

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Устинов О.А., Якунин С.А., Бельтюков В.А. и др. Улавливание оксидов азота растворами карбамида при остекловывании радиоактивных отходов. — Атомная энергия, 1997, т. 82, вып. 5, с. 385—386.
2. Логак Л.Г. Адсорбция NO_2 и каталитическое окисление низкопроцентной окиси азота на синтетическом мордените. Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Казань, Казанский химико-технологический ин-т, 1972. 25 с.
3. Розенберг Г.Н. Очистка нитрозных газов и адсорбционный синтез азотной кислоты на Н-мордените. — В сб.: Исследования в области производства удобрений. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1989, с. 120—125.
4. Устинов О.А., Якунин С.А., Полянский А.И., Балувев В.А. Улавливание оксидов азота аэрозолями воды в условиях их конденсации и пропускания через слой пористых гранул. — Журн. прикладной химии, 1999, т. 72, вып. 11, с. 1786—1789.
5. Устинов О.А., Якунин С.А., Полянский А.И. и др. Испытания пилотной и опытно-промышленной установок улавливания оксидов азота конденсационными аэрозолями воды. — Там же, 2005, т. 78, вып. 10, с. 1664—1667.
6. Ширяев Ф.З., Карпов В.И., Крупчатников В.М. и др. Охрана окружающей среды на предприятиях атомной промышленности. М.: Энергоиздат, 1982. 200 с.
7. Устинов О.А., Якунин С.А. Улавливание оксидов азота в радиохимических технологиях. — Атомная энергия, 2016, т. 120, вып. 2, с. 112—115.
8. Устинов О.А., Якунин С.А., Поленов А.И. и др. Установка улавливания оксидов азота низкой концентрации СМОГ-4000. — Хим. пром-сть, 1995, № 7, с. 29—31 (365—367).
9. Баташов М.В., Литвинюк Л.В., Зарубин И.В. и др. Установка улавливания оксидов азота низкой концентрации. — Хим. технология, 2017, т. 18, № 4, с. 188—192.

Поступила в Редакцию 23.11.17

УДК 661.879

РАЦИОНАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СОВМЕЩЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СИЛИКАТНЫХ И КАРБОНАТНЫХ УРАНОВЫХ РУД

Смирнов К.М., Молчанова Т.В., Акимова И.Д., Крылова О.К. (АО «ВНИИХТ», г. Москва)

Комплексное извлечение урана и молибдена из отечественного карбонатного сырья, занимающего значительный удельный вес по запасам урана, осложняется как разной стоимостью, так и различиями в гидрометаллургии этих элементов, в связи с чем актуально изыскание рациональных схем переработки уран-молибденовых руд [1].

В промышленной практике в качестве растворителей урана применяют серную кислоту и карбонат натрия. Выбор кислотной или карбонатной схемы выщелачивания зависит от содержания в руде кислотоемких минералов — карбонатов или хлоритов. При их высоком содержании используют карбонатную схему. Оптимальное извлечение урана, как правило, достигается при избыточной карбонатности 15—35 г/дм³, бикарбонатности 1—5 г/дм³.

В процессе выщелачивания при воздействии на урановую руду карбонатных реагентов (карбоната или бикарбоната натрия, карбоната аммония) уран переходит в раствор в форме комплексной соли уранила. Растворимость соединений шестивалентного урана в карбонатных и бикарбонатных средах объясняется образова-

нием устойчивого анионного комплекса уранилтрикарбоната $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, константа образования которого равна $6 \cdot 10^{22}$ [2]. В карбонатных растворах при соотношении $\text{CO}_3^{2-}:\text{UO}_2^{2+} < 3:1$ образуются комплексные соединения вплоть до монокарбоната. В отличие от уранилтрикарбонатного комплекса образующийся в водных растворах карбонатов дикарбонатный комплекс уранила состава $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ менее прочен, константа его образования равна $4 \cdot 10^{14}$. Поскольку для рудных щелоков наиболее характерно соотношение $\text{CO}_3^{2-}:\text{UO}_2^{2+} \gg 3:1$, то при сорбционном извлечении урана из карбонатных сред имеет место именно трикарбонатный комплекс уранила. Исследования водных растворов карбонатов уранила подтвердили наличие только двух типов комплексов — ди- и трикарбонатного.

При карбонатном выщелачивании комплексных уран-молибденовых руд вместе с ураном в раствор переходит молибден в виде растворимых молибдатов. Форма существования молибдена в растворе в значительной степени определяется концентрацией ионов водорода.

В интервале pH 6,5—14 молибден в растворе находится в виде простого молибдат-иона MoO_4^{4-} , при pH $\leq 6,5$ последний переходит в полимолибдат. Карбонатное выщелачивание при переработке руд эффективно вследствие селективного действия карбонатных растворов на урановые минералы при слабом воздействии на другие компоненты руды.

Основными источниками карбонатного сырья Стрельцовского рудного поля являются руды Аргунского и Жерлового месторождений с преобладанием двух основных типов: алюмосиликатного и карбонатного, химический и минералогический состав которых представлен в табл. 1, 2.

Таблица 1. Зависимость емкости карбоксильных катионитов по урану от pH раствора, мг/г

pH	Катионит		
	СГ-1м	Россион 21	МАС-3
5—5,2	99,3	106,4	96,7
5,9—6,1	173,5	150,1	138,8
6,4—6,6	205,5	185,1	178,3
6,9—7,1	190,8	164,5	159,1
7,9—8,1	114,8	108,7	101
8,9—9,1	17,8	15,3	18,1

Таблица 2. Зависимость емкости сильноосновных анионитов по урану и молибдену от pH раствора, мг/г

pH	Анионит					
	АМ		АМП		АМ-п	
	U	Mo	U	Mo	U	Mo
5—5,2	49,4	27,2	43,4	38,6	53,6	39,1
5,9—6,1	27,8	14,1	19,8	16,1	27,5	15,2
6,3—6,5	114,8	4,9	122	7,2	138	8,9
6,9—7,1	105	5	103	5,3	101,1	7,3

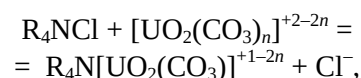
Для разработки технологической схемы извлечения ценных компонентов урана и молибдена исследовано несколько вариантов карбонатного выщелачивания, применяемых в промышленности, в том числе выщелачивание при атмосферном давлении, автоклавное выщелачивание при повышенной температуре, переработка с применением окислителей и катализаторов окисления [3]. В настоящей работе использовали высококарбонатную молибден-урановую руду Аргунского (U 0,25%, Mo 0,1%) и Жерлового месторождений.

По степени влияния на извлечение урана технологические параметры выщелачивания

можно расположить в ряд: карбонатность > время > температура > парциальное давление кислорода.

Вскрытие карбонатных руд в пачуках с помощью окислителя обеспечило 90—94%-ное извлечение урана в раствор при продолжительности обработки пульпы 10—24 ч, температуре 80 °С, расходе Na_2CO_3 ~30 кг/т, KMnO_4 3—10 кг/т. Наиболее устойчивые и высокие показатели по извлечению урана и молибдена в раствор получены при автоклавном выщелачивании со следующими параметрами процесса: давление 12—14 ати, температура ~140 °С, время обработки пульпы 4—6 ч, исходная концентрация карбоната натрия 40—50 г/дм³. Степень извлечения урана и молибдена в раствор составила $\geq 96\%$.

Формы существования урана и молибдена в карбонатной среде в виде анионного комплекса и простого аниона обуславливают применение для их извлечения сильноосновных анионитов типа АМП, АМ на основе стиролдивинилбензольного сополимера, аминированных как три-метиламином, так и пиридином [4]. Химизм насыщения можно описать реакцией



где n равно 2 или 3.

При сорбции урана и молибдена из карбонатных сред уран в сильной степени подавляет сорбцию молибдена. Кроме того, емкость четвертично-аммониевых смол по молибдену при обычной концентрации карбоната и бикарбоната натрия в щелоках (30—50 г/дм³) мала. Приемлемые показатели по сорбционному извлечению молибдена могут быть получены только из растворов с низкой концентрацией соды и урана, что учитывается при создании технологических схем.

В зависимости от свойств исходного сырья, форм нахождения целевых компонентов, наличия примесей-депрессоров и др. пульпы после выщелачивания могут быть переработаны по нескольким вариантам: совместная сорбция и десорбция урана и молибдена с последующим сорбционно-экстракционным разделением элементов, раздельная сорбция металлов с последующим концентрированием и перечисткой индивидуальных десорбатов. Кроме того, возможен вариант создания кооперированной схемы

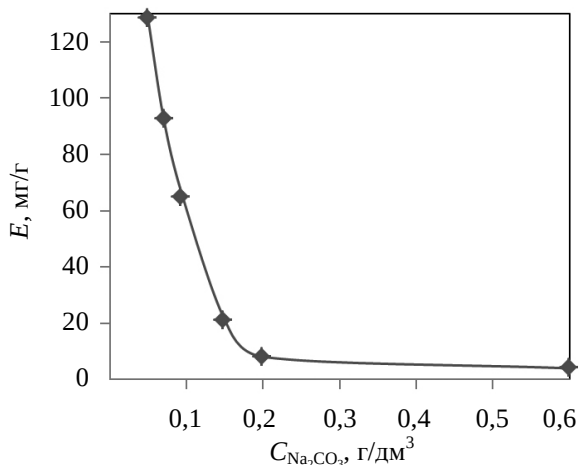
переработки силикатных и карбонатных руд. В случае преобладания карбонатной руды совмещение процессов может оказаться рациональным с точки зрения общей интенсификации технологии.

При исследовании переработки карбонатных руд с применением карбоксильных смол наличие в растворе сульфат-, нитрат-, хлорид-ионов на процесс существенно не влияет. Другими преимуществами карбоксильных смол являются меньшие единовременные загрузки и соответственно капитальные затраты из-за значительно более высокой сорбционной емкости по урану.

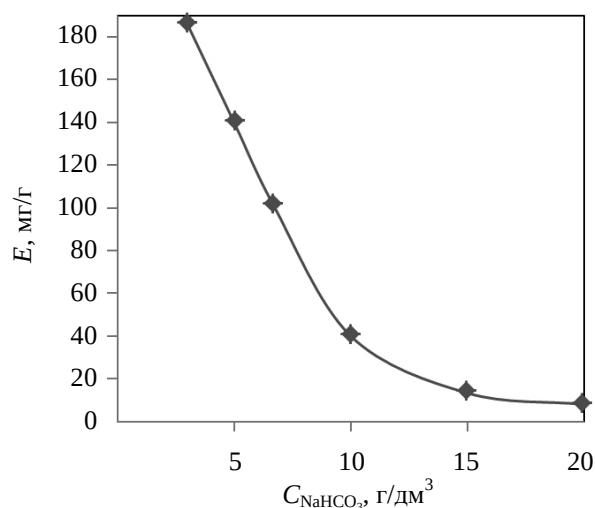
Как известно, в карбонатных и бикарбонатных средах даже при небольшой избыточной концентрации карбонат-иона катионная форма урана почти отсутствует. На сорбцию урана наиболее сильное депрессирующее воздействие оказывает карбонат натрия. При повышении концентрации NaHCO_3 с 3 до 15 г/дм³ емкость катионита снижается с 240 до 40–50 мг/г (рис. 1, 2). Наличие в равновесном растворе 0,6 г/дм³ Na_2CO_3 при ~3 г/дм³ NaHCO_3 снижает емкость до 3–5 мг/г, т.е. в 50–60 раз. Это становится понятным, если решить систему уравнений констант нестойкости трикарбонатного комплекса и комплекса со смолой относительно уранил-иона:

$$K_1 = \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]^3}{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]} = 0,5 \cdot 10^{-18};$$

$$K_2 = \frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{RCOO}^-]^n}{[(\text{C-RCOO}^-)_n \text{UO}_2^{2+}]} = 1 \cdot 10^{-14},$$



Р и с. 1. Влияние концентрации карбоната натрия на сорбцию урана карбоксильными смолами



Р и с. 2. Влияние концентрации бикарбоната натрия на сорбцию урана карбоксильными смолами

где $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ — равновесная концентрация урана в растворе, моль; RCOO^- — концентрация диссоциированных активных групп смолы; $[(\text{C-RCOO}^-)_n \text{UO}_2^{2+}]$ — сорбционная емкость смолы по урану a , моль/кг.

Так как в равновесных условиях UO_2^{2+} является величиной постоянной, то

$$\frac{K_1[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]}{(\text{CO}_3^{2-})^3} = \frac{K_2 a}{[\text{RCOO}^-]^n},$$

откуда

$$a = \frac{K_1[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3][\text{RCOO}^-]^n}{K_2[\text{CO}_3^{2-}]^3}.$$

Из этого выражения следует, что емкость смолы по урану прямо пропорциональна равновесной концентрации урана в растворе и обратно пропорциональна третьей степени концентрации карбонат-иона в растворе. Этим можно объяснить различие во влиянии карбоната и бикарбоната натрия на сорбционную емкость карбоксильной смолы по урану.

Поскольку по существующей технологии переработки карбонатных пульп путем совместной сорбции урана и молибдена на сильноосновных анионитах (АМ-п, Purolite A-500) извлечение молибдена не превышает 50%, особенно при малой концентрации молибдена, предлагается схема разделения данных компонентов на стадии первичной сорбционной переработки пульпы. Для создания технологии переработки руд, которая могла бы обеспечить раздельное максимальное извлечение урана и молибдена, проведен цикл работ по поиску оптимальных

условий сорбционного извлечения обоих компонентов из карбонатных растворов на катионитах и анионитах и определено влияние на емкость сорбентов pH, продолжительности контакта фаз, концентрации урана и молибдена в растворе. Изучено влияние pH раствора в интервале от 5 до 9 при использовании карбоксильных катионитов типа СГ-1м, Россион 21, MAC-3 (табл. 3). Исходный раствор имел следующий состав, г/дм³: U 0,5, Mo 0,25, As 0,12, Zr 0,04, P₂O₅ 0,12, Na₂CO₃ 10,8, NaHCO₃ 4,37, pH 10,1. Наличие соединений урана, циркония, мышьяка, фосфора и других элементов обуславливает неустойчивость растворов при подкислении. При нейтрализации карбонатных растворов кислотой до pH 6,5 образуются труднорастворимые соединения типа ураниларсенатов, уранилфосфатов натрия. Фактором устойчивости этих растворов является отношение U:HCO₃, U:As, U:P. При массовом отношении HCO₃:U > 9, что соответствует pH > 6,5, растворы устойчивы. Во избежание резких изменений pH раствора сорбент переводили в Na⁺-форму. Сорбционная емкость катионитов по урану увеличивается при снижении pH раствора и достигает максимальной при pH 6,5—7 (емкость 200—240 мг/г). При повышении pH емкость катионитов резко снижается из-за образования анионных форм уранила в растворах, механизм сорбции урана остается неизменным [5]. В области pH 6,5—7,5 молибден почти не сорбируется (емкость менее 0,7—0,8 мг/г). На карбоксильных катионитах трудно предположить ионообменный характер поглощения молибдена — более вероятен адсорбци-

онный механизм поглощения анионных комплексов молибдена развитой поверхностью катионитов. Скорость поглощения урана карбоксильными катионитами замедленная, равновесие не устанавливается и за 48 ч контакта с раствором, однако уже за 8—10 ч достигается достаточно высокая емкость по урану 150—180 мг/г.

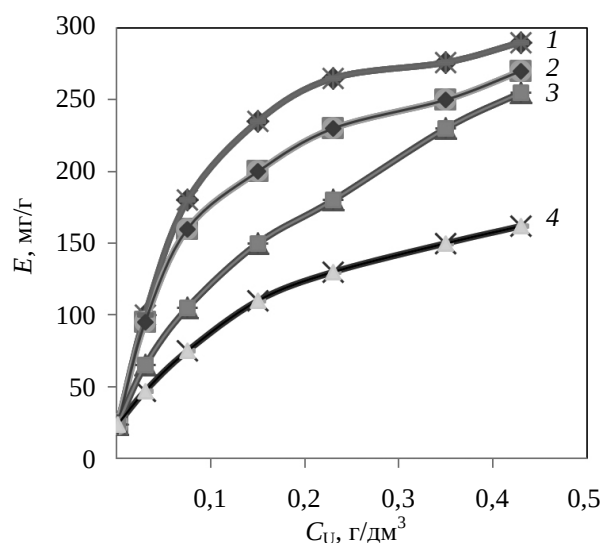
При анализе изотерм сорбции урана видно, что при поглощении урана катионитами даже при сравнительно низкой концентрации урана 0,02—0,04 г/дм³ достигается емкость сорбентов по урану не менее 50 мг/г (рис. 3). По сорбционной способности к урану карбоксильные катиониты можно расположить в следующий ряд: СГ-1м > Россион 21 > MAC-3 > Lewatit CND.

Таким образом, эксперименты по ионообменному извлечению урана и молибдена на карбоксильных катионитах из бикарбонатных растворов при pH 6,5—7,5 показали возможность почти полного отделения урана от молибдена.

Аналогичные исследования сорбционного извлечения и разделения урана и молибдена проведены на сильноосновных анионитах, в качестве которых использовали АМ-п, АМ и АМП. Установлено, что, варьируя pH раствора, можно создать условия для интенсивной сорбции урана и молибдена (см. табл. 2). При этом максимум сорбционного поглощения урана и молибдена соответствует разным значениям pH (по урану максимальная емкость достигается при pH 6,5, по молибдену — при pH 5). Для анионитов изучена кинетика сорбции урана и

Таблица 3. Основные показатели многоциклического сорбционного извлечения урана после смешения карбонатных и кислых пульп

Номер стадии	C_{NaHCO_3} , г/дм ³	C_U , г/дм ³	C_U , % в кеке	Емкость U, г/кг
1	3,1	0,4	0,08	247
2	2,1	0,24	0,07	118,3
3	1,7	0,11	—	80,2
4	1,2	0,05	0,066	52,2
5	0,9	0,022	—	36,4
6	0,8	0,006	0,058	21,8
7	0,6	0,005	—	12,1
8	0,5	0,004	0,033	11,5
9	0,4	0,003	—	6,9
10	0,3	0,002	0,02	3,5



Р и с. 3. Изотермы сорбции урана на катионитах СГ-1м (1), Россион 21 (2), MAC-3 (3), Lewatit CND (4)

молибдена при pH 6,5. Найдено, что равновесие по урану достигается за 8 ч контакта фаз, по молибдену максимальное насыщение устанавливается при продолжительности сорбции 0,5—1 ч. Варьируя полученные данные о влиянии pH и кинетики на емкостные показатели, можно осуществлять процесс раздельной сорбции урана и молибдена.

Следует отметить, что сорбция из бикарбонатных сред сопряжена с потерей соды, а также с затруднениями, которые связаны с утилизацией и обезвреживанием сбросных вод вследствие наличия в растворах значительного количества сульфат- или нитрат-ионов, образующихся при нейтрализации карбонатных растворов и пульп кислотами. Несмотря на указанные недостатки, метод сорбции с применением карбоксильных катионитов имеет и известные преимущества. Так, при сорбции урана из карбонатных пульп на сильноосновных анионитах наличие в растворе сульфат-, нитрат-, хлорид-ионов оказывает депрессирующее действие, при сорбции из бикарбонатных сред на карбоксильных катионитах указанные примеси на процесс существенно не влияют — емкость по урану для сильноосновных анионитов составляет 20—30 кг/т, тогда как для карбоксильных катионитов 100—110 кг/т. Другим существенным преимуществом является их меньшая стоимость, меньшие единовременные загрузки и соответственно капитальные затраты. Кроме того, раздельное насыщение и регенерация смол по урану и молибдену затруднены при использовании анионитов.

Наиболее перспективной областью применения карбоксильных смол для сорбции урана из бикарбонатных сред является совмещенная переработка силикатных и карбонатных руд по единой технологической схеме. В случае преобладания карбонатных руд этот вариант является единственным, так как позволяет эффективно сорбировать уран из бикарбонатных растворов и пульп карбоксильными катионитами даже при высокой концентрации сульфатов хлоридов и нитратов (100 г/л и более). Сорбция урана из бикарбонатных сред более селективна еще и потому, что рабочее значение pH 7—8 является изоэлектрической точкой для примесей, наиболее часто загрязняющих концентраты урана при его сорбции из слабокислых сред (Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}).

Совместная переработка карбонатных и силикатных руд по бикарбонатной схеме не имеет большинства отрицательных сторон переработки только карбонатных руд, так как при этом почти исключается расход кислоты на нейтрализацию соды, а замена двух технологических цепочек на одну может компенсировать потерю соды и дать определенный экономический эффект. Нейтрализация содовых пульп или смешение пульп является одной из наиболее важных и ответственных операций совместной переработки, так как в основном от качества проведения этого процесса зависит процент соосаждения урана в отвальный кек. Для уменьшения соосаждения урана при смешении рекомендована дробная нейтрализация карбонатных пульп в три стадии с контролем pH среды по стадиям: 1-я стадия — pH 8,5 (20—25 г/дм³ NaHCO_3 с небольшим количеством Na_2CO_3), 2-я стадия — pH 8 (12—17 г/дм³ NaHCO_3), 3-я стадия — pH 7,6—7,2 (6—8 г/дм³ NaHCO_3). Ведение процесса таким образом дает возможность получить кек с более низким содержанием урана (~0,04%).

На укрупненной лабораторной установке после операции смешения опробована сорбция урана из пульп в 10 пачуках, загруженных карбоксильным катионитом типа СГ-1м. Поступающая пульпа содержала в жидкой фазе, г/дм³: U 0,8—1, Mo 0,25, NaHCO_3 4—5, в твердой фазе U 0,1—0,14% (см. табл. 3). Испытания показали возможность почти полного разделения урана и молибдена, их концентрация в сбросной жидкой фазе составила менее 3 и 236 мг/дм³ соответственно. Конечной продукцией предлагаемой технологической схемы являются кристаллы аммонийуранилтрикарбоната и парамолибдата аммония.

Разработанная технология позволяет не только раздельно извлекать уран и молибден, но и совместно перерабатывать силикатные и карбонатные руды по единой сорбционной схеме. Организация процесса сорбции в две стадии — урана на карбоксильном катионите и молибдена на анионите обеспечивает почти полное извлечение этих элементов из растворов и пульп после выщелачивания уран-молибденовых руд. Это предопределяет в сравнении с раздельной переработкой руд по двум сорбционным цепочкам значительное упрощение процесса, снижение единовременной загрузки смолы, получение

высококонцентрированных десорбатов урана и соответственно снижение энергетических и материальных затрат на их переработку, экономию на реагентах и капитальных затратах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пирматов Э.А., Шмагарев В.К., Рахметов М.Е. и др. Оптимизация технологии переработки уран-молибденовых руд в условиях ТОО «СГХК». — В сб.: VI Межд. научн.-практ. конф. «Актуальные проблемы урановой промышленности». Алматы, Казахстан, 14—16 сентября 2010 г., с. 74—78.
2. Химия урана. Под ред. Б.Н. Ласкорина, В.Ф. Мясоедова. М.: Наука, 1989.
3. Говорин В.А. Исследования и разработка технологии комплексной переработки флюоритсодержащих молибденовых и урановых руд на примере месторождений Жерловое и Аргунское. Дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. Краснокаменск, 1990.
4. Химия урана. Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Наука, 1983.
5. Шурмель Л.Б., Шаталов В.В., Молчанова Т.В. и др. Исследование свойств ионитов методом ИК-спектроскопии в процессах сорбции урана при переработке кремнийсодержащих растворов и пульп. — Атомная энергия, 2001, т. 90, вып. 3, с. 207—212.

Поступила в Редакцию 17.10.17

УДК 621.039.75

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ АЭС КОРРЕЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ

*Коротков А.С., Щипунов А.Н., Ярына В.П. (ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.),
Тимофеева Е.Б. (НИЯУ МИФИ, г. Москва), Шаров Д.А. (АО «ВНИИАЭС», г. Москва)*

Обращение и захоронение радиоактивных отходов определяются составом и удельной активностью отдельных радионуклидов. Удельная активность радионуклидов и категория отходов по радиационному фактору должны устанавливаться при паспортизации — определении и занесении в паспорт характеристик упаковки или партии отходов.

С принятием федерального закона и сопутствующих нормативных актов установлены классификация отходов, определяющая выбор способа их безопасного захоронения, критерии приемлемости для захоронения, а также требования об их обязательной паспортизации и передаче на захоронение. Ответственность за паспортизацию отходов лежит на предприятии, на котором они образовались, в частности, на АЭС. При паспортизации необходимо установить активность радионуклидов, представляющих радиационную опасность после захоронения отходов, таких, как ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{129}I , ^{137}Cs , некоторые трансурановые и др. Их большая часть относится к сложнодетектируемым радионуклидам, непосредственное измерение активности которых связано с затратными процедурами отбора, подготовки, измерения и анализа проб. Поэтому важно использовать методы контроля активности, которые не накладывают чрезмерное бремя на предприятие.

Для паспортизации образующихся на АЭС отходов разработан и применен метод контроля, который основан на установлении корреляционных связей между активностью радионуклидов в объекте и применении установленных корреляций при контроле с измерением активности лишь реперных. Этот метод может быть применен к отходам одного источника образования на АЭС, при этом корреляционная связь численно выражается набором отношений парциальной удельной активности нормируемых сложнодетектируемых радионуклидов к удельной активности реперного радионуклида. Преимущество такого подхода очевидно — он позволяет ограничиться при текущем контроле измерением активности реперных легкодетектируемых γ -излучающих радионуклидов с значительными энергией и выходом на распад (^{60}Co , ^{137}Cs) без вскрытия упаковок. Указанный метод не применяется к высокоактивным отходам.

Предложенный подход к паспортизации направлен на выполнение требований нормативно-правовых документов в сфере обращения с отходами и обеспечения единства измерений и имеет следующие преимущества по сравнению с ранее известными подходами:

наличие обоснованных критериев формирования перечня контролируемых радионуклидов;