

На правах рукописи

Островский Дмитрий Юрьевич

Разработка способов переработки уран- и ртутьсодержащих отходов

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

научный руководитель. Еторов николай ворисов	чный руководитель:	Егоров Николай Борисович
--	--------------------	--------------------------

кандидат химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доцент отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий

Официальные оппоненты:

Ананьев Алексей Владиленович

доктор химических наук, старший научный сотрудник, Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (г. Москва), главный научный сотрудник

Сачков Виктор Иванович

доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (г. Томск), заведующий лабораторией химических технологий

Защита состоится «28» сентября в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.21 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634034, г. Томск, проспект Ленина, 2, ауд. 332.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «___» _____2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета ДС.ТПУ.21, канд. хим. наук, доцент

Егоров Н.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Атомная промышленность Российской Федерации играет большую роль в обеспечении национальной и энергетической безопасности страны. В числе главных направлений, стоящих перед атомной промышленностью, значится обеспечение ядерной, радиационной и экологической безопасности на высочайшем уровне для конкурирования с другими источниками энергии. Для достижения этой цели требуется решить, в том числе, вопрос с отходами атомной промышленности, содержащими уран и другие элементы.

Отходы атомной промышленности можно условно поделить на две группы: «ядерное» наследие и отходы, образующиеся в результате производственной деятельности предприятий ядерного топливного цикла и атомных электростанций в отработанного ядерного топлива. Проблема c отходами промышленности заключается в их многообразии, отличающихся активностью, агрегатным состоянием, количественным и качественным составом, что не позволяет использовать унифицированный метод переработки. Из этого следует, что для каждого разрабатывается отдельного производства И совершенствуется технологическая схема.

Кроме того, в «ядерное» наследие входит также и ртутная проблема, так как для термоядерного оружия были созданы производства по разделению изотопов лития амальгамным методом. Продолжительное использование ртути в производственных циклах на предприятиях привело к тому, что ртуть и ее соединения находятся в стенах производственных помещений.

Не менее значимой экологической задачей на предприятиях фабрикации ядерного топлива является денитрация рафинатов азотнокислого аффинажа урана, имеющих повышенное содержание свободной азотной кислоты, которое необходимо снизить изза ее способствования миграции тяжелых и радиоактивных металлов в прилегающем почвенном слое пульпохранилищ.

В связи с этим актуальным является разработка способов очистки пульпохранилищ от соединений урана и ртути, поиск вариантов демеркуризации ртутьсодержащих твёрдых строительных отходов и грунтов, а также решение вопроса по снижению сброса токсичных нитратов в пульпохранилища.

Степень разработанности темы исследования. Созданию геохимического барьера вокруг пульпохранилищ посвящены работы Ковалева В.П., Богуславского А.Е. и Козырева А.С. Исупов В.П. предлагал для получения концентрированных рассолов вариант гелиоконцентрирования.

Вопросами переработки ртутьсодержащих промышленных отходов, образовавшихся вследствие деятельности производства по разделению изотопов лития занимались на заводе Y-12 в США (штат Теннесси, Ок-Риджская Национальная лаборатория). Было предложено большое количество методов, как, термических, так и с вывозом грунтов. Следует отметить работы Пауля Кальбо, предложившего

полисульфидную технологию обезвреживания ртути, получившей название SPSS (Sulfur Polymer Stabilization/Solidification). Для связывания ртути Джао Д., Хонг З., Барнет М. и Лиу Р. предложили использовать полисульфид железа.

Перминова И.В. и Жилин Д.М. изучали взаимодействие гуминовых кислот с ртутью. Никулина У.С. исследовала возможность переработки загрязненных отходов ртутью и радионуклидами методом гидроклассификации в пульсационной колонне. Владимиров А.Г. предложил использовать центробежный концентратор для отделения ртути от пульпы с возможностью возвращать ртуть в производство.

Островским Ю.В. была предложена карбамидная денитрация экстракционных рафинатов с получением нитрата карбамида. В работах Островского Ю.В., Осетрова Н.В., Васильева Ю.Б. Ананьева А.В. предложены варианты переработки нитрата карбамида.

Несмотря на большое количество известных вариантов переработки уран- и ртутьсодержащих отходов и материалов проблема консервации и ликвидации пульпохранилищ предприятий ГК «Росатом» до сих пор не решена. Для ее решения необходима разработка способов, учитывающих климатические условия, в которых находятся пульпохранилища; объемы уран- и ртутьсодержащих отходов; полноту извлечения урана и ртути, находящихся в различных фазах и химических формах; отсутствие образования при переработке вторичных отходов; возможность попутного получения полезных продуктов.

Цель диссертационной работы заключается в разработке способов переработки уран- и ртутьсодержащих отходов, образующихся на предприятиях фабрикации ядерного топлива, для снижения их негативного экологического воздействия на окружающую среду.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- 1. На основе аналитического обзора литературы выбрать наиболее рациональные способы очистки различных отходов от урана и ртути, а также рассмотреть возможные варианты утилизации нитрата карбамида, являющегося продуктом карбамидной денитрации рафинатов процесса азотнокислого аффинажа урана.
- 2. Определить условия получения углегуминовых препаратов из бурых углей Канско-Ачинского угольного бассейна и исследовать их в качестве сорбента ионов урана и ртути в статических условиях.
- 3. Изучить газохимическую карбонизацию ртути и разработать способ иммобилизации ртути в твердых отходах для понижения их класса опасности.
- 4. Установить условия переработки нитрата карбамида и выяснить возможность его применения в процессах аффинажа урана.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено, что углегуминовые препараты, полученные механохимической активацией карбоната натрия или перкарбоната натрия с бурыми углями Канско-Ачинского угольного бассейна, в статических условиях удаляют на 100 % ионы урана

- и ртути из модельных растворов и реальных декантатов пульпохранилища ПАО «НЗХК» при рН 7,5. Процесс адсорбции ионов ртути на углегуминовых препаратах происходит по механизму ионного обмена, а ионов урана за счет физического взаимодействия. Сорбционная способность УГП составляет 1,035 ммоль U/г и 1,25 ммоль Hg/г, а сорбционное равновесие достигается в течение 5 суток.
- 2. Определено, что наиболее эффективно процесс взаимодействия оксида ртути (+2) с углекислым газом протекает при 323 К и давлении 2,5 МПа в течение 5 часов. Степень превращения оксида ртути (+2) в основной карбонат ртути (+2) при этих условиях составляет 85%. Значение кажущейся энергии активации данной реакции составляет 14 кДж/моль. Это указывает, что для ускорения взаимодействия реагентов требуется интенсификация массообменных процессов.
- 3. Установлено, что процесс гидролиза нитрата карбамида и его смеси с азотной кислотой при атмосферном и повышенном давлениях в интервале температур от 343 до 423 К приводит к получению нитрата аммония. Введение в реакционный объём эквимолярного количества азотной кислоты увеличивает скорость гидролиза нитрата карбамида в 2 раза и не препятствует полноте его превращения в нитрат аммония. Значение кажущейся энергии активации гидролиза нитрата карбамида составляет 28,9 кДж/моль, что сопоставимо с энергией активации ферментативного (уреаза) гидролиза карбамида.

Теоретическая значимость заключается:

- в развитии методов получения сорбентов, содержащих гуминовые кислоты, при механохимическом окислении бурых углей в присутствии перкарбоната натрия или карбоната натрия;
- в развитии методов получения основного карбоната ртути (+2) из оксида ртути (+2);
 - в развитии методов получения нитрата аммония из нитрата карбамида.

Практическая значимость заключается:

- в разработке способа получения углегуминовых препаратов из бурых углей Канско-Ачинского угольного бассейна, эффективно извлекающих ионы урана и ртути из декантатов пульпохранилищ, содержащих отходы предприятий фабрикации ядерного топлива;
- в разработке способа иммобилизации ртути в твердых отходах, позволяющего снизить класс опасности ртутьсодержащих промышленных отходов (патент РФ на изобретение № 2541258).
- в разработке способа переработки нитрата карбамида в нитрат аммония, позволяющего уменьшить количество отходов, образующихся при карбамидной денитрации рафинатов процесса азотнокислого аффинажа урана, и позволяющего получить десорбирующий реагент, пригодный в гидрометаллургии урана.

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в выборе для исследований таких способов переработки уран- и ртутьсодержащих отходов, в которых использовались природоадаптивные материалы, не образовывались вторичные отходы и существовала возможность использовать образующиеся при переработке химические соединения повторно или получать из них полезные продукты.

Для решения поставленных задач в работе были использованы современные физико-химические методы исследований: фотоколориметрический, гравиметрический, кроматографический, атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый, а также ИК-спектроскопия.

Положения диссертационной работы, выносимые на защиту

- 1. Результаты исследований сорбционного извлечения ионов урана и ртути углегуминовыми препаратами ИЗ уран-И ртутьсодержащих декантатов пульпохранилищ жидких радиоактивных отходов и ртутьсодержащих строительных обеспечивающих ИХ иммобилизацию отходов, В нерастворимой матрице, адаптированной к природе.
- 2. Способ иммобилизации ртути в твердых отходах, содержащих оксид ртути и металлическую ртуть, включающий стадии окисления металлической ртути водным раствором пероксида водорода и осаждение ртути в виде основного карбоната ртути (+2) путем обработки твердых отходов углекислым газом в автоклаве при давлении углекислого газа 1,5-2,5 МПа.
- 3. Условия количественного гидролиза нитрата карбамида в нитрат аммония, который может быть использован в качестве десорбирующего реагента в гидрометаллургии урана.

Личный вклад автора состоит в планировании и проведении расчетных и экспериментальных работ, обработке и обсуждении полученных результатов, разработке технологических схем и подготовке их к публикации.

Степень достоверности и апробация результатов диссертационного исследования подтверждается использованием современных инструментальных методов анализа, согласованием теоретических и экспериментальных результатов, полученных с использованием статистической обработки результатов экспериментов. Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными, наглядно представленными в приведенных таблицах и рисунках.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: на X международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров» (Россия, Томск, 2020), на конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность» (Россия, Севастополь, 2017), на

V международной конференции «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (Россия, Томск, 2016), на IV международной конференции «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства» (Россия, Краснодар, 2015), на VII международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности» (Казахстан, Алма-Ата, 2014), отраслевая научно-техническая конференция «Технология и автоматизация атомной промышленности «ТААЭП-2014» (Россия, Северск, 2014), на VIII Российской конференции по радиохимии (Россия, Железногорск, 2015), на Х Юбилейной российской научной конференции «Радиационная защита и радиационная безопасность ядерной технологии» (Россия, Москва, 2015), В международном симпозиуме «Ртуть в биосфере: экологические аспекты» (Россия, Новосибирск, 2015), на международной научной конференции «Ломоносов-2014» (Россия, Москва, 2014).

Публикации. результаты диссертации изложены в 18 научных публикациях, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК России, 2 статьи в журналах, входящих в базу данных Scopus и Web of Science, а также получен патент Российской Федерации.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка используемых источников, включающего 160 наименований. Объем работы составляет 158 страниц, в том числе 43 таблицы, 51 рисунок и 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В введении обосновывается актуальность работы, приводятся цели и задачи исследования, формулируются научная новизна и положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, апробация работы, сведения о публикациях, объеме и структуре диссертации.

В первой главе представлен обзор литературных данных по методам переработки жидких радиоактивных отходов. Отмечено, что наиболее перспективными для очистки водной чаши пульпохранилища и создания геохимических барьеров на пути миграции урана и ртути являются природоадаптированные сорбенты на основе гуминовых кислот (ГК).

Анализ методов демеркуризации показал, что при переработке больших объемов предпочтительнее использовать способы, направленные на снижение подвижности ртути и общей токсичности отходов за счет изменения ее подвижной формы в отходах до химического водонерастворимого состояния. С этой точки зрения одним из перспективных вариантов демеркуризации является газохимическая карбонизация ртути.

Рассмотрены методы денитрации растворов применительно к рафинатам экстракционного аффинажа урана. В настоящее время одним из перспективных, позволяющих минимизировать непроизводительные потери азотной кислоты, считается способ карбамидной денитрации, в процессе которого накапливается нитрат карбамида ($CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$). Однако вопрос эффективного обращения с $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ не решен. В связи с этим разработка способов утилизации и(или) переработки $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ является актуальной.

Вторая глава посвящена описанию условий получения углегуминовых препаратов (УГП) и методик исследований, экспериментальных установок, также дана характеристика используемых реагентов и приведены методы физико-химического анализа, использованные для идентификации и установления физико-химических характеристик изучаемых процессов.

В работе были использованы бурые угли Назаровского месторождения Канско-Ачинского угольного бассейна (содержание ГК до 42%, влажность 11%) «Разрез Сереульский» (Назаровский район Красноярского края) и бурые угли «Разрез Итатский» (влажностью 25-26%, Тяжинский район Кемеровской области, территориально относится к Канско-Ачинскому угольному бассейну).

Для получения УГП из бурого угля использовали планетарную мельницуактиватор «АГО-2». Определение общего выхода ГК в буром угле осуществляли по методике, изложенной в ГОСТ 9517-94.

В экспериментах по изучению сорбции ионов урана и ртути на УГП в пробу раствора добавляли навеску УГП. Полученную суспензию тщательно перемешивали в течение 3 минут и оставляли на 5 суток для установления равновесия. Далее суспензию фильтровали, и в фильтрате определяли содержание ионов урана и ртути. Определение урана проводили по методике фотометрического анализа с помощью арсеназо ІІІ. Концентрацию ионов ртути определяли методом титрования. Контроль за содержанием элементов в растворе дополнительно осуществляли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивной связанной плазмой iCAP 6300 Duo.

Значения рН растворов определяли с помощью иономера И-120.1 с использованием стеклянного (ЭСЛ-43-07) и вспомогательного (ЭВЛ-1М3) электродов.

ИК-спектры твердофазных образцов до и после сорбции записывали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700. Образцы готовили в виде таблеток с КВr.

Рентгенофлуоресцентные спектры (РФлА) продуктов сорбции и окислительного обжига УГП регистрировали на рентгенофлуоресцентном спектрометре Quant'X.

Распределение частиц УГП по размерам определяли на лазерном анализаторе частиц Analysette-22a фирмы Fritsch (Германия).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия) (база данных JCPDS PDF-4).

Исследования по газохимической карбонизации ртути проводили на лабораторной установке, представленной на рисунке 1.

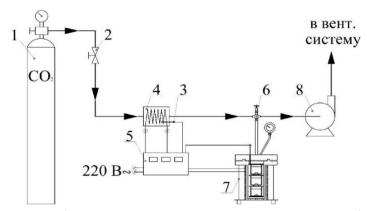


Рисунок 1 — Схема лабораторной установки газохимической карбонизации ртути

В реактор 7 загружали порцию образцов в стеклянных кассетах, закрывали крышкой и устанавливали в печь с электронагревом. Из баллона 1 через кран тонкой регулировки подавали СО₂ в реактор. После набора давления баллон 1 и кран 2 закрывали и выводили температура печи на заданную величину с использованием блока управления и контроля температуры 5. Для ускоренного прогрева реактора предусмотрен нагреватель 4. После завершения эксперимента СО₂ сбрасывали в вентиляцию, охлаждали реактор 7, извлекали образцы и направляли их на анализ. Класс опасности ртутьсодержащих отходов устанавливали в «Центре лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу» г. Новосибирск.

Кристаллы $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ получали при добавлении к концентрированной азотной кислоте сухого карбамида. Полученный раствор охлаждали до 277 К. Выпавшие в осадок белые кристаллы $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ отфильтровывали и промывали небольшим количеством дистиллированной воды, а затем сушили в эксикаторе в течение 24 ч.

Эксперименты по гидролизу проводили в интервале температур от 343 до 423 К. До 378 К гидролиз $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ проводили в лабораторной установке, которая состояла из стеклянной круглодонной колбы объемом 250 мл с обратным холодильником. Колбу с раствором помещали в водяной термостат ($\Delta t \pm 0.5^{\circ}$).

Процесс гидролиза $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ при повышенной давлении проводили в течение 4 ч в лабораторном автоклаве объемом 70 мл (материал — сталь 12X18H10T), помещённом в воздушный термостат ($\Delta t \pm 1,0^{\circ}$), в интервале температур от 378 К до 423 К. Объем рабочего раствора составлял 50 мл. В процессе гидролиза давление в автоклаве возрастало до 20-25 атм.

ИК-спектры, используемых в работе карбамида и $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$, записывали в области 4000–400 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре DFS-85 (Bruker) в таблетках КВr, а ИК-спектры исходных и полученных растворов в области 4000–800 см⁻¹ в каплях растворов между стеклами из флюорита (CaF_2).

Степень гидролиза $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ (α) определяли по накоплению продуктов гидролиза — ионов NH_4^+ и CO_2 . Спектрофотометрический анализ ионов NH_4^+ осуществляли с использованием реактива Несслера на спектрофотометре DR/2010 фирмы «НАСН». Анализ газообразных продуктов реакции проводили на лабораторном газовом хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности.

В исследованиях аффинажного применения $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ в качестве экстрагента использовали 23%-ный раствор ТБФ в органическом разбавителе РЭД-3М.

В третьей главе приведены данные по определению условий получения УГП из бурых углей Канско-Ачинского угольного бассейна и результаты исследований их использования в качестве сорбента ионов урана и ртути в статических условиях.

В результате проведенных исследований определено, что при ускорении мелящих шаров 1000 м/c^2 планетарной мельницы АГО-2, времени обработки в течение 20 мин и добавлении реагентов — карбоната натрия или перкарбоната натрия, содержание ГК в бурых углях ОАО «Разрез Сереульский» увеличивается с 21,5% до 56%, а в углях ОАО «Разрез Итатский» с 13,2% до 30%. В обоих случаях при добавлении перкарбоната натрия максимальный выход ГК достигается быстрее. Полученные образцы УГП имеют средний размер 36 мкм, а их рассчитанная удельная площадь поверхности составила $1,319 \text{ м}^2/\text{см}^3$.

Исследование состава реального декантата показало, что его pH составляет 7,5 и в растворе содержится до $400 \text{ мг/л CO}_3^{2-}$ ионов и до 2 г/л NO_3^{-} . В виду повышенной концентрации CO_3^{2-} и NO_3^{-} ионов в декантате пульпохранилища был сделан вывод, что уран в растворе находится в виде устойчивого комплексного иона $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ (U), а ртуть в виде иона Hg^{2+} (Hg). Исходя из этого модельные водные растворы готовили растворением в них кристаллов $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ или $Hg(NO_3)_2$.

Кривые сорбции урана и ртути из модельных растворов при добавке УГП (ГК = 15.8%) от 0.5 до 25 г/л при температуре 298 К представлены на рис. 2.

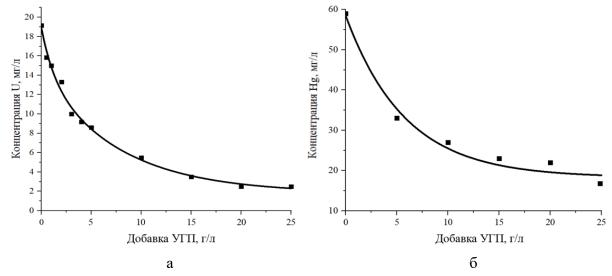


Рисунок 2 — Кривые сорбции из модельных растворов при различной добавке УГП (ГК = 15,8%) при 298 К: а - ионов урана; б - ионов ртути

Для описания сорбционных процессов ионов U и Hg использовали уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина. Наилучшее согласование с полученными результатами показала изотерма Фрейндлиха (табл. 1), что указывает на неоднородность адсорбционных мест в УГП.

Таблица – 1. Значения констант уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина для сорбции ионов U и Hg на УГП

	Уравнен	ие Ленгю	мра	Уравнени	е Фрейнд	ілиха	•	ие Дубин ушкевича		Уравне	ние Темк	гина
Ион	$A_{max}, \ _{MMOЛЬ/\Gamma}$	К	\mathbb{R}^2	A _{max} , ммоль/г	К	\mathbb{R}^2	А _{тах} , ммоль/г	Е, кДж/ моль	\mathbb{R}^2	А _{тах} , ммоль/г	К	\mathbb{R}^2
[UO ₂ (CO ₃) ₃] ⁴ -	-0,03	-0,1	0,77	1,035	120,1	0,98	2,14	7,8	0,98	1	344,1	0,94
Hg ²⁺	-0,6	-0,1	0,99	1,25	22,39	0,99	0,57	8,39	0,99	3,5	10,59	0,99

Полученные значения свободной энергии (E) по уравнению Дубинина-Радушкевича позволили сделать вывод, что адсорбция Нд происходит по механизму ионного обмена, тогда как адсорбция U осуществляется за счет физического взаимодействия. Для уточнения механизма взаимодействия УГП с U и Нд были записаны их ИК-спектры до и после сорбции из модельных растворов, которые представлены на рис. 3, а. Полученные результаты полностью подтвердили выводы о механизме адсорбции Нд и U на УГП, сделанные на основе значений E, полученных по уравнению Дубинина-Радушкевича.

После контакта УГП с реальным декантатом пульпохранилища был снят его $P\Phi$ лА-спектр (рис. 3, б), на котором присутствуют пики, относящиеся к U и Hg, что свидетельствует о поглощение этих ионов УГП из реальных декантатов.

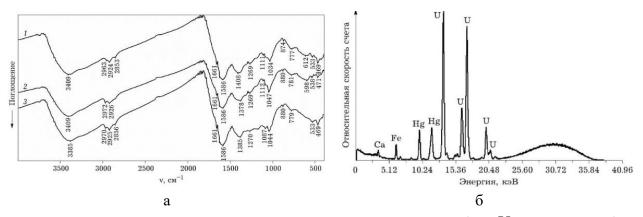


Рисунок 3 — Спектры УГП: а — ИК: 1 — исходный, 2 — после сорбции U; 3 — после сорбции Hg; 6 — РФлА после контакта УГП с реальным декантатом

При исследовании сорбции U и Hg на УГП из реальных декантатов пульпохранилища ПАО «НЗХК» в них добавляли навеску УГП с содержанием гуматов 15,8 % или 55,0 %. Процесс сорбции изучали при температуре 298 К.

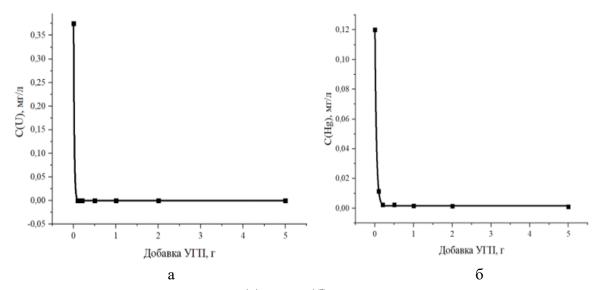


Рисунок 4 — Кривые сорбции U (a) и Hg (б) из реального декантата при добавке УГП (ГК = 55%) при температуре 298 К

Результаты исследований показали, что УГП с содержанием ГК = 55% в статических условиях при рН 7,5 удаляют U и Hg на 100% из модельных растворов и реальных декантатов пульпохранилища ПАО «НЗХК». На основании полученных данных разработаны рекомендации по внесению УГП в пульпохранилище ПАО «НЗХК» для очистки от U и Hg.

В четвертой главе рассматриваются теоретические и экспериментальные результаты исследований по взаимодействию углекислого газа (CO_2) с оксидом ртути (HgO) с получением труднорастворимого в воде основного карбоната ртути ($HgCO_3 \cdot 2HgO$). Результаты термодинамического анализа показали, что в диапазоне температур от 273 до 373 К равновесие реакции (1) необратимо сдвинуто в сторону образования $HgCO_3 \cdot 2HgO$.

$$3HgO_{(T)} + CO_{2(\Gamma)} \rightarrow HgCO_3 \cdot 2HgO_{(T)} + Q \tag{1}$$

эффективность Hg процесса газохимической карбонизации экспериментальной работе обработки исследовали влияние времени HgO углекислым порошкообразного газом, его давления температуры. Эксперименты проводили на лабораторной установке, представленной на рис. 1.

При установлении влияния времени на конверсию HgO в HgCO₃·2HgO использовали образцы HgO массой 0.5 г, помещенные в воду объемом 25 мл. Образец обрабатывался CO_2 при температуре 293 К и давлении 2.5 МПа. В результате было определено, что содержание HgO в растворе после 5 ч снижается в \sim 3 раза (рис. 5, a).

Для определения влияния температуры на взаимодействие HgO и CO₂ навеску HgO массой 2 г помещали в 40 мл воды и обрабатывали 5 ч при давлении 2,53 МПа. Температуру варьировали в диапазоне от 293 до 323 К. В результате показано, что при повышении температуры обработки резко возрастает выход HgCO₃·2HgO (рис. 5, б).

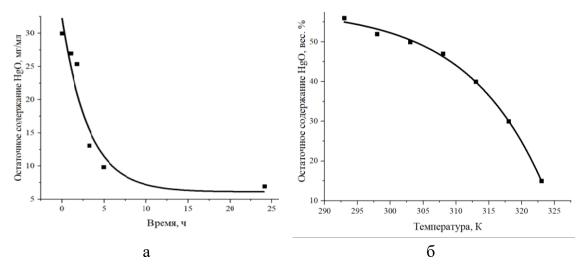


Рисунок 5 — Зависимость содержания HgO после обработки CO_2 : а — от времени обработки CO_2 ; б — от температуры обработки CO_2

При исследовании влияния давления CO_2 на выход $HgCO_3\cdot 2HgO$ навеску HgO массой 2 г помещали в 20 мл воды и выдерживали в течение 24 ч при 293 К. Давление CO_2 варьировали в диапазоне от 0,51 до 2,53 МПа. Количественный анализ показал, что с повышением давления CO_2 выход $HgCO_3\cdot 2HgO$ увеличивается.

По данным РФА во всех исследованных случаях при взаимодействии HgO с CO₂ продукты представляют собой смесь HgO и HgCO₃·2HgO. На рис. 6 в качестве примера представлены дифрактограммы исходного HgO и образцов после их взаимодействия с CO₂ в течение от 1 до 24 ч. Идентифицирование фазы HgCO₃·2HgO было проведено с использованием карточки JCPDS № 32-0657.

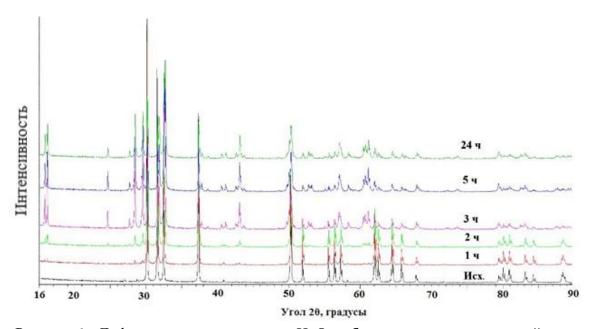


Рисунок 6 – Дифрактограммы исходного HgO и образцов после их взаимодействия с CO₂

Таким образом, было определено, что наиболее эффективно процесс взаимодействия HgO с CO₂ протекает при 323 К и давлении 2,53 МПа в течение 5 ч. Степень превращения HgO в HgCO₃·2HgO при этих условиях составляет 85%. Для определения энергии активации процесса конверсии HgO в HgCO₃·2HgO при обработке CO₂ были получены изотермы при 293 и 303 К и давлении 2,53 МПа. Значение кажущейся энергии активации данной реакции составило 14 кДж/моль. Это указывает, что для ускорения взаимодействия реагентов требуется интенсификация массообменных процессов.

На основании полученных данных была предложена двухступенчатая технологическая схема для проведения процесса окислительно-газохимической иммобилизации ртути, представленная на рис. 7.

В данной схеме реализована возможность обработки ртутьсодержащих грунтов в обогреваемом автоклаве при температуре 293 К с 2,5% раствором H_2O_2 и CO_2 при давлении от 2,03-2,53 МПа в течение 1 ч. Далее пульпа нагревается до температуры от 323 до 333 К и выдерживается около 4 ч. После разделения суспензии сгущением и фильтрованием твердая фаза направляется на захоронение, а H_2O_2 в промежуточную емкость на доукрепление и, далее, на обработку новой партии ртутьсодержащих грунтов. CO_2 используется повторно или сбрасывается в атмосферу. Использование для иммобилизации H_2 в твердых отходах H_2O_2 и CO_2 позволяет отойти от использования токсичных реагентов и исключить образование вторичных отходов.

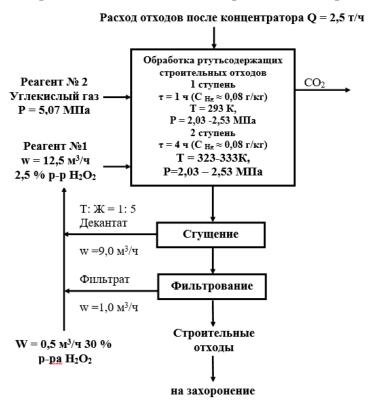


Рисунок 7 — Технологическая схема окислительно-газохимической переработки ртутьсодержащих отходов

В ФГБУ «ЦЛАТИ по СФО» было проведено биотестирование проб строительных и промышленных грунтов для определения класса опасности отходов после газохимической иммобилизации ртути по предложенной схеме. Установлено, что класс опасности ртутьсодержащих строительных отходов понижается с 3-го до 4-го, а грунта с 4-го до 5-го, что свидетельствует об эффективности разработанного способа.

В пятой главе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований реакции гидролиза $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ с получением нитрата аммония (NH_4NO_3) без или с добавлением азотной кислоты (HNO_3) при атмосферном или повышенном давлении. Термодинамический анализ реакции гидролиза $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ без и в присутствии HNO_3 , показал принципиальную возможность получения NH_4NO_3 в диапазоне температур от 280 до 480 К по реакциям 2 и 3.

$$CO(NH2)2·HNO3 + 2H2O \rightarrow NH4NO3 + NH4HCO3$$
 (2)

$$CO(NH3)3·HNO3 + 2H2O + HNO3 \rightarrow 2NH4NO3 + CO2$$
(3)

В экспериментальных исследованиях гидролиза $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ без HNO_3 использовали его раствор с концентрацией 200 г/л с pH=0,5, а в присутствии HNO_3-200 г/л $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3 + 100$ г/л HNO_3 с pH=0,3.

В результате было показано, что на степень гидролиза $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ при атмосферном давлении влияет температура, концентрации $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ и HNO_3 . При этом максимальная степень конверсии $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ в NH_4NO_3 при атмосферном давлении не превышает 50 %. Рассчитанная кажущаяся энергия активации (E_a) процесса гидролиза $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ без добавки HNO_3 при атмосферном давлении составила 88,4 кДж/моль, что указывает на протекание процесса в кинетической области.

С целью уточнения качественного состава продуктов реакции гидролиза $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ при атмосферном давлении без добавки HNO_3 были записаны ИК-спектры гидролизата $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ (200 г/л), полученного при 363 К в течении 20 ч, а также водных растворов $CO(NH_2)_2$ (200 г/л), $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ (200 г/л) и смешанного раствора NH_4NO_3 и NH_4HCO_3 с концентрациями каждого компонента 200 г/л. Проведенное ИК-спектроскопическое исследование позволило сделать вывод о том, что гидролиз $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ при 363 К протекает полностью без образования полупродуктов.

При гидролизе $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ при температуре более 373 К в автоклаве наблюдается повышение давления, связанное с накоплением CO_2 . Давление в автоклаве определяется степенью гидролиза, на которую, как показали исследования, влияют температура и время процесса. Определено, что гидролиз $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ с концентрацией 200 г/л за 4 ч в автоклаве при 423 К осуществляется на 94 % (рис. 8, а).

Рассчитанная кажущаяся энергия активации (E_a) процесса гидролиза $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ без добавки HNO_3 при давлении 2,9 МПа составила 28,9 кДж/моль, что сопоставимо с энергией активации ферментативного (уреаза) гидролиза карбамида.

Влияние добавки HNO₃ на процесс гидролиза $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ исследовали в диапазоне температур от 383 до 423 К в течение 4 ч. Кислоту добавляли в эквимолярном количестве. Полученные данные указывают, что уже при 403 К достигается 100% степень гидролиза $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ (рис. 8, б). Это позволяет сделать вывод, что присутствие HNO_3 ускоряет процесс гидролиза $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ за счет связывания выделяющегося аммиака.

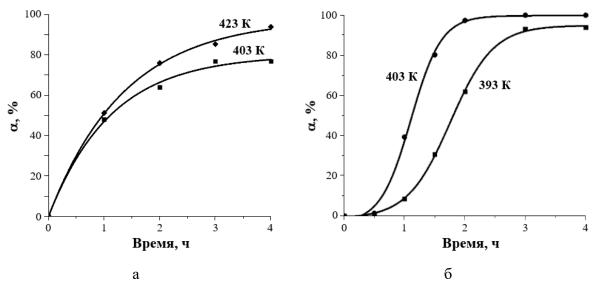


Рисунок 8 — Степень гидролиза (α , %) CO(NH₂)₂·HNO₃ в автоклаве (2,9 МПа): а — без добавки HNO₃; б — с добавкой HNO₃

Таким образом, было установлено, что полностью гидролиз $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ с образованием NH_4NO_3 протекает в автоклаве при температуре 403 К в течение 1,5–2 ч и добавке эквимолярного количества HNO_3 .

Переработку $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ предполагается осуществлять в промышленных условиях на месте использования NH_4NO_3 . Доставку до потребителя $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ предполагается осуществлять в твёрдом виде, а его гидролиз проводить на месте. Полученный раствор NH_4NO_3 после корректировки pH может быть использован в качестве десорбирующего реагента на стадии нитратной десорбции урана, например, на первичных урановых предприятиях.

Таблица 2 – Состав урансодержащих растворов

Соединение	Растворы, г/л		
Собдинение	Нитратно-карбамидный	Азотнокислый	
UO ₂ (NO ₃) ₂ (по U)	70,0	70,0	
HNO ₃	30,0	30,0	
CO(NH ₂) ₂ ·HNO ₃	75,0	-	

Таблица 3 – Условия экстракции урана из исходных растворов

Параметр	Показатель
Соотношение фаз на экстракции, О:В	1:1
Время контакта фаз на экстракции, мин	5
Число ступеней экстракции	4
Температура экстракции, К	293
Частота вращения мешалки, мин ⁻¹	1000

В результате было установлено, что емкость экстрагента по урану из нитратно-карбамидного раствора достигает 98,0 г/л, а из азотнокислого раствора 72 г/л, что объясняется большей кислотностью исходного нитратно-карбамидного раствора. При этом было установлено, что по мере насыщения экстрагента ураном в нитратно-карбамидом растворе расслаивание фаз ускоряется до 60 с по сравнению с азотнокислотным — 175 с.

В результате 4 ступеней экстракции остаточная концентрация рафинатов по урану снижается в нитратно-карбамидном растворе до 13,6 и до 14,1 мг/л в азотнокислом растворе. При охлаждении рафината, полученного после 4-й ступени экстракции из нитратно-карбамидного раствора, до 273 K, выпадает плотный осадок $CO(NH_2)_2$ · HNO_3 (25–30% от объема раствора), который можно утилизировать или повторно использовать.

При твердофазной реэкстракции урана из насыщенного экстракта на первой ступени извлекается не менее 95,5% урана, а на второй ступени — до 4,5% урана. Полученные результаты позволяют утверждать, что присутствие $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ в исходном растворе не препятствует количественному извлечению урана из экстракта. Условия проведения твердофазной экстракции представлены в табл. 4.

Для оценки накопления избытка $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ при экстракционном аффинаже урана проводили в условиях, когда растворение U_3O_8 происходит при избытке HNO_3 в интервале 0,0–2,0 моль/л, а доводку концентрации HNO_3 в рафинате до 2,0 моль/л обеспечивали добавкой $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$. Исследования показали, что при этих условиях накопление $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ в технологическом цикле практически отсутствует и он полностью может быть использован как донор HNO_3 в процессах растворения U_3O_8 и коррекции кислотности исходного раствора перед экстрагированием урана $TБ\Phi$ в органическом разбавителе PЭД-3M.

Таблица 4 – Условия твердофазной реэкстракции урана

Параметр	Показатель
Реэкстрагент	Раствор углеаммонийных солей –
	17,5% мас. + 5% мас. NH4OH
Соотношение фаз на реэкстракции, О:В	1:1
Время контакта фаз при реэкстракции, мин	30
Число ступеней реэкстракции	2
Температура, К	293
Частота вращения мешалки, мин ⁻¹	1000

На основании полученных данных по исследованию гидролиза $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ и его использования в экстракционном аффинаже урана предложена технологическая схема ведения экстракционного аффинажа урана, включающая стадии использования $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ и(или) его переработки с получением NH_4NO_3 , представленная на рис. 9.

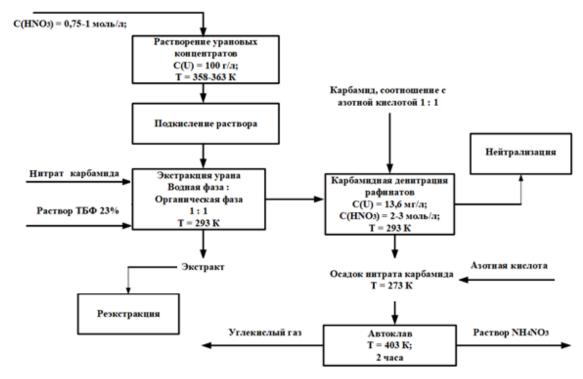


Рисунок 9 — Технологическая схема экстракционного аффинажа урана, включающая стадии использования CO(NH₂)₂·HNO₃

Предложенная технологическая схема включает растворение U_3O_8 в HNO_3 , перед экстракцией в раствор $UO_2(NO_3)_2$ добавляют $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$, рафинат после экстракции подвергают карбамидной денитрации с отделением осадка $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$. Образующийся $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ может быть возвращен в голову технологического цикла или выведен из него и гидролизован в автоклаве до NH_4NO_3 и

далее использован в качестве десорбирующего раствора на уранодобывающих предприятиях.

- В заключении подведены основные итоги диссертационного исследования, сформулированы основные результаты и выводы:
- 1. Анализ публикаций по обезвреживанию радиоактивных и техногенных отходов, а также по утилизации нитрата карбамида позволил обосновать выбор углегуминовых препаратов для очистки водной чаши пульпохранилищ от ионов урана и ртути, газохимическую карбонизацию ртути для ее иммобилизации в твердых отходах, а также использование нитрата карбамида в процессе экстракционного аффинажа урана и для получения из него нитрата аммония.
- 2. Выбраны условия получения углегуминовых препаратов из бурого угля ОАО «Разрез Сереульский» и ОАО «Разрез Итатский» Канско-Ачинского угольного бассейна и определено, что при ускорении мелящих шаров 1000 м/с² планетарной мельницы АГО-2, времени обработки 20 мин и добавлении реагентов карбоната натрия или перкарбоната натрия, содержание гуминовых кислот в бурых углях ОАО «Разрез Сереульский» увеличивается с 21,5% до 56%, а в углях ОАО «Разрез Итатский» с 13,2% до 30%. В обоих случаях при добавлении перкарбоната натрия максимальный выход гуминовых кислот достигается быстрее.
- 3. В результате проведенных исследований процесса сорбции в статических условиях показано, что углегуминовые препараты удаляют на 100% ионы урана и ртути из модельных растворов и реальных декантатов пульпохранилища ПАО «НЗХК». Процесс сорбции ионов ртути и урана на углегуминовых препаратах включает процессы ионного обмена и физического взаимодействия, температура в интервале от 279 до 298 К практически не влияет на процесс сорбции, а сорбционное равновесие достигается в течение 5 суток. Сорбционная способность УГП в статических условиях составляет 1,035 ммоль U/г и 1,25 ммоль Нg/г. Полученные данные позволили разработать рекомендации по внесению углегуминового препарата в пульпохранилище ПАО «НЗХК».
- 4. Результаты термодинамического анализа и экспериментальных исследований взаимодействия оксида ртути (+2) с углекислым газом показали, что единственным продуктом реакции является основной карбонат ртути (+2). Определено, что наиболее эффективно процесс взаимодействия оксида ртути (+2) с углекислым газом протекает при 323 К и давлении 2,5 МПа в течение 5 часов. Степень превращения оксида ртути (+2) в основной карбонат ртути (+2) при этих условиях составляет 85%. Значение кажущейся энергии активации данной реакции составляет 14 кДж/моль. Это указывает, что для ускорения взаимодействия реагентов требуется интенсификация массообменных процессов.
- 5. Разработан способ двухступенчатой окислительно-газохимической переработки ртутьсодержащих отходов, который заключается в предварительном переводе металлической ртути в оксид ртути (+2) путем обработки пульпы пероксидом

водорода, а затем углекислым газом для получения нерастворимого основного карбоната ртути (+2). Согласно протоколам испытаний токсичности образцов строительных отходов и грунтов, полученных в «Центре лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу» (г. Новосибирск), предложенный способ газохимической карбонизации ртутьсодержащих отходов позволяет снизить класс опасности строительных отходов с 3-го (умеренно опасные отходы) до 4-го (малоопасные отходы), а грунтов с 4-го (малоопасные отходы) до 5-го (практически неопасные отходы).

- 6. Результаты термодинамического анализа и экспериментальных исследований гидролиза нитрата карбамида и его смеси с азотной кислотой показали, что единственным продуктом реакции является нитрат аммония. Установлено, что при повышенном давлении введение в реакционный объём эквимолярного количества азотной кислоты увеличивает скорость гидролиза нитрата карбамида в 2 раза и не препятствует полноте его превращения в нитрат аммония. Значение кажущейся энергии активации гидролиза нитрата карбамида составляет 28,9 кДж/моль, что сопоставимо с энергией активации ферментативного (уреаза) гидролиза карбамида. Полученный по данному способу раствор нитрата аммония после коррекции рН можно использовать в качестве десорбирующего реагента в гидрометаллургии урана.
- 7. Исследовано влияние добавки нитрата карбамида в экстракционном аффинаже урана на емкость экстрагента (23%-ный ТБФ в органическом разбавителе РЭД-3М), полноту реэкстракции урана из насыщенного экстрагента, а также остаточную концентрацию урана в азотнокислом рафинате. Установлено, что емкость экстрагента по урану для нитратно-карбамидного и азотнокислого растворов сопоставима, что позволяет использовать нитрат карбамида в качестве высаливателя уранилнитрата. Остаточная концентрация урана в рафинате после карбамидной денитрации не превышает 14,1 мг/л. При твердофазной реэкстракции урана из насыщенного экстракта на первой ступени извлекается не менее 95,5% урана, а на второй ступени до 4,5% урана. Полученные результаты позволяют утверждать, что присутствие нитрата карбамида в исходном растворе не препятствует количественному извлечению урана из экстракта.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК

- 1. Островский, Д.Ю. Гидролиз продуктов карбамидной денитрации азотнокислых рафинатов экстракционного аффинажа урана / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, И.И. Жерин, Н.Б. Егоров, Д.Ю. Островский // Альтернативная энергетика и экология. 2017. № 13-15(225-227). С. 100-110.
- 2. Островский, Д.Ю. Использование углегуминовых препаратов для локализации урана и ртути в жидких и твердых производственных стоках предприятий ГК

- "Росатом" / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, В.В. Цивелев, А.В. Бабушкин, Д.Ю. Островский, Н.Б. Егоров, С.Н. Чегринцев // Химия в интересах устойчивого развития. -2016. Т. 24. № 6. С. 781-787.
- 3. Островский, Д.Ю. Газохимическая карбонизация ртути в производственных отходах / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, И.М. Белозеров, А.В. Бабушкин, Д.Ю. Островский, В.А. Минин // Химия в интересах устойчивого развития. -2014. Т. 22. № 2. С. 157-162.

В зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science

- 4. Ostrovskii, D.Y. Use of carbamide nitrate in the hydrometallurgy of uranium / Y.V. Ostrovskii, G.M. Zabortsev, D.Y. Ostrovskii // Radiochemistry. 2020. T. 62. № 5. C. 624-628.
- 5. Ostrovskii, D.Y. Hydrolysis of urea nitrate concentrated solutions / D.Y. Ostrovskii, G.M. Zabortsev, Y.V. Ostrovskii // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. − 2020. − T. 331. − № 5. − C. 158-165.

Патенты

6. Способ иммобилизации ртути в твердых отходах: пат. № 2541258 С1 Российская Федерация, МПК С22В 43/00, С22В 3/04. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Белозеров И.М., Бабушкин А.В., Островский Д.Ю., Минин В.А. — № 2013133517/02: заявл. 18.07.2013: опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4.

Публикации в прочих научных изданиях

- 7. Островский, Д.Ю. Детоксикация твёрдых ртутьсодержащих отходов / Д.Ю. Островский, А.Ю. Островский // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров. Сб. тезисов докладов X Международной научно-практической конференции. Томск, 2020. С. 123.
- 8. Островский, Д.Ю. Дезактивация техногенных водоемов предприятий ГК «Росатом» / Д.Ю. Островский, С.А. Буймов // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров. Сб. тезисов докладов X Международной научно-практической конференции. Томск, 2020. С. 124.
- 9. Островский, Д.Ю. Использование углегуминовых препаратов для обработки декантатов пульпохранилищ урановых производств / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, В.А. Черноок, Д.Ю. Островский // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность. Сб. статей по материалам научно-практической конференции с международным участием. Севастополь, 2017. С. 1020-1023.

- 10. Островский, Д.Ю. Применение углегуминовых препаратов для детоксикации промышленных отходов и техногенных водоемов от урана и ртути / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, И.И. Жерин, Д.Ю. Островский // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Материалы V Международной конференции. Томск, 2016. С. 496-499.
- 11. Островский, Д.Ю. Понижение класса опасности ртутьсодержащих твердых отходов / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, Д.Ю. Островский // Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства. Материалы IV международной научной экологической конференции (с участием экологов Азербайджана, Армении, Беларуси, Германии, Грузии, Казахстана, Киргизии, Латвии, Ливана, Молдовы, Приднестровья, России, Словакии, Узбекистана и Украины). Краснодар, 2015. С. 602-605.
- 12. Островский, Д.Ю. Газохимическая иммобилизация ртути в твёрдых производственных отходах / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, И.М. Белозёров, Д.Ю. Островский // VII Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы урановой промышленности». Алма-Ата, 2014. С. 362-367.
- 13. Островский, Д.Ю. Использование гуматов для детоксикации техногенных ураноперерабатывающих предприятий водоёмов И загрязнённых Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, Д.Ю. Островский, И.Ю. Журкеева VII Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы урановой промышленности». – Алма-Ата, 2014. – С. 378-384.
- 14. Островский, Д.Ю. Понижение класса опасности твёрдых промышленных отходов, загрязненных ртутью / Ю.В. Островский, И.М. Белозёров, Г.М. Заборцев, Д.Ю. Островский // Отраслевая научно-техническая конференция, посвященная 55-летию СТИ НИЯУ МИФИ «Технология и автоматизация атомной промышленности «ТААЭП-2014». Северск, 2014. С. 18.
- 15. Островский, Д.Ю. Применение углегуминовых препаратов для иммобилизации радиоактивных металлов в производственных отходах / Ю.В. Островский, В.Г. Глушков, Г.М. Заборцев, Д.Ю. Островский // VIII Российская конференция по радиохимии. Железногорск, 2015. С. 308.
- 16. Островский, Д.Ю. Углегуминовые препараты перспективный реагент для обращения с производственными отходами предприятий ГК «РОСАТОМ» / Ю.В. Островский, В.Г. Глушков, Г.М. Заборцев, Д.Ю. Островский // Сб. тезисов докладов X Юбилейной российской научной конференции «Радиационная защита и радиационная безопасность в ядерных технологиях». Москва, 2015. С. 199-200.
- 17. Островский, Д.Ю. Иммобилизация ртути в твёрдых и жидких производственных отходах/ Ю.В. Островский, И.М. Белозёров, Г.М. Заборцев, А.В. Бабушкин, Д.Ю. Островский, В.А. Минин // Второй Международный Симпозиум «Ртуть в биосфере: Эколого-геохимические аспекты». Новосибирск, 2015. С. 279-282.