,0
50	82,6	100

По полученным результатам видно, что обработка осадка уранилфосфата аммония раствором NaOH с концентрацией 50 г/дм³ при температуре 50 °С позволяет полностью удалить из осадка фосфат ионы и тем самым увеличить массовую долю урана в концентрате до 55,4%.

4.3.2 Сорбционное извлечение урана из карбонатных продуктивных растворов в динамических условиях

Сорбцию урана в динамическом режиме вели с использованием анионитов Axionit U-9 и Purolite A660/4759, показавших наибольшие СОЕ по урану. На первом этапе сорбцию урана вели из ПР с концентрацией урана 0,1 г/дм³, CO_3^{2-} - 100 г/дм³. Химический состав ПР представлен в таблице 4.27. Удельная объемная нагрузка на колонку составила 3 колоночных объема (к.о.) раствора за 1 час. Выходные кривые сорбции урана представлены на рисунке 4.22.

Таблица 4.27 – Химический состав продуктивного раствора, мг/дм³

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
U	101,1	Mg	3,4	∑РЗЭ	0,3
Ca	12,0	Al	3,3	Zr	0,3
Mo	5,6	Ti	1,2	Th	0,1
Cu	3,9	Zn	0,7	-	-

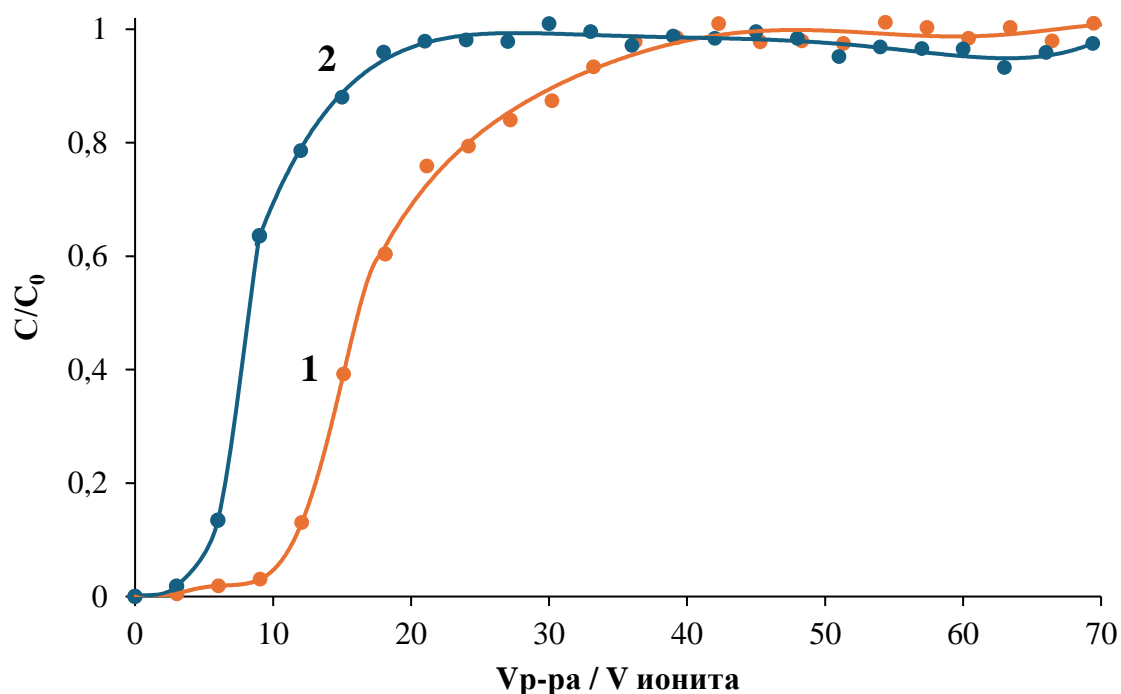


Рисунок 4.22 – Выходные кривые сорбции урана из карбонатного продуктивного раствора анионитами Axionit U-9 (1) и Purolite A660/4759 (2)

На основании выходных кривых рассчитаны ДОЕ и ПДОЕ ионитов по урану (таблица 4.28). Насыщение ионитов по урану достигается при пропускании 40 колоночных объема для ионита Axionit U-9 и 20 к.о. раствора для ионита Purolite A660/4759. Низкие значения сорбционных показателей связаны с конкурентной сорбцией карбонат-ионов из продуктивного раствора, а также неудовлетворительной кинетикой процесса сорбции.

Таблица 4.28 – ПДОЕ и ДОЕ ионитов Axionit U-9 и Purolite A660/4759

Ионит	ДОЕ, кг (U)/м ³	ПДОЕ, кг (U)/м ³
Axionit U-9	0,30	1,74
Purolite A660/4759	0,25	0,77

Для снижения общего солевого фона и, соответственно, концентрации карбонат-ионов в растворе необходима предварительная подготовка продуктивного раствора, заключающегося в его разбавлении. В дальнейшем сорбцию урана вели из разбавленного продуктивного раствора, содержащего 20 г/дм³ CO₃²⁻ - и 24,2 мг/дм³ U.

Помимо урана из ПР возможна сорбция Mo, Th и PЗЭ. Молибдена в растворе присутствует в виде анионов MoO₄²⁻ или MoO⁴⁻ поэтому может сорбироваться анионитами. Концентрация в растворе остальных примесей в том числе Th и PЗЭ составляет <0,7 мг/дм³. Удельная объемная нагрузка на колонку в этих экспериментах составила 5 колоночных объемов раствора за 1 час. Выходные кривые сорбции урана и молибдена анионитом Axionit U-9 представлены на рисунке 4.23.

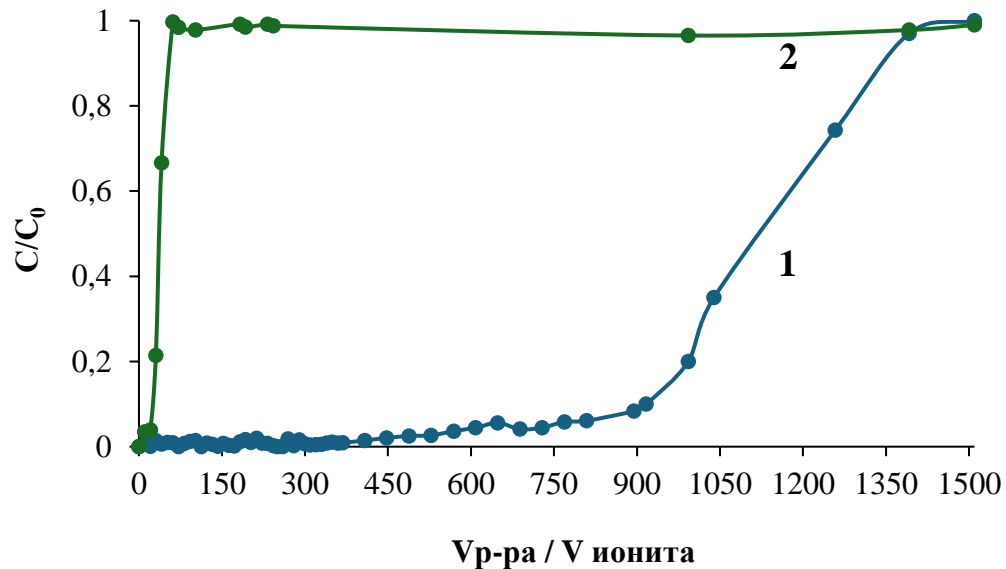


Рисунок 4.23 – Выходные кривые сорбции урана (1) и молибдена (2) из карбонатного продуктивного раствора анионитом Axionit U-9

Полное насыщение ионита ураном достигается при пропускании 1500 колоночных объемов раствора: значение ПДОЕ составило 24,4 кг/м³, ДОЕ – 14,5 кг/м³. Сорбция молибдена происходит за 60 к.о., ДОЕ – 0,03 кг/м³, ПДОЕ – 0,11 кг/м³.

Состав десорбирующего раствора для выделения урана из фазы насыщенного анионита выбран на основании исследований процесса в статических условиях из насыщенного анионита Axionit U-9 по методике, описанной в разделе 2.4. В качестве десорбирующих растворов были выбраны растворы углеаммонийной соли (70 – 180 г/дм³), а также растворы нитрата аммония с серной кислотой, результаты представлены в таблице 4.29 и на рисунке 4.24.

Таблица 4.29 – Десорбция урана смесью нитрата аммония и серной кислоты

Концентрация NH ₄ NO ₃ , г/дм ³	Степень десорбции урана (%) при концентрации H ₂ SO ₄ , г/дм ³			
	10	15	20	25
60	69,6	73,6	79,6	82,1
80	71,6	75,0	80,5	85,0
100	71,9	76,9	81,5	84,6
120	72,8	80,7	84,6	86,6

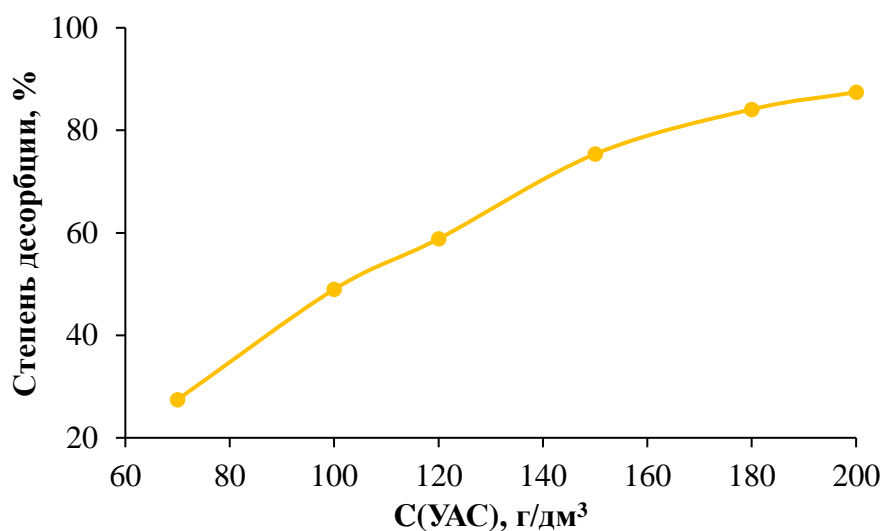
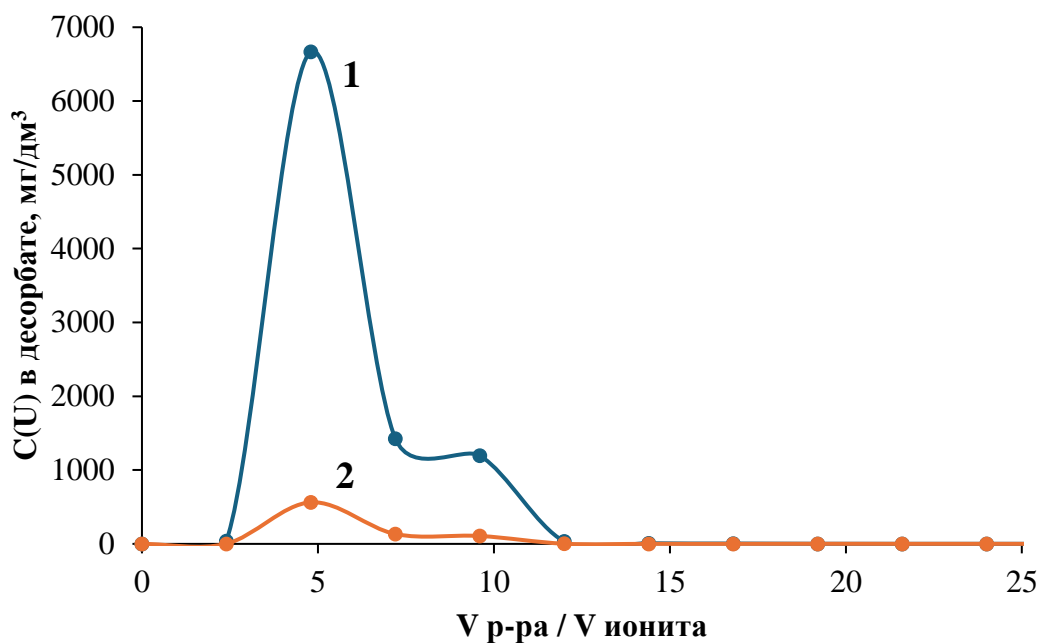


Рисунок 4.24 – Влияние концентрации УАС на степень десорбции урана

При использовании нитратно-сульфатных растворов степень десорбции урана составила 70-87%. С увеличением концентрации обоих реагентов степень извлечения урана увеличивается, однако, большее влияние на степень десорбции оказывает содержание серной кислоты в растворе. Так, при постоянном значении концентрации нитрата аммония увеличение содержания серной кислоты в десорбирующем растворе с 10 до 25 г/дм³ приводит к увеличению степени десорбции на 12 – 15%. В то же время при увеличении содержания нитрата аммония с 60 до 120 г/дм³, при постоянных значениях концентрации серной кислоты, степень десорбции урана увеличивается на 3 – 7%. Наибольшее значение степени десорбции (86,6%) достигнуто для раствора с содержанием H₂SO₄ и NH₄NO₃ 25 и 120 г/дм³, соответственно.

При использовании растворов углеаммонийной соли увеличение концентрации УАС с 70 до 200 г/дм³ приводит к значительному росту степени десорбции урана с 28 до 87%. Максимальное значение степени десорбции урана из фазы насыщенного ионита Axionit U-9 (87,4%) наблюдается для концентрации УАС 200 г/дм³.

Использование УАС в качестве десорбирующего раствора представляется более предпочтительным, так как не потребуется введение дополнительной стадии конверсии ионита в карбонатную рабочую форму после операции десорбции. Кроме того, в таких условиях ионит не будет подвержен дополнительному негативному воздействию в результате колебаний рН растворов, так как сорбция ведется из растворов с рН 9-10, а нитратно-сернокислые десорбирующие растворы имеют рН 1-1,5. Поэтому десорбцию урана в динамическом режиме вели раствором углеаммонийной соли в две стадии согласно методике, описанной в разделе 2.4. Концентрация УАС составила 85 и 150 г/дм³ на первой и второй стадии, соответственно. Удельная объемная нагрузка на колонку составила 1 колоночный объем через 1 объем ионита за 1 час. Выходные кривые десорбции урана и примесей раствором УАС приведены на рисунках 4.25-4.27.



(1 – 1 стадия; 2 2 стадия)

Рисунок 4.25 – Выходные кривые десорбции урана из фазы насыщенного ионита раствором УАС

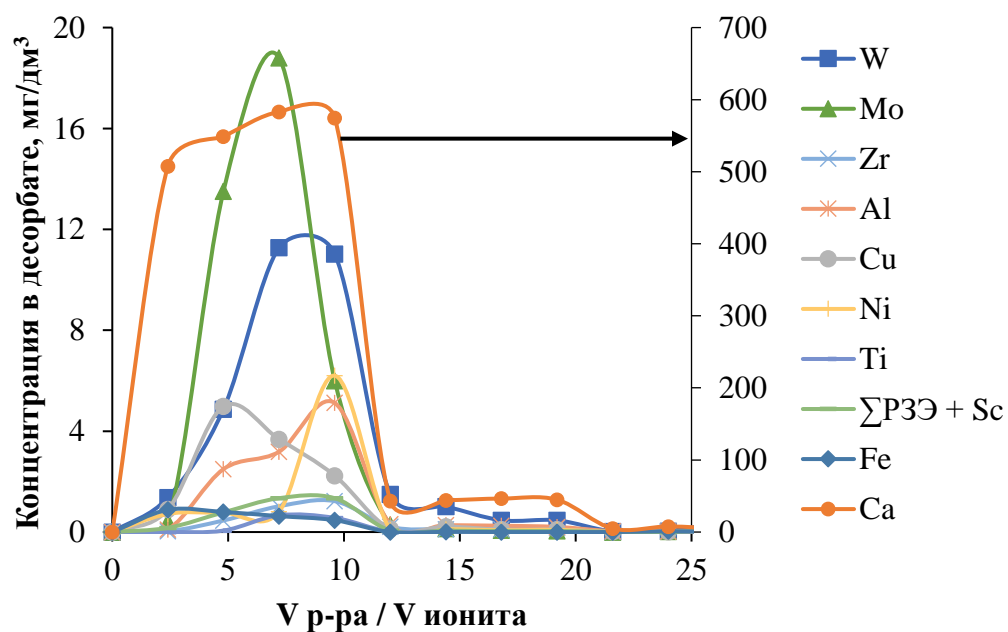


Рисунок 4.26 – Выходные кривые десорбции примесных элементов на 1 ступени десорбции

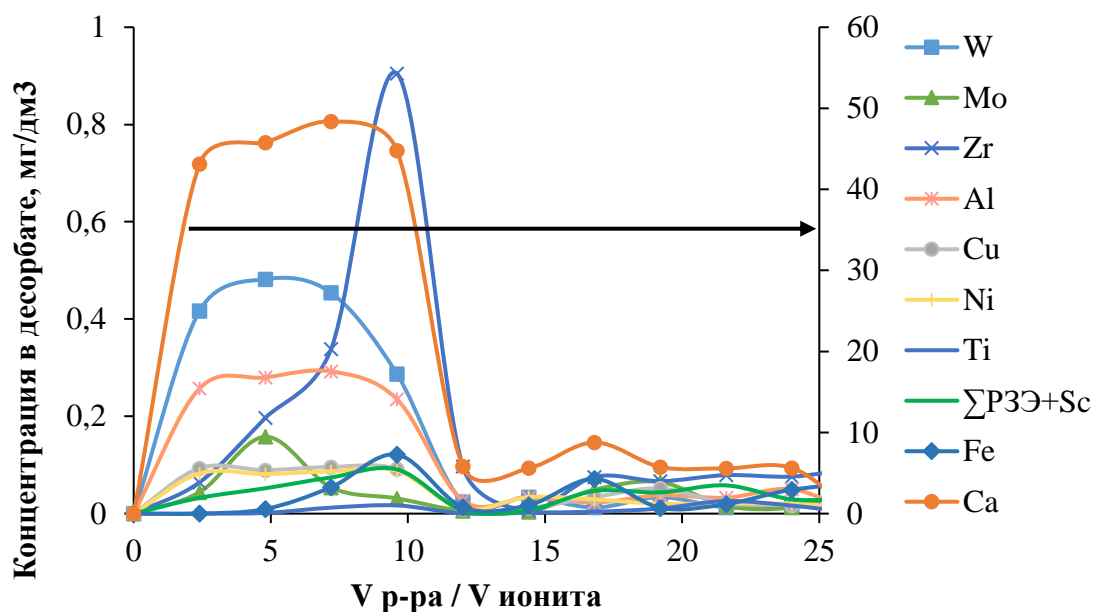


Рисунок 4.27 – Выходные кривые десорбции примесных элементов на 2 ступени десорбции

Степень десорбции урана на первой и второй стадиях составили 92,3 и 7,6%. Максимальное содержание урана в товарном десорбате на первой и второй стадиях составило 6,67 и 0,56 г/дм³ соответственно. Количественные данные по десорбции урана и примесей приведены в таблице 4.30.

Таблица 4.30 – Десорбция урана и примесных элементов

Элемент	Степень десорбции элементов, %		
	1 стадия	2 стадия	Суммарная
U	92,3	7,6	99,9
Mo	49,5	0,08	49,6
Al	34,5	0,01	34,5
Ca	22,2	0,01	22,2
Cu	17,4	<0,01	17,4
Ti	5,6	0,01	5,6
Fe	5,3	0,07	5,4

Выходные кривые десорбции показывают, что несмотря на низкое содержание примесей в ПР происходила их сорбция на анионите и затем вытеснение в товарный регенерат совместно с ураном. При объединении товарных десорбатов двух стадий и охлаждении раствора происходила кристаллизация осадка АУТК. При таком способе выделения урана из раствора остальные примесные ионы остаются в маточном растворе осаждения. Степень осаждения урана составила 88%, массовая доля урана в полученном концентрате – 50,1%.

Выводы по главе 4

1. Изучена сорбция урана из сернокислых продуктивных растворов выщелачивания его из твердых РАО. Установлено, что уран поглощается анионитами в виде ионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, и UO_2F_3^- , которые содержатся в растворе выщелачивания. Отрицательное влияние кислотности на сорбционные характеристики анионитов, связанное с конкурентной сорбцией бисульфат ионов, предложено устранять путем разбавления исходных растворов. Установлено, что нейтрализация свободной серной кислоты в ПР приводит к изменению форм состояния урана в растворе с образованием менее координированных анионов $[\text{UO}_2\text{F}_3]^-$ и $[\text{UO}_2\text{F}_4]^{2-}$ что приводит к увеличению сорбционной способности сильноосновных анионитов по отношению к урану. Для использования в технологии извлечения урана из твердых РАО рекомендованы сильноосновные аниониты Purolite A660/4759 и его отечественный аналог Axionit U-9. Определены оптимальные режимы десорбции и осаждения концентратов.
2. Показано, что извлечение урана из азотнокислых продуктивных растворов выщелачивания твердых РАО возможно только с использованием фосфорсодержащих ионитов. Основным механизмом извлечения урана из кислых азотнокислых растворов фосфорсодержащими ионитами является процесс комплексообразования ионов уранила с фосфорильными группировками.

Показано, что эффективная десорбция урана из фосфорсодержащих ионитов возможна только с использованием карбонатных растворов. Установлен ряд селективности к урану использованных в работе ионитов, наилучшим из которых является макропористый амфолит Tulsion CH93. Определены оптимальные режимы десорбции урана из фосфорсодержащих ионитов растворами углеаммонийной соли.

3. Предложен инновационный способ осаждения урана из карбонатных растворов в виде аммония уранилфосфата путем термогидролиза с использованием ионов фосфора, находящихся в продуктивном растворе. Установлены режимы проведения щелочной репульсации полученного концентрата, позволяющие разрушить комплексное соединение и удалить из структуры фосфор и тем самым увеличить массовую долю урана в концентрате до 55,4%.
4. Установлено, что извлечение урана из продуктивных растворов карбонатного выщелачивания сильноосновными анионитами возможно только при сильном разбавлении исходных растворов чтобы снизить конкурентную сорбцию карбонат-ионов. Ввиду того, что большее негативное влияние избытка карбонат ионов в растворе на сорбцию урана наблюдалось для гелевых ионитов, то его сорбцию в динамическом режиме предложено проводить из пятикратно разбавленных продуктивных растворов с использованием макропористого анионита Axionit U-9. В данных условиях достигнуты высокие значения емкости ионита до «проскока» и полной обменной динамической емкости. Исследования процесса десорбции урана из ионитов показали, что эффективная регенерация происходит при двухстадийной десорбции его углеаммонийной солью. Определены оптимальные режимы процесса.

5 ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТВЕРДЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ КОНВЕРСИОННОГО УРАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Из анализа результатов исследований, описанных в настоящей работе, видно, что переработка твердых РАО конверсионного производства урана возможна с использованием как кислотных, так и щелочных (карбонатных) схем. С использованием данных, полученных при исследовании, разработаны технологические схемы по сернокислотному и содово-азотнокислотному вскрытию шламов. Технологические схемы помимо операции вскрытия включают в себя сорбционное концентрирование урана и осаждение концентратов урана.

5.1 Сернокислотная схема извлечения урана при переработке твердых радиоактивных отходов конверсионного уранового производства

В результате проведенных исследований была разработана технологическая схема извлечения урана. Принципиальная технологическая схема переработки твердых РАО конверсионного уранового производства, включающая этапы сернокислотного выщелачивания, сорбции и осаждения представлена на рисунке 5.1.

На операцию выщелачивания в каскад реакторов поступают предварительно распульпованные при Т:Ж = 1:4 твердые РАО и 98% раствор H_2SO_4 для создания избыточной кислотности 20-50 г/дм³. В ходе реакции происходит саморазогрев пульпы до температуры 50-55 °С, дальнейший нагрев пульпы до 80 °С осуществляется острым паром. Время пребывания пульпы в реакторе при заданной температуре 2-3 часа. Далее пульпа направляется на фильтрацию в ДВФ. Осадок с ДВФ направляется на промывку и нейтрализацию с последующей его утилизацией на хвостохранилище. Осветленный раствор поступает на стадию осаждения железа 25% раствором аммиака при рН=3.

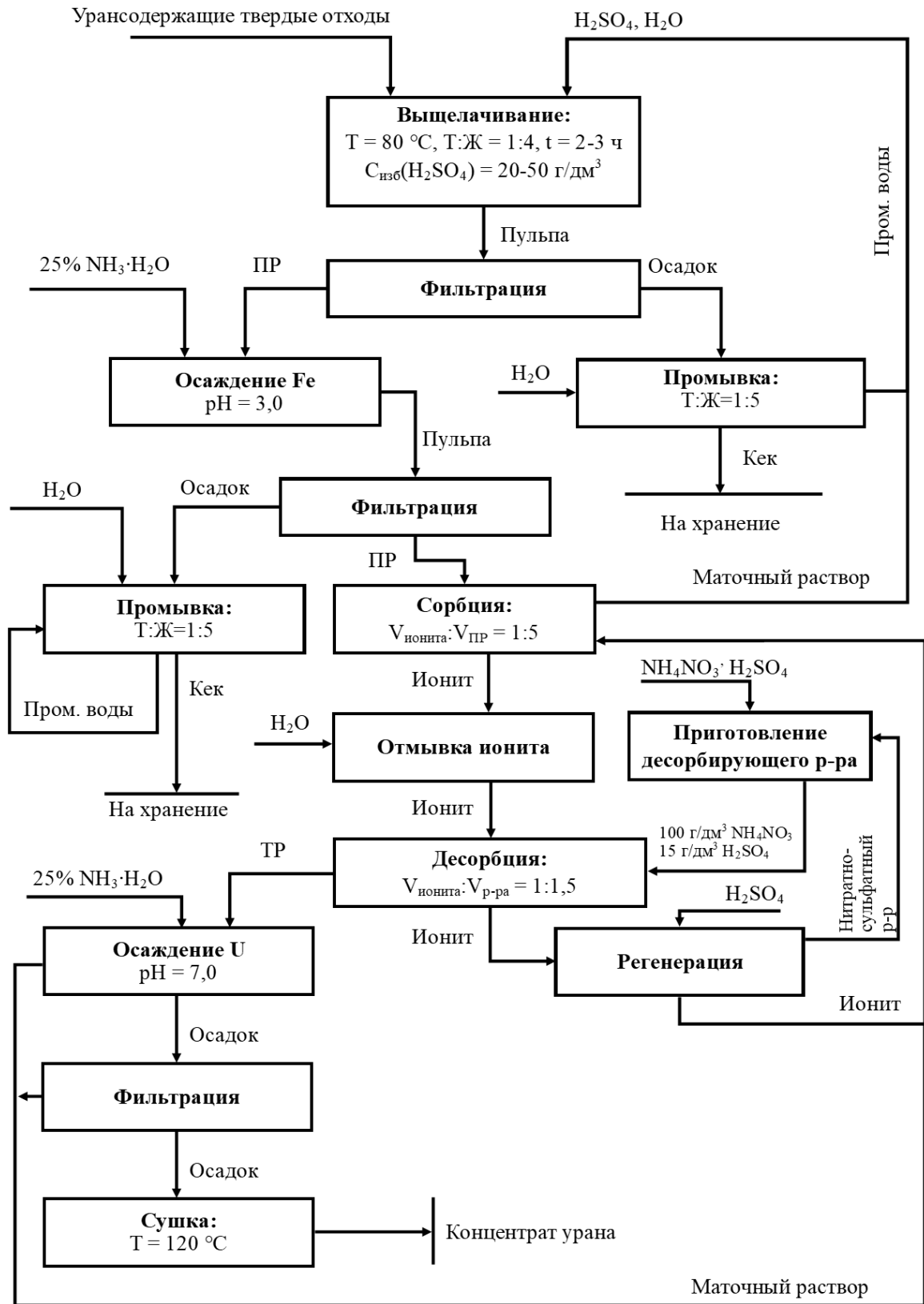


Рисунок 5.1 – Серноокислотная технологическая схема извлечения урана из твердых РАО

Далее пульпа поступает на стадию фильтрации на ДВФ от осадка железа. Осветленный раствор направляется на участок сорбционной переработки. Сорбция урана из сернокислого ПР сильноосновным ионитом Axionit U-9 осуществляется в СНК до наступления «проскока» (1 мг/дм³ по урану). Маточный раствор операции сорбции возвращается на стадию выщелачивания твердых РАО. По мере насыщения ионит из верхней части колонны при помощи аэрлифта поступает в колонну отмывки ионита от маточного раствора технической водой и далее в колонну десорбции. Десорбцию осуществляют раствором, содержащим 100 г/дм³ нитрата аммония и 15 г/дм³ серной кислоты. Далее ионит поступает на стадию регенерации раствором серной кислоты и после чего возвращается на сорбцию. Товарный регенерат стадии десорбции поступает в реактор осаждения. Осаждение проводят 25% раствором аммиака при рН=7,0 при температуре 50 °С, нагрев осуществляется острым паром. Полученная пульпа поступает на фильтрацию на ДВФ и далее осадок на сушку.

5.2 Содово-азотнокислая (комбинированная) схема переработки твердых радиоактивных отходов конверсионного уранового производства

Как уже отмечалось, основным недостатком сернокислотной схемы переработки является отсутствие сокращения твердой фазы после проведения процесса. В качестве альтернативы предложена содово-азотнокислая схема переработки твердых РАО, исключая образование новой твердой фазы в процессе выщелачивания и тем самым обеспечивающая сокращение массы исходных твердых РАО на 80-85%. Принципиальная схема представлена на рисунке 5.2.

Предложенная схема переработки реализуется следующим образом. На операцию выщелачивания в каскад реакторов поступают предварительно распульпованные при Т:Ж = 1:4 твердые РАО и Na₂CO₃ до создания избыточной концентрации карбонат ионов в растворе 5-10 г/дм³. Нагрев пульпы до 80 °С осуществляется острым паром. Время пребывания пульпы в реакторе при заданных условиях 1

час. В процессе карбонатной обработки происходит конверсия находящегося в осадке гипса в карбонат кальция. Степень извлечения урана в раствор при этом составляет не более 0,03%. После операции фильтрации осветленный раствор возвращается на стадию карбонатного выщелачивания. Осадок после предварительной отмывки его от сульфат-ионов технической водой снова поступает на ДВФ. Осадок с ДВФ передается в реактор, в котором происходит распульповка осадка при Т:Ж = 1:4 для кислотного выщелачивания.

В реактор кислотного выщелачивания подается пульпа твердых РАО и 65% HNO_3 до создания избыточной кислотности 10-20 г/дм³. В ходе реакции происходит саморазогрев пульпы до температуры 40-45 °С. Дальнейший нагрев пульпы до 80 °С осуществляется острым паром. Время пребывания пульпы в реакторе при заданной температуре 2-3 часа. После этого пульпа направляется на фильтрацию в ДВФ откуда осадок поступает на промывку и нейтрализацию с последующей его утилизацией на хвостохранилище. Осветленный продуктивный раствор поступает на участок сорбционной переработки.

Сорбция урана из азотнокислого ПР проводится в СНК с использованием фосфорсодержащего амфолита Tulsion CH93 до наступления «проскока» (1 мг/дм³ по урану). Маточный раствор операции сорбции возвращается на стадию кислотного выщелачивания. По мере насыщения ионит из верхней части СНК перегружается в колонну отмывки ионита от маточного раствора технической водой и далее в колонну десорбции.

Десорбцию осуществляют раствором УАС в две стадии. На первой стадии в колонну снизу в верх подается предварительно нагретый раствор УАС с концентрацией 100 г/дм³. На второй стадии для окончательного извлечения урана из ионита в качестве десорбирующего раствора используют УАС с концентрацией 180 г/дм³. Маточный раствор 2 стадии десорбции направляется на операцию приготовления десорбирующего раствора. Товарный регенерат первой стадии десорбции поступает в реактор на операцию осаждения.

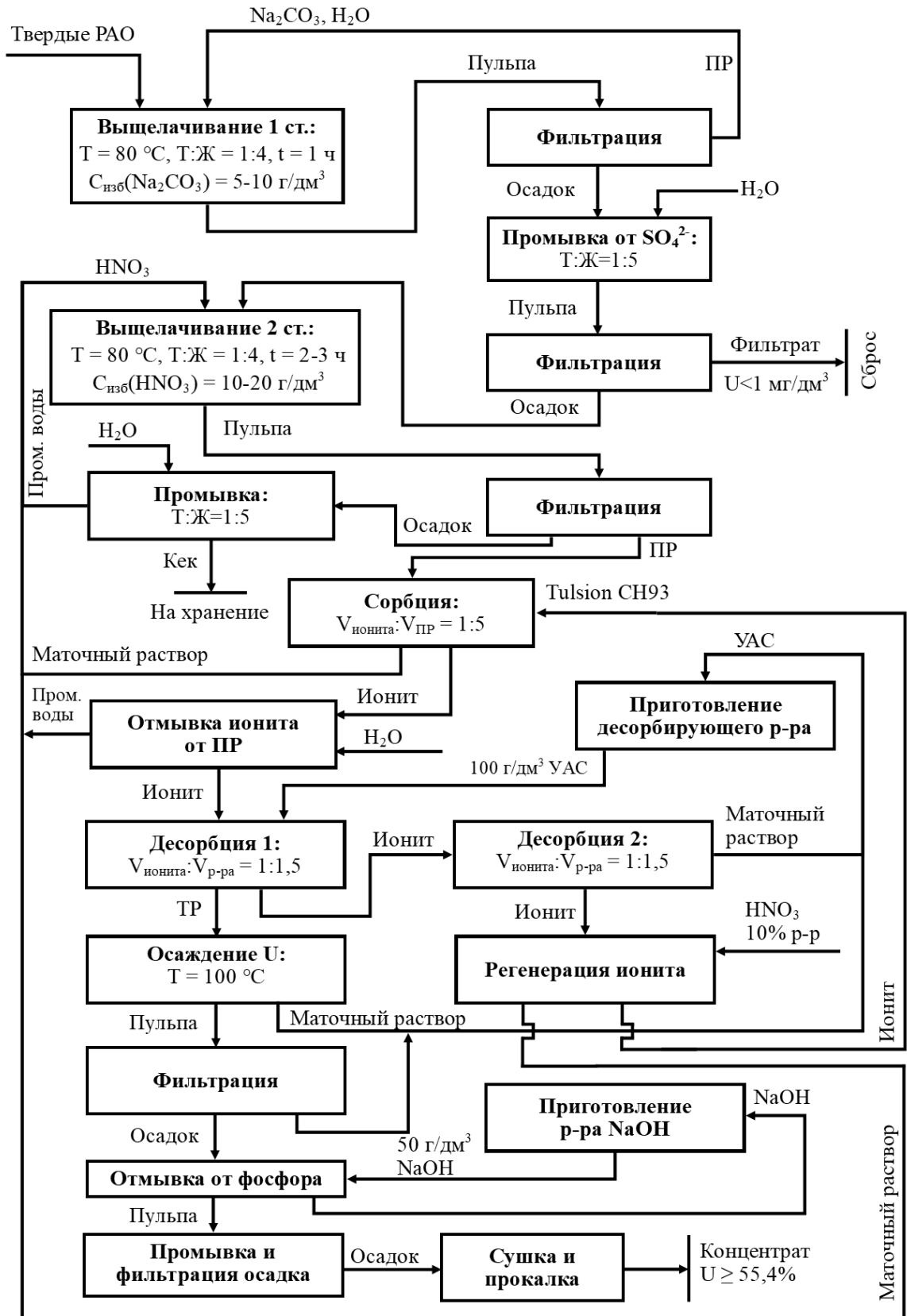


Рисунок 5.2 – Содово-азотнокислая технологическая схема извлечения урана из твердых РАО

Осаждение урана проводят путем нагрева раствора острым паром до 100 °С, в процессе которого происходит разрушение карбонатного комплекса урана $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ с образованием осадка аммония уранилфосфата. Осадок после фильтрации пульпы направляют на стадию разрушения аммонийуранилфосфата для отмывки концентрата от фосфора. Отмывку осадка ведут в реакторе при нагреве острым паром до температуры 50 °С раствором NaOH при содержании щелочи в реакторе 50 г/дм³, выдерживая осадок при заданных условиях в течение 1 ч. Пульпа из реактора осаждения поступает на отстаивание, откуда сгущенная часть передается на фильтрации в тарельчатый план-фильтр и затем на стадию сушки и прокалики осадка в печь ВГТП.

5.3 Опытно-промышленные испытания сернокислотной схемы переработки твердых радиоактивных отходов конверсионного уранового производства

На основании результатов исследований и описанной технологической схемы на площадке АО «ЧМЗ» прошли опытно-промышленные испытания (ОПИ) сернокислотной схемы вскрытия твердых РАО конверсионного уранового производства. Принципиальная схема представлена на рисунке 5.3. Рекомендованные режимы проведения ОПИ, сформулированные на основании проведенных исследований, приведены в таблице 5.1.

Опытно-промышленные испытания схемы проводили следующим образом. Осадки распульповывали водой в реакторе при Т:Ж = 1:3,0-3,5. Пульпа аэрлифтом подавалась в реактор, заполненный раствором серной кислоты. Корректировка избыточной кислотности осуществлялась подачей серной кислоты в реактор до значения 10-40 г/дм³. Содержание урана в ПР на выходе из каскада выщелачивания составило 0,63-1,05 г/дм³, избыточная кислотность – 27-37 г/дм³, остаточное содержание урана в твердой фазе 0,048-0,060 масс. %.

Пульпу после операции выщелачивания направляли на фильтрацию в ДВФ.

Таблица 5.1 – Технологические параметры проведения опытно-промышленных испытаний технологических операций сернокислотной схемы

Стадия	Технологические параметры
Выщелачивание	<ol style="list-style-type: none"> 1. Избыточное содержание H_2SO_4 – 10-60 г/дм³; 2. Температура процесса – 80 °С; 3. Соотношение твердого к жидкому – 1:4; 4. Механическое перемешивание – не менее 300 об/мин; 5. Время выщелачивания – 4 часа.
Аммиачное осаждение	<ol style="list-style-type: none"> 1. Способ подачи реагентов - одновременное дозирование; 2. Реагент-осадитель – водный раствор аммиака (не менее 25%) 3. pH осаждения – 6,8-7,0; 4. Температура процесса – 45-50 °С; 5. Механическое перемешивание – 200 об/мин.

Отфильтрованный осадок перемещали в реактор на стадию глубокого известкования с последующим перемещением ее на хвостохранилище. Осветленный раствор после ДВФ скапливался в реакторе накопителе, откуда потом поступал в суспензионный фильтр-отстойник. Верхний и средний слив отстойника поступали в реактор накопитель, а затем на стадию осаждения ПУА. Сгущенную часть из отстойника направляли на стадию глубокого известкования. Осаждение ПУА проводили 20% раствором NH_4OH в каскаде реакторов при температуре 20-70 °С сначала в три стадии при $pH_1 = 3,0$, $pH_2 = 6,0$, $pH_3 = 8,0$. Концентрация урана в маточном растворе после операции фильтрации была меньше 0,01 г/дм³.

В ходе проведения ОПИ выяснилась необходимость введения дополнительной стадии фильтрации раствора, поступающего на стадию осаждения ПУА для снижения содержания твердой фазы в растворе. Также были скорректированы параметры процесса осаждения.

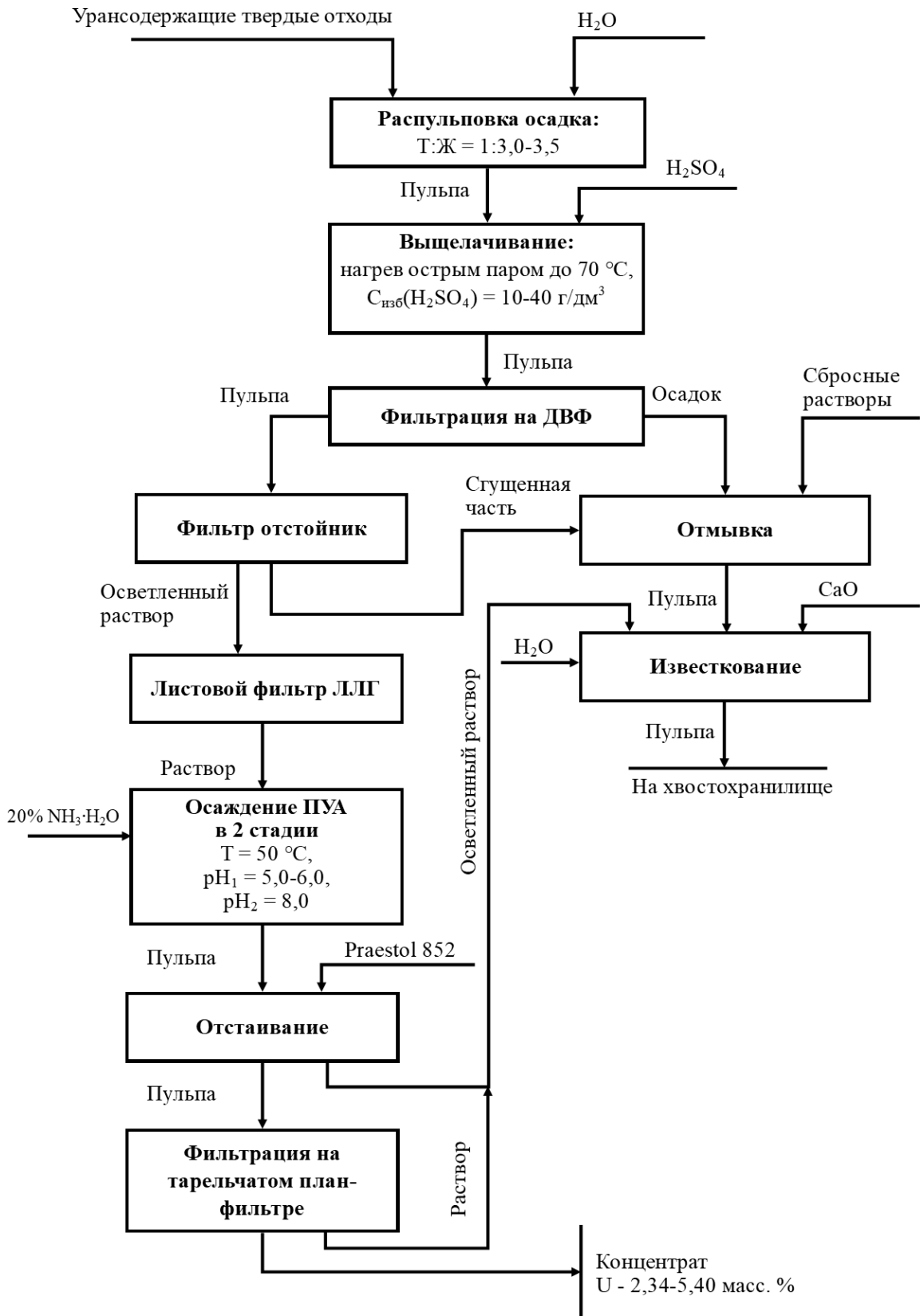


Рисунок 5.3 – Технологическая схема извлечения урана при переработке твердых РАО сернокислотным способом

Окончательные параметры – температура осаждения 50 °С, осаждение в две стадии при $pH_1 = 5,0-6,0$, $pH_2 = 8,0$. Массовая доля урана в полученных осадках ПУА составила 2,34-5,40 масс. %.

В результате проведения ОПИ было переработано около 400 т урансодержащих твердых отходов и получено 2,5 т влажного концентрата с массовой долей урана 2,34-5,40%. Расход серной кислоты составил 0,23 т/м³, аммиака – 0,17 т/м³ пульпы осадка. В процессе выщелачивания на 1 т твердых РАО происходило образование 1 т вторичного осадка с удельной активностью 8-12 Бк/г.

Результаты ОПИ показали работоспособность разработанной и предложенной для испытаний технологии переработки шламов конверсионного производства урана. Для получения продуктов высокого качества необходимо провести испытания, разработанной в настоящей работе технологической схемы, предполагающей использование ионного обмена для концентрирования и очистки урана от примесей.

В процессе ОПИ выяснились и некоторые недостатки серноокислотной схемы переработки твердых РАО, связанные с образованием осадка сопоставимого с количеством исходного поступающего на переработку продукта. Для решения этой проблемы можно рекомендовать содово-азотнокислую схему, разработанную в рамках настоящей работы, позволяющую значительно снизить количество возвращаемого в шламохранище продукта.

Выводы по главе 5

1. Разработаны и предложены к испытанию серноокислотная и содово-азотнокислая схемы переработки твердых радиоактивных отходов конверсионного уранового производства, включающие в себя выщелачивание урана из шлама, сорбционное концентрирование и очистку его от примесей, осаждение концентратов различного химического состава.
2. На АО «Чепецкий механический завод» проведены опытно-

промышленные испытания сернокислотного вскрытия твердых отходов, находящихся в хвостохранилище № 2. Переработано 400 тонн шлама, наработано 2,5 тонны концентрата, содержащих 2,34-5,40% урана. Показана принципиальная работоспособность сернокислотной схемы для переработки урансодержащих шламов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. На основании анализа отечественной и зарубежной литературы сформулированы основные пути решения поставленных в диссертационной работе цели и задач для разработки технологии извлечения урана из твердых РАО конверсионного производства. Установлено, что извлечение урана необходимо проводить методом выщелачивания. В качестве выщелачивающего раствора возможно использование как кислотных, так и щелочных (Na_2CO_3) реагентов. Для концентрирования и очистки урана предпочтительнее использовать метод ионного обмена.

2. При проведении выщелачивания урана из твердых РАО растворами кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) установлено, что переход урана в ПР в основном обеспечивается за счет растворения основных компонентов шлама. Высокая степень извлечения урана (>90%) достигается при избыточной кислотности 20-50 г/дм³. При выщелачивании карбонатным раствором степень извлечения урана не превышает 50% из-за диффузионных затруднений и экранирования урансодержащих частиц карбонатом кальция. Предложено проводить выщелачивание урана в две стадии: на первой стадии раствором карбоната натрия при его избыточном содержании до 5 г/дм³, на второй стадии - азотной кислотой с избыточным содержанием не менее 6 г/дм³. Применение данного метода обеспечивает высокую степень извлечения урана и максимальное сокращение массы исходного осадка (80-85%) за счет конверсии основного компонента осадка ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в растворимый CaCO_3 на первой стадии выщелачивания.

3. Исследована сорбция урана из серноокислых, азотнокислых и солянокислых продуктивных растворов выщелачивания твердых РАО ионитами различного класса и строения. Установлено, что из серноокислых ПР уран поглощается анионитами в виде ионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^+$, и UO_2F_3^- , а нейтрализация

свободной серной кислоты в ПР приводит к изменению форм состояния урана в растворе с образованием $[\text{UO}_2\text{F}_3]^-$ и $[\text{UO}_2\text{F}_4]^{2-}$ что приводит к увеличению сорбционной способности сильноосновных анионитов по отношению к урану. Эффективная сорбция урана из азотнокислых ПР обеспечивается только при использовании фосфорсодержащих ионитов, основной механизм сорбции – комплексообразование ионов уранила с фосфорильными группировками ионитов. Наилучшим среди исследованных для сорбции урана из азотнокислых ПР является аминометилфосфоновый амфолит Tulsion CH93.

4. Исследована десорбция урана из фазы насыщенного фосфорсодержащего ионита. Установлено, что эффективная десорбция урана (>90%) достигается только при использовании карбонатных растворов за счет образования устойчивого уранилтрикарбонатного комплекса. Предложено проводить десорбцию урана раствором УАС в две стадии с концентрацией 100 и 180 г/дм³ на первой и второй стадии, соответственно. Получение концентрата урана из карбонатного товарного регенерата предложено проводить методом термогидролиза комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ с получением в качестве конечного продукта уранилфосфата аммония с массовой долей урана не менее 50%.

5. Разработана серноокислотная и содово-азотнокислая технологии извлечения урана при переработке твердых РАО конверсионного производства.

6. На АО «Чепецкий механический завод» проведены опытно-промышленные испытания серноокислотной технологии извлечения урана при переработке твердых РАО конверсионного производства с получением 2,5 тонн концентрата с содержанием урана 2,34-5,40%.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования и рекомендации по внедрению

Разработанные технологии серноокислотной и содово-азотнокислой технологии извлечения урана из твердых РАО будут рекомендованы к внедрению на АО «Чепецкий механический завод».

Предполагается испытание предложенной содово-азотнокислой технологии переработки твердых РАО в укрупненных производственных условиях АО «ЧМЗ», отработка оптимальных параметров работы каскада выщелачивания и сорбционной переработки продуктивных растворов. Технико-экономической оценкой затрат на производство готовой продукции с учетом наличия доступного промышленного оборудования остановленного цеха № 04, а также оценкой возможности повторного использования образующихся в процессе переработки продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Указ Президента РФ «О Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года» от 19.04.2017 г. № 176 // Консультант Плюс – URL : www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_215668/ (дата обращения: 08.08.2024)

2. Особые радиоактивные отходы / А. А. Абрамов, А. Н. Дорофеев, Ж. В. Тяжкороб [и др.]. – Москва : ООО "Сам Полиграфист", 2015. – 240 с. – ISBN 978-5-00077-364-2.

3. На ЧМЗ стартовал уникальный проект по переработке отходов уранового производства // РЭИН Росатом – URL : <https://rosatom-energy.ru/media/rosatom-news/na-chmz-startoval-unikalnyy-proekt-po-pererabotke-otkhodov-uranovogo-proizvodstva/> (дата обращения: 08.08.2024).

4. Смирнов, А. Л. Переработка оборотных растворов производства тетрафторида урана / А. Л. Смирнов, С. Ю. Скрипченко, В. Н. Рычков [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 9. – С. 82-86.

5. Штуца, М. Г. Обезвреживание промышленных отходов / М. Г. Штуца, В. Б. Филиппов, М. Л. Медведева, Б. Г. Ершов // Экология и промышленность России. – 2003. – № 5. – С. 11-14.

6. Скрипченко, С. Ю. Разработка усовершенствованной технологии производства тетрафторида урана : специальность 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Скрипченко Сергей Юрьевич ; Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцин. – Екатеринбург, 2013. – 155 с.

7. Lahrouch, F. Uranium speciation control by uranyl sulfate and phosphate in tailings subject to a Sahelian climate, Cominak, Niger / F. Lahrouch, B. Baptiste, K.

Dardenne, J. Rothe, E. Elkaim, M. Descostes, M. Gerard // *Chemosphere*. – 2022. – V. 287. – P. 132139. DOI 10.1016/j.chemosphere.2021.132139.

8. Liu, B. Release behavior of uranium in uranium mill tailings under environmental conditions / B. Liu, T. Peng, H. Sun, H. Yue // *J Environ Radioact*. – 2017. – V. 171. – P. 160-168. DOI 10.1016/j.jenvrad.2017.02.016.

9. Ballini, M. A multi-scalar study of the long-term reactivity of uranium mill tailings from Bellezane site (France) / M. Ballini, C. Chautard, J. Nos, V. Phrommavanh, C. Beaucaire, C. Besancon, A. Boizard, M. Cathelineau, C. Peiffert, T. Vercouter, E. Vors, M. Descostes // *J Environ Radioact*. – 2020. – V. 218. – P. 106223. DOI 10.1016/j.jenvrad.2020.106223.

10. Wan, Y. Distribution and migration of uranium, chromium, and accompanying metal(loid)s in soil-plants system around a uranium hydrometallurgical area / Y. Wan, W. Xu, J. Liu, M. A. Gomez, M. Sun, J. Wang, J. Wang, L. Zhou, Q. Dai, J. Gong, D. Chen // *Environmental Pollution*. – 2024. – V. 344. – P. 123235. doi.org/10.1016/j.envpol.2023.123235.

11. Wang, J. Geochemical and U-Th isotopic insights on uranium enrichment in reservoir sediments / J. Wang, M. Yin, J. Liu, C.-C. Shen, T.-L. Yu, H.-C. Li, Q. Zhong, G. Sheng, K. Lin, X. Jiang, H. Dong, S. Liu, T. Xiao // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – V. 414. – P. 125466. DOI 10.1016/j.jhazmat.2021.125466.

12. Uranium Mill Tailings: Geochemistry, Mineralogy, and Environmental Impact / A. Abdelouas // *Elements*. – 2006. – V. 2. – № 6. – P. 335-341. DOI 10.2113/gselements.2.6.335.

13. Dinis, M. D. Mitigation of Uranium Mining Impacts – A Review on Groundwater Remediation Technologies / M. D. Dinis, A. Fiúza // *Geosciences*. – 2021. DOI 10.3390/geosciences11060250.

14. Fernandes, H. M. Critical analysis of the waste management performance of two uranium production units in Brazil – part I: Poços de Caldas production centre / H.

M. Fernandes, M. R. Franklin, L. A. Gomiero // *Journal of Environmental Management*. – 2008. – Т. 87 – № 1. – С. 59-72. DOI 10.1016/j.jenvman.2007.01.045.

15. Patra, A. C. Long-term leaching of uranium from different waste matrices / A. C. Patra, C. G. Sumesh, S. Mohapatra, S. K. Sahoo, R. M. Tripathi, V. D. Puranik // *Journal of Environmental Management*. – 2011. – V. 92. – № 3. – P. 919-925. DOI 10.1016/j.jenvman.2007.01.045.

16. Kuzmin, E., Svyatetsky V., Markovets V. Thickening of uranium ore mill tailings with paste production for underground disposal / E. Kuzmin, V. Svyatetsky, V. Markovets // *Gornyi Zhurnal*. – 2018. – № 7. – P. 73-77. DOI 10.17580/gzh.2018.07.14.

17. Santos, E. A. Recovery of uranium from mine waste by leaching with carbonate-based reagents / E. A. Santos, A. C. Ladeira // *Environ Sci Technol*. – 2011. – V. 45. – № 8. – P. 3591-7. DOI 10.1021/es2002056.

18. Тумиалан, П. Э. Очистка кислотных шахтных сточных вод нейтрализацией с использованием адсорбента / П. Э. Тумиалан, Н. Т. Мартинес, К. Б. Хиностроза, Р. А. Руэдас // *Записки Горного института*. – 2024. – Т. 267. – С. 381-387.

19. Strömberg, B. Kinetic modelling of geochemical processes at the Aitik mining waste rock site in northern Sweden / B. Strömberg, S. Banwart // *Applied Geochemistry*. – 1994. – V. 9. – № 5. – P. 583-595. DOI 10.1016/0883-2927(94)90020-5.

20. Kiegiel, K. Uranium in Poland: Resources and Recovery from Low-Grade Ores / K. Kiegiel, A. Miskiewicz, D. Gajda, S. Sommer, S. Wolkowicz, G. Zakrzewska-Koltuniewicz // *Uranium - Safety, Resources, Separation and Thermodynamic Calculation* / Edited by A. S. Nasser – Rijeka: IntechOpen, 2017. – С. Ch. 4. DOI 10.5772/intechopen.72754.

21. Hamza, M. F. Integrated treatment of tailing material for the selective recovery of uranium, rare earth elements and heavy metals / M. F. Hamza, I. E. El-Aassy, E. Guibal // *Minerals Engineering*. – 2019. – V. 133. – P. 138-148. DOI 10.1016/j.mineng.2019.01.008.

22. Madakkaruppan, V. Behaviour of Si, Al, Fe and Mg during oxidative sulfuric acid leaching of low grade uranium ore: A kinetic approach / V. Madakkaruppan, A. Pius, T. Sreenivas, T. S. Sunilkumar // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2019. – V. 7. – № 3. – P. 103139. DOI 10.1016/j.jece.2019.103139.

23. Alkhoder, M. N. A study of uranium and P_2O_5 transfer in syrian phosphate leaching by commercial nitric and hydrochloric acids / M. N. Alkhoder, Y. Jammaal, K. Alkhateb // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2020. – V. 55. – P. 839-842.

24. Desouky, O. Selective Leaching of Uranium from Recent Deposits of Wadi El Reddah Stream Sediments, Northeastern Desert, Egypt / O. Desouky, N. Abed, M. Galal el feky // Material Science: An Indian Journal. – 2019. – V. 16. – № 2.

25. Sreenivas, T., Padmanabhan N. P. H. Acid leaching of uranium from a low-grade Indian uranium ore deposit / T. Sreenivas, N. P. H. Padmanabhan // Mining, Metallurgy & Exploration. – 2012. – V. 29. – № 3. – P. 165-168. DOI 10.1007/BF03402255.

26. Gilligan, R. The extraction of uranium from brannerite – A literature review / R. Gilligan, A. N. Nikoloski // Minerals Engineering. – 2015. – V. 71. – P. 34-48. DOI 10.1016/j.mineng.2014.10.007.

27. Gilligan, R. Alkaline leaching of brannerite. Part 2: Leaching of a high-carbonate refractory uranium ore / R. Gilligan, A. N. Nikoloski // Hydrometallurgy. – 2017. – V. 173. – P. 224-231. DOI 10.1016/j.hydromet.2017.08.019.

28. McMaster, S. A. Uranium leaching from synthetic betafite: $[(Ca,U)_2(Ti,Nb,Ta)_2O_7]$ / S. A. McMaster, R. Ram, N. Faris, M. I. Pownceby, J. Tardio, S. K. Bhargava // International Journal of Mineral Processing. – 2017. – V. 160. – P. 58-67. DOI 10.1016/j.minpro.2017.01.011.

29. Nettleton, K. C. A. The leaching of uranium from betafite / K. C. A. Nettleton, A. N. Nikoloski, M. Da Costa // Hydrometallurgy. – 2015. – V. 157. – P. 270-279. DOI 10.1016/j.hydromet.2015.09.008.

30. Cheru, M. S. Separation of Radioactive Elements from Ethiopian Kenticha Pegmatite Ore by Hydrometallurgical Methods / M. S. Cheru, A. V. del Rosario, A. Y. Ali, G. G. Berhe, B. Tadesse // JOM. – 2018. – V. 70. – № 12. – P. 2807-2812. DOI 10.1007/s11837-018-3187-3.

31. Li, M. Extraction mechanism of depleted uranium exposure by dilute alkali pretreatment combined with acid leaching / M. Li, C.-M. Huang, X.-W. Zhang, F.-Y. Gao, X.-Y. Wu, Q. Fang, W.-F. Tan, D. Zhang // Hydrometallurgy. – 2018. – V. 180. – P. 201-209. DOI 10.1016/j.hydromet.2018.07.021.

32. Avvaru, B. Sono-chemical leaching of uranium / B. Avvaru, S. B. Roy, Y. Ladola, S. Chowdhury, K. N. Hareendran, A. B. Pandit // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2008. – V. 47. – № 12. – P. 2107-2113. DOI 10.1016/j.cep.2007.10.021.

33. Fan, S. Efficient and clean release of uranium and zirconium in hazardous uranium purification waste by combined alkali decomposition and acid leaching process / S. Fan, Q. Xin, Y. Zhang, X. Zhao, X. Liu, X. Hao, E. Hu, H. Wang, J. Lv, Z. Lei, Q. Wang // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – V. 11. – № 2. – P. 109382. DOI 10.1016/j.jece.2023.109382.

34. Gao, F. Liberation Mechanism of Uranium from Radioactive Metallurgical Waste Containing Uranium by a Clean Leaching Method / F. Gao, M. Li, X. Zhang, C. Huang, X. Wu, Y. Zhou, Q. Fang // JOM. – 2020. – V. 72. – № 10. – P. 3491-3501. DOI 10.1007/s11837-020-04264-8.

35. Huang, C. Uranium Extraction from Tailings by Dilute Alkali Pretreatment–Sulfuric Acid Leaching Technology / C. Huang, M. Li, X. Zhang, F. Gao, X. Wu, Q. Fang, W. Tan, D. Zhang // JOM. – 2018. – V. 70. – № 11. – P. 2746-2752. DOI 10.1007/s11837-018-3127-2.

36. Zhang, B. Kinetics of Uranium Extraction from Uranium Tailings by Oxidative Leaching / B. Zhang, M. Li, X. Zhang, J. Huang // JOM. – 2016. – V. 68. – № 7. – P. 1990-2001. DOI 10.1007/s11837-016-1952-8.

37. Othmane, G. Uranium association with iron-bearing phases in mill tailings from Gunnar, Canada / G. Othmane, T. Allard, G. Morin, M. Selo, J. Brest, I. Llorens, N. Chen, J. R. Bargar, M. Fayek, G. Calas // *Environmental Science & Technology*. – 2013. – V. 47. – № 22. – P. 12695-702. DOI 10.1021/es401437y.

38. Suri, A. K. Innovative process flowsheet for the recovery of Uranium from Tummalapalle Ore // *BARC News Lett.* – 2010. – V. 317. – P. 6-12.

39. Wang, X. Effect of particle size on uranium bioleaching in column reactors from a low-grade uranium ore / X. Wang, Z. Sun, Y. Liu, X. Min, Y. Guo, P. Li, Z. Zheng // *Bioresource Technology*. – 2019. – V. 281. – P. 66-71. DOI 10.1016/j.biortech.2019.02.065.

40. Mohammed, H. S. Leaching of El-Missikat low-grade fluoritized uranium ore by sulfuric acid: mechanism and kinetic / H. S. Mohammed, Y. K. Abdel-Monem, M. G. El-Feky, S. A. Omer, M. R. Ahmed // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2019. – V. 319. – № 1. – P. 245-255. DOI 10.1007/s10967-018-6289-z.

41. Hoummady, E. A study of uranium-ore agglomeration parameters and their implications during heap leaching / E. Hoummady, F. Golfier, M. Cathelineau, L. Truche, N. Durupt, J.-J. Blanvillain, J. Neto, E. Lefevre // *Minerals Engineering*. – 2018. – V. 127. – P. 22-31. DOI 10.1016/j.mineng.2018.07.012.

42. Van Lien, T. Study on leaching systems and recovery for PALUA-PARONG low grade uranium sandstone ores / T. Van Lien, T. T. Dinh, N. T. K. Dung // *Hydrometallurgy*. – 2020. – V. 191. – P. 105164. DOI 10.1016/j.hydromet.2019.105164.

43. Rao, K. A. Continuous leaching of uranium from an Indian ore: Residence time scale up and heat effects / K. A. Rao, T. Sreenivas, M. Vinjamur, A. K. Suri // *Hydrometallurgy*. – 2014. – V. 146. – P. 119-127. DOI 10.1016/j.hydromet.2014.03.014.

44. Wang, P. Selective extraction of uranium from uranium–beryllium ore by acid leaching / P. Wang, E. Hu, Q. Wang, Z. Lei, H. Wang, Y. Zhang, W. Hou, R. Zhang //

Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2019. – V. 322. – № 2. – P. 597-604. DOI 10.1007/s10967-019-06689-1.

45. Madakkaruppan, V. Leaching kinetics of uranium from a quartz–chlorite–biotite rich low-grade Indian ore / V. Madakkaruppan, A. Pius, T. Sreenivas, K. S. Kumar // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2015. – V. 303. – № 3. – P. 1793-1801. DOI 10.1007/s10967-014-3760-3.

46. Mirjalili, K. Resin-in-pulp method for uranium recovery from leached pulp of low grade uranium ore / K. Mirjalili, M. Roshani // Hydrometallurgy. – 2007. – V. 85. – № 2. – P. 103-109. DOI 10.1016/j.hydromet.2006.08.006.

47. Smirnov, K. M. Efficient Technology for Combined Processing of Silicate and Carbonate Uranium Ores / K. M. Smirnov, T. V. Molchanova, I. D. Akimova, O. K. Krylova // Atomic Energy. – 2018. – V. 124. – № 2. – P. 111-117. DOI 10.1007/s10512-018-0383-8.

48. Buck, E. C. Contaminant Uranium Phases and Leaching at the Fernald Site in Ohio / E. C. Buck, N. R. Brown, N. L. Dietz // Environmental Science & Technology. – 1996. – V. 30. – № 1. – P. 81-88. DOI 10.1021/es9500825

49. Zhou, P. Extraction of Oxidized and Reduced Forms of Uranium from Contaminated Soils: Effects of Carbonate Concentration and pH / P. Zhou, B. Gu // Environmental Science & Technology. – 2005. – V. 39. – № 12. – P. 4435-4440. DOI 10.1021/es0483443.

50. Ghaemi, A. Experimental investigation of uranium extraction from the industrial nuclear waste treatment plant by tri-butyl-phosphate / A. Ghaemi, A. Hemmati // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2021. – V. 327. – № 3. – P. 1237-1249. DOI 10.1007/s10967-021-07607-0.

51. Yüksel, A. Leaching of uranium with the $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ (HSS) system and the efficiency of Acigol Lake water / A. Yüksel, M. Eral, S. Ölmez // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1995. – V. 200. – № 2. – P. 169-179. DOI 10.1007/BF02163686.

52. Zhang, Z. Research on conventional leaching process and leaching kinetics of a hard rock uranium mine / Z. Zhang, J. Li, H. Li, J. Guo, Y. Chen, X. Su, R. Hua // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2023. – V. 332. – № 12. – P. 4929-4942. DOI 10.1007/s10967-023-09234-3.

53. Youlton, B. J. Gangue-reagent interactions during acid leaching of uranium / B. J. Youlton, J. A. Kinnaird // Minerals Engineering. – 2013. – V. 52. – P. 62-73. DOI 10.1016/j.mineng.2013.03.030.

54. Venter, R. The evaluation of various oxidants used in acid leaching of uranium / R. Venter, M. Boylett // Hydrometallurgy Conference. – Southern African Institute of Mining and Metallurgy, South Africa. – 2009. – P. 445-456.

55. Miki, H. The kinetics of the oxidation of iron(II) by chlorate in the leaching of uranium ores / H. Miki, M. Nicol // Hydrometallurgy. – 2009. – V. 100. – № 1. – P. 47-49. DOI 10.1016/j.hydromet.2009.10.001.

56. Jana, A. K. Estimation of hydroxyl free radicals produced by ultrasound in Fricke solution used as a chemical dosimeter / A. K. Jana, S. N. Chatterjee // Ultrasonics Sonochemistry. – 1995. – V. 2. – № 2. – P. S87-S91. DOI 10.1016/1350-4177(95)00025-2.

57. Mark, G. OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution – Part II: Terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield / G. Mark, A. Tauber, R. Laupert, H.-P. Schuchmann, D. Schulz, A. Mues, C. von Sonntag // Ultrasonics Sonochemistry. – 1998. – V. 5. – № 2. – P. 41-52. DOI 10.1016/S1350-4177(98)00012-1.

58. Potgieter, M. Recovery of uranium from nuclear conversion plant waste / M. Potgieter, J. C. Barry, D. J. van der Westhuizen, H. M. Krieg // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2017. – V. 117. – № 8 – P. 785-792. DOI 10.17159/2411-9717/2017/v117n8a9.

59. Ladeira, A. C. Q. Influence of anionic species on uranium separation from acid mine water using strong base resins / A. C. Q. Ladeira, C. R. Gonçalves // Journal

of Hazardous Materials. – 2007. – V. 148. – № 3. – P. 499-504. DOI 10.1016/j.jhazmat.2007.03.003.

60. Radwan, H. A. Recovery of uranium from ferruginous Shale mineralization from Um Bogma formation, Egypt, via Duolite ES-467 chelating resin / H. A. Radwan, M. A. Gado, Z. H. A. El-Wahab, E. M. El-Sheikh, A. A. Faheim, R. H. Taha // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2021. – V. 647. – № 4. – P. 396-412. DOI 10.1002/zaac.202100002.

61. Ласкорин, Б. Н. Сорбционное извлечение урана из пульпы и растворов / Б. Н. Ласкорин // *Атомная энергия* –1960. – Т. 9. – № 4. – С. 286-296.

62. Ang, K. L. The effectiveness of ion exchange resins in separating uranium and thorium from rare earth elements in acidic aqueous sulfate media. Part 1. Anionic and cationic resins / K. L. Ang, D. Li, A. N. Nikoloski // *Hydrometallurgy*. – 2017. – V. 174. – P. 147-155. DOI 10.1016/j.hydromet.2017.10.011.

63. Botez, A. Uranium (VI) adsorption equilibrium on purolite resin SGA 600 U/3472+ / A. Botez, T. Dobre, E. Panturu, F. O. Antoneta // *Central European Journal of Chemistry*. – 2014. – V. 12. – P. 769-773. DOI 10.2478/s11532-014-0506-6.

64. Semnani, F. Uranium(VI) sorption behavior onto amberlite CG-400 anion exchange resin: Effects of pH, contact time, temperature and presence of phosphate / F. Semnani, Z. Asadi, M. Samadfam, H. Sepehrian // *Annals of Nuclear Energy*. – 2012. – V. 48. – P. 21-24. DOI 10.1016/j.anucene.2012.05.010.

65. Cheira, M. F. Uranium(VI) recovery from acidic leach liquor by Ambersep 920U SO₄ resin: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies / M. F. Cheira, B. M. Atia, M. N. Kouraim // *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. – 2017. – V. 10. – № 4. – P. 307-319. DOI 10.1016/j.jrras.2017.07.005.

66. Bertoli, A. C. Uranium separation from acid mine drainage using anionic resins – An experimental/theoretical investigation of its chemical speciation and the interaction mechanism / A. C. Bertoli, M. C. Quintão, H. A. De Abreu, A. C. Q. Ladeira,

H. A. Duarte // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2019. – V. 7. – № 1. – P. 102790. DOI 10.1016/j.jece.2018.11.035.

67. Orrego, P. Uranium and molybdenum recovery from copper leaching solutions using ion exchange / P. Orrego, J. Hernández, A. Reyes // *Hydrometallurgy*. – 2019. – V. 184. – P. 116-122. DOI 10.1016/j.hydromet.2018.12.021.

68. Zagorodnyaya, A. N. Sorption of rhenium and uranium by strong base anion exchange resin from solutions with different anion compositions / A. N. Zagorodnyaya, Z. S. Abisheva, A. S. Sharipova, S. E. Sadykanova, Y. G. Bochevskaya, O. V. Atanova // *Hydrometallurgy*. – 2013. – V. 131-132. – P. 127-132. DOI 10.1016/j.hydromet.2012.11.003.

69. Danko, B. Ion exchange investigation for recovery of uranium from acidic pregnant leach solutions / B. Danko, R. S. Dybczyński, Z. Samczyński, D. Gajda, I. Herdzik-Koniecko, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, E. Chajduk, K. Kulisa // *Nukleonika*. – 2017. – V. 62. – № 3. – P. 213-221. DOI 10.1515/nuka-2017-0031.

70. Рычков, В. Н. Сорбция урана из растворов подземного выщелачивания сильноосновными анионитами / В. Н. Рычков, А. Л. Смирнов, К. Р. Горцунова // *Радиохимия*. – 2014. – Т. 52. – № 1. – С. 35-38.

71. Горцунова, К. Р. Кинетика и динамика сорбционных процессов на примере производственных растворов Хиагдинского уранового месторождения / К. Р. Горцунова, В. Н. Рычков, А. Л. Смирнов, С. Ю. Скрипченко, В. В. Головкин, А. А. Соловьев, А. А. Деметьев // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2014. – Т. 14. – № 5.

72. Skripchenko, S. Y. Uranium sorption from productive solutions prepared by carbonate leaching from peat ore / S. Yu. Skripchenko, S. M. Titova, A. L. Smirnov, V. N. Rychkov // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2019. – V. 322. – № 3. – P. 1825-1832. DOI 10.1007/s10967-019-06751-y.

73. Amphlett, J. T. M. The effect of contaminants on the application of polyamine functionalised ion exchange resins for uranium extraction from sulfate based mining

process waters / J. T. M. Amphlett, M. D. Ogden, R. I. Foster, N. Syna, K. H. Soldenhoff, C. A. Sharrad // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – V. 354. – P. 633-640. DOI 10.1016/j.cej.2018.07.209.

74. Amphlett, J. T. M. Extraction of uranium from non-saline and hypersaline conditions using iminodiacetic acid chelating resin Purolite S930+ / J. T. M. Amphlett, C. A. Sharrad, M. D. Ogden // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – V. 342. – P. 133-141. DOI 10.1016/j.cej.2018.01.090.

75. Titova, S. M. Processing of Chloride-Containing Productive Solutions after Uranium in situ Leaching by Ion Exchange Method / S. M. Titova, S. Yu. Skripchenko, A. L. Smirnov, V. N. Rychkov // *Indonesian Journal of Chemistry*. – 2018. – V. 19. – № 1. – P. 231-238. DOI 10.22146/ijc.34460.

76. Moon, E. M. Impact of chloride on uranium(VI) speciation in acidic sulfate ion exchange systems: Towards seawater-tolerant mineral processing circuits / E. M. Moon, M. D. Ogden, C. S. Griffith, A. Wilson, J. P. Mata // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2017. – V. 51. – P. 255-263. DOI 10.1016/j.jiec.2017.03.009.

77. Ladeira, A. C. Q. Effect of ammonium, carbonate and fluoride concentration on the uranium recovery by resins / A. C. Q. Ladeira, C. A. Morais // *Radiochimica Acta*. – 2005. – V. 93. – № 4. – P. 207-209. DOI 10.1524/ract.93.4.207.64073.

78. Ladeira, A. C. Q. Uranium recovery from industrial effluent by ion exchange-column experiments / A. C. Q. Ladeira, C. A. Morais // *Minerals Engineering*. – 2005. – V. 18. – № 13. – P. 1337-1340. DOI 10.1016/j.mineng.2005.06.012.

79. Ogden, M. D. Application of chelating weak base resin Dowex M4195 to the recovery of uranium from mixed sulfate/chloride media / M. D. Ogden, E. M. Moon, A. Wilson, S. E. Pepper // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 317. – P. 80-89. DOI 10.1016/j.cej.2017.02.041.

80. Ионообменные материалы, их синтез и свойства. / Е. И. Казанцев В. С. П., З. Ю. Кокошко, О. Н. Чупахин – Свердловск: Изд-во УПИ, 1969.

81. Пахолков, В. С. Сорбция урана (VI) и железа (III) из сернокислых растворов среднеосновным анионитом ЭДЭ-10 П / В. С. Пахолков, Б. Ф. Подберезный // Цветная металлургия. – 1963. – Т. 2. – С. 139-143.

82. Пахолков, В. С. Сорбция урана (VI) из растворов H_2SO_4 - HF анионитами / В. С. Пахолков // Радиохимия. – 1965. – С. 174-178.

83. Пахолков, В. С. Разделение ванадия и урана в растворах H_2SO_4 – HF с помощью анионитов АВ-17, ЭДЭ-10П и АН-2Ф / В. С. Пахолков, С. Е. Симаков // Журнал прикладной химии. – 1964. – Т. 37. – С. 2565-2569.

84. Ang, K. L. The effectiveness of ion exchange resins in separating uranium and thorium from rare earth elements in acidic aqueous sulfate media. Part 2. Chelating resins / K. L. Ang, D. Li, A. N. Nikoloski // Minerals Engineering. – 2018. – V. 123. – P. 8-15. DOI 10.1016/j.mineng.2018.04.017.

85. Lee, H.-K. Uranium Recovery from Sulfate-Based Acidic Soil Washing Effluent Using Ion-Exchange Resins / H.-K. Lee, W. Park, S. Chang, H. Jeon, S. Park // Water, Air, & Soil Pollution. – 2022. – V. 233. – № 11. – P. 453. DOI 10.1007/s11270-022-05913-1.

86. McGarvey F. X. The influence of resin functional group on the ion-exchange recovery of uranium / F. X. McGarvey, J. Ungar // Editor The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 1981.

87. Foster, R. I. SOHIO process legacy waste treatment: Uranium recovery using ion exchange / R. I. Foster, J. T. M. Amphlett, K.-W. Kim, T. Kerry, K. Lee, C. A. Sharrad // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2020. – V. 81. – P. 144-152. DOI 10.1016/j.jiec.2019.09.001.

88. Abdel Raouf, M. W. Kinetics and thermodynamics of the sorption of uranium and thorium ions from nitric acid solutions onto a TBP-impregnated sorbent / M. W. Abdel Raouf, A. M. El-Kamash // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2006. – V. 267. – № 2. – P. 389-395. DOI 10.1007/s10967-006-0060-6.

89. Safiulina, A. M. Liquid- and solid-phase extraction of uranium(vi), thorium(iv), and rare earth elements(iii) from nitric acid solutions using acid-type phosphoryl-containing podands / A. M. Safiulina, D. V. Ivanets, E. M. Kudryavtsev, D. V. Baulin, V. E. Baulin, A. Y. Tsivadze // *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*. – 2019. – V. 64. – P. 430-437. DOI 10.1134/S0036023619040181.

90. Mahanty, B. Highly efficient separation of thorium from uranium in nitric acid feeds by solid phase extraction using Aliquat 336 / B. Mahanty, P. K. Mohapatra // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – V. 237. – P. 116318. DOI 10.1016/j.seppur.2019.116318.

91. Dietz, M. L. An improved extraction chromatographic resin for the separation of uranium from acidic nitrate media / M. L. Dietz, E. P. Horwitz, L. R. Sajdak, R. Chiarizia // *Talanta*. – 2001. – V. 54. – № 6. – P. 1173-1184. DOI 10.1016/S0039-9140(01)00390-3.

92. Голик, В. М. Применение современных твердофазных экстрагентов на основе диамиламилфосфоната и октилнонилметилфосфоната для разделения урана и примесей / В. М. Голик, С. В. Голик, С. Л. Иванов, А. В. Просвирякова, С. А. Трепачев // IV Международная конференция «ЭОС–2010». – Воронеж, 2010. – С. 112.

93. Лызлова Е. В. Выделение и концентрирование актинидов из азотнокислых растворов с применением новых ионообменных материалов: специальность 05.17.02: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук; Федеральное Государственное Унитарное Предприятие «Производственное объединение «Маяк», 2014. – 147 с.

94. Лызлова, Е. В. Изучение возможности извлечения урана из азотнокислых регенерационных растворов с применением новых катионитов / Е. В. Лызлова, А. В. Глухова, Л. М. Рамазанов // *Вопросы радиационной безопасности*. – 2012. – Т. 2. – № 66. – С. 24-30.

95. Лызлова, Е. В. Сорбционное выделение урана из азотнокислых технологических растворов с применением катионитов марки Purolite / Е. В. Лызлова, А. В. Глухова, А. В. Конников, М. А. Бирюкова // Вопросы радиационной безопасности. – 2022. – Т. 3. – № 107. – С. 53-59.

96. Некрасова, Н. А. Исследование сорбции урана из азотнокислых растворов на различных ионообменных материалах / Н. А. Некрасова, С. П. Кудрявцева, В. В. Милютин, Э. А. Чувелева, Л. А. Фирсова, В. М. Гелис // Радиохимия. – 2008. – Т. 50. – № 2. – С. 156-157.

97. Некрасова Н. А. Сорбция ионов урана и тория на ионообменных материалах из растворов сложного солевого состава: специальность 02.00.14: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук; Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2013. – 149 с.

98. Минаева, Е. А. Сорбция урана из минерализованных азотнокислых растворов / Е. А. Минаева, И. Д. Трошкина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6. – № 6. – С. 981-985.

99. Рычков, В. Н. Сорбция урана из азотнокислых растворов катионитами и полиамфолитами / В. Н. Рычков, Л. В. Норкина // Радиохимия. – 2007. – Т. 49. – № 5. – С. 442-444.

100. Nascimento, M. R. L. Recovery of uranium from acid mine drainage waters by ion exchange / M. R. L. Nascimento, O. Fatibello-Filho, L. A. Teixeira // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2004. – V. 25. – № 2. – P. 129-142. DOI 10.1080/08827500490433197.

101. Liu, S. Recovery of uranium(VI) from aqueous solution by 2-picolylamine functionalized poly(styrene-co-maleic anhydride) resin / S. Liu, Y. Yang, T. Liu, W. Wu // Journal of Colloid and Interface Science. – 2017. – V. 497. – P. 385-392. DOI 10.1016/j.jcis.2017.02.062.

102. Пахолков, В. С. Сорбция урана из сернокислых растворов / В. С. Пахолков, Е. Ф. Дрейпа // Радиохимия. – 1965. № 4. – С. 534-540.

103. Gortsunova, K. R. Kinetics and dynamics of sorption processes on the example of khiagda uranium deposit industrial solutions / K. R. Gortsunova, V. N. Rychkov, A. L. Smirnov, S. Y. Skripchenko, V. V. Golovko, A. A. Solovyev, A. A. Dementyev // *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. – 2014. – V. 5. – P. 847-855.

104. Титова С. М. Разработка технологии сорбционного извлечения урана из сульфатно-хлоридных растворов скважинного подземного выщелачивания: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : 05.17.02 ; Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2019.

105. Ахунова, А. А. Анионообменная сорбция урана(VI) из концентрированных карбонатных растворов солей / А. А. Ахунова, А. А. Блохин, Ю. В. Мурашкин, М. А. Михайленко // *Известия СПбГТИ (ТУ)* –2014. – Т. 49. – № 23. – С. 13-15.

106. Gupta, R. Study of an improved technique for precipitation of uranium from eluted solution / R. Gupta, V. M. Pandey, S. R. Pranesh, A. B. Chakravarty // *Hydrometallurgy*. – 2004. – V. 71. – № 3. – P. 429-434. DOI 10.1016/S0304-386X(03)00116-6.

107. Dwivedi, V. N. An integrated approach to the complete chemical analysis of magnesium or sodium diuranate (yellow cake) sample / V. N. Dwivedi, P. L. Mahanta, A. Premadas // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2003. – V. 258. – № 3. – P. 575-581. DOI 10.1023/B:JRNC.0000011754.47256.d4.

108. Rychkov, V. N. Precipitation of yellowcake from pregnant regenerate by various reagents / V. N. Rychkov, A. L. Smirnov, S. Y. Skripchenko, A. M. Pastukhov, N. A. Poponin // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2017. – V. 314. – № 3. – P. 1741-1746. DOI 10.1007/s10967-017-5539-9.

109. AbowSlama, E. H. Y. Precipitation and purification of uranium from rock phosphate / E. H. Y. AbowSlama, E. Ebraheem, A. K. Sam // *Journal of Radioanalytical*

and Nuclear Chemistry. – 2014. – V. 299. – № 1. – P. 815-818. DOI 10.1007/s10967-013-2703-8.

110. A continuous process for precipitation of ammonium diuranate from uranyl solution: Part 1. / I. A. Siddiqui, B. V Shah, S. H. Tadphale, S. V. Kumar – India, 1988. – 21 P.

111. Guettaf, H. Concentration–Purification of Uranium from an Acid Leaching Solution / H. Guettaf, A. Becis, K. Ferhat, K. Hanou, D. Bouchiha, K. Yakoubi, F. Ferrad // *Physics Procedia*. – 2009. – V. 2. – № 3. – P. 765-771. DOI 10.1016/j.phpro.2009.11.023.

112. Janov, J. The influence of precipitation conditions on the properties of ammonium diuranate and uranium dioxide powders / J. Janov, P. G. Alfredson, V. K. Vilkaitis // *Journal of Nuclear Materials*. – 1972. – V. 44. – № 2. – P. 161-174. DOI 10.1016/0022-3115(72)90094-3.

113. Manna, S. Study of the Changes in Composition of Ammonium Diuranate with Progress of Precipitation, and Study of the Properties of Ammonium Diuranate and its Subsequent Products Produced from both Uranyl Nitrate and Uranyl Fluoride Solutions / S. Manna, R. Kumar, S. K. Satpati, S. B. Roy, J. B. Joshi // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2017. – V. 49. – № 3. – P. 541-548. DOI 10.1016/j.net.2016.09.005.

114. Smirnov, A. L. Precipitation of uranium from nitrate-sulfuric eluates by aqueous ammonia solution / A. L. Smirnov, V. N. Rychkov, S. M. Titova, N. A. Poponin, K. A. Nalivayko // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2018. – V. 317. – № 2. – P. 863-869. DOI 10.1007/s10967-018-5942-x.

115. Kim, K.-W. Effects of the different conditions of uranyl and hydrogen peroxide solutions on the behavior of the uranium peroxide precipitation / K.-W. Kim, J.-T. Hyun, K.-Y. Lee, E.-H. Lee, K.-W. Lee, K.-C. Song, J.-K. Moon // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 193. – P. 52-58. DOI 10.1016/j.jhazmat.2011.07.032.

116. Mojica-Rodríguez, L. Study on uranium peroxide precipitation in a continuous fluidized-bed reactor with mechanical stirring / L. Mojica-Rodríguez, M. Bertrand, J. Gaillard, H. Muhr, E. Plasari, F. Auger, E. Brackx // Nuclear Engineering and Design. – 2015. – V. 293. – P. 150-158. DOI 10.1016/j.nucengdes.2015.07.058.

117. Djogić, R. Precipitation of Uranium(VI) Peroxide (UO_4) in Sodium Perchlorate Solution / R. Djogić, V. Cuculić, M. Branica // Croatica Chemica Acta. – 2005. – V. 78. – №.4. – P. 575-580.

118. Kim, K.-W. Evaluation of the stability of precipitated uranyl peroxide and its storage characteristics in solution / K.-W. Kim, K.-Y. Lee, Y.-J. Baek, D.-Y. Chung, E.-H. Lee, J.-K. Moon // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2016. – V. 53. – № 2. – P. 263-270. DOI 10.1080/00223131.2015.1038662.

119. Aylmore, M. G. The quantification of lateritic bauxite minerals using X-ray powder diffraction by the Rietveld method / M. G. Aylmore, G. S. Walker // Powder Diffraction. – 1998. – V. 13. – № 3. – P. 136-143. DOI 10.1017/S0885715600009982.

120. Darder, M. L. Comparing multifractal characteristics of soil particle size distributions calculated by Mie and Fraunhofer models from laser diffraction measurements / M. L. Darder, A. Paz-González, A. García-Tomillo, M. Lado, M. G. Wilson // Applied Mathematical Modelling. – 2021. – V. 94. – P. 36-48. DOI 10.1016/j.apm.2020.12.044.

121. Семенищев, В. С. Радионуклидный состав твердых радиоактивных отходов конверсионного производства / В. С. Семенищев, А. В. Фомин, Е. Н. Куляшова, С. Ю. Скрипченко, С. М. Титова, К. А. Наливайко, А. И. Полянский // Радиоактивные отходы. – 2023. – Т. 3. – № 24. – С. 65-76. DOI 10.25283/2587-9707-2023-3-65-76.

122. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытаниям. Утвержден 15.08.1978 Государственным комитетом СССР по стандартам.

123. Rahman, M. M. Thaumassite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation / M. M. Rahman, M. T. Bassuoni // Construction and

Building Materials. – 2014. – V. 73. – P. 652-662. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.034.

124. Martucci A., Cruciani G. In situ time resolved synchrotron powder diffraction study of thaumasite // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2006. – T. 33. – № 10. – C. 723-731.

125. Nadir H., Ahmed A. The Mechanisms of Sulphate Attack in Concrete – A Review // *Modern Approaches on Material Science*. – 2022. – T. 5. – № 2. – C. 658-670.

126. Bishop, J. L. What Lurks in the Martian Rocks and Soil? Investigations of Sulfates, Phosphates, and Perchlorates. Spectral properties of Ca-sulfates: Gypsum, bassanite, and anhydrite / J. L. Bishop, M. D. Lane, M. D. Dyar, S. J. King, A. J. Brown, G. A. Swayze // *American Mineralogist*. – 2014. – V. 99. – № 10. – P. 2105-2115. DOI 10.2138/am-2014-4756.

127. Ghorab, H. Infrared investigation on systems related to the thaumasite formation at room temperature and 7 °C / H. Ghorab, M. Mabrouk, D. Herfort, Y. Abdeltawab Osman // *Cement, Wapno, Beton*. – 2014. – V. 19. – P. 1-11.

128. Ennaciri, Y. Conversion of phosphogypsum to sodium sulfate and calcium carbonate in aqueous solution / Y. Ennaciri, M. Bettach, A. Cherrat, A. Zegzouti // . – 2016. – V. 7. – P. 1925-1933.

129. Takahashi, H. Infrared reflection spectra of gypsum / H. Takahashi, I. Maehara, N. Kaneko // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1983. – V. 39. – № 5. – P. 449-455. DOI 10.1016/0584-8539(83)80160-3.

130. Gunasekaran, S. Raman and Infrared Spectra of Carbonates of Calcite Structure / S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2006. – V. 37. – P. 892-899. DOI 10.1002/jrs.1518.

131. Mineralspektren, aufgenommen mit dem Jenaer Spektralphotometer UR 10. Die Ultrarotabsorption der häufigsten und wirtschaftlich wichtigsten Halogenid-, Oxyd-, Hydroxyd-, Carbonat-, Nitrat-, Borat-, Sulfat-, Chromat-, Wolframat-, Molybdat-,

- Phosphat-, Arsenat-, Vanadat- und Silikatminerale im Spektralbereich 400-4000 cm^{-1} . / Moenke H. – Berlin, : Akademie-Verlag, 1962. – 41 p. c.
132. Прикладная ИК-спектроскопия. / Смит А.: М.: Мир, 1982. – 328 с. с.
133. Applied Infrared Spectroscopy; Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem-solving (Volume 54 of the Chemical Analysis Series). / Smith A.: NY, A Wiley-Interscience Publication, 1979. ISBN: 978-0-471-04378-2.
134. Рассказов, И. Ю. Подземное выщелачивание молибдена и урана с использованием перкарбонатных и хлоридно-гипохлоритных растворов / И. Ю. Рассказов, А. Г. Секисов, А. В. Рассказова // Записки Горного института. – 2022. – Т. 256. – № 0. – С. 623-631. DOI 10.31897/PMI.2022.60.
135. Inorganic Chemistry. / Wiberg E., Wiberg N.: Academic Press, 2001. P. – 1884. ISBN 0123526515, 9780123526519.
136. Кинетика химических реакций: учеб. пособие. / Поленов Ю. В. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2010.
137. Li, Z. Solubility of CaSO_4 Phases in Aqueous $\text{HCl} + \text{CaCl}_2$ Solutions from 283 K to 353 K / Z. Li, G. P. Demopoulos // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2005. – V. 50. – № 6. – P. 1971-1982. DOI 10.1021/je050217e
138. Sar, S. Experimental Study on the Dissolution Behavior of Calcium Fluoride / S. Sar, C. Samuelsson, F. Engström, L. S. Ökvist // Metals. – 2020. – V. 10. – № 8. – P. 988. DOI 10.3390/met10080988.
139. Arden, T. V. Adsorption of complex anions from uranyl sulphate solution by anion-exchange resins / T. V. Arden, G. A. Wood // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1956. – V. 10. – № 7. – P. 1596-1603. DOI 10.1039/JR9560001596.
140. Аналитическая химия урана. Аналитическая химия элементов. Под ред. А.П. В. – Москва: Изд-во Акад. наук СССР, 1962. – 432 С.
141. Иониты. Основы ионного обмена / Гельферих Ф. – Москва, 1962

142. Иониты и ионообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания. / Нестеров Ю. В. – Москва: ОАО «Атомредметзолото», 2007. – 480 с.

143. Standard Specification for Uranium Ore Concentrate. 2020.

144. Саулин Д. В. Разработка технологии утилизации фторид-иона из растворов // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2015. № 4.

145. Mushoryapov, I. Influence of the phosphate ion on the efficiency of the technological process for obtaining uranyl sulphate and the choice of optimal methods for purification of anionite / I. Mushoryapov, I. Ivanova, U. Sharafutdinov // Mountain Bulletin of Uzbekistan. – 2013. – V. 3. – P. 70-73.

146. Кобец, Л. В. Фосфаты урана / Л. В. Кобец, Д. С. Умрейко // Успехи химии –1983. – Т. 52. – № 6. – С. 879-921. DOI 10.1070/rc1983v052n06abeh002859.