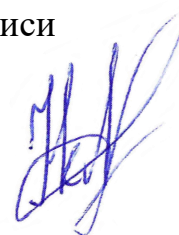


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Рычков Владимир Николаевич

Официальные оппоненты: **Пимнева Людмила Анатольевна**,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», профессор кафедры
строительных материалов Строительного
института;

Поляков Евгений Валентинович,
доктор химических наук, старший научный
сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого
тела Уральского отделения Российской
академии наук, г. Екатеринбург, заведующий
лабораторией физико-химических методов
анализа;

Морданов Сергей Вячеславович,
кандидат технических наук,
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры
машин и аппаратов химических и атомных
производств Химико-технологического
института

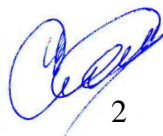
Защита состоится «12» декабря 2024 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620062, Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»:

<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=6498>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Работа предприятий, занимающихся добычей и переработкой урановых руд, неизбежно приводит к образованию отходов: осадков, пульп и растворов, требующих постоянного вывода их 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 АО «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. 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.

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. Поскольку уран не является возобновляемым, но стратегически важным ресурсом для атомной отрасли и экономики страны в целом, поэтому целесообразно рассмотреть его возврат 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.

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 настоящая работа основывалась на представленном опыте как зарубежных, так и отечественных предприятий атомной промышленности.

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 твердых 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 радиоактивных отходов.

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 ионитами 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 исследований фазового, химического и радионуклидного состав твердых РАО хвостохранилища № 2 АО «ЧМЗ».

2. Результаты исследований кислотного и щелочного выщелачивания урана из твердых РАО.

3. Результаты исследований по сорбции урана из продуктивных растворов выщелачивания твердых РАО сложного солевого состава ионитами различного класса и строения.

4. Результаты исследований по получению концентрата урана из товарного регенерата в виде уранилфосфата аммония и его щелочной отмывки от фосфора.

5. Принципиальные технологические схемы сернокислотной и содово-азотнокислой технологий переработки твердых РАО конверсионного уранового производства с получением концентрата урана.

6. Результаты опытно-промышленных испытаний сернокислотной 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

Основные результаты работы представлены и обсуждены на VII, VIII, IX Международной молодежной научной конференции Физика. Технологии. Инновации (Екатеринбург, 2020, 2021, 2022), XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2020), 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 рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, индексированных в международных научных изданиях, реферируемых в базах данных Scopus, Web of Science), и 11-ти тезисах докладов.

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, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Работа представлена на 172 листах машинописного текста, содержит 41 рисунок, 54 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности темы исследования и степени ее разработанности, определены цель и задачи исследования, сформулирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор отечественной и зарубежной литературы, содержащий сведения о технологических решениях извлечения урана из различных природных и техногенных источников. На основании приведенных данных сформулированы основные пути решения переработки шламохранилищ радиоактивных отходов конверсионных урановых производств, изложенные в настоящей работе.

Во **второй главе** описаны методики проведения процессов выщелачивания урана из твердых РАО, исследования сорбции и десорбции урана, а также представлены методы анализа физико-химических характеристик исходных образцов твердых РАО, продуктов выщелачивания и растворов.

Во **третьей главе** представлены результаты исследования физико-химических характеристик твердых РАО конверсионного уранового производства, а также результаты исследований поведения урана и других присутствующих в шламе элементов при их выщелачивании из твердых РАО растворами минеральных кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) и карбоната натрия.

Установлен фазовый состав шлама в зависимости от температурного режима сушки осадка (табл. 1), который в основном представлен соединениями кальция. В процессе сушки шлама происходит удаление сначала поверхностной, затем и кристаллизационной воды. При температуре выше $60\text{ }^\circ\text{C}$ происходит разложение таумасита на карбонат и сульфат кальция, а при температуре выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ двуводный сульфат кальция переходит в полугидратную форму. Подтверждением состава шлама являются и данные ИК-спектров, на которых четко просматриваются полосы поглощения, отвечающие за колебания группировок SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_2 и H_2O .

Собственная фаза соединений урана в ходе рентгенофазового анализа (РФА) обнаружена не была. По результатам рентгенофлуорисцентного анализа установлено, что содержание урана в сухом образце твердых РАО составляет 0,15 масс. %. Помимо урана в шламе содержатся, масс. %: Mg – 1,8, Fe – 0,81, Al – 0,67, Na – 0,17 и Cl – 0,15. Наличие отдельных частиц, содержащих уран, удалось установить с применением рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) при исследовании образцов методом сканирующей электронной микроскопии. РСМА показал, что совместно с ураном в урансодержащих частицах присутствует значительное количество O, F, S и Ca. Кроме того, в нескольких частицах установлено

наличие азота. Исходя из полученных результатов РСМА можно предположить, что уран в осадке находится в виде полиуранатов кальция или аммония, а также нельзя исключать присутствие урана в виде частиц уранилтрикарбоната аммония (АУТК).

Таблица 1 – Фазовый состав и влажных и высушенных твердых РАО

Фазовый состав	Содержание фазы (масс. %) при различной температуре сушки, °С					
	20	40	60	80	100	120
CaSO ₄ ·2H ₂ O	45,8	48,5	49,8	60,2	-	-
CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	-	-	-	-	41,4	46,6
CaCO ₃	29,4	22,6	25,6	21,7	39,5	33,2
Ca ₃ Si(OH) ₆ (SO ₄)(CO ₃)·12H ₂ O (Таумасит)	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
FeAl ₂ (SO ₄) ₄ ·22H ₂ O (Галотрихит)	-	-	-	4,3	-	-
Fe ³⁺ ₄ (SO ₄)O ₂ (OH) ₆ ·2H ₂ O (Воласкиоит)	-	-	-	-	0,5	0,9
Количество удаленной воды из исходного образца, (масс. %)	32,7	34,3	35,2	39,9	44,5	44,6

Средний диаметр частиц твердых РАО, установленный методом лазерной дифракции, составил 29 мкм. При этом гранулометрический состав осадка представлен как крупными частицами 50-200 мкм, так и мелкими частицами менее 3 мкм.

Результаты проведенной гамма-спектрометрии показали, что радионуклидный состав шлама представлен преимущественно дочерними продуктами распада ²³⁸U (²³⁴Th и ²³⁴Pa) и в меньшей степени дочерними продуктами распада ²²⁶Ra (²¹⁴Pb и ²¹⁴Bi). Удельная альфа-активность шлама по результатам измерений составила (5,1-3,5) ± 0,4 кБк/кг, удельная бета-активность – (4,6-4,5) ± 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): ²³⁴U – 0,0055±0,0004, ²³⁵U – 0,71±0,09, ²³⁸U – 99,3±0,3.

Выщелачивание урана из твердых РАО происходит за счет растворения основных компонентов матрицы шлама, в первую очередь карбоната кальция и карбонатсодержащего минерала таумасит (табл. 2-3). При выщелачивании азотной и соляной кислотами помимо растворения карбонат содержащих компонентов шлама происходит растворение гипса и

фторида кальция, что приводит к сокращению массы твердых отходов на 50% и более. При выщелачивании растворами серной кислоты снижение массы твердых отходов не происходит из-за вторичного образования гипса после растворения карбоната кальция.

Таблица 2 – Извлечение урана из твердых РАО растворами различных выщелачивающих реагентов (ВР)

Концентрация ВР, г/дм ³	Степень извлечения урана ВР при 20 °С, %			
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	Na ₂ CO ₃
40	-	-	70,4	-
50	-	-	71,8	-
80	88,8	68,6	-	-
85	-	-	75,8	-
90	90,6	-	-	-
100	92,6	77,6	76,5	15,0
110	93,5	-	-	-
120	93,9	-	78,3	-
130	-	78,2	-	-
150	-	80,2	-	-
160	-	82,1	-	-
200	-	-	-	16,8

Таблица 3 – Извлечение элементов из твердых РАО различными выщелачивающими реагентами при 80 °С

Состав ВР	Концентрация элементов, мг/дм ³						
	U	Mg	Fe	Al	Ca	Na	Mo
30 г/дм ³ H ₂ SO ₄	220	2020	960	680	700	180	7
80 г/дм ³ HNO ₃	190	1600	3360	440	13800	140	2
85 г/дм ³ HCl	190	1540	2680	590	15800	150	3
100 г/дм ³ Na ₂ CO ₃	80	3	<1	3	12	20800	6

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 (80 °С) (табл. 4).

При выщелачивании урана из твердых РАО растворами карбоната натрия происходит его селективное извлечение за счет образования карбонатных комплексных ионов. При этом все основные макрокомпоненты шлама (Mg, Ca, Al, Fe) остаются в твердом осадке.

Карбонат натрия в процессе выщелачивания взаимодействует с гипсом и таумаситом (Ca₃Si(OH)₆(SO₄)(CO₃)·12H₂O). При этом происходит перестройка одной твердой фазы в другую, что способствует доступу выщелачивающего агента к частицам урана, а, следовательно, их активному выщелачиванию в продуктивный раствор (ПР). Однако максимальная

степень извлечения урана при выщелачивании Na_2CO_3 не высокая: не более 50% даже при избыточном содержании Na_2CO_3 более 300 г/дм^3 и $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Низкая степень выщелачивания урана и, соответственно, невысокое содержание в растворе (не более $0,11 \text{ г/дм}^3$) объясняется кинетическими затруднениями по доставке ВР к урансодержащим центрам.

Таблица 4 – Влияние температуры на выщелачивание урана из твердых РАО

Температура, $^\circ\text{C}$	Степень извлечения урана кислотами (100 г/дм^3), %		
	H_2SO_4	HNO_3	HCl
20	92,6	77,6	76,5
50	-	87,7	-
80	96,4	94,7	93,3

В виду того, что при кислотном и карбонатном выщелачивании не достигается одна из главных задач переработки шламов сокращения твердых отходов, было предложено вести процесс выщелачивания урана две стадии с использованием карбоната натрия и азотной кислоты. Процесс выщелачивания предполагает обработку шлама карбонатом натрия с концентрацией не менее 50 г/дм^3 при температуре – $80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. После предварительной промывки осадка для предотвращения вторичного выпадения гипса проводят выщелачивание урана раствором HNO_3 с избыточной концентрацией не менее 6 г/дм^3 , при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Проведение выщелачивания урана в две стадии позволяет извлечь не менее 94% урана из твердых РАО и сократить массу нерастворимого остатка на 85%. (табл. 5).

Таблица 5 – Результаты двухступенчатого выщелачивания урана из твердых РАО

Концентрация HNO_3 , г/дм^3		Расход, кг/т		Степень извлечения U, %	Сокращение исходного твердого РАО, %
в ВР	в ПР	Na_2CO_3	HNO_3		
120	6,0	180	459	94,0	84
140	25,8	175	464	96,7	85
160	37,6	179	495	99,9	83

Радионуклидный состав нерастворимых остатков выщелачивания 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 все нерастворимые остатки относятся к категории ОНАО.

В четвертой главе представлены результаты по сорбции урана из продуктивных растворов различного анионного состава, полученных в ходе выщелачивания урана из твердых РАО. При сорбции урана из сернокислых ПР с увеличением концентрации серной кислоты наблюдается снижение

емкости всех выбранных для исследования анионитов вследствие образования высококоординированных анионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ и конкурентной сорбции бисульфат-ионов (рис.1).

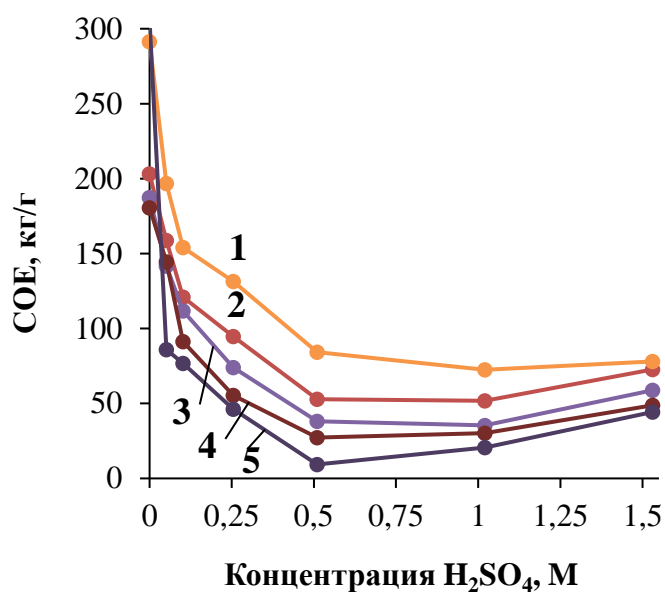


Рисунок 1 – Влияние концентрации серной кислоты на статическую обменную емкость (СОЕ) анионитов по урану при сорбции из модельных растворов (1 – Axionit U-9, 2 – АМП, 3 – Bestion BD200, 4 – Granion AS-7U, 5 – Purolite A660/4759); концентрация урана – 0,25 г/дм³

Частичное растворение CaF_2 в процессе выщелачивания приводит к появлению в ПР фторид-ионов, которые являются сильными комплексообразователями. Таким образом, в ПР сернокислотного выщелачивания уран будет находиться как в сульфатных, так и во фторидных комплексных ионах. Уран из такого раствора анионитами сорбируется в виде ионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ и UO_2F_3^- .

Эффективное извлечение урана из твердого РАО происходит при высокой избыточной концентрации серной кислоты, отрицательно влияющей на сорбционные характеристики ионитов. Для устранения этого эффекта предложено проводить разбавление и нейтрализацию полученных ПР. 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. Кроме того, установлено, что при сорбции урана анионитами происходит конкурентная сорбция сульфатных комплексов железа, в результате чего снижается емкость ионитов по урану. Поэтому предложено ввести дополнительную стадию осаждения железа при $\text{pH}=3,0$, что позволило увеличить сорбционные характеристики ионитов по урану. В ходе исследования сорбции урана из сернокислых ПР в динамическом режиме были определены режимы проведения сорбции, десорбции и осаждения концентрата урана.

Для использования в технологии извлечения урана из твердых РАО рекомендовано использование сильноосновного анионита Purolite A660/4759 и его отечественного аналога Axionit U-9. Для ионита Purolite A660/4759 значения динамической обменной емкости (ДОЕ) и полной

обменной динамической емкости (ПДОЕ) составили 7,1 и 17,9 кг/ м³, соответственно. Для ионита Axionit U-9 значения ДОЕ и ПДОЕ составили 7,5 и 35,4 кг/м³, соответственно. Десорбцию урана из фазы насыщенного анионита проводили смесью нитрата аммония и серной кислоты, степень десорбции урана составила 82-95%. Получение концентрата урана проводили осаждением 25%-ным раствором аммиака при рН=7,0-7,5, степень осаждения урана составила более 90%, массовая доля урана в концентрате – 57-69%.

В азотнокислых продуктивных растворах выщелачивания шлама уран присутствует в виде катиона уранила и фторидных комплексных ионов $[UO_2F]^+$ и $[UO_2F_2]^0$. Поэтому для исследования сорбции урана из азотнокислых ПР были выбраны катиониты с сульфоновой (Purolite C160, КУ-2-8) и фосфорнокислой (Purolite D 5041, КФП-12) функциональными группами, а также фосфорсодержащие амфолиты (Purolite S950, Tulsion СН 93, АНКФ-80) и хелатный катионит Purolite S957, содержащий сульфоновую и фосфорнокислую функциональные группы. Установлено, что при сорбции урана из азотнокислых ПР повышенное содержание HNO_3 оказывает негативное влияние на емкость ионитов по урану (рис. 2).

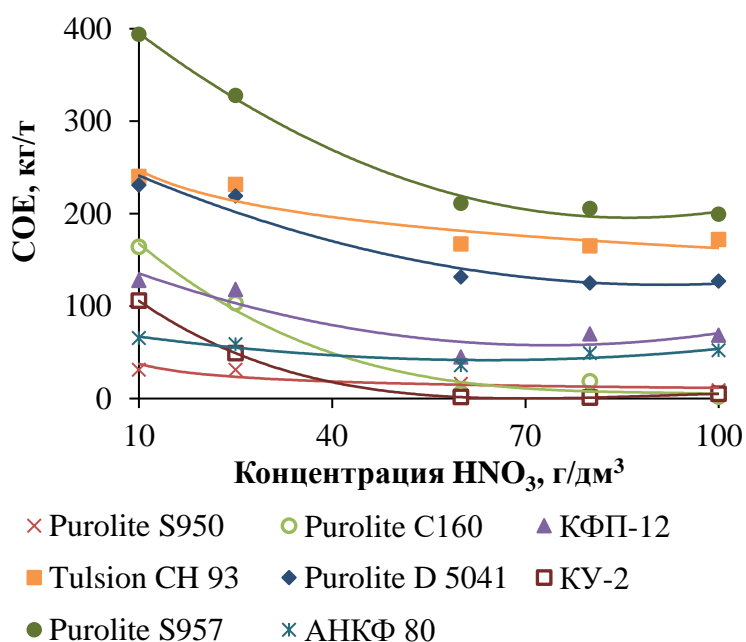


Рисунок 2 – Влияние концентрации азотной кислоты на СОЕ ионитов по урану; концентрация урана – 0,25 г/дм³

Наибольшее снижение СОЕ по урану наблюдалось у катионитов с сульфоновой функциональной группой (Purolite C160 и КУ-2-8), что связано с конкурентной сорбцией ионов водорода. Фосфорнокислыми ионитами уран сорбируется как за счет катионного обмена, так путем образования донорно-акцепторной связи с фосфорильным кислородом. Поэтому они хорошо сорбируют уран даже из растворов с высокой концентрацией HNO_3 .

Высокая селективность фосфорильных групп по отношению к урану обуславливает его прочное удерживание в фазе ионита. Проведенные исследования с использованием в качестве элюентов растворов

углеаммонийной соли (УАС) (70% карбоната и 30% бикарбоната аммония), серной и азотной кислот, хлорида натрия и смеси нитрата аммония и серной кислоты различной концентрации показали, что эффективная десорбция урана из фосфорсодержащих ионитов возможна только с использованием карбонатных растворов. Высокая степень десорбции урана достигнута при использовании растворов УАС с концентрацией 50 г/дм³ и более. Другие десорбирующие растворы не позволяют количественно извлечь уран из фазы насыщенного ионита: степень извлечения не превышает 20%.

При исследовании сорбции урана из азотнокислых ПР в динамическом режиме был установлен ряд селективности к урану использованных в работе ионитов, наилучшим из которых является макропористый амфолит Tulsion CH93 (рис. 3). Значения ДОЕ и ПДОЕ по урану для ионита Tulsion CH93 составили 4,7 и 15,7 кг/м³, соответственно.

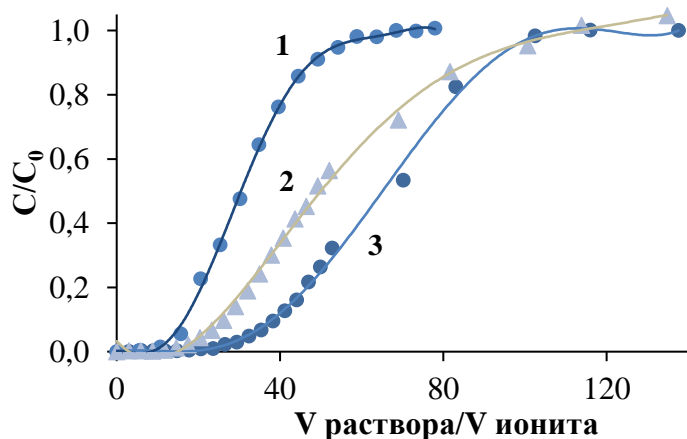
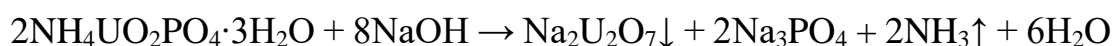


Рисунок 3 – Выходные кривые сорбции урана из азотнокислых ПР ионитами 1 – Purolite S957, 2 – Purolite D5041, 3 – Tulsion CH93; концентрация урана – 0,27 г/дм³

Были определены оптимальные режимы десорбции урана из фосфорсодержащих ионитов растворами углеаммонийной соли. Было установлено, что использование на стадии десорбции растворов УАС с концентрацией 100-180 г/дм³ позволяет селективно выделить уран из фазы насыщенного ионита. Основные примесные ионы (Ca, Fe, Mg, Al) остаются в фазе ионита, откуда могут быть выделены на стадии регенерации азотной кислотой. Степень десорбции урана составила 83-89%.

Осаждение урана из полученных товарных десорбатов проводили путем термического разрушения карбонатного комплекса урана при выдержке раствора при 100 °С. Наличие в составе товарного регенерата до 3 г/дм³ фосфат-ионов позволяет при разрушении карбонатного комплекса осаждать уран в виде аммония уранилфосфата (NH₄UO₂PO₄·3H₂O). Для очистки концентрата урана от фосфора проводили щелочную репульпацию осадка, при которой происходило увеличение массовой доли урана в концентрате до 55,4%.



Для исследования сорбции урана из карбонатных ПР были использованы сильноосновные аниониты способные работать в сильнощелочной среде, так как значения рН ПР составляет 9-10. Выбраны как гелевые, так и макропористые аниониты с четвертичными аммониевыми основаниями в качестве функциональных групп (Purolite A660/4759, Granion AS-7U, Axionit U-9, АМ-п), а также гелевый анионит АМП с бинзил-пиридиновой функциональной группой. При высоком содержании карбонат ионов в ПР происходит их конкурентная сорбция, что приводит к снижению емкости ионитов по урану (рис. 4).

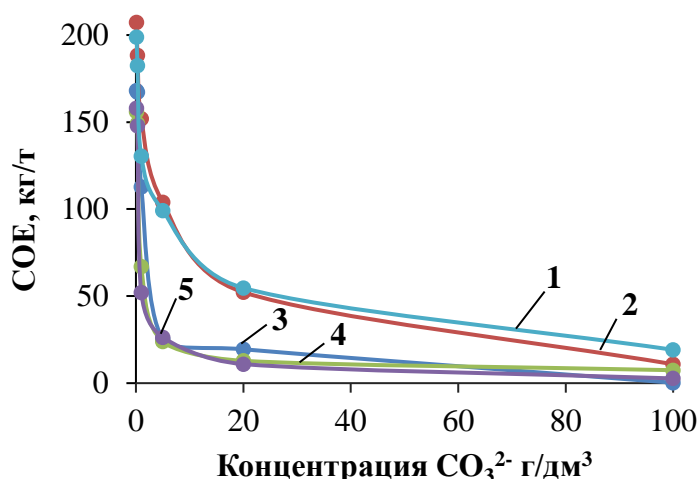


Рисунок 4 – Зависимость статической обменной емкости ионитов от концентрации карбонат ионов в растворе (1 – АМ-п, 2 – Axionit U-9, 3 – АМП, 4 – Granion AS-7U, 5 – Purolite A660)

Видно, что извлечение урана из ПР карбонатного выщелачивания возможно только при нейтрализации растворов либо их значительном разбавлении.

Поскольку большее негативное влияние избытка карбонат ионов в растворе на сорбцию урана наблюдалось для гелевых ионитов, поэтому его сорбцию в динамическом режиме предложено проводить с использованием макропористого анионита Axionit U-9 из пятикратно разбавленных продуктивных растворов. В этих условиях достигнуты высокие значения емкости ионита до «проскока» (14,5 кг/м³) и полной обменной динамической емкости (24,4 кг/м³).

С использованием данных, полученных в настоящем исследовании, разработаны сернокислотная и содово-азотнокислая технологические схемы извлечения урана из твердых РАО, которые представлены в **пятой главе**. Технологические схемы помимо операции выщелачивания включают в себя сорбционное концентрирование урана и осаждение концентратов урана.

Сернокислотная технология заключается в выщелачивании твердых РАО раствором H_2SO_4 с избыточной кислотностью 20-50 г/дм³ при температуре 80 °С в течение 2-3 часов. Степень извлечения урана на этой операции более 90% (рис. 5).

После выщелачивания пульпа направляется на фильтрацию, после чего нерастворимый остаток поступает на промывку и нейтрализацию с последующей его утилизацией на хвостохранилище. Осветленный раствор после осаждения железа 25% раствором аммиака при $\text{pH}=3$ направляется на участок сорбционной переработки.

Сорбция урана из сернокислого ПР осуществляется на сильноосновном ионите Axionit U-9 в сорбционных напорных колоннах (СНК) до наступления «проскока» (1 мг/дм^3 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 проводят раствором, содержащим 100 г/дм^3 нитрата аммония и 15 г/дм^3 серной кислоты. Ионит поступает на стадию регенерации раствором серной кислоты и после чего возвращается на сорбцию. Товарный регенерат стадии десорбции поступает в реактор осаждения. Осаждение проводят при температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 25% раствором аммиака ($\text{pH}=7,0$). Пульпу после осаждения направляют на стадию фильтрации, а полученный осадок на сушку.

Основным недостатком сернокислотной схемы 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 приведена на рисунке 6.

В соответствии с предложенной схемой переработки на операцию выщелачивания в каскад реакторов поступают предварительно распульпованные при $\text{T:Ж} = 1:4$ твердые РАО и Na_2CO_3 до создания избыточной концентрации карбонат ионов в растворе $5-10 \text{ г/дм}^3$. Нагрев пульпы до $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 для повторного использования после доукрепления. Нерастворимый остаток карбонатного выщелачивания поступает на операцию отмывки от сульфат-ионов технической водой и фильтрацию. Отмытый осадок передается в реактор, в котором происходит его распульповка при $\text{T:Ж} = 1:4$ для следующей стадии кислотного выщелачивания. В реактор кислотного выщелачивания подается пульпа твердых РАО и 65% HNO_3 до создания избыточной кислотности $10-20 \text{ г/дм}^3$. Нагрев пульпы до $80 \text{ }^\circ\text{C}$ осуществляется острым паром.

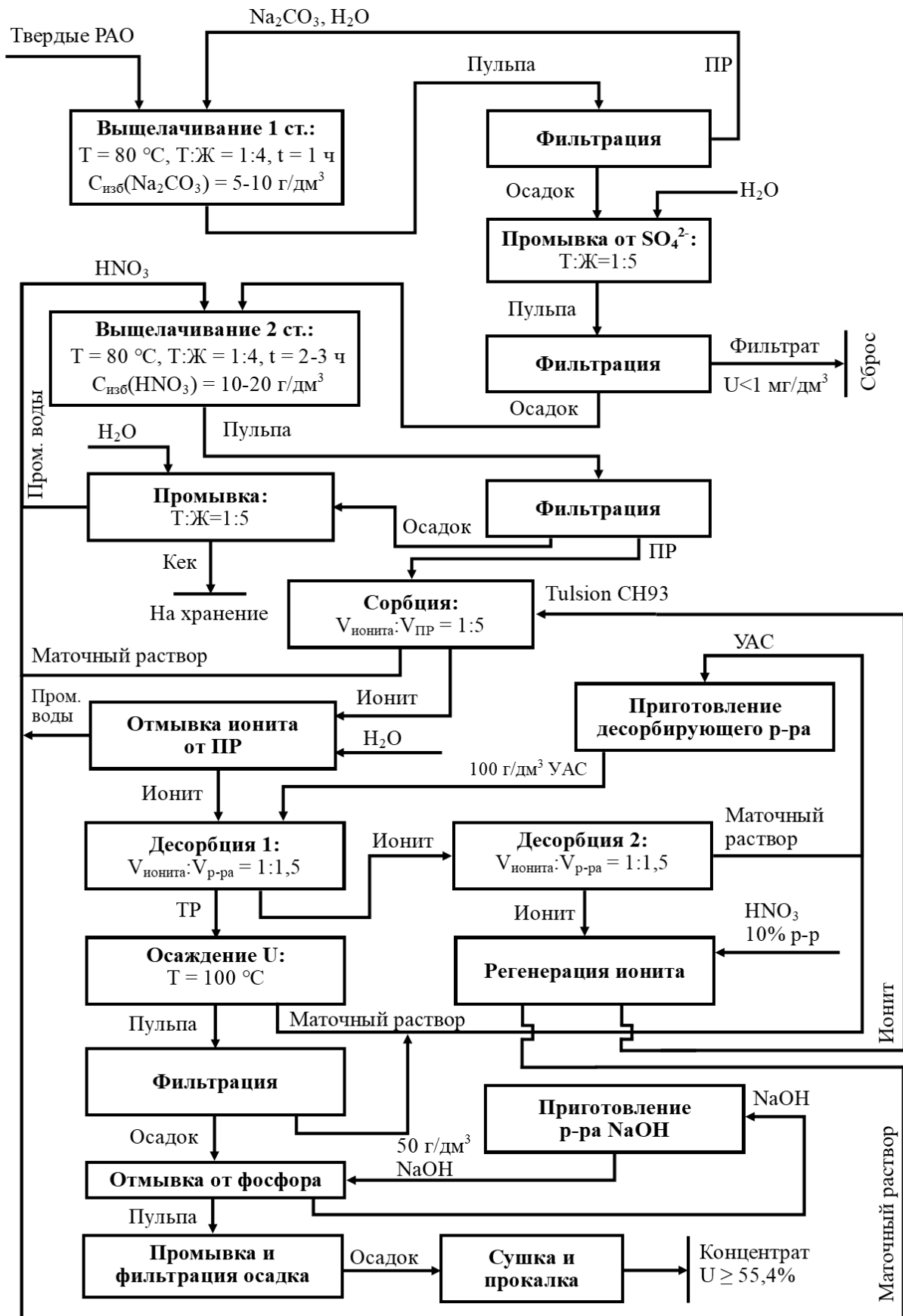


Рисунок 6 – Содово-азотнокислая технологическая схема извлечения урана из твердых РАО

Время пребывания пульпы в реакторе при заданной температуре 2-3 часа, после чего пульпа направляется на фильтрацию. Полученный нерастворимый остаток кислотного выщелачивания промывается и поступает на стадию нейтрализации с последующей его утилизацией на хвостохранилище. Осветленный продуктивный раствор поступает на участок сорбционной переработки.

Сорбция урана из азотнокислого ПР проводится в СНК на фосфорсодержащем амфолите Tulsion CN93 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 в колонну подают 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.

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 очистки концентрата от фосфора.

Обработку осадка аммония уранилфосфата 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, а затем на стадию сушки и прокалки.

На основании результатов исследований и описанной технологической схемы на площадке АО «ЧМЗ» прошли опытно-промышленные испытания сернокислотной схемы вскрытия твердых РАО конверсионного уранового производства. Принципиальная схема представлена на рисунке 7.

Опытно-промышленные испытания (ОПИ) 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.

В результате проведения процесса выщелачивания 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. %.

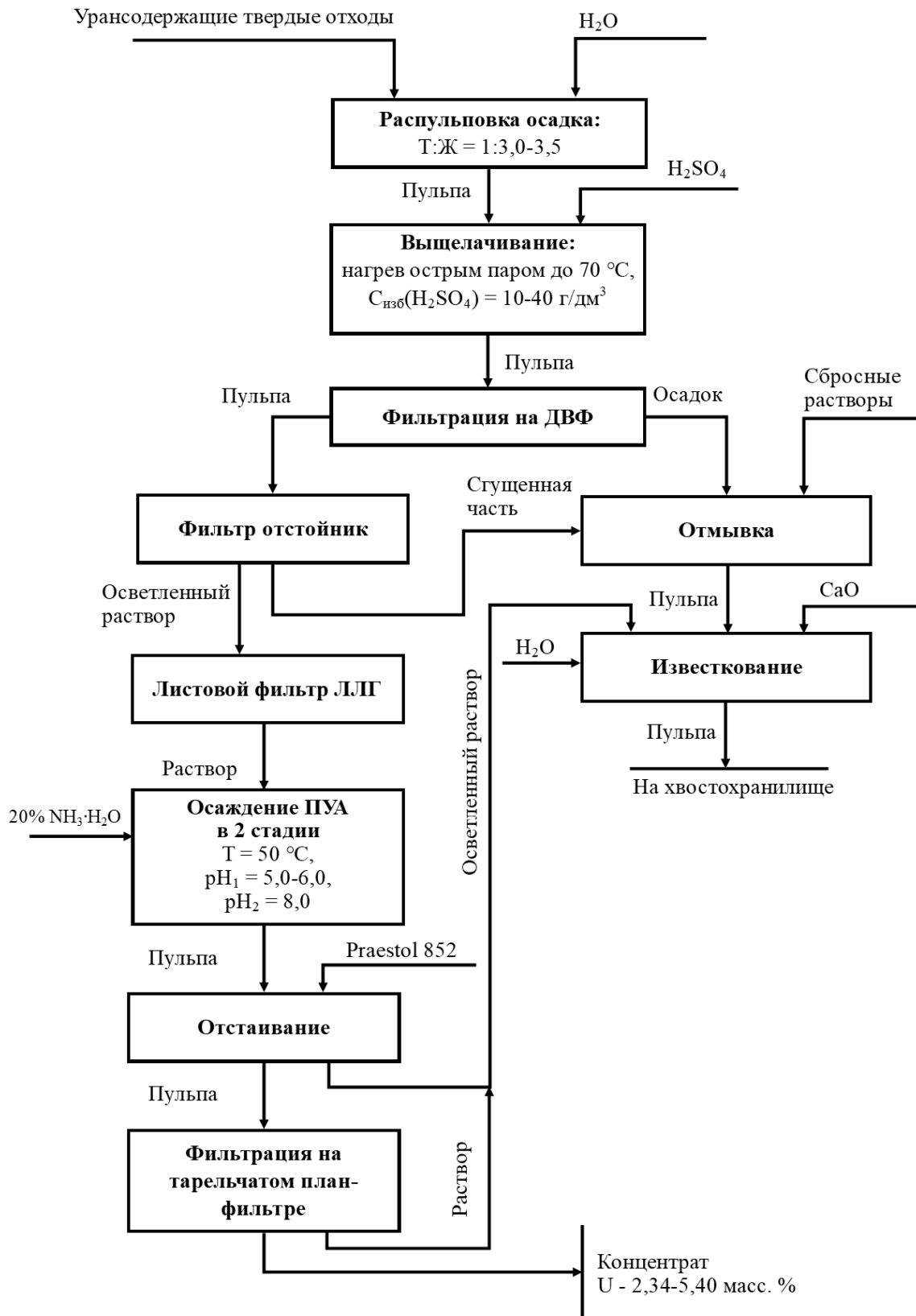


Рисунок 7 – Технологическая схема извлечения урана при переработке твердых РАО сернокислотным способом

Пульпу после операции выщелачивания направляли на фильтрацию, затем отфильтрованный осадок перемещали в реактор на стадию глубокого известкования с последующим перемещением ее на хвостохранилище. Осветленный раствор после фильтрации направляли в реактор накопитель, а оттуда суспензионный фильтр-отстойник. Верхний и средний слив отстойника поступали в реактор накопитель, а затем на стадию осаждения полиураната аммония (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 в три стадии при $\text{pH}_1 = 3,0$, $\text{pH}_2 = 6,0$, $\text{pH}_3 = 8,0$. Концентрация урана в маточном растворе после операции фильтрации была меньше 0,01 г/дм³.

По результатам проведенных ОПИ предложено ввести дополнительную стадию фильтрации раствора, поступающего на осаждение ПУА, уменьшить температуру осаждения до 50 °С, а осаждение проводить в две стадии при $\text{pH}_1 = 5,0-6,0$, $\text{pH}_2 = 8,0$. Массовая доля урана в осадках ПУА, полученных при этих режимах, составила 2,34-5,40 масс. %.

В результате проведения ОПИ было переработано более 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 более высокого качества необходимо провести испытания, разработанной в настоящей работе технологической схемы, предполагающей использование ионного обмена для концентрирования и очистки урана от примесей.

Недостатки сернокислотной схемы переработки твердых РАО, связанные с образованием осадка сопоставимого с количеством исходного поступающего на переработку продукта, можно устранить путем использования содово-азотнокислой схемы, разработанной в рамках настоящей работы, позволяющей значительно снизить количество возвращаемого в шламохранище продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные итоги исследований

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 агитационного 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.

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 этого 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 кислоторастворимый CaCO_3 на первой стадии выщелачивания.

Исследована сорбция урана из сернокислых, азотнокислых, солянокислых и карбонатных продуктивных растворов выщелачивания твердых РАО ионитами различного класса и строения. Установлено, что из сернокислых ПР 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^- , 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 за счет процесса комплексообразования ионов уранила с их фосфорильными группировками. Наилучшим среди исследованных для сорбции урана из азотнокислых ПР является аминометилфосфоновый амфолит Tulsion CH93.

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%.

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

На АО «Чепецкий механический завод» проведены опытно-промышленные испытания сернокислотной 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

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. Необходимо провести технико-экономическую оценку затрат на производство готовой продукции с учетом наличия доступного промышленного оборудования остановленного цеха № 04, а также оценку возможности повторного использования образующихся в процессе переработки продуктов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Nalivayko, K.A. Physical and chemical characteristics of solid radioactive waste of uranium production / V.N. Rychkov, **K.A. Nalivayko**, S.M. Titova, S.Yu. Scripchenko // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – pp. 050021 (0,386 п.л./0,096 п.л.) (Scopus, WoS).

2. Nalivaiko, K.A. Characterization and processing of radioactive uranium containing waste sludge by sulfuric acid leaching / **K.A. Nalivaiko**, S.Yu. Scripchenko, S.M. Titova, V.N. Rychkov // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – V. 10. – № 1 – pp. 106972 (1,079 п.л./0,270 п.л.) (Scopus, WoS).

3. Nalivaiko, K.A. Recovery of uranium from conversion production sludge by leaching with nitric acid and subsequent ion-exchange concentration / S. Yu. Skripchenko, **K.A. Nalivaiko**, S.M. Titova, V.N. Rychkov, V.S. Semenishchev // Hydrometallurgy. – 2024. – V. 224. – pp. 106255 (1,049 п.л./0,210 п.л.) (Scopus, WoS).

Другие публикации:

4. Наливайко, К.А. Сернокислотное выщелачивание урана из твердых радиоактивных отходов конверсионного уранового производства / **К.А. Наливайко**, М.Е. Липатова, А.В. Конькова С.М. Титова, С.Ю. Скрипченко // VII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации», посвященная 100-летию Уральского федерального университета. Тезисы докладов. (18-22 мая г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2020. – С. 569-570. (0,075 п.л. / 0,015 п.л.).

5. Наливайко, К.А. Физико-химические характеристики твёрдых радиоактивных отходов конверсионного уранового производства / **К.А. Наливайко**, А.М. Муравлева, А.С. Балдина, С.М. Титова, С.Ю. Скрипченко // VII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации», посвященная 100-летию Уральского федерального университета. Тезисы докладов. (18-22 мая г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2020. – С. 599-600. (0,087 п.л. / 0,017 п.л.).

6. Наливайко, К.А. Осаждение урана из продуктивных растворов, полученных в результате кислотного выщелачивания урансодержащего шлама / **К.А. Наливайко**, А.М. Муравлева, Е.В. Абакумова, С.М. Титова, С.Ю. Скрипченко // VII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации», посвященная 100-летию Уральского федерального университета. Тезисы докладов. (18-22 мая г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2020. – С. 597-598. (0,087 п.л. / 0,017 п.л.).

7. Наливайко, К.А. Определение фазового и химического состава твёрдых радиоактивных отходов уранового производства / **К.А. Наливайко**, С.М. Титова, С.Ю. Скрипченко, А.М. Муравлева, А.С. Балдина // XXX Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 100-летию Уральского федерального университета. Тезисы докладов. (06-09 октября г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2020. – С. 294. (0,060 п.л. / 0,012 п.л.).

8. Наливайко, К.А. Физико-химические характеристики нерастворимого остатка солянокислотного выщелачивания урана из шлама / **К.А. Наливайко**, С.Ю. Скрипченко, А.Д. Пастухов, М.Э. Березина, О.В. Яковлева, А.К. Абдрахманова // VIII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021. Тезисы докладов. (17-21 мая г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2021. – С. 517-518. (0,084 п.л. / 0,014 п.л.).

9. Наливайко, К.А. Выщелачивание урана из твердых радиоактивных отходов растворами соляной кислоты / **К.А. Наливайко**, С.Ю. Скрипченко, А.М. Муравлева, И.В. Евдокимов, О.В. Яковлева, А.К. Абдрахманова // VIII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021. Тезисы докладов. (17-21 мая г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2021. – С. 623-624. (0,079 п.л. / 0,013 п.л.).

10. Наливайко, К.А. Сорбционная переработка продуктивных растворов, полученных в результате сернокислотного выщелачивания урана из шлама / **К.А. Наливайко**, А.М. Муравлева, И.В. Евдокимов, О.В.

Яковлева, А.К. Абдрахманова, С.М. Титова // VIII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021. Тезисы докладов. (17-21 мая г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2021. – С. 625-626. (0,096 п.л. / 0,016 п.л.).

11. Наливайко, К.А. Осаждение урана из продуктивных растворов, полученных при солянокислотном выщелачивании урансодержащего шлама / **К.А. Наливайко**, О.В. Яковлева, А.Д. Пастухов, М.Э. Березина, А.К. Абдрахманова, С.М. Титова // VIII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021. Тезисы докладов. (17-21 мая г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2021. – С. 644-645. (0,084 п.л. / 0,014 п.л.).

12. Боброва, В.А. Сорбция урана из продуктивных растворов карбонатного выщелачивания шламов / В.А. Боброва, **К.А. Наливайко**, С.М. Титова, И.В. Евдокимов, А.М. Муравлева, О.В. Яковлева, С.Ю. Скрипченко // VIII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021. Тезисы докладов. (17-21 мая г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, 2021. – С. 522-524. (0,089 п.л. / 0,013 п.л.).

13. Кабаков, А.С. Переработка урансодержащих отходов конверсионного производства методом азотнокислого выщелачивания / А.С. Кабаков, С.М. Титова, **К.А. Наливайко**, С.Ю. Скрипченко // IX Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения профессора С.П. Распопина «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2022». Тезисы докладов. (16-20 мая г. Екатеринбург). – Екатеринбург: УрФУ, ИЗДАТЕЛЬСТВО АМБ, 2022. – С. 528-529. (0,085 п.л. / 0,021 п.л.).

14. Колтышев, М.Е. Подготовка серноокислых продуктивных растворов выщелачивания урана из твердых радиоактивных отходов к сорбционной переработке / М.Е. Колтышев, М.А. Нечкин, **К.А. Наливайко** / XVII Всероссийская научная конференция молодых ученых «НАУКА. ТЕХНОЛОГИИ. ИННОВАЦИИ. Тезисы докладов. (04-08 декабря 2023 г. Новосибирск). – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2024. – С. 84-88. (0,183 п.л. / 0,061 п.л.).