

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИХ ИНСТИТУТ»**

На правах рукописи

Островский Дмитрий Юрьевич
**РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ
УРАН- И РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

2.6.8 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук, доцент
Егоров Николай Борисович

Томск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Отходы предприятий фабрикации ядерного топлива	13
1.2 Пульпохранилища предприятий фабрикации ядерного топлива.....	14
1.3 Ртутная проблематика атомной промышленности	32
1.4 Денитрация азотнокислых экстракционных рафинатов	39
1.5 Предприятия фабрикации ядерного топлива в РФ	44
1.6 Выводы по главе 1	47
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	49
2.1 Методы получения и исследований сорбционных свойств углегуминовых препаратов	49
2.2 Методы исследований газохимической карбонизации ртути	52
2.3 Методы исследований в экспериментах по гидролизу нитрата карбамида и по его применению в экстракции урана	55
2.4 Методология исследований	57
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СПОСОБА УДАЛЕНИЯ УРАНА И РТУТИ ИЗ ДЕКАНТАТОВ ПУЛЬПОХРАНИЛИЩ.....	59
3.1 Получение углегуминовых препаратов из бурых углей	59
3.2 Исследование растворимости полученных углегуминовых препаратов.....	64
3.3 Определение значений pH осаждения урана из декантатов	64
3.4 Сорбция урана и ртути углегуминовыми препаратами	66
3.4 Выводы по главе 3	84
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА СПОСОБА ГАЗОХИМИЧЕСКОЙ КАРБОНИЗАЦИИ РТУТИ	86
4.1 Термодинамический анализ взаимодействия оксида ртути (+2) с углекислым газом	86
4.2 Результаты исследований газохимической карбонизации ртути	90

4.3 Технологическая схема двухступенчатой газохимической карбонизации ртути в производственных отходах	98
4.4 Выводы по главе 4.....	100
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НИТРАТА КАРБАМИДА	101
5.1 Термодинамический анализ реакции гидролиза нитрата карбамида	102
5.2 Исследование гидролиза нитрата карбамида при атмосферном давлении	105
5.3. Исследование автоклавного гидролиза нитрата карбамида	114
5.4 Использование нитрата карбамида в аффинаже урана	121
5.5 Технологическая схема аффинажа урана, включающая стадии применения нитрата карбамида.....	125
5.6 Выводы по главе 5.....	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
ВЫВОДЫ	129
ПРИЛОЖЕНИЕ А	132
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	133
ПРИЛОЖЕНИЕ В	134
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	135
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	142

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ЯТЦ – ядерный топливный цикл;

ПАО «МСЗ» - Машиностроительный завод;

ПАО «НЗХК» - Новосибирский завод Химконцентратов;

ПАО «СХК» - Сибирский Химический Комбинат;

АО «КЧХК» - Кирово-Чепецкий Химический Комбинат;

ЖРО – жидкие радиоактивные отходы;

РАО – радиоактивные отходы;

ПДК – предельно допустимые концентрации;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

АУТК – аммоний-уранил трикарбонатный комплекс;

Твэл – тепловыделяющий элемент;

ПУГР – промышленный уран-графитовый реактор;

ТМ – тяжелые металлы;

ГК – гуминовые кислоты;

ФК – фульвокислоты;

ФГ – функциональные группы

ГВ – гуминовые вещества;

УГП – углегуминовые препараты;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ТБФ – трибутилфосфат.

ВВЕДЕНИЕ

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 виде отработанного ядерного топлива. Проблема с отходами атомной 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 отдельного производства разрабатывается и совершенствуется определенная 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 из-за 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. О степени разработанности способов и методов решения данных вопросов можно судить по следующим опубликованным материалам.

В работах Ковалева В.П., Богуславского А.Е. и Козырева А.С. рассматривалась возможность создания геохимического барьера. Однако его эффективность составляет порядка 30 лет и в долгосрочной перспективе не решает вопрос распространения токсичных элементов. Кроме этого, создание геохимического барьера не решает вопрос осушения чаш пульпоохранилищ.

Исупов В.П. предлагал для получения концентрированных рассолов из монгольских озёр вариант гелиоконцентрирования. Однако в виду климатических условий этот метод не является универсальным. Наиболее подходящим методом концентрирования металлов и их соединений можно считать сорбционный метод. В работах Перминовой И.В. и Полякова Е.В. в качестве сорбентов выступают природоадаптированные сорбенты на основе гуминовых кислот.

Другая, не менее сложная, задача заключается в переработке ртутьсодержащих промышленных отходов, образовавшихся вследствие деятельности производства по разделению изотопов лития. Металлическая ртуть обладает высокой проникающей способностью, поэтому с лёгкостью проникает в грунт и в строительные материалы. Здания цехов, находящиеся на консервации, и территории рядом с ними загрязнены ртутью. Поскольку ртуть является токсичным металлом, то существует необходимость в ее обезвреживании.

Этим вопросом 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). Процесс проводится в

две стадии: образование сульфида ртути и инкапсуляция в монолитный блок на основе серы при 408 К. Технология имеет недостатки в виде получения полисульфидов, а затем дополнительного нагрева ртутьсодержащих материалов, что требует очистки отходящих газов. Использование полисульфида железа, как предлагают Джао Д., Хонг З., Барнет М. и Лиу Р., осложнено образованием сероводорода. Но главным недостатком метода является перевод металлической ртути в ионную форму, что подразумевает получение промежуточного вещества – токсичного хлорида ртути (+2). Альтернативное решение – полисульфиды натрия или кальция. Сложность заключается в их получении, кроме того, в почве они частично разлагаются с образованием серы, что также вызывает сомнения в их применении.

Перминова И.В. и Жилин Д.М. изучали взаимодействие гуминовых кислот с ртутью. Никулина У.С. исследовала возможность переработки загрязненных отходов ртути и радионуклидами методом гидроклассификации в пульсационной колонне. Однако в этом случае существует проблема с полнотой извлечения ртути. Владимиров А.Г. предложил использовать центробежный концентратор для отделения ртути от пульпы с возможностью возвращать ртуть в производство. Таким методом можно извлекать до 80% (по массе) ртути, оставшуюся ртуть в пульпе требуется иммобилизовать в нерастворимые соединения.

Еще одной из нерешенных задач атомной промышленности является удаление нитрат-ионов, образующихся после азотнокислого аффинажа урана на предприятиях по фабрикации ядерного топлива. Суть проблемы заключается в том, что в азотнокислых рафинатах содержится большое количество свободной азотной кислоты. Несмотря на то, что перед пульпохранилищем азотнокислые рафинаты обрабатываются «известковым» молоком, проблему со свободными нитрат-ионами это не решает, поскольку, практически, все соли азотной кислоты растворимы.

Выпаривание азотнокислых растворов, содержащих органику, взрывоопасно и энергозатратно. Островским Ю.В. была предложена карбамидная денитрация экстракционных рафинатов, суть которой заключается в осаждении азотной кислоты карбамидом. В результате образуется малорастворимое соединение – нитрат карбамида, выпадающий в осадок. Проблема заключается в отсутствии решения по

переработке нитрата карбамида в полезный продукт, используемый в технологии урана. Термическое разложение нитрата карбамида при нагревании до 623 К приводит к образованию биурета, циануровой кислоты, меламина, мелема и далее к термически стойким полимерам. Способ характеризуется высокими энергозатратами.

Островский Ю.В. предлагал использовать реактор «кипящего» слоя с инертной насадкой для разложения нитрата карбамида при температуре 973-1073 К. Однако при этом образовывалось повышенное содержание оксидов азота, которые необходимо было улавливать.

Известен метод электрохимического разложения нитрата карбамида, которым занимались Осетрова Н.В., Васильев Ю.Б. Поскольку речь идет о большом объеме, образующихся ЖРО, то использование данного метода является энергозатратным.

Ананьев А.В. применял платиновый катализатор для разложения нитрата карбамида, что требует использования драгоценных металлов для обезвреживания больших объемов ЖРО.

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 - разработка 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 решали 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 pH 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 эквимольного 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 работы 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 работы состоит:

– 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 фабрики 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, гранулометрический, хроматографический, 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 отходов, обеспечивающих их иммобилизацию 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 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 VIII 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, Железнодорожск, 2015); на X Юбилейной российской научной конференции «Радиационная защита и радиационная безопасность в ядерной технологии» (Россия, Москва, 2015); на Втором 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», а также получен патент Российской Федерации.

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

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Отходы предприятий фабрикации ядерного топлива

Отходы, которые образуются на каждой стадии ЯТЦ, необходимо без вреда для жизни и здоровья для людей и состояния окружающей среды захоранивать в специальных местах. В настоящее время отходы атомной промышленности разделяют на «ядерное» наследие и на отходы, образующиеся в результате ежедневной деятельности предприятий ЯТЦ.

Под «ядерным» наследием понимают пульпохранилища (техногенные водоемы, куда сбрасывали ЖРО), полигоны (как военные, на которых испытывали атомное оружие, или территории, на которых захоранивали твердые радиоактивные отходы, баки с высокоактивными ЖРО), выведенное из эксплуатации оборудование, законсервированные здания цехов и т.д. [1].

Атомная промышленность создавалась в сжатые сроки, когда приоритету государственной безопасности отдавалось предпочтение выше, чем здоровью персонала и состоянию окружающей среды. На обращение с отходами на начальной стадии создания атомной отрасли повлияли следующие причины [2, 3]:

- отсутствовали знания, время и средства на изучения РАО;
- обращались с РАО, как было принято обращаться с отходами в металлургической и химической промышленности.

На предприятиях фабрикации ядерного топлива (ПАО «МСЗ», ПАО «НЗХК», АО «КЧХК») имеются пульпохранилища «открытого» типа. Пульпохранилище, как правило, это овраг, перекрытый дамбой, куда захоранивались и/или захораниваются твердые отходы и выдерживаются под слоем воды. После заполнения полезного объема пульпохранилища РАО его требуется законсервировать и далее ликвидировать, а территорию, на которой оно располагалась, реабилитировать.

Кроме радиоактивных отходов в атомной промышленности США, России и Китая присутствует «ртутная» проблема из-за промышленного разделения изотопов лития для оборонных программ. В процессе промышленного разделения изотопов лития заложена амальгамная технология, из-за которой часть Hg в виде потерь поступала в окружающую среду, загрязняя промышленные площадки.

Ядерная энергетика формировалась как производная оборонных программ. В 1954 году была запущена первая в мире АЭС в Обнинске (СССР). Новое направление активно развивалось: совершенствовались атомные реакторы, ТВЭЛы и ТВС, ядерное топливо.

Диоксид урана (UO_2) – наиболее распространённый вид ядерного топлива, который используется на АЭС, из чего следует, что непрерывно совершенствуются методы и технология его получения.

Существует «мокрая» (АДУ-процесс и АУТК-процесс) и «сухая» схемы промышленного получения UO_2 . Современное крупнотоннажное производство UO_2 обогащением по изотопу ^{235}U до 5% основывается на восстановительном пиролизе UF_6 , основным преимуществом которого является низкая себестоимость получаемого порошка относительно «мокрых» методов.

Для изготовления ТВЭЛов и ТВС из высокообогащенного урана используется порошок UO_2 , полученный по АДУ-процессу. Во-первых, это связано с правилами ядерной безопасности, во-вторых, чтобы уменьшить потери высокообогащенного урана при переработке отходов.

1.2 Пульпохранилища предприятий фабрикации ядерного топлива

По мере выполнения оборонных программ ЖРО сбрасывались в естественные и искусственные водоемы, реки, глубокие геологические формации [4]. Пульпохранилища бывают «открытого» типа (с открытой поверхностью, например, как на ПАО «МСЗ» или ПАО «НЗХК») или «закрытого» типа (с закрытой поверхностью, например, как на ФГУП «СХК»).

В представленной работе рассматриваются пульпохранилища «открытого» типа, которым необходима консервация для соблюдения правовых и экологических положений [5]:

- 1) осуществляется миграция радионуклидов в окружающую среду путем:
 - капле- и пылеуноса из-за ветра с зеркала пульпохранилища;
 - миграции радионуклидов через дно в грунтовые воды;
 - перелива через дамбу в следствие сильных дождей и таяния снега;
- 2) отсутствуют экологические барьеры для предотвращения миграции водорастворимых соединений тяжелых металлов за территорию пульпохранилища.
- 3) имеется потенциальная угроза прорыва дамбы и связанной с этим событием радиационной аварией.

Для консервации пульпохранилища необходимо:

- 1) осушить чашу пульпохранилища от воды;
- 2) демонтировать пульпопровод и дополнительные сооружения;
- 3) реабилитировать территории от радионуклидов и других токсикантов;
- 4) создать искусственные барьеры от переноса тяжелых металлов поверхностными и грунтовыми водами.

Технически сложная задача осушить чашу пульпохранилища из-за микроконцентрации радиоактивных и токсичных веществ; большого объема воды; сложного химического состава, который включает в себя различные вещества: фториды, нитраты, хлориды, фосфаты, органику и т.д.

Пульпохранилища ПАО «МСЗ», ПАО «НЗХК» и АО «КЧХК» имеют схожий химический состав. На предприятиях используется/использовался обогащенный уран, в период гонки вооружения эксплуатировались производства по разделению изотопов лития [1, 6, 7], это означает что промплощадки предприятий загрязнены радионуклидами и ртутью.

Для переработки ЖРО применяются следующие методы: осадительные, сорбционные, мембранные, термические, биологические и др.

1.2.1 Осадительные методы переработки жидких радиоактивных отходов

Осадительные методы широко используются в атомной промышленности для очистки ЖРО. В монографиях [2, 3] метод осаждения описывается так: очистка отходов от радионуклидов происходит за счет собственно осаждения, соосаждения и адсорбции радионуклидов на объемных осадках в системе отходы – осадитель и за счет физического захвата осадками суспензированных коллоидных частиц. Также в этих работах отмечается, что степень очистки методом составляет 50 - 100, приводятся часто используемые реагенты: гидроксиды железа, алюминия, титана, фосфаты, сульфаты и сульфиды, ферроцианиды меди, цинка, никеля и т.д.

Азотнокислые рафинаты предприятий фабрики ядерного топлива в РФ обрабатываются $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для нейтрализации азотной кислоты до pH от 8 до 9. При этом большая часть ионов UO_2^{2+} осаждается с кальцием в виде уранатов или двойных оксидов кальция и урана, после чего раствор поступает в отстойники. Из-за щелочной среды не применяется $\text{Al}_2(\text{SO})_3$, поскольку $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуется при pH от 5,5 до 7,5 [3], а при $\text{pH} > 8,5$ он растворяется с образованием алюминатов.

В 2012 г. опубликована работа [8] по извлечению U из озера Шаазгай Нуур (Монголия). В озере содержится повышенная концентрация полезных ископаемых и перед авторами ставилась задача извлечь U (0,8 – 0,9 мг/л). Авторы предложили метод гальванокоагуляции, суть которого заключается в возникновении разности электродных потенциалов, которые возникают при контакте в воде множества гальванопар «сталь - кокс». Железо анодно поляризуется и переходит в раствор, а кислород восстанавливается на катоде (графит) до ионов OH^- без наложения тока из внешнего источника.

При реакции катионов железа и гидроксид-ионов образуются соединения, которые сорбируют U из растворов. По мнению авторов, сорбция U на соединениях железа отличается низкой стоимостью, в связи с возможностью использовать отходы производств (металлическую стружку и т.д.). При нейтральном pH степень извлечения U из раствора достигает 90%.

Сорбция урана гидроксидами металлов изучалась Марковым В.Ф. и Пахоловым В.С., работы которых продолжили Зеленин В.И. и Рычков В.Н. [9, 10]. Ими было предложено извлекать уран из растворов криогранулированными гидроксидами 2, 3, 4-ых валентных металлов. Сорбенты получались путем осаждения геля гидроксидов металлов из нитратных растворов, далее осадок отмывали от избытка электролита, замораживали, оттаивали и на последней стадии рассеивали [10]. В итоге сорбент загружали в колонку из органического стекла сечением 1 см^2 массой 0,5-1 г (в пересчете на сухой при температуре 378 К).

В работе [11] в качестве сорбента использовали восстановленное пористое железо. Пористые оксиды железа были получены золь-гель методом из хлористого железа в присутствии темплата – промышленной силоксан-акрилатной эмульсии. Кристаллические фазы Fe_xO_y формировалась за счет удаления темплата, что обеспечивалось термоокислительной обработкой при температуре 873 К, а железо восстанавливалось до элементного в токе СО при температуре 1173 К. Полученный сорбент (500 мг) вносили в раствор ($V = 50 \text{ мл}$) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией U 10 мкг/мл. Извлечение U из кислых сред составило 100%, а в нейтральных – 80%.

Недостатками рассмотренных методов осаждения является отсутствие исследований совместного осаждения Hg и U из декантатов. Используемые способы не предусмотрены для очистки пульпохранилищ, а только для очистки рафинатов.

1.2.2 Термические методы переработки жидких радиоактивных отходов

Это основной метод для очистки ЖРО [2, 3] от радионуклидов, который применяется в атомной отрасли благодаря своим преимуществам:

- 1) возможностью упаривать растворы практически любого солевого состава, любого вида, любого уровня радиоактивности;
- 2) коэффициентом очистки, который составляет 10^4 – 10^6 .

Тем не менее у метода имеется ряд значимых недостатков: коррозия выпарных аппаратов, пенообразование, образование накипи на стенках аппарата, высокая энергозатратность процесса и образование кубового остатка.

Пена образовывается из-за наличия в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ), органических кислот, моющих средств фосфатов и т.д. [2, 3, 12], что может загрязнять радионуклидами дистиллят. Для гашения пены применяют различные меры: добавляют антивспениватели; подводят подачу воздуха на поверхность испарения; используют акустическую вибрацию.

Накипь образовывается на нагревательных элементах и внутренних стенках аппарата, что отрицательно влияет на теплопередачу и эффективность выпаривания. Периодически требуется останавливать выпарной аппарат и обрабатывать лимонной кислотой внутренние стенки и нагревательные элементы [2, 3].

Утилизация рассола, как правило, связана с цементированием в бочки и отправкой на хранение в специализированные места, что требует большого количества расходных материалов (бочек, песка, бетона). Высокое содержание PO_4^{3-} , SO_4^{2-} или NO_3^- , ПАВ и другой органики в кубовых остатках и рассолах значительно усложняет процесс цементирования [13].

Кроме этого, декантат пульпохранилища содержит Hg, которая находится в виде сулемы (HgCl_2), и легко возгоняется при нагревании. Это влечет за собой усложнение аппаратурной схемы, установку дополнительных систем очисток от паров Hg и ее соединений.

1.2.3 Сорбционные методы переработки жидких радиоактивных отходов

Очистка ЖРО сорбционным методом проводится с применением синтетических, неорганических и органических сорбентов. Степень очистки составляет от 10^2 до 10^4 . Сорбенты могут быть регенерируемые и нерегенерируемые. Недостатком регенерируемых сорбентов является необходимость использовать кислоту в 2-3 кратном избытке для их регенерации.

Полимерные ионообменные сорбенты (ионообменные смолы). Отечественные сорбенты, которые могут использоваться для очистки ЖРО – это аналоги КУ-2-8 (сильнокислотной катионит), АВ-17-8 (сильноосновный анионит), АН-31,

АН-2ФН (слабоосновные аниониты) в гранулированном виде. Обычно их используют в H^+ и OH^- формах [12, 14]. Российские сорбенты выпускает фирма «ТОКЕМ» в г. Кемерово на основе полистирола и дивинилбензола.

По литературным данным [15] полимерные сорбенты обладают хорошей фильтрующей способностью, механической стойкостью, химической устойчивостью в концентрированных растворах, селективностью и достаточно высокой степенью очистки от радионуклидов.

Общий типичный недостаток для синтетических органических сорбентов: радионуклиды в молекулярной и коллоидной форме не улавливаются из раствора, забивают поры, что приводит к ухудшению эффективности и необходимости обновлять сорбент [14]. Поэтому их использование ограничивается применением к азотнокислым рафинатам предприятий атомной промышленности. Кроме этого, после использования возникает вопрос об их утилизации.

В статье Островского Ю.В. и Исупова В.П. [8] по извлечению U из монгольского озера Шаазгай Нуур в качестве альтернативы методу гальванокоагуляции предлагались сорбенты АМП, Purolite 400 и Purolite 560. Общая степень десорбции составила: АМП - 70%; Purolite 400 – 87%; Purolite 560 – 71%. На первой ступени десорбции концентрация U составляла 42 - 60 мг/л, что сопоставимо с содержанием урана в растворах, полученных при скважинном подземном выщелачивании.

Рагимли М.А. и Нариев А.Н. использовали для извлечения U из морской воды сорбент ФОРПАН, синтезированный модификацией карбоксилированного щелочным омылением ПАН-волокна формальдегидом, в Санкт-Петербургском институте текстильной и легкой промышленности им. С. М. Кирова [16]. Модельный раствор U был приготовлен путем растворения АУТК в стандартной морской воде (Каспийского моря). pH раствора составляла 7,85, а концентрация урана C_U варьировалась от $3,36 \cdot 10^{-5}$ до $7,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Результаты свидетельствуют о высокой степени извлечения урана (99 %) при его концентрации в морской воде (3 мкг/л). Недостатком сорбента являются дополнительные затраты на его синтез и утилизацию.

Неорганические сорбенты. Природные и синтетические неорганические сорбенты согласно [17, 18] классифицируются:

- алюмосиликаты (природные и синтетические);
- гидроксиды поливалентных металлов (оксигидратные сорбенты);
- труднорастворимые соли поливалентных металлов (гексациноферраты, фосфаты, арсенаты, антимонаты и др.);
- соли гетерополикислот состава $M_3XY_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, где $X = P, As, Sb, Si$; $Y = Mo, W$; где M - ион щелочного металла или NH_4^+ .

Алюмосиликаты двухмерной структуры – глинистые минералы: монтмориillonит, вермикулит, бентонит, и др., алюмосиликаты трехмерной структуры – природные и синтетические цеолиты. Цеолиты – типичные макроскопические сорбенты, поскольку объем каналов пустот, пронизывающих кристалл, может составлять до 50% [3, 19, 20].

Природный клиноптилолит был использован для извлечения UO_2^{2+} из водных растворов. Степень извлечения составила 83 - 85% по U. Клиноптилолит использовался при ликвидации чернобыльской катастрофы для очистки различных ЖРО. Цеолиты и цеолитсодержащие породы применяются для создания геохимических барьеров для предотвращения миграции радионуклидов [21 - 23].

Богуславский А.Е., в своих работах [24–26] для предотвращения миграции радионуклидов за пределы пульпохранилища ПАО «НЗХК», рассматривал вопросы создания геохимических барьеров с использованием как торфов различного происхождения, так и различных цеолитсодержащих пород или глин.

Сорбенты на основе гидроксидов поливалентных металлов эффективны для извлечения U [27]. Хорошо изучены сорбенты на основе гидратированного диоксида титана. К таким сорбентам можно отнести гидроксидные сорбенты марки «Термоксид»: Т-3 (гидратированный диоксид титана). В работах [28, 29] исследовали возможность извлекать U из азотнокислых растворов при $pH = 3,5$ ($pH < 1,5$ – начинается процесс десорбции, при $pH > 3,5$ – соединения U осаждаются).

Комплексообразующие и другие сорбенты. Были разработаны модифицированные органические сорбенты путем внедрения в их структуры дополнительных функциональных групп (ФГ), способных образовывать комплексы с радионуклидами в присутствии щелочных и щелочноземельных металлов [30, 31]. В состав

сорбентов входят группы – фосфорнокислотные, алкиламидные, карбамоилметилфосфонатые, фосфинатные, карбамоилметилфосфинатые, метилендифосфиноксидные, дифосфорильные, аминокосфинатные и многие другие [32-36].

Как отмечается в работе [14], сорбенты выделяются хорошей способностью концентрировать радионуклиды, но недостатками являются сложность синтеза, что сказывается на стоимости их производства. Интерес вызывает относительно дешевые природные сорбенты: битум, уголь, гуминовые кислоты, древесина и т.д. Такие сорбенты, как правило, используются после модификации/активации: сульфированный уголь, активированный уголь, битум. В своей книге Никифоров А.С. с соавторами [14] отмечает невысокое качество таких сорбентов: низкая механическая прочность, низкая термостойкость, из-за чего они не применяются для очистки ЖРО, и описывает попытку использовать битум после обработки олеумом (сульфирование). После однократного использования битум расплавляли, охлаждали и получили твердый монолит с прочно зафиксированными радионуклидами. Обменная емкость битума составила 0,5 - 1,2 мг-экв/г.

Также была предпринята попытка использовать в качестве сорбента окисленные древесные угли. Разработан следующий способ получения сорбента путем пиролитической обработки древесных опилок при температуре от 623 до 673 К с последующим окислением карбонизата воздухом при температуре от 473 до 523 К [37]. Статическая емкость по КОН составляет 5,4 - 5,9 мг-экв/г. Селективность сорбционного материала по отношению к Cs, Sr, U(+6), Pu(+5) и Am(+3) оценивалась по результатам их извлечения в статических условиях из модельных растворов характеризуется следующими показателями: коэффициент распределения цезия, америция, плутония составляет 4800 - 5400, 5800 и 1600 - 1800 см³/г соответственно, а селективность к U(+6) составляет 350 - 400 см³/г.

Рачкова Н.Г. [38] в статье приводит данные по использованию гидролизного лигнина древесины для сорбции радионуклидов из растворов сложного солевого состава. Сорбент имел тонкодисперсную фракцию 0,25 – 0,5 мм. При этом степень извлечения U из раствора (при pH = 6) достигала 99%.

Перспективным направлением сорбции тяжелых металлов из водных растворов является использование гуминовых кислот (ГК). Состав ГК носит вероятностный характер, зависящий как от генезиса гуминового сырья, так и от способа выделения [39–41]. На практике это означает, что ни одно из этих соединений не будет тождественно другому из-за различного состава и количества функциональных групп (ФГ) [41, 42]. Все ГК имеют схожее строение: гидрофобный ароматический углеродный скелет, замещенный ФГ (карбоксильными, гидроксильными и т.д.), а также гидрофильной периферийной части – насыщенную полисахаридными и полипептидными фрагментами.

Гуминовые кислоты за счет многообразия функциональных групп вступают в различные химические реакции. На данный момент известно более десяти ФГ, которые находятся в структуре ГК: фенольные, енольные, гидроксильные, карбоксильные, амидные и т.д., что обуславливает их большую реакционную способность. ГК вступают в большой спектр химических взаимодействий: окислительно-восстановительные, ионообменные и комплексообразование [43, 44].

Гуминовые кислоты – это высокомолекулярные природные органические соединения нерегулярного состава, которые образуются с гуминовыми веществами в результате разложения растительных и животных остатков под воздействием микроорганизмов и окружающей среды [45, 46]. Одной из основных функций ГК является детоксикация почв и водоемов от тяжелых металлов [41]. В связи с этим обстоятельством было создано большое разнообразие препаратов на основе гуминовых кислот для улавливания тяжелых металлов и токсичных веществ.

На Рисунке 1.1 изображена наиболее распространенная модель ГК, предложенная Кляйнхемпелем в 1970 г. Каркасная часть ГК состоит из ароматического углеродного скелета, замещенного функциональными группами. Представленный фрагмент указывает, что ГК представляют собой нерегулярные сополимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот с включением азотсодержащих и углеводных фрагментов [45, 47]. Из-за того, что ГК представляет собой класс химических соединений со множеством ФГ, это определяет большой спектр химических реакций, в которые они могут вступать. Строение ГК имеет стохастический характер,

они образуются по принципу естественного отбора: остаются только устойчивые к биоразложению структуры.

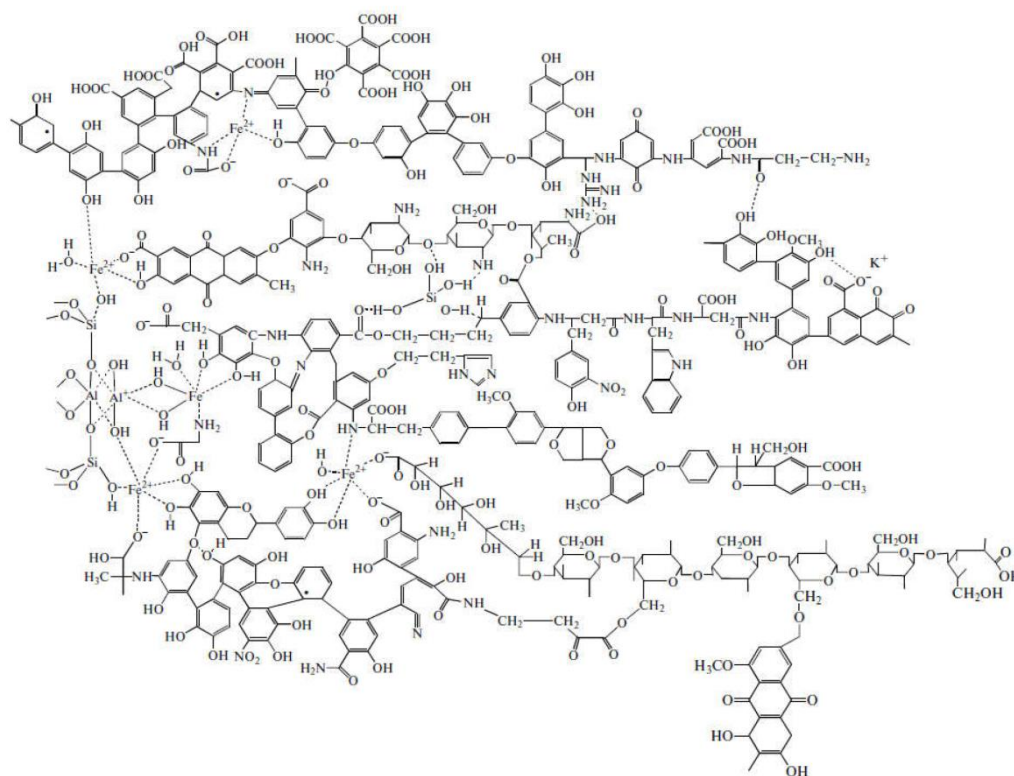


Рисунок 1.1 – Теоретическая модель гуминовой кислоты Кляйнхемпеля

Плотность гуминовых кислот составляет $\sim 1,5 \text{ г/см}^3$ [46]. Цвет: темно-коричневый или черный. Из работы [45] известно, что цвет органических молекул зависит от хромофорных функциональных групп: азогруппой ($-\text{N}=\text{N}-$), азометиновой ($>\text{C}=\text{N}-$), карбоиминовой ($>\text{C}=\text{NH}$), нитрогруппой ($-\text{NO}_2$), нитрозогруппой ($-\text{N}=\text{O}$). Более интенсивным цвет становится из-за ауксохромных групп, усиливающих цвет. Драгунов С.С. [48] считал, что интенсивный черный цвет гуминовых кислот обусловлен значительным количеством двойных связей, которые образуют хиноидные фрагменты, а бурая окраска ГК – циклическими соединениями.

ГК полидисперсные, коллоидные и поверхностно-активные вещества [45-47]. В состав ГК входят гидрофильные и гидрофобные фрагменты, от соотношения которых зависит растворимость, пространственная организация и разнообразие функциональных групп. Трехмерная пространственная структура гуминовых кис-

лот определяет коллоидные свойства. При удалении воды ГК сжимаются, как эластичные «студни», сохраняя эластичность и способность к набуханию. Поверхностный заряд у гуминовых кислот отрицательный, поскольку в активных центрах находятся фенольные и карбоксильные группы. Гуминовые кислоты являются также дисперсными системами.

В щелочной среде дисперсная система гуматов равномерно распределена по всему объему. Размер частиц ГК в растворе находится в диапазоне от 100 до 1000 нм. Значительная доля ГК находятся на границе раздела фаз и обладают повышенной свободной энергией. Также ГК обладают некоторыми специфическими свойствами: электроповерхностью и поверхностной активностью. Электроповерхностные свойства ГК проявляются при сорбции и ионном обмене, а объясняются двойным электрическим слоем на поверхности.

Рыхлое строение молекул ГК содержит множество пор, что обуславливает их способность к набуханию и адсорбции. Из-за большого разнообразия функциональных групп, ГК могут вступать в реакции ионного обмена, комплексообразования и окисления-восстановления [46].

В ГК присутствуют, как положительно заряженные функциональные группы: пептидные ($-\text{CO}-\text{NH}-$), азогруппы ($-\text{N}=\text{N}-$), амины ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $>\text{N}-$), амиды ($-\text{CO}-\text{NH}_2$), имины ($>\text{C}=\text{NH}$), так и отрицательно заряженные: спиртовые, фенольные, карбоксильные, альдегидные, кетоновые и хинонные карбонилы, метоксилы ($-\text{O}-\text{CH}_3$) и др. Это указывает на то, что ГК являются полиамфолитами. В зависимости от pH среды ГК проявляют анионные или катионные свойства [45].

В карбоксильных группах H^+ замещается основаниями при нейтральной реакции, тогда как в фенольных гидроксильных группах H^+ – лишь при щелочной реакции, что определяет способность ГК к катионному обмену. Гидроксихионные группы – доноры H^+ , также могут вносить вклад к кислотным свойствам ГК.

ГК взаимодействуют с щелочами одновалентных металлов с образованием гуматов (Na, K, Li), которые представляют собой высокодисперсные темнокрашенные золи. Свободные ГК и гуматы двух-трех валентных металлов нерастворимы и находятся в состоянии гелей [46].

Кроме ГК в ГВ имеются фульвокислоты, которые растворимы как в щелочах, так и в кислотах (ГК осаждаются при $\text{pH} < 2$). ФК отвечают за транспортную функцию ГВ, т.е. за формирование геохимических миграционных потоков. С тяжелыми металлами ФК образуют устойчивые водорастворимые комплексы. Одновременно с этим ГК образуют нерастворимые комплексы с ТМ, которые потом осаждаются на поверхности минералов. Таким образом, в водоемах и почвах происходят конкурирующие реакции между ГК и ФК, и важнейшим фактором, определяющим ход процессов, является концентрация гумусовых кислот [49].

По мнению Лактионова Н.И. [50], благодаря кислотно-основным свойствам, ГК могут химически взаимодействовать с положительными и отрицательными поверхностями. ГК обогащены свободными радикалами, которые играют важную роль в реакциях полимеризации – деполимеризации [51], которые связаны с фенольными соединениями или сложными эфирами. Парамагнетизм препаратов ГК в H^+ -форме обусловлен неспаренными π -электронами [52].

ГК вступают в реакцию комплексообразования, поскольку в ФГ вместе с карбоксильной группой (в α -, β -, орто-положениях) находятся электронодонорные группы: $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$, $>\text{NH}$, $\equiv\text{N}$ и др. группы.

Во многих случаях образуются хелатные соединения, которые характеризуются замкнутыми пяти- или шестичленными циклами, включающими в себя ион металлов, донорный атом и гидроксильный кислород карбоксильной группы [53].

Способность химических элементов образовывать комплексные соединения определяется строением электронной оболочки их атомов, ионными радиусами и величиной валентности, поляризации [48]. Роль комплексообразователей в хелатных соединениях в основном выполняют атомы или ионы d- и f-металлов, так как они имеют свободные атомные орбитали на валентном уровне и достаточно большой положительный заряд ядра, т.е. могут притягивать электронные пары доноров [54]. Характерные комплексообразователи: бериллий, алюминий, железо, титан, цирконий, олово, хром, уран, ванадий, селен, вольфрам и молибден [46].

При сорбции ионов металлов ГК [55], они могут входить в анионную, так в катионную часть полиосновных ГК. В том случае, если металл входит в анионную

часть молекулы гумусовых кислот, он соединен координационными (гомеополярными) связями и образуется хелатное органоминеральное соединение.

Использование Ж.Ш. Жоробековой с соавторами [56] многоцентровой модели взаимодействия металлов с макромолекулярными лигандами позволило выяснить, что образование комплексов в системе ГК-ионы металлов осуществляется через формирование отдельных координационных узлов на макромолекуле ГК. В взаимодействие с металлами вступают в основном функциональные группы двух типов: сильнокислотные и слабокислотные. Было экспериментально получено, что с увеличением pH и включением в процесс комплексообразования ФГ с пониженными кислотными свойствами устойчивость образующихся комплексов возрастает. Повышение же ионной силы раствора, вызывающее усиление кислотных свойств ГК, оказывает противоположный эффект. Также было установлено, что при малых исходных концентрациях металлов образуются устойчивые координационные узлы с участием наиболее сильных донорных центров макролиганда.

К химическим свойствам ГК следует добавить окислительно-восстановительные из-за наличия в строении гидрохиноновых групп и других, в которых присутствуют неспаренные электроны. ГК могут быть как окислителями, так и восстановителями. Значение формального электродного потенциала для ГК приводится в работах [57, 58] и составляет от +0,328 до + 0,70 В. ГК активно участвуют в реакциях с ТМ, вступая с ними в широкий спектр взаимодействия, что делает ГК перспективным сорбентом, однако, при $\text{pH} > 3,5$, гуматные комплексы с ТМ устойчивы и водорастворимы.

Недостатки сорбционного метода. Сорбент для очистки пульпохранилища от тяжелых металлов должен удовлетворять следующим критериям:

- 1) простота и относительно невысокая стоимость производства сорбента;
- 2) способность сорбировать ТМ в нейтральных растворах, при этом сорбенты не должны сами становиться источником загрязнения окружающей среды;
- 3) способность сорбировать тяжелых металлов;
- 4) создать геохимические барьеры для предотвращения миграции ТМ.

Большинство сорбентов разработаны для сорбционных колонн с большой селективностью по отношению к урану. Использование таких сорбентов осложняется необходимостью прогонять большой объем воды через колонны, взятого из чаши пульпохранилища, т.е. возникает необходимость утилизировать «очищенную» воду, а затем и отработанный сорбент, который будет загрязнен U, Hg и другими токсикантами. Использование природных сорбентов (цеолиты, глины и прочее породы) эффективно для создания геохимических барьеров, но не решает задачу сорбции тяжелых металлов в самом пульпохранилище.

Наиболее перспективным сорбентом, на основании вышеизложенного, является природоадаптированный сорбент на основе ГК, связывающий токсиканты (тяжелые металлы) в прочные комплексные соединения. Наличие в составе ГК разнообразных ФГ позволяет им вступать в широкий спектр химических взаимодействий, а разветвленная структура – сорбировать на себе микроколичества тяжелых металлов.

Гуминовые кислоты, как и гуминовые вещества, очень распространены в природе: в речных водах (20 мг/л), болотных (до 300 мг/л), почвы (1-12% мас.), в торфе (до 40% мас.), в бурых углях (до 85% мас.) [45].

В настоящее время, в основном, используются два метода получения ГК из почв: а) по Международному гуминовому сообществу (International Humic Substances Society) б) принятой в русской школе почвоведения [59]. В основе методов лежит общий принцип: щелочная экстракция ГВ из почв, разделение ГК и ФК, очистка и сушка. Так получают гуминовые препараты 1-го поколения.

В работе Уразовой Т.С. и Бычкова А.Л. [43] ГК были получены путем механической активацией бурых углей с последующей щелочной экстракцией с убывающей основностью. Наиболее распространен метод, в котором используется пирофосфат натрия, гидроксид натрия и избыток минеральной кислоты (как правило HCl). Пирофосфат натрия используется с целью извлекать связанные ГК с минеральными компонентами.

Препараты ГК 2-ого поколения получают путем добавления в структуру ГК дополнительных ФГ, усиливающие те или иные свойства.

Способы модифицирования гуминовых препаратов [42]:

- химическая модификация: усиление существующих или придание новых структурных характеристик гуминовому каркасу. Осуществляется за счет дериватизации ФГ или же за счет сополиконденсации с требуемыми мономерами.

- кросс-сшивки: контроль молекулярного размера и растворимости ГВ. Осуществляется за счет формальдегидной поликонденсации и введением в ФГ с последующим раскрытием эпоксидных циклов.

Для усиления сорбционных свойств гуминовых препаратов необходимо увеличить количество кислородсодержащих ФГ: карбоксильных, гидроксильных, фенольных и т.д. В работах [60-62] проводят конверсию фенольных фрагментов в хиноны, которая может осуществляться разными механизмами: Тойбера (соль Фреми, нитрозодисульфат калия), Эльбса (персульфат калия), Фентона (H_2O_2 в присутствии катионов Fe^{2+}).

Более технологичный метод заключается в механоактивации бурого угля твердофазным методом [63]. С целью повышения выхода ГК бурые угли подвергают механохимической активации [64]. Механизм механохимической активации представлен в работах [65, 66]. Процесс измельчением бурого угля сопровождается деструкцией высокомолекулярных фрагментов, что приводит к высвобождению химически активных ФГ гуминовых кислот, а также увеличением удельной поверхности. В. Коматсу в своей работе [67] по механохимии указывал, что важно учитывать число и площадь контактов, поскольку именно они, а не соотношение площадей реагирующих частиц определяют скорость твердофазной реакции. Изменение удельной поверхности фрагментов бурых углей приводит к образованию активных центров, что способствует взаимодействию с различными реагентами.

При окислении бурых углей наблюдаются следующие закономерности [68]:

- 1) Уменьшается количество ароматических структур в составе ГК;
- 2) Уменьшается количество связей $-\text{O}-\text{CH}_3$ и углеводных фрагментов;
- 3) Увеличивается число кислородсодержащих ФГ [69].

В работе [68] использовали следующий способ для получения УГП. Бурый уголь предварительно окисляли в термостате в герметических сосудах при разных температурах от 333 до 393 К в течении 100 часов. Механохимическую обработку проводили в мельнице – активаторе АИ-2.

Иной метод получения ГК из бурых углей был предложен сотрудниками института химии твердого тела СО РАН. Предложено проводить механохимическую активацию в мельнице – активаторе АГО-2. В качестве дополнительных реагентов использовались NaOH и перкарбонат натрия с целью повышения кислородсодержащих ФГ. Использование NaOH приводит к образованию классического гумата Na без образования новых ФГ [70-72], в то время как использование перкарбоната натрия приводит к увеличению кислородсодержащих ФГ. В работе [73] рассматриваются возможные реакции перкарбоната натрия с неорганическими материалами.

В результате механохимической обработки бурых углей получают УГП, на матрице угля которых находятся связанные ГК. Таким образом, приготавливаются природоадаптированные сорбенты для извлечения ТМ из пульпохранилища.

1.2.4 Биологический метод переработки жидких радиоактивных отходов

К биологическому методу относят использование микроорганизмов для извлечения из ЖРО радионуклидов. Способ заключается в сбрасывании воды низкого уровня активности в биологические пруды [2, 14]. Для биореабилитации водоемов применяются планктоны и водоросли. После поглощения радиоактивных изотопов они постепенно умирают и опускаются на дно водоема, где формируют ил и донные отложения. Активно U сорбируют зеленая хлорелла, диатомитовые и другие водоросли.

Суть метода: часть ЖРО сначала сбрасывается в первый пруд, из него перетекает во второй и т.д. Вода из последнего пруда может сбрасываться в реку или отправляться на повторное использование.

Этот метод имеет много недостатков: требуются большие площади для прудов, небольшая эффективность, ограниченность в использовании (через определенный период времени возможен процесс десорбции радионуклидов обратно в водоем), после прекращения работ площадь под прудами требует реабилитации, зависимость от климата, наличие в декантате пульпохранилища Hg может отравить микроорганизмы, что делает метод бесполезным.

1.2.5 Мембранные методы переработки жидких радиоактивных отходов

К мембранным методам относятся и диализ, осмос и ультрафильтрация.

Суть диализа заключается в том, что разделение происходит за счет селективного прохождения ионов (молекул) через мембрану из-за движущей силы или разницы потенциалов или разницы давления [2, 3, 14]. Принцип электродиализа заключается в переносе ионов под воздействием постоянного электрического тока через мембраны, которые пропускают, в зависимости от строения, либо катионы, либо анионы. В качестве анодов используют платину, платинированный титан, графит; в качестве катодов – нержавеющую сталь, титан.

Одновременно с основным процессом происходит ряд побочных: таких как электроосмос, диффузия из более концентрированного раствора в менее. Эффективность диализа зависит от силы этих двух процессов. Выход тока составляет от 80 до 90%, обменная способность 2,3 - 3,0 мг-экв/г. Процесс проводят над раствором ЖРО от 200 до 400 г/л [74]. Недостатками метода являются износ и замена мембран, осаждение твердой фазы в прикатодном пространстве не очищает раствор от коллоидов, а также процесс энергоемок.

В методе обратного осмоса используется полупроницаемая мембрана, через которую растворитель проникает из менее концентрированного в более концентрированный раствор. При этом либо увеличивается объем, либо повышается давление в камере с более концентрированным раствором до величины, характеризующей начальную разность концентрации раствора, так называемого осмотического давления [75]. Для проведения обратного процесса, т.е. для фильтрации растворителя

на концентрат, необходимо оказать давление, превышающее осмотическое. Такой процесс называется обратным осмосом. Процесс имеет такие же недостатки, как и процесс диализа, но считается более экономичным.

В отличие от процесса обратного осмоса при ультрафильтрации используют мембраны с более крупными порами, что позволяет подавать меньше давления. При этом через мембрану проходит вода и соли, но задерживаются коллоидные частицы. На практике для очистки ЖРО один этот метод не применяется, используется в комбинации с другими, например, выпаркой [2, 3].

Выводы по методам переработки жидких радиоактивных отходов.

1. Осадительные методы. Метод гальванокоагуляции позволяет извлекать 90% U в нейтральной среде, однако, отсутствуют данные по извлечению Hg. Для метода требуется дополнительное аппаратное оформление. Поскольку пульпохранилище имеет большой объем воды, то его выпаривание представляется экономически неоправданным.

2. Сорбционные методы. Большинство сорбентов после использования необходимо утилизировать, что является экономически не целесообразным. Наиболее перспективен природоадаптированный сорбент для очистки пульпохранилища от ТМ и создания геохимических барьеров на пути их миграции.

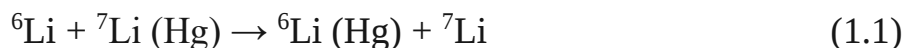
3. Биологический метод требует дополнительных площадей для прудов, которые потом потребуется реабилитировать. Низкая эффективность в климатических условиях РФ накладывает ограничения на использование в зимние месяцы. Наличие Hg может отравить микроорганизмы, предназначенные для сорбции U.

4. Мембранный метод не позволит эффективно решить задачу, поскольку требуются большие энергозатраты и затраты на их замену. Установки имеют низкую производительность и для переработки техногенного озера не предназначены.

Приведенные выше методы разработаны для очистки ЖРО, которые образуются на предприятиях ядерного топливного цикла, в малом количестве и не сопоставимым с объемами пульпохранилищ.

1.3 Ртутная проблематика атомной промышленности

Современная технология разделения изотопов лития появилась в середине XX-го века. Природный литий, который служит сырьем для производства ${}^6\text{Li}$, состоит из двух изотопов: ${}^6\text{Li}$ (7,30%) и ${}^7\text{Li}$ (92,70%) [76]. В основу технологии разделения изотопов лития заложена реакция амальгамного обогащения (1.1):



Данный процесс осуществляется в амальгамном электролизе, в котором происходит разделение изотопов лития [77]. В технологии применяется металлическая Hg, которая обладает высокой способностью проникать в строительные материалы (кирпич, штукатурка, линолеум и т.д.). В частности, из-за этой ее способности происходит утечка Hg через фланцевые соединения, соединительные узлы, насосы и т.д. в производственные помещения цехов по разделению изотопов лития и далее под фундамент.

Исходя из вышеуказанного, на предприятиях, где была реализована технология по разделению изотопов лития, присутствует ртутное загрязнение на территории промплощадки. Следовательно, возникает задача реабилитации и обезвреживания промышленных ртутьсодержащих отходов.

В США технология разделения изотопов лития называется OREX, которая была реализована на заводе Y-12 (Ок-Ридж, штат Теннесси) с 1953 по 1983 год. В монографии Линге И.И. и Абрамова А.А. [78] приводятся данные о ртутном загрязнении, которые показывают, что с 1953 по 1983 г. на заводе Y-12 было использовано около 11 тыс. т ртути, при этом потери ее в окружающую среду составили от 109 т до 907 т. Общая площадь ртутного загрязнения достигла 9000 км². При этом содержание Hg в пульпохранилище оценивается в 200 т, которая до сих пор проникает в экосистемы Тополиного ручья, Медвежьего ручья и Клинч-ривер, что свидетельствует о том, что ртутная проблема является актуальной и нерешенной задачей не только в РФ, но и в других странах.

Выше упоминалось, что технология амальгамного разделения изотопов лития была реализована в СССР, в частности, на предприятии ПАО «НЗХК». В работах [79, 80] приводятся данные, что в середине 1990-ых суммарные учтенные потери Hg в окружающую среду составляли около 35 тонн/год, неучтенные потери оценивались до 5 т/год. Структура потерь Hg представлена в статье [80]. По разным оценкам на территории ПАО «НЗХК», ртуть может находиться под зданием, где установлены амальгамные электролизеры, в количестве до 2000 т [1, 81].

К твердым промышленным ртутьсодержащим отходам относят производственные здания и верхние слои почвогрунта в зонах заражения. Процесс демеркуризации территории состоит из обезвреживания твердых промышленных отходов и рекультивации почв и грунтов.

Выделяют три группы методов демеркуризации: реагентный, безреагентный и комбинированный. Другая классификация методов демеркуризации заключается в возможности перерабатывать ртутьсодержащие отходы непосредственно на зараженной территории. Возможность перерабатывать отходы на «месте» называется – *in situ*, возможность перерабатывать отходы путем механического изъятия и транспортировки в другое место – *ex-situ* [82-87].

1.3.1 Безреагентные методы демеркуризации

К безреагентным методам относят следующие способы демеркуризации.

Термическая возгонка – нагревание отходов под разряжением для возгонки Hg из загрязненной среды, сопровождаемой конденсацией ее паров.

Остекловывание – высокотемпературная обработка отходов, которая уменьшает подвижность Hg путем ее внедрения в химически устойчивые и нерастворимые стеклообразные массы.

Гидроклассификация – разделение частиц Hg в отходах в зависимости от скорости их осаждения в жидкой фазе.

Гравиоконцентрация – разделения частиц Hg за счет центробежных сил.

Недостатками термических способов являются большие энергозатраты, большие площади и объемы твердых отходов для переработки, что приводит к необходимости установки дополнительных очистительных фильтров или аппаратов для улавливания паров Hg. Метод применяется к ограниченному числу отходов, когда существует возможность извлечения Hg для повторного использования (например, стеклотбой ртутьсодержащих ламп дневного света).

Известен метод ISV (In situ Verification) – локальное стеклование, в котором используется плазменный факел для испарения и удаления Hg, преобразования оставшейся матрицы в устойчивую остеклованную форму, а выделяющиеся газы (пары Hg и воды) собираются для дальнейшей переработки. Способ гидроклассификации [82, 88-92] исключает извлечение Hg из отходов и ее возврата в технологический цикл предприятия.

В работе [81] предложен способ извлечения Hg и возврата в технологию. Твердые промышленные отходы предварительно измельчаются, классифицируются, далее проходят двухстадийную классификацию в концентраторе «Итомак 5,0», сгущаются и фильтруются. Концентрация Hg в декантате отходов после обработки на концентраторе «Итомак - КГ 5,0» составила в строительных отходах – 0,09 мг/л; в грунте $\approx 0,02$ мг/л. Возможно и большее содержание Hg, что связано с изначально более высоким ее содержанием в отходах. Недостатком способа является образование отходов 3-ого и 4-ого класса опасности, требующих дополнительных затрат для их обезвреживания. Характеристика вторичных отходов приведена в Приложении Б.

1.3.2 Реагентные методы демеркуризации

Реагентные (гидрометаллургические) способы переработки промышленных отходов, загрязненных Hg – методы, основанные на промывке твердых отходов растворами, окисляющими металлическую ртуть с последующим связыванием в нерастворимые соединения.

Отвержение (иммобилизация) – снижение подвижности ионов Hg в менее подвижную форму, за счет химического связывания на неподвижной матрице.

Выщелачивание (кислотное) – обработка кислотой грунтов, отходов, в которых Hg находится на поверхности материалов.

Существуют большое количество растворов, которые могут применяться для иммобилизации Hg [93]: мыльно-содовый раствор (4 % раствор мыла в 5% растворе соды), 20% раствор FeCl_3 , 5-10 % водный раствор Na_2SO_3 , 4-5% водный раствор Na_2S_n , 20% водный раствор хлорной извести, 5-10% соляная кислота, 2-3% раствор йода в водном растворе KJ, 0,2% водный раствор KMnO_4 , подкисленной HCl , а также пиролюзит (паста MnO_2) и 4-5% растворы моно- или дихлорамина.

Из приведенного перечня демеркуризационных растворов наилучшими свойствами обладают: 20% водный раствор FeCl_3 , 0,2% водный раствор KMnO_4 , подкисленный HCl . При взаимодействии с перечисленными растворами Hg превращается в нерастворимую в воде форму (Hg_2Cl_2 ; HgO и др.). При этом время взаимодействия Hg в молекулярной форме и демеркуризатора составляет от 1,5 до 2 суток с расходом от 0,4 до 1 л на 1 м² обрабатываемой поверхности.

Известен способ демеркуризации поверхностей с помощью H_2O_2 [94]. Способ не обеспечивает надежной демеркуризации из-за низкой стойкости H_2O_2 в сравнении с временем, необходимым для проведения демеркуризации.

Известен способ демеркуризации изделий, содержащих Hg [95], в котором лампы, содержащие пары Hg, разбивают в растворе полисульфидов кальция (CaS_n). Для обезвреживания отходов, как почвогрунт, предложено использовать раствор CaS_n с различными добавками CaO , хлорид-гипохлорита кальция и гипохлорита натрия [96, 97]. Перед обработкой раствором CaS_n отходы смешивают с окислителем, содержащим активный Cl_2 в количестве равном 0,15 - 10,0% мас. от массы отходов. Затем добавляют воду и полученную смесь подвергают обработке раствором CaS_n при соотношении раствор CaS_n к смеси, равном 1 - 4:10% мас. соответственно, с последующим выдерживанием реакционной смеси.

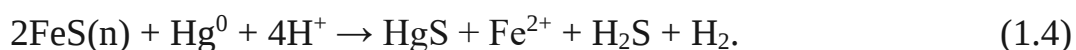
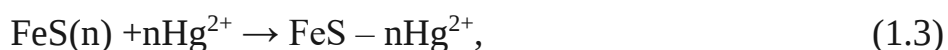
По мнению авторов патента РФ [96], в результате обработки отходы переходят из 1-го класса в 4-ый класс опасности и содержат вкрапления HgS , неопасные

для окружающей среды и безопасные для захоронения. Вместе с тем, авторами патента не приводятся доказательства того, что ртутьсодержащие отходы после их обработки активным хлором (до 10% мас. от массы отходов) и раствором CaS_n (до 50 кг на 1 т отходов) имеют класс опасности ниже, чем исходные отходы.

Существенным недостатком полисульфидного метода является сложность приготовления дезактивирующего раствора, который в разбавленном состоянии разлагается с выделением осадка элементарной серы. Но главным недостатком полисульфидной технологии является перевод Hg в ионную форму для более полного взаимодействия с полисульфидами. Как правило, используют растворы, содержащие активный хлор. Однако, при этом образуется HgCl_2 - сильнодействующее ядовитое вещество.

Известен способ обезвреживания Hg иммобилизацией в различных материалах (грунты, кирпич, бетон и т.п.) по патенту РФ № 2342449 [98]. Способ включает окисление Hg путем обработки водным раствором H_2O_2 и ее осаждение путем обработки водным раствором реагента, переводящего Hg в нерастворимое или труднорастворимое в воде соединение природного или техногенного состава. В качестве реагента используют водорастворимые соединения щелочных или щелочноземельных металлов, например, сульфаты, фосфаты или карбонаты. Недостатком способа является большой расход реагентов и образование вторичных отходов.

Перспективным методом демеркуризации является сульфидная технология, суть которой заключается в переводе металлической ртути в HgS . Технологическое решение предложено авторами [99] и состоит в использовании наночастиц FeS для внесения в грунт. Авторы этого метода предполагают, что образование HgS_n происходит по следующему механизму (реакции 1.2 – 1.4):



Поскольку технология разрабатывается для иммобилизации Hg непосредственно на промплощадке, то образование H_2S является нежелательным, т.к. имеет резкий и неприятный запах, что неприемлемо в условиях города.

Следует отметить, что сера имеет высокое сродство к любым формам Hg и, что наиболее важно, HgS мало растворим в воде ($IP(HgS) = 10^{-53}$) [76]. Недостатком этого метода является неустойчивость HgS к дальнейшему окислению с образованием растворимого в воде $HgSO_4$. Чтобы предотвратить образование $HgSO_4$, было предложено использовать дополнительное внедрение стабилизаторов – карбоксиметилцеллюлозы, крахмала или других полисахаридов.

Альтернативным вариантом использования полисульфидной технологии представляется метод, предложенный Паулем Кальбом [100] из Брукхавенской Национальной Лаборатории. Метод получил название SPSS – Sulfur Polymer Stabilization/Solidification, суть которого заключается в ведении двух стадийного процесса: на первом этапе обеспечивается переход Hg в HgS, на втором – происходит инкапсуляция в монолитный блок на основе серы при температуре 408 К. При этой температуре сера плавится, а также протекает быстрая реакция с образованием HgS без выбросов паров. Полученный монолит не содержит в себе подвижных форм Hg. Недостатком такого метода является необходимость нагрева, что делает способ мало приемлемым для использования.

Одним из труднорастворимых в воде соединений Hg является основной карбонат двухвалентной ртути ($HgCO_3 \cdot 2HgO$). Он может быть получен взаимодействием окисленных форм ртути с карбонатами [81].

Термические методы связаны не только с большими энергозатратами, но и с необходимостью дополнительной очистки отходящих газов, что должно привести к усложнению технологии и аппаратного оформления. Использование только гидрометаллургического метода также не приведет к полной очистке, поскольку недостатком этого метода является внесение реагентов, приводящих к вторичному загрязнению.

1.3.3 Комбинированные методы демеркуризации

Исходя из названия, это совмещение реагентных и безреагентных методов. Один из таких примеров - технология «Soil washing», адаптированная для очистки

почвогрунтов от радионуклидов и Hg путем гидроклассификации с добавкой реагентов [82].

Другой способ – это использование гравеоконцентратора «ИТОМАК – 5,0 КГ» с дальнейшим использованием реагентов для обезвреживания остаточных отходов. Несмотря на то, что возврат Hg в технологию составляет до 85%, в результате образуются вторичные отходы, которые необходимо обезвреживать для дальнейшего захоронения. Вариантом, при котором исключается образование вторичных отходов является химическая иммобилизация Hg, основанная на переводе ее оксидов в $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ с использованием карбонатов [81] или с использованием углекислого газа. Такой способ может использоваться самостоятельно для демеркуризации твердых промышленных отходов, а может быть интегрирован для демеркуризации вторичных отходов.

Выводы по методам демеркуризации отходов.

1) Метод ex-situ является одним из простых способов решения загрязнённых ртутью территорий, однако необходимо учитывать, что вывозить и возмещать почвогрунт придется с большей части территории глубиной до 3-4 м, что само по себе уже является затратной задачей.

2) Использование термических методов приводит к усложнению аппаратурной схемы из-за необходимости дополнительного доулавливания паров Hg и ее соединений. Использование химических способов может привести к загрязнению территории другими веществами. Метод должен быть комбинированным.

3) Использование CaS_n для обезвреживания промышленных ртутьсодержащих отходов имеет недостатки: необходимость перевода металлической ртути в ионную форму (как правило, через HgCl_2) и нейтрализацию отходов кислотой, чтобы понизить pH до нейтрального значения.

4) Приемлемым способом является использование гравеоконцентратора «ИТОМАК – 5,0», поскольку позволяет возвращать ртуть обратно в технологию. Однако, при этом образуются вторичные отходы, загрязненные ртутью, которые необходимо обезвреживать.

5) Химическая иммобилизация ртути с использованием карбонатов или углекислого газа может быть использована для демеркуризации отходов, которые образуются после извлечения ртути из первичных твердых ртутьсодержащих отходов.

1.4 Денитрация азотнокислых экстракционных рафинатов

Нерешенной проблемой в атомной промышленности является денитрация рафинатов после стадии азотнокислого аффинажа урана. Уменьшение сбросов NO_3^- является актуальной задачей на предприятиях, которые используют азотнокислый аффинаж урана.

Азотнокислые рафинаты обрабатываются $\text{Ca}(\text{OH})_2$, однако в процессе обработки образуется нитрат кальция, который водорастворим. Процесс очистки от NO_3^- является сложной задачей из-за того, что, практически, все соли HNO_3 водорастворимы. На данный момент предложены следующие методы денитрации растворов: термические, каталитические и реагентные.

Термические методы предполагают разложение NO_3^- при выпаривании азотнокислых растворов. Растворы после аффинажа в своем составе содержат органику (ТФБ, разбавители), это делает процесс взрывоопасным. Назин Е.Р. [101] проводит анализ термической стойкости азотнокислых растворов. Автор выделяет четыре типа смесей, способных представлять потенциальную опасность при нагревании:

Первый тип: гомогенные азотнокислые растворы с растворенным экстрагентом, продуктами превращения и радиолиза экстрагента. В открытых сосудах - слабое газовыделение без разогрева. В закрытых - слабое газовыделение с разогревом.

Второй тип: гомогенные азотнокислые растворы с восстановителями. В открытых сосудах при $t > t_{\text{кр}}$ идет интенсивное газовыделение, при разогреве до $t_{\text{кр}}$ возможна разгерметизация аппарата. В закрытых сосудах при $t < t_{\text{кр}}$ слабое газовыделение, при $t > t_{\text{кр}}$ скачок температуры и давления. Возможна деформация аппарата.

Третий тип: гетерогенные (жидкость – жидкость) азотнокислые растворы с органическими веществами в виде отдельной фазы. В открытых сосудах - слабое газовыделение без разогрева. В закрытых - при $t < t_{кр}$ газовыделение без разогрева, при $t > t_{кр}$ – следует тепловой взрыв.

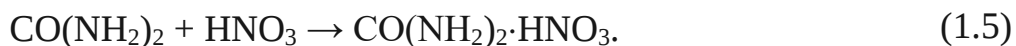
Четвертый тип: гетерогенные (жидкость – твердое) органические вещества с нитратами. В открытых сосудах - при $t < t_{кр}$ газовыделения не зафиксировано, при $t > t_{кр}$ следует тепловой взрыв. В закрытых сосудах - при $t < t_{кр}$ газовыделения не зафиксировано, при $t > t_{кр}$ следует тепловой взрыв.

Проводились работы со смесями ТБФ и различными нитратами. Результаты экспериментов показали, что нитраты уранила, железа и циркония способны к интенсивным окислительным процессам до температуры 473 К. Авторы делают вывод, что вероятность теплового взрыва при нагревании растворов весьма высока.

В патенте [102], посвященному рекуперации HNO_3 в сточных водах предприятий ЯТЦ приводится способ мгновенного термического разложения NO_3^- в растворе и рекуперации паров N_xO_y с помощью охлаждения и поглощения в воде с образованием HNO_3 . Недостатками метода являются энергозатратность, необходимость тонкого распыления сточных вод, а также очистка ЖРО от радионуклидов.

Альтернативный метод предложен авторами патента [103], который заключается в приведении раствора, содержащего HNO_3 , в контакт с азотсодержащим агентом и расплавленной нитратной солью. Расплавленная нитратная соль при контакте с кислотным раствором образуют две фазы, и HNO_3 переходит в фазу из расплавленной соли. Это обеспечивает получение чистого нитрозамещенного ароматического соединения. Недостатками метода являются необходимость нагрева раствора и расплава, большой расход нитратной соли, ограниченность применения.

В журнале «Радиохимия» опубликована статья [104], в которой рассматривается технология карбамидной денитрации рафинатов экстракционного аффинажа урана. В полученном рафинате концентрация NO_3^- составляла от 150 до 200 г/л. Добавление к рафинату карбамида позволяет большую часть NO_3^- осадить в виде $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ [105] по реакции (1.5).



Разработанная технология денитрации позволяет извлекать 92% свободной кислоты при температуре от 273 до 283 К. Данный метод наиболее перспективен, так как исключает необходимость нагревать азотнокислые растворы, содержащие органику, а также из-за достаточно высокой степени извлечения HNO_3 . Недостатком предложенной технологии денитрации является осаждение нитрата карбамида, который необходимо обезвредить (переработать или утилизировать).

1.4.1 Термический метод разложения нитрата карбамида

Термическое разложение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ осуществляется при температуре выше 623 К путем перевода его в полимер – продукт пиролиза карбамида [106]. Недостатком способа является образование сложных газовых продуктов пиролиза, необходимость сбора и утилизации расплава полимера. При нагревании $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ плавится при температуре 426 К. В области температур от 423 до 443 К плавление сопровождается эндотермическим эффектом, переходящим в экзотермический эффект (максимум при температуре 463 К). Дальнейшее разложение носит эндотермический характер (эффекты наблюдаются при температурах 553 и 563 К). Полное разложение заканчивается при температуре 623 К. При этом термическое разложение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ является сложным многостадийным процессом. Основными продуктами разложения являются: N_2O , CO_2 , NH_3 , H_2O . При интенсивном разложении солей $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ частично образуются свободные карбамид и кислота. Уравнения, описывающие термическое разложение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ представлены в работе [106].

Известен метод обезвреживания $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в аппарате кипящего слоя [107]. Азотная кислота в растворе реагирует с карбамидом с образованием $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, который осаждается из раствора. Полученный осадок отделяют, после чего обезвреживают в аппарате кипящего слоя с инертной насадкой в интер-

вале температур от 1023 до 1073 К. Недостатками данного способа являются необходимость улавливать и обезвреживать отходящие газы (оксиды азоты и аммиак), что требует дополнительных средств очистки, и большая энергозатратность.

1.4.2 Электрохимический метод разложения карбамида

Электрохимическое окисление $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в растворе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, осуществляется в проточном бездиафрагменном электролизере с нерастворимым анодом [108]. В статьях [109-111] исследовали механизм анодного окисления $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и кинетику процесса. Так в работах [110, 111] было установлено, что $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ на Pt окисляется в двух областях потенциалов: отрицательнее 1,7 В и в области 2,2-2,9 В. Также было обнаружено, что если в первой области потенциалов скорость окисления $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ относительно мала, то во второй – достаточно велика: в этих условиях может быть достигнуты плотности тока до 1 А/см^2 , что может представлять практический интерес. Кроме того, при низких потенциалах в продуктах реакции были обнаружены: CO_2 , N_2 , NO_3^- , N_xO_y . Авторы [109] исследовали области высоких потенциалов, пришли к выводу, что продукты реакции практически полностью состоят из азота, углекислого газа и ионов водорода.

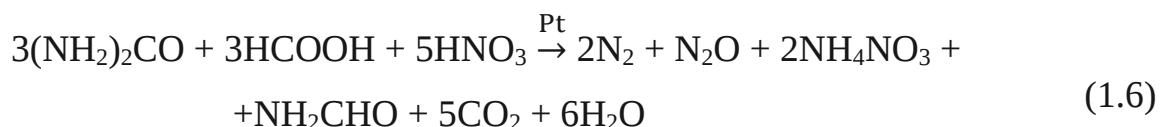
Области высоких потенциалов также были подробно исследованы в работах [112-114]. Продукты реакции определяли с помощью измерения объема анодного газа при электролизе растворов $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ разной концентрации. Была измерена скорость выделения газов при электролизе растворов $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ с разной концентрацией (от 0,0125 до 0,1 М) на фоне 0,25 М Na_2SO_4 с $\text{pH} = 7,4$.

В работе [114] была исследована температурная зависимость выходов по току параллельных процессов анодного окисления $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в 1 М растворе NaF и NaCl с образованием N_2 и NO_3^- . Измерения зависимостей выходов по току от концентрации $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ проводили при двух различных температурах 473 и 873 К. Установлено, что повышение температуры способствует ускорению процесса окисления $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

1.4.3 Каталитическое разложение карбамида

В работе А.В. Ананьева [115] предложено каталитическое разложение карбамида в присутствии катализатора 1% Pt/SiO₂ в системе (NH₂)₂CO - HNO₃ - HCOOH. Было показано, что разложение (NH₂)₂CO в 2-8 М HNO₃, катализируемое Pt, протекает в присутствии 0,2-1,5 М муравьиной кислоты в результате реакции с азотистой кислотой, генерируемой в процессе каталитической денитрации. Скорость определяющей (лимитирующей) стадии каталитического разложения (NH₂)₂CO является гетерогенное каталитическое образование азотистой кислоты.

В работе [115] было обнаружено, что в присутствии 0,1 г/мл 1% Pt/SiO₂ катализатора в интервале температур от 323 до 363 К азотнокислые растворы (NH₂)₂CO (0,1 – 0,4 М), содержащие HCOOH (0,25 – 1,5 М) разлагаются в соответствии со стехиометрическим уравнением (1.6):



Растворимые продукты реакции – нитрат аммония и формамид в дальнейшем подвергаются последовательному разложению в условиях каталитической реакции денитрации, которая начинается после полного разложения (NH₂)₂CO.

Эксперименты по окислению карбамида с муравьиной кислоты проведены на промышленном Pt - катализаторе АП - 56, предварительно измельченном, промытым горячей 3М HNO₃, водой, а затем просушенном при температуре 373 К. В эксперименте № 1 (NH₂)₂CO массой 2,76 г растворили в 34 мл воды, добавили 32 мл 3М HNO₃, 3,4 мл 100% HCOOH и измельченный катализатор АП-56 в соотношении 0,1 г на 1 мл раствора. В эксперименте № 2 к 50 мл 0,96 М раствора CO(NH₂)₂·HNO₃ добавили 16 мл 3 М HNO₃, 3,4 мл 100% HCOOH и измельченный катализатор АП - 56 из соотношения 0,1 г на 1 мл раствора.

В экспериментах (1) и (2) не наблюдалось газовыделений даже при нагревании до температуры 363 К. Возможно, для использования катализатора АП-56 в этом процессе необходимо проводить предварительное восстановление оксида платины, в виде которого платина находится в АП-56.

Выводы по методам денитрации азотнокислых рафинатов и обезвреживания нитрата карбамида.

1. Из рассмотренных методов по рекуперации HNO_3 наиболее приемлемым является карбамидная денитрация.
2. Для переработки $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ термические методы являются неприемлемыми в виду либо образования полимеров, либо в виду сложности ведения процесса в аппарате кипящего слоя с использованием катализаторов.
3. Электрохимические методы переработки $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ это довольно энергозатратные способы, требующие нагрева. Использовать их экономически нецелесообразно.
4. Наиболее перспективным является использование реагентов для перевода $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в более удобную для нейтрализации химическую форму. Одним из способов является конверсия $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в нитрат аммония, который может быть использован, как десорбирующий раствор в гидрометаллургии урана.

1.5 Предприятия фабрикации ядерного топлива в РФ

В 1994 году на основании распоряжения Правительства РФ № 713-р произошла приватизация АО «КЧХК» без учета экологической обстановки [1]. Все работы по урановой тематике были закончены. На данном предприятии осуществлялось с 1951-1973 г. – производство гексафторида урана; с 1978-1992 г. – производство тетрафторида урана из ОЯТ; с 1953-1966 г. – производство по разделению изотопов лития; с 1955 г. – производство каустической соды и хлора [116].

На территории АО «КЧХК», по данным 2012 г., имеется ртутное и радионуклидное загрязнение, как результат текущей деятельности предприятия, так и «ядерного» наследия. Анализ ртутных загрязнений [116] показывает максимальные ртутные загрязнения в отдельных местах:

- на водных объектах: превышение ПДК по Hg > 3,5 ПДК (1740 нг/л) у места выхода грунтовых вод АО «КЧХК»; у р. Елхову (у Завода Минеральных Удобрений) – 1540 нг/л;

- в донных отложениях: р. Елховка (Завод полимеров) – 54 мг/кг; р. Елховка у нефтебазы – 77 мг/кг; отводная канава у хранилищ РАО – 61 мг/кг;

- валовое содержание в корнеобитаемом слое почвы: берег р. Елховки у места выхода грунтовых вод у Завода полимеров – 45 мг/кг; у отводной канавы у хранилища РАО – 16 мг/кг; у дренажной канавы 3-й секции шламонакопителя – 64 мг/кг;

Данные по объему пульпохранилища отсутствуют, но указывается площадь – $0,4 \cdot 10^6$ м², примерный радионуклидный состав: U, Pu, Cs, Sr, Se, Ir, Co [4], средняя плотность загрязнения 1,8 Бк/м² [1]. Максимальная высота дамбы 4 м, тип пульпохранилища – поверхностный.

На ПАО «МСЗ» производятся ТВС. С 1954 - 1961 г. действовало производство по разделению изотопов лития. В статье сотрудников ГСПИ [7] приводились данные по ртути. На участке пруда в совхозе «Ферзяево» наблюдалось повышенное содержание ртути в грунтах ($> 2,1$ мг/кг (ПДК)), отмечалась глубина ртутного проникновения на 1,5 - 2 м в грунт.

Внуков В.С. в монографии [117] сообщает, что в наливное пульпохранилище ПАО «МСЗ», расположенного на территории предприятия, сбрасывалась пульпа с концентрацией по урану 1 - 5 мг/л. В результате обследования пульпохранилища выявлено образование зоны осадков размерами $\sim 15 \times 15 \times 6,1$ м, объем осадков составил ~ 1370 м³, вес 2050 т при плотности 1,5 г/см³ и влажностью 46%. Среднее содержание урана в осадках составило 0,0063%. Твердая фаза состояла из CaF₂, CaCO₃, Ca(OH)₂. Объем пульпохранилища оценивается [4] в $3,7 \cdot 10^6$ м³, площадь $1,6 \cdot 10^6$ м², максимальная высота дамбы 8,5 м, тип пульпохранилища – поверхностный.

На ПАО «НЗХК» с 60-ых годов прошлого века действует производство соединений лития. Первая секция эксплуатировалась в период с 1954 по 1964 г., на данный момент законсервирована. Вторая секция действует с 1964 г. [1]. Пульпохранилище находится на северо-востоке от основной промплощадки на расстоянии 5,3 км. Тип: овражно-балочный, наливной, с намывной дамбой. По данным [1, 4, 118] объем пульпохранилища составляет 950 тыс. м³, площадь - 160 тыс. м², уровень заполнения - 96%. Полный объем 2-й секции пульпохранилища при отметке

194,0 м достигает 2050 тыс. м³. В чаше пульпохранилища накоплено 590 тыс. м³ отходов, весом 928,3 тыс. т твердых РАО гидрометаллургической переработки урановой руды и производства ТВЭЛОВ для промышленного уран-графитового реактора (ПУГР).

Сравнение химических составов пульпохранилища ПАО «НЗХК» [119] и усредненного состава речных вод мира приведен в Приложении А. На Рисунке 1.2 изображено распределение водных форм U(+6) как функция pH по численным значениям усредненного химического состава речных вод [119, 120].

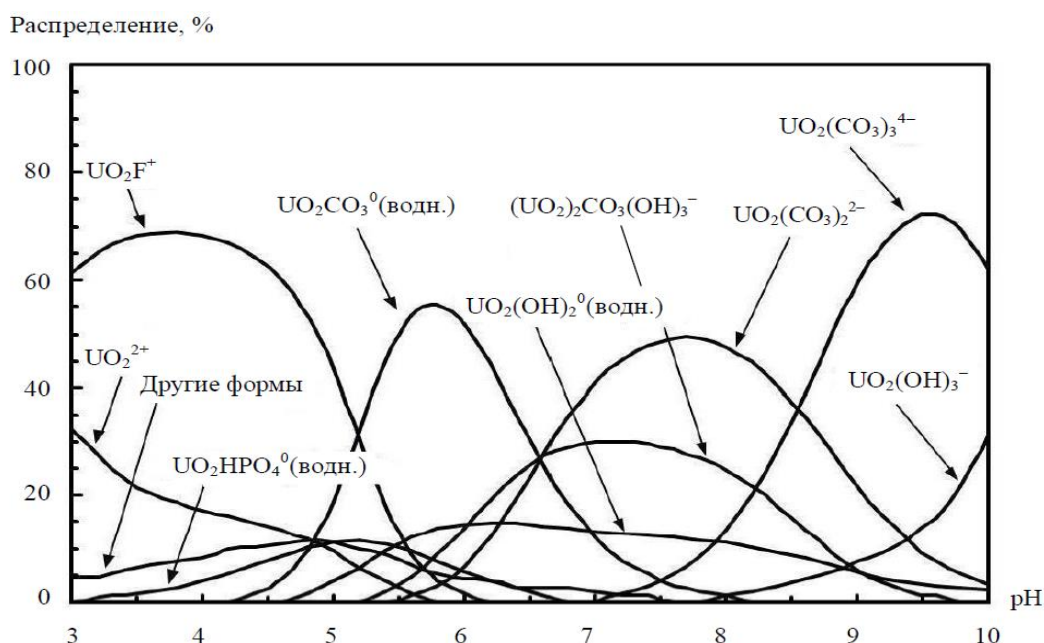


Рисунок 1.2 – Распределение форм урана U(+6) в зависимости от pH водного раствора (при концентрации общего растворенного U(+6) 1 мг/л)

Как следует из Рисунка 1.2, преобладающими формами U(+6) при pH ~ 7,5 являются карбонатные комплексы, карбонат уранила и гидроксид уранила. В работе [121] указывается, что комплексы растворимы и не сорбируются на отрицательно заряженной поверхности. Поскольку в пульпохранилище карбонат-ионов на порядок выше, то уранил-ион образует устойчивый комплекс $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ [122], а из-за высокой площади зеркала постоянно адсорбируется CO_2 из воздуха, который растворяется в водной фазе и частично извлекает уран из донного осадка.

Жилин Д.М. и Перминова И.В. [123] сообщают, что Hg в водоемах находится в виде растворимых неорганических соединений $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgCl_2 и $[\text{HgCl}_4]^{2-}$. Авторы пришли к выводу, что форма нахождения Hg в воде зависит от величины pH и концентрации Cl-иона. На Рисунке 1.3 показаны формы нахождения Hg в зависимости от pH и pCl. Из-за высокого содержания Cl-иона в пульпохранилище можно предположить, что основным соединением ртути в декантате является HgCl_2 .

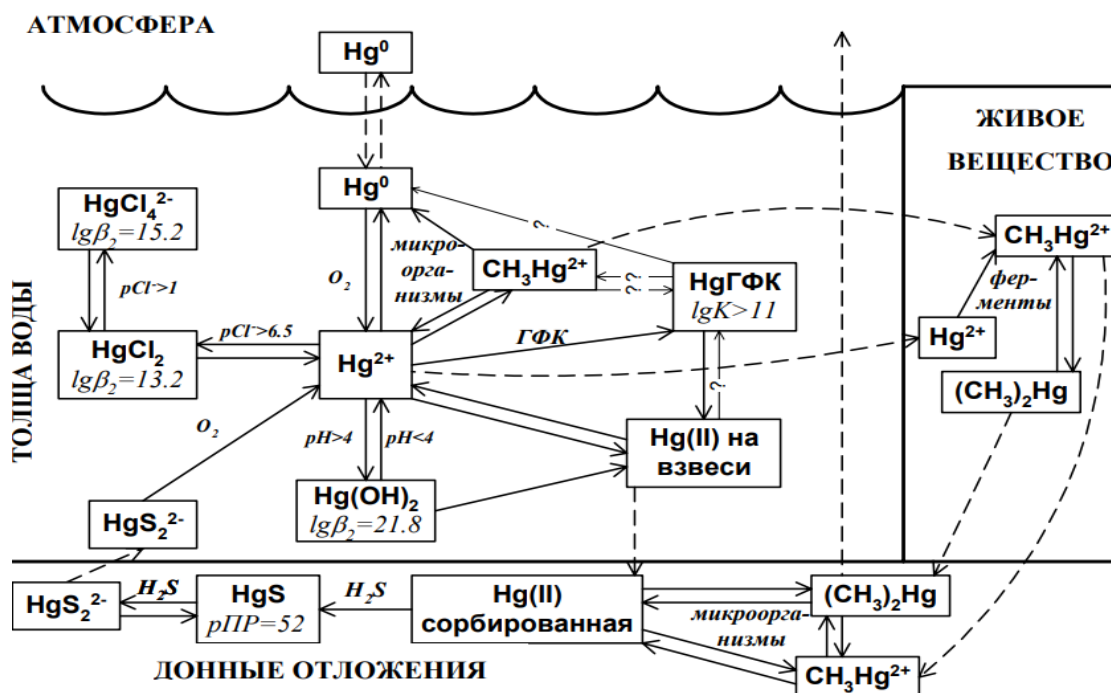


Рисунок 1.3 – Форма нахождения ртути в водных растворах

Таким образом, основной формой U(+6) в водных растворах пульпохранилища является $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, а основной формой ртути – HgCl_2 .

1.6 Выводы по главе 1

1. Анализ литературы показывает, что методы и способы, которые практикуются для очистки ЖРО, демеркуризации промышленных отходов, нейтрализации азотной кислоты и нитрата карбамида, обладают недостаточной технологической эффективностью, поэтому требуют совершенствования.

2. Наиболее перспективны для очистки водной чаши пульпохранилища и создания геохимических барьеров на пути миграции урана и ртути природоадаптированные сорбенты на основе гуминовых кислот. Они характеризуются приемлемой сорбционной емкостью, высокой удельной поверхностью, низкой стоимостью получения и значительным сырьевым запасом.

3. При выборе варианта технологии демеркуризации твердых промышленных ртутьсодержащих отходов следует учитывать объемы ртутьсодержащих отходов. 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. На сегодняшний день не существует универсального способа обезвреживания строительных материалов производственные зданий и верхних слоев почвогрунта загрязненных ртутью, который отвечал бы всем экологическим требованиям из-за образования вторичных отходов.

Одним из перспективных вариантов демеркуризации является газохимическая карбонизация ртути, которая может использоваться самостоятельно для переработки твердых промышленных отходов (одноступенчатый процесс) или для обезвреживания вторичных отходов, образующихся после извлечения ртути из первичных твердых ртутьсодержащих отходов (двухступенчатый процесс).

4. Существенным недостатком азотно-кислотного экстракционного аффинажа урана является отсутствие технологии утилизации азотной кислоты из рафинатов. В подавляющем большинстве случаев отработанная азотная кислота нейтрализуется щелочным агентом, а нитраты щелочных или щелочноземельных металлов сбрасываются на пульпохранилище. Один из возможных способов обращения с рафинатами – их карбамидная денитрация, сводящая к минимуму непроизводительные потери азотной кислоты. Однако до настоящего времени вопрос эффективного обращения с осадком нитрата карбамида остается нерешённым.

В связи с этим актуальна разработка процесса утилизации нитрата карбамида - продукта карбидной денитрации азотнокислых рафинатов азотнокислого аффинажа урана.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методы получения и исследований сорбционных свойств углеуминовых препаратов

В данной работе использовали 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). Состав бурых углей Канско-Ачинского угольного бассейна хорошо освещен в литературе, например, в работе [121], см. Приложение В.

Для получения УГП из бурого угля использовали планетарную мельницу-активатор «АГО-2»; её характеристики представлены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики планетарной мельницы-активатора АГО-2

Технические характеристики	АГО-2
Режим работы	дискретный
Мах исходный размер частиц материала, мм	3
Размер частиц на выходе, мкм	0,5-3
Количество/объем барабанов, мл	2/135
Мелющие тела	шары
Диаметр мелющих тел, мм	6-10
Охлаждающая жидкость	вода
Частота вращения барабанов, об./мин	1290, 1820, 2220
Центробежное ускорение, м/с ²	300, 600, 1000
Мощность электродвигателя, кВт	1,5
Габаритные размеры (длина/ширина/высота), мм	550/365/645
Масса, кг	95

Определение общего выхода ГК в буром угле осуществляли по методу, изложенному в ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) «Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот» [124]. Сущность метода заключается в обработке аналитической пробы топлива щелочным раствором пирофосфата натрия, последующей экстракцией пробы раствором NaOH, осаждении ГК избытком соляной кислоты и определении массы полученного осадка. Для получения достоверного результата осуществляли трехкратное центрифугирование суспензии (с промывкой не растворившегося осадка) при экстракции ГК, сушку с последующим двух-трехкратным контрольным высушиванием и взвешиванием осадка при осаждении ГК (до постоянного веса), а также двух-трехкратным контрольным прокаливанием в муфельной печи, охлаждением и взвешиванием тигля (до постоянного веса).

В экспериментах по изучению сорбции ионов ТМ 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. В случае необходимости в растворы перед добавкой УГП вносили заданное количество солей тяжелых металлов (для U – АУТК, и для Hg - $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$).

Модельные растворы отличались от реальных повышенным содержанием урана и ртути за счет добавки их солей. Состав модельных растворов представлен в Таблице 2.2. В Таблице 2.3 приведены химические реактивы, которые были использованы для приготовления модельного раствора.

Определение урана проводили по методике фотометрического анализа с помощью арсеназо III [125]. Концентрацию ионов ртути определяли методом титрования раствором тиоцианата калия [126]. Для высокоточного анализа использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивной связанной плазмой iCAP 6300 Duo. Спектрометр градуировался с помощью Государственных стандартных образцов и многоэлементных растворов фирмы ООО «НПП СКАТ». Пределы обнаружения в растворах $10\text{-}10^{-4}$ мг/л для разных элементов. Точность определения до 0,5 % от измеряемой величины.

При исследовании использовали весы ВЛР-200, второй класс, чувствительность $\epsilon = 0,5$ мг, ГОСТ 24104-80 [127].

Таблица 2.2 – Состав модельного раствора пульпохранилища ПАО «НЗХК»

Контролируемые показатели	Единица измерения	Модельный раствор
рН	-	7,51
Содержание $U_{\text{общ.}}$	мг/л	-
Содержание Mg^{2+}	мг/л	56
Содержание Ca^{2+}	мг/л	350
Содержание K^{+}	мг/л	52
Содержание Na^{+}	мг/л	445
Содержание Li^{+}	мг/л	7,8
Содержание NH_4^{+}	мг/л	21,9
Содержание NO_3^{-}	мг/л	2089,3
Содержание NO_2^{-}	мг/л	18,7
Содержание CO_3^{2-}/HCO_3^{-}	мг/л	400
Содержание Cl^{-}	мг/л	151
Содержание F^{-}	мг/л	3,4
Содержание взвешенных веществ	мг/л	-
Минерализация	мг/л	~ 4000
Сухой остаток	мг/л	до 3500

Измерение значения рН растворов проводили с помощью иономера И-120.1 с использованием электродов: стеклянного ЭСЛ-43-07 по ТУ 25-05.2234-77, вспомогательного - ЭВЛ-1М3 по ТУ 25-05.3181-77.

Количественный анализ содержания урана проводили с помощью колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2. Контрольные анализы выполняли на спектрофотометре DR/2010 фирмы «НАСН».

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

Таблица 2.3 – Реактивы для приготовления модельного раствора пульпохранилища ПАО «НЗХК»

Реактив	Формула	Квалификация	ГОСТ, ТУ
Литий хлористый	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	х.ч.	ТУ 6-09-3751-83
Натрий хлористый	NaCl	х.ч.	ГОСТ 4233-77
Калий азотисто-кислый	KNO_2	ч.д.а.	ГОСТ 4144-65
Натрий фтористый	NaF	ч.д.а.	ГОСТ 4463-76
Магний азотно-кислый	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ч.	ГОСТ 11088-75
Натрий углекис- лый	NaHCO_3	ч.	ГОСТ 2156-76
Аммоний азотно-кислый	NH_4NO_3	ч.	ГОСТ 22867-77
Калий азотно-кислый	KNO_3	ос. ч.	ТУ 6-09-354-75
Натрий азотно-кислый	NaNO_3	ч.д.а.	ГОСТ 4168-79
Кальций азотно-кислый	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ч.	ГОСТ 4142-77
Азотная кислота	HNO_3	ч.д.а.	ГОСТ 4461-77

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

Распределение частиц по размерам осуществляли на лазерном анализаторе частиц Analysette-22a фирмы Fritsch (Германия) (диапазон измерений 0,01-2000 мкм).

Результаты сорбции урана и ртути в статических условиях анализировали с использованием уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра, Темкина и Дубинина-Радускевича.

2.2 Методы исследований газохимической карбонизации ртути

На Рисунке 2.1 представлена схема лабораторной установки, в которой проводили исследования по газохимической карбонизации ртути. Экспериментальная

установка состоит из: баллон с CO_2 - 1; кран тонкой регулировки - 2,6, термopapa - 3, электронагреватель - 4, блок управления и контроля температуры - 5, реактор - 7 с манометром, установленный в печи с электронагревом, вентилятор - 8.

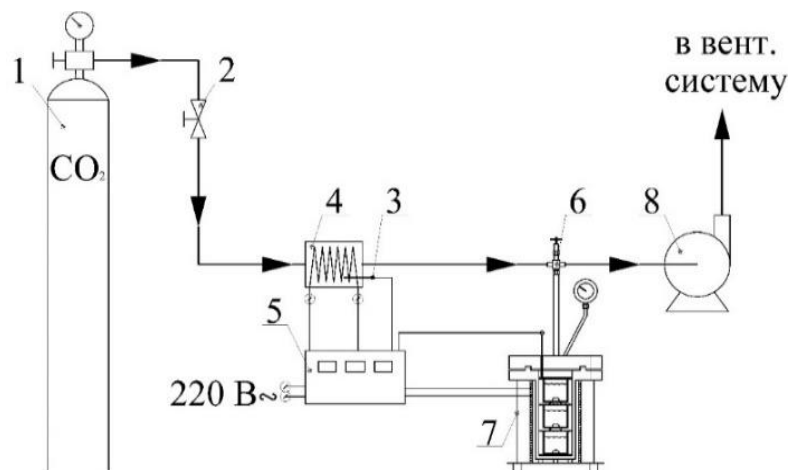


Рисунок 2.1 - Схема лабораторной установки газохимической карбонизации ртути (описание в тексте)

В реактор 7 загружают порцию образцов, закрывают крышкой и устанавливают в печь с электронагревом. Открывают кран баллона 1 с CO_2 и кран тонкой регулировки 2, далее подают CO_2 в реактор. После набора давления баллон 1 и кран 2 закрываются. После включения блока управления и контроля температуры 5 выводится температура печи на нужную величину. Для ускоренного прогрева реактора 7 можно CO_2 подогревать нагревателем 4. В реакторе 7 выдерживается необходимое время при температуре эксперимента, а затем CO_2 сбрасывают в вентиляцию.

Образцы обрабатываемых отходов помещали в стеклянные кассеты (3 шт.) нержавеющей стали реактора. Стеклянные кассеты представляют собой цилиндрические емкости, в которые помещаются обрабатываемые отходы, заливаются водой и прикрываются сверху перфорированной крышкой для доступа CO_2 . Кассеты ставятся друг на друга и из-за этого они не прикасаются к стенкам автоклава, что позволяет CO_2 проникать в нижние ярусы.

На Рисунке 2.2 представлен разрез реактора.

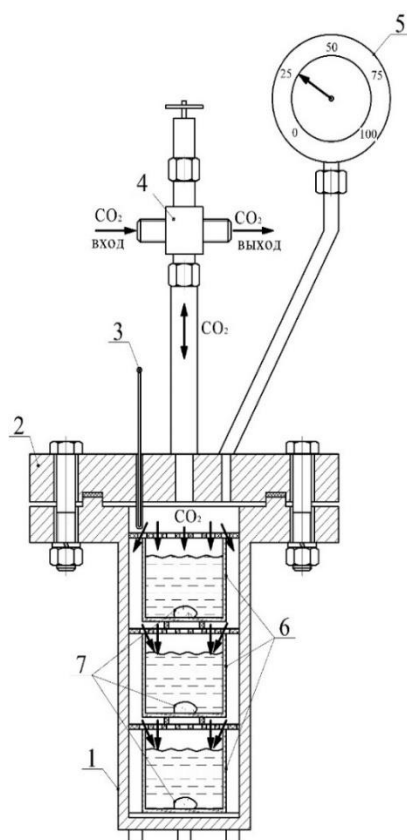


Рисунок 2.2 – Разрез реактора № 2: 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – термopapa; 4 – кран; 5 – манометр; 6 – кассеты для отходов; 7 – твердые отходы.

При выполнении экспериментов по иммобилизации Hg и ее соединений в строительных отходах и грунте анализы выполняли весовым, физико-химическим [128] и химическим – HCO_3^- , Hg^{2+} , H_2O_2 [129] методами.

При исследовании окисления металлической ртути использовали весовой метод анализа. Массу навесок ртути определяли взвешиванием на весах ВЛР-200, второй класс, чувствительность 0,5 мг, ГОСТ 24104-80 [127].

Определение ртути в растворах проводили титрованием тиоцианатом калия по методике, приведенной в работе [129]. Измерение величины pH проводили с помощью иономера И-120. Колориметрические измерения проводили с помощью колориметра фотоэлектрического концентрационного КФК-2, а также спектрофотометра DR/2010 фирмы «HACH».

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

Класс опасности ртутьсодержащих отходов устанавливали в «Центре лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу» г. Новосибирск.

2.3 Методы исследований в экспериментах по гидролизу нитрата карбамида и по его применению в экстракции урана

В экспериментальной работе использовали 67% азотную кислоту (хч), карбамид (чда), арсезано III (чда).

Кристаллы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ получали следующим образом. В колбу с концентрированной азотной кислотой добавляли сухой карбамид и охлаждали полученный раствор при температуре 277 К. Выпавшие в осадок белые кристаллы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ отфильтровывали и промывали небольшим количеством дистиллированной воды, а затем сушили в эксикаторе в течение 24 часов.

Были приготовлены два раствора:

- раствор № 1 – раствор нитрата карбамида 200 г/л, $V = 200$ мл, $\text{pH} = 0,5$;
- раствор № 2 – раствор нитрата карбамида 200 г/л с добавкой азотной кислоты 100 г/л, $\text{pH} = 0,3$.

Эксперименты по гидролизу проводили в интервале температур от 343 до 423 К. До 378 К гидролиз $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ проводили в лабораторной установке (Рисунок 2.3), которая состояла из стеклянной колбы объемом 250 мл с обратным холодильником. Колбу с раствором помещали в водяной термостат ($\Delta t \pm 0,5^\circ$). В процессе гидролиза выполняли отбор газообразных продуктов с использованием газоотводной трубки и мерного цилиндра, заполненного дистиллированной водой. Для возврата аммиака использовали «обратный» холодильник.

Процесс гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при повышенной давлении проводили в течение 4 ч в лабораторном автоклаве (Рисунок 2.4) 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.

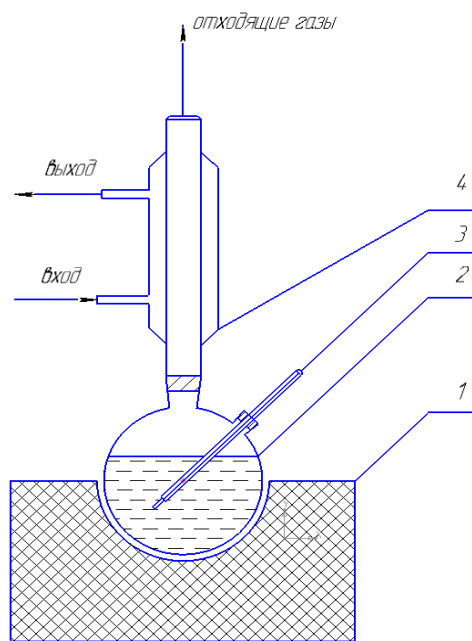


Рисунок 2.3 – Лабораторная установка по гидролизу $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ до 378 К: 1 – термостат UTU-2 (Польша) для поддержания температуры $\pm 0,5^\circ \text{C}$; 2 – колба с раствором; 3 – термометр; 4 – обратный холодильник.



Рисунок 2.4 – Лабораторный автоклав для гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$

ИК-спектры, используемых в работе карбамида и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, записывали в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье спектрометре DFS-85 (Bruker) в таблетках KBr, а ИК-спектры полученных растворов в области $4000\text{--}800\text{ см}^{-1}$ в каплях растворов между стеклами из флюорита (CaF_2).

Степень гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (α) определяли по накоплению продуктов гидролиза – ионов NH_4^+ и CO_2 . Накопление ионов NH_4^+ в растворе находили по уравнению:

$$\alpha = \frac{C_T}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где C_T – текущая концентрация ионов аммония в растворе, г/л; C_0 – концентрации ионов аммония из расчета полного гидролиза карбамида, г/л.

Аналитический контроль производили по стандартным методикам. Анализ ионов NH_4^+ проводили по методике [130] на спектрофотометре DR/2010 фирмы «НАСН». Анализ газообразных продуктов реакции - на лабораторном газовом хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности.

В исследованиях аффинажного применения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в качестве экстрагента использовали 23%-ный ТБФ в РЭД-3М. Концентрацию урана определяли фотоколориметрическим методом по стандартным методикам с использованием арсеназо III [125]. Концентрацию уранилнитрата рассчитывали по содержанию урана (+6). Содержание $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ рассчитывали по содержанию общего азота [131].

2.4 Методология исследований

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 удаления ионов урана и ртути использовали УГП, которые были синтезированы из бурых углей Канско-Ачинского угольного бассейна. Для переработки ртутьсодержащих отходов использовали способ газохимической карбонизации ртути, при которой не образуются вторичные отходы. Для утилизации $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, являющегося продуктом карбамидной денитрации азотнокислых

рафинатов экстракционного аффинажа урана, была рассмотрена возможность его использования в процессе экстракционного аффинажа урана, а для переработки $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ был изучен способ его гидролиза с получением нитрата аммония.

Структурно-методологическая схема разработки способов переработки уран- и ртутьсодержащих отходов представлена на Рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Структурно-методологическая схема разработки способов переработки уран- и ртутьсодержащих отходов

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СПОСОБА УДАЛЕНИЯ УРАНА И РТУТИ ИЗ ДЕКАНТАТОВ ПУЛЬПОХРАНИЛИЩ

Одними из природоадаптированных сорбентов, способных связывать ионы тяжелых и радиоактивных металлов в нерастворимые соединения, являются гуминовые кислоты [45, 109], образовавшиеся в результате разложения биомассы.

Гуминовые кислоты представляют собой макромолекулы, состоящие из ароматического углеродного скелета, обогащенного различными функциональными группами и алкильными радикалами [45].

Взаимодействие тяжелых металлов и гуминовых препаратов протекает по механизму образования комплексных соединений с координационной связью гуминовые кислоты – металл, в которых определяющую роль играют карбоксильные и фенольные группы [46].

Механохимическая активация каустобиолитов, например, бурых углей, которые являются важнейшим источником ГК, способствует модификации структуры полученных гуминовых препаратов – увеличению выхода карбоксильных и фенольных групп, что положительно влияет на их сорбционные свойства [43].

Модифицированный гуминовый препарат, полученный механохимической активацией каустобиолита, может быть использован для иммобилизации U и Hg в декантатах пульпохранилищ, а также в промышленных ртутьсодержащих отходах.

В связи с этим были синтезированы углегуминовые препараты с использованием механохимической активации бурых углей Назаровского месторождения Канско-Ачинского угольного бассейна с добавками карбоната или перкарбоната натрия, которые были охарактеризованы и использованы для извлечения урана и ртути из модельных декантатов пульпохранилища ПАО «НЗХК».

3.1 Получение углегуминовых препаратов из бурых углей

УГП из бурого угля ОАО «Разрез Сереульский» влажностью 11% и Na_2CO_3 , а также $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ получали на мельнице-активаторе АГО-2 при расчетном

ускорении мелющих шаров 1000 м/с². Время обработки составляло от 5 до 20 мин. Результаты обработки представлены в Таблице 3.1 и на Рисунке 3.1.

Из полученных данных следует, что при механохимической обработке бурого угля (ОАО «Разрез Сереульский») получают УГП с содержания ГК до 55-56%. При этом скорость высвобождения ГК больше в присутствии $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$, чем при добавке Na_2CO_3 (Рисунок 3.1). После 20 мин механохимической обработки процентное содержание ГК становится практически одинаковым.

УГП из бурого угля ОАО «Разрез Итатский» влажностью 13-14% и Na_2CO_3 , а также $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ получали на АГО-2 при расчетном ускорении мелющих шаров 1000 м/с². Время обработки изменяли в диапазоне 5-20 мин. Результаты представлены в Таблице 3.2, а также на Рисунке 3.2. Согласно полученным данным оптимальное время обработки бурых углей составляет 20 мин.

Таблица 3.1 – Данные по обработке смеси бурого угля «Разрез Сереульский»

Реагент	τ обработки, мин	С реагента, %	Содержание ГК, %
Без реагента	-	-	21,54
Na_2CO_3	5	5	30,43
Na_2CO_3	10	5	52,99
Na_2CO_3	15	5	56,18
Na_2CO_3	20	5	56,02
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	5	7,5	42,55
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	10	7,5	56,54
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	15	7,5	56,11
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	20	7,5	56,68
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	20	10	56,92

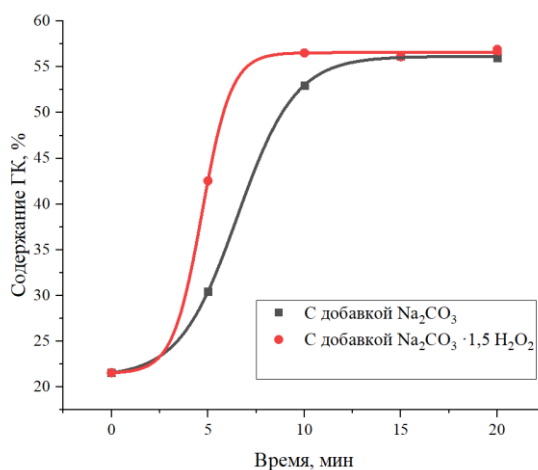


Рисунок 3.1 – Выход ГК в бурых углях ОАО «Разрез Сереульский» после обработки на АГО-2 с добавкой Na_2CO_3 или $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$

Таблица 3.2 – Данные по обработке смеси бурого угля ООО «Разрез Итатский»

№	Реагент	τ обработки, мин	$\text{C}_{\text{реагента}}$, %	Содержание ГК, %
1	Без реагента	0	-	13,24
2	Na_2CO_3	5	5	17,64
3	Na_2CO_3	10	5	26,04
4	Na_2CO_3	15	5	30,56
5	Na_2CO_3	20	5	30,27
6	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	5	7,5	19,31
7	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	10	7,5	27,50
9	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	15	7,5	30,65
10	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$	20	7,5	30,52

Результаты показывают, что в присутствии добавок наблюдается рост содержания ГК в буром угле ОАО «Разрез Сереульский» в течение всего времени механохимической обработки. При этом после 20 мин обработки разница в скорости высвобождения ГК незначительна в зависимости от вида добавки. Выход на плато ~ 30% ГК достигается через 20 мин.

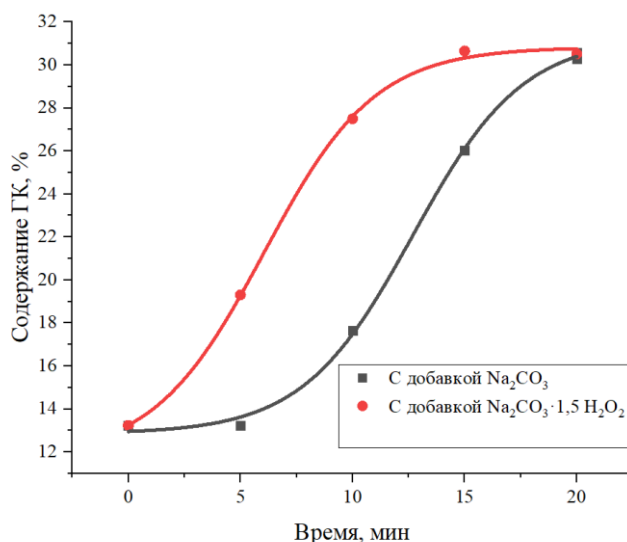


Рисунок 3.2 - Выход ГК в бурых углях ОАО «Разрез Итатский» после обработки на АГО-2 с добавкой Na_2CO_3 или $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$

На Рисунке 3.3 представлены результаты измерений фракционного состава полученных УГП на АГО-2 на анализаторе частиц Analysette-22a.

В Таблице 3.3 представлены характеристики образцов УГП, полученных после механохимической обработки на АГО-2.

Таблица 3.3 – Характеристика полученных образцов углегуминовых препаратов

Название образца	УГП
Средний диаметр для измерения по объему, мкм	36,84
Средний диаметр для измерения по количеству, мкм	0,673
Средний диаметр для измерения по площади, мкм	4,55
Рассчитанная удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{см}^3$	1,319
Стандартное отклонение для распределения по объему, мкм	29,47
Стандартное отклонение для распределения по количеству	0,267
Стандартное отклонение для распределения по площади, мкм	2,631

Как видно из данных Таблицы 3.3 образцы УГП обладают относительно высокой удельной поверхностью и удовлетворительными седиментационными характеристиками.

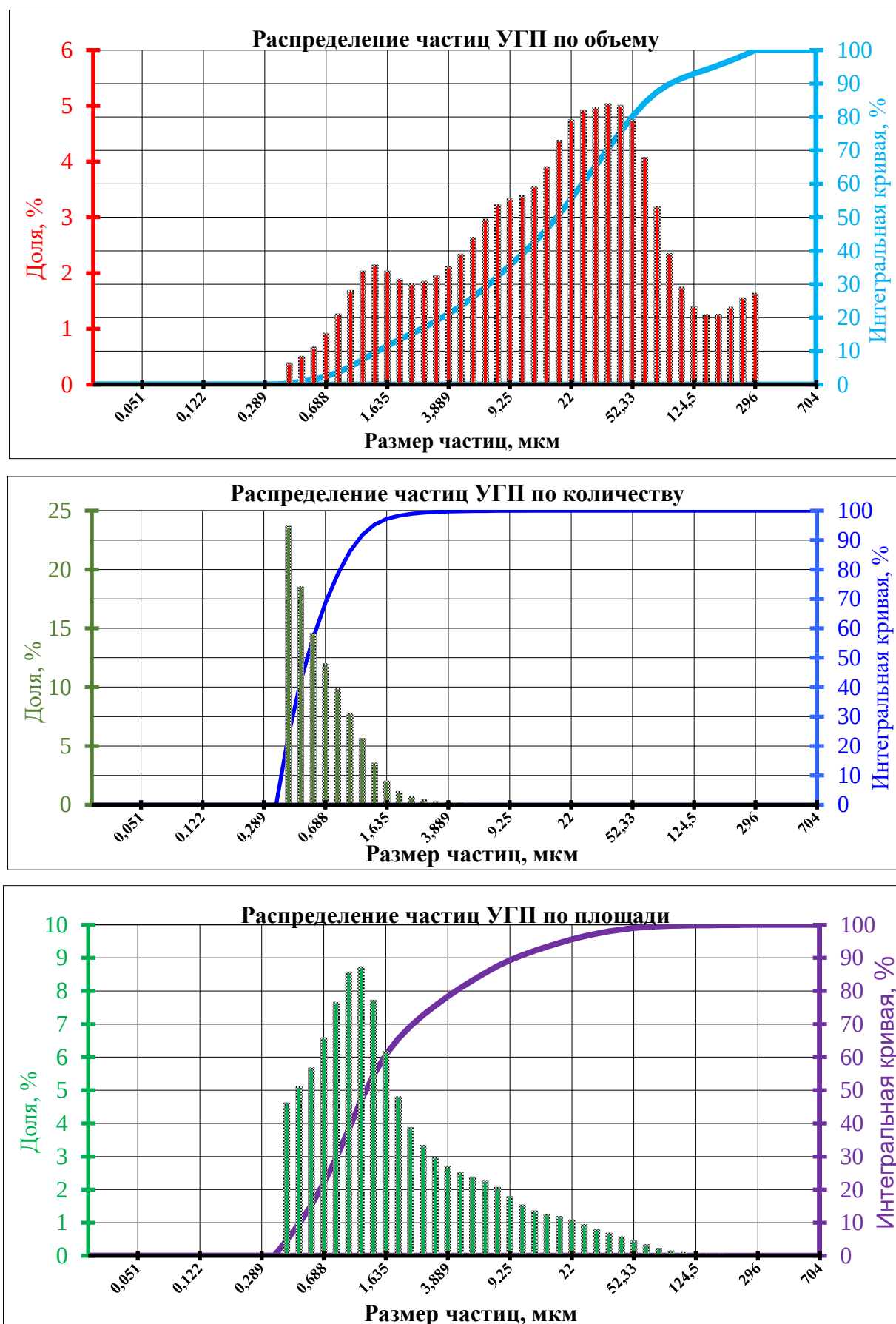


Рисунок 3.3 – Распределение фракции частиц УГП по размеру, количеству и объему после механохимической обработки

3.2 Исследование растворимости полученных углегуминовых препаратов

В состав полученных УГП входят гуминовые кислоты, которые способны к растворению. В связи с этим было проведено изучение растворимости гуматов из Итатских УГП с содержанием 15,8 % гуматов и из Сереульских УГП с содержанием 56 % гуматов. Для этого 20 г УГП Итатского разреза залили 100 мл дистиллированной воды и оставили на 6 недель при температуре 293 К. УГП Сереульского разреза массой 8 г залили 40 мл дистиллированной воды (соотношение 1:5) и оставили при температуре 293 К периодически перемешивая в течении 4 недель. Результаты представлены на Рисунке 3.4.

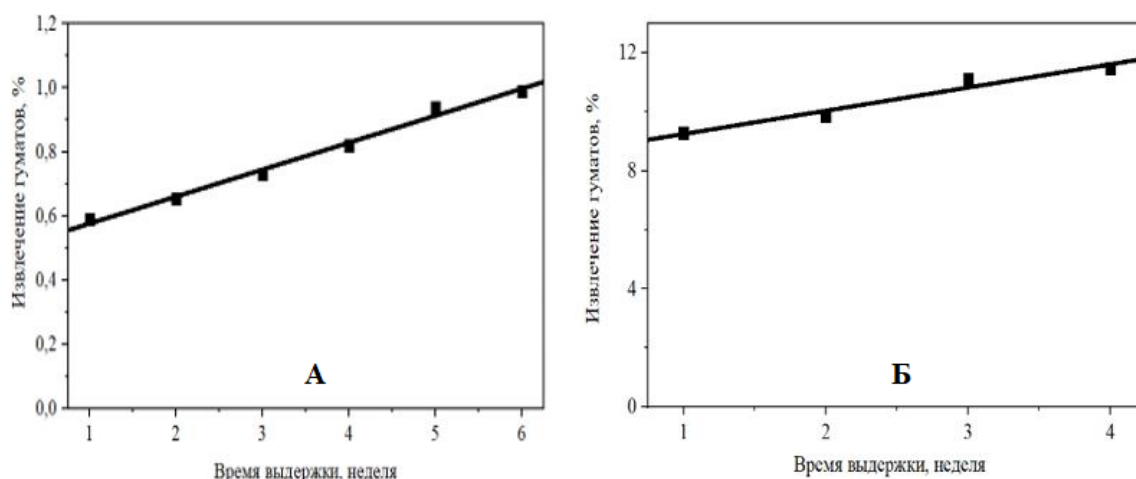


Рисунок 3.4 – Извлечение гуматов из Сереульских (А) и Итатских (Б) УГП

Содержание гуматов определяли, как указано в [124]. Зависимости извлечения гуматов из Сереульских и Итатских УГП в вышеуказанный период представлено на Рисунке 3.4. В результате определено, что в течение 6 недель из УГП Итатского разреза в раствор переходит до 1,2 % гуматов, а из УГП Сереульского разреза в течение 4 недель переходит до 12 % гуматов.

3.3 Определение значений рН осаждения урана из декантатов

В виду того, что декантаты пульпохранилища ПАО «НЗХК» имеют сложный химический состав (Таблица 2.2.), в котором присутствуют ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-}

и HCO_3^- , то подщелачивание декантатов приводит к образованию осадка. Поэтому предварительно был проведен эксперимент в диапазоне pH от 5,4 до 12,9 по поиску начала pH осаждения U из декантатов при подщелачивании их 10% $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Результаты эксперимента представлены в Таблице 3.4 и Рисунке 3.5.

Таблица 3.4 – Данные по содержанию урана в декантате при его подщелачивании

проба	pH	Концентрация U, мг/л	Примечание
исх.	5,40	0,393	нет осадка
1	7,74	0,360	нет осадка
2	8,34	0,353	нет осадка
3	9,00	0,375	нет осадка
4	10,44	0,357	нет осадка
5	11,40	0,357	нет осадка
6	12,88	0,140	осадок белого цвета

Результаты экспериментов показывают, что на практике использование $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для осаждения урана из декантатов пульпохранилища возможно лишь поддерживая в растворе $\text{pH} > 11$. В противном случае значительная часть урана будет находиться в растворе.

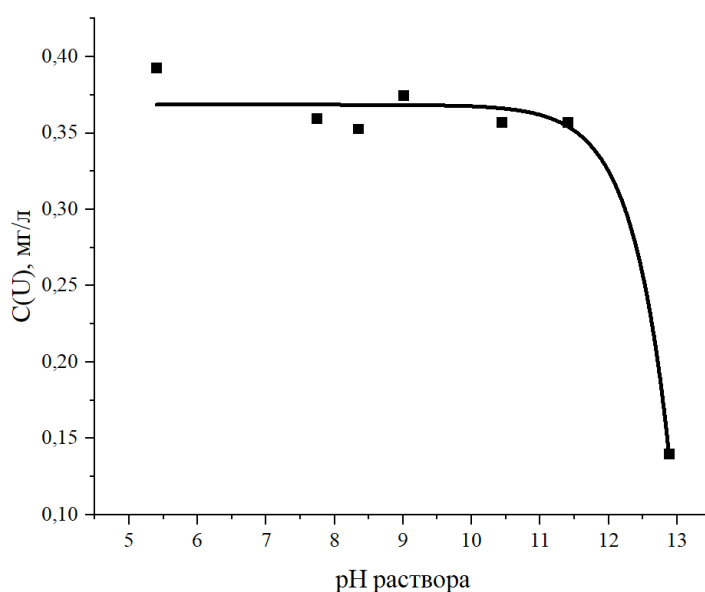


Рисунок 3.5 – Влияние pH декантата на остаточную концентрацию урана при прямом его подщелачивании 10% $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Также были проведены эксперименты по поиску начала рН осаждения Mg^{2+} из декантатов при подщелачивании их 5% NaOH. Титрование декантата объемом 150 мл раствором NaOH проводили до момента полного осаждения ионов Mg^{2+} (Рисунок 3.6, Приложение Г).

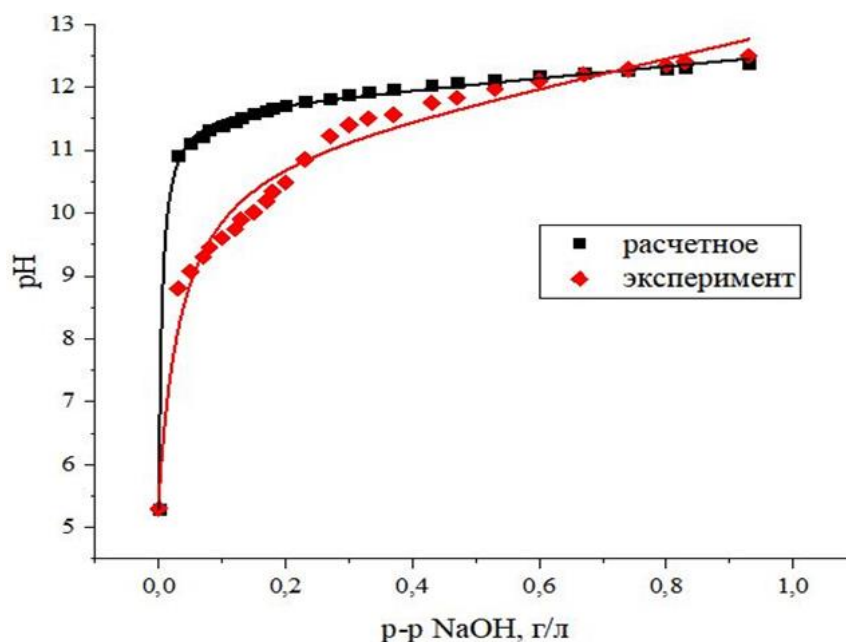


Рисунок 3.6 – Титрование 5 % раствором NaOH раствора № 1 декантатов пульпохранилища

Полученные данные свидетельствует, что декантат пульпохранилища проявляет ярко выраженные свойства буферного раствора. Начало помутнения раствора (рН=10,4) [132] соответствует рН осаждению $Mg(OH)_2$. Эффективное улавливание U достигается при высоком рН (> 12,88), что соответствует условиям полного осаждения $Mg(OH)_2$ (рН=12,4) [133]. Концентрация U снижается с 0,393 до 0,140 мг/л, т.е. улавливание U происходит не полностью.

3.4 Сорбция урана и ртути углеуминовыми препаратами

Сорбция из модельных растворов. Состав модельного раствора декантата пульпохранилища приведён в Таблице 2.2. Для его приготовления были использованы химические реактивы, представленные в Таблице 2.3.

Определить механизм сорбции ионов урана и ртути на УГП представляется сложно осуществимой задачей в виду химической и физической неоднородности сорбента, а также в связи с возможным протеканием процесса сорбции по нескольким вариантам (см. п. 1.2.3).

Изотерма Ленгмюра описывает модель сорбции, исходя из максимального предельного поглощения адсорбата, связанного с образованием мономолекулярного слоя адсорбата на поверхности адсорбента.

Изотерма Фрейндлиха описывает модель сорбции для экспоненциальным распределением неоднородностей поверхности (теплота адсорбции представляет собой логарифмическую функцию заполнения поверхности).

Изотерма Дубинина – Радужкевича используется для определения механизма сорбции с распределением энергии Гаусса по гетерогенной поверхности, что позволяет установить характер адсорбции: физический или химический.

Изотерма Темкина предполагает, что теплота адсорбции всех молекул в слое линейно уменьшается по мере заполнения поверхности.

Уравнение изотерм сорбции Ленгмюра (3.1), Фрейндлиха (3.2), Дубинина – Радужкевича (3.3) и Темкина (3.4) приведены в линейной форме.

Энергия Гиббса может быть найдена из формулы (3.5), когда для изотерм определены константы равновесия при данной температуре.

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\text{пр}}} + \frac{1}{A_{\text{пр}}} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{C_{\text{равн}}} \quad (3.1)$$

$$\log A = \log K + \frac{1}{n} \log C_{\text{равн}} \quad (3.2)$$

$$\ln A = \ln A_{\text{пр}} - K_{D-R} \varepsilon^2 \quad (3.3)$$

$$A = \frac{RT}{K} \ln A_{\text{пр}} + \frac{RT}{K} \ln C_{\text{равн}} \quad (3.4)$$

$$\Delta_r G^0_{298} = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (3.5)$$

где: A - величина сорбционной емкости, моль/кг;

$A_{\text{пр}}$ – величина предельной сорбционной емкости, моль/кг;

$C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация раствора, моль/л;

K, n – константы;

K_p – константа равновесия сорбции;

K_{D-R} – константа равновесия Дубинина – Радушкевича;

ε – константа, $\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln(1 + 1/C_{\text{равн}})$, моль/кДж;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль·К;

T – температура, К.

Величина сорбционной емкости находится по уравнению (3.6):

$$A = \frac{(C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot V}{m} \quad (3.6)$$

где: A – величина сорбционной емкости, мг/г;

C_0 – начальная концентрация раствора, г/л;

$C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация раствора, г/л;

V – объем раствора, л;

m – масса сорбента, кг.

Для определения констант, входящих в уравнение Фрейндлиха, необходимо построить график в линейной форме в координатах $\lg A = f(\lg C)$, а для определения констант в уравнении Ленгмюра – в координатах $\frac{1}{A} = f\left(\frac{1}{C}\right)$, для уравнения Дубинина – Радушкевича – $\ln A = f(\varepsilon^2)$, для уравнения Темкина – $\ln A = f(\ln C_{\text{равн}})$.

Поскольку линейные уравнения имеют математический вид $y = kx + b$, то по значениям коэффициентов k и b определяются параметры уравнения сорбционных изотерм:

- для уравнения Ленгмюра: $A_{\text{пр}} = 1/k$; и $K = 1/(b \cdot A_{\text{пр}})$;
- для уравнения Фрейндлиха: $n = 1/k$; $K = 10^b$;
- для уравнения Дубинина – Радушкевича: $A_{\text{пр}} = e^b$; $K_{D-R} = -k$;
- для уравнения Темкина: $A_{\text{пр}} = \exp(R \cdot T \cdot b/K)$; $K = \frac{RT}{k}$;

В модельном растворе растворяли кристаллы АУТК ($C(U) = 19,17$ мг/л), затем в раствор добавляли навеску УГП от 0,5 до 25,0 г/л (содержание ГК = 15,8% при $T = 298$ К). Условия экспериментов и полученные результаты по сорбции U представлены в Таблице 3.5, а изотерма сорбции на Рисунке 3.7

Таблица 3.5 – Данные по сорбции урана на УГП (ГК = 15,8%) из модельного декантата при 298 К

$V_{\text{р-ра}}$, мл	Навеска УГП, г	Равновесная концентрация $C(U)$, моль/л	Сорбционная емкость A , моль/кг
200	5	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,0028
200	4	$1,26 \cdot 10^{-5}$	0,0034
200	3	$1,47 \cdot 10^{-5}$	0,0044
200	2	$2,31 \cdot 10^{-5}$	0,0057
200	1	$3,61 \cdot 10^{-5}$	0,0089
200	0,8	$3,85 \cdot 10^{-5}$	0,0105
200	0,6	$4,20 \cdot 10^{-5}$	0,0128
200	0,4	$5,59 \cdot 10^{-5}$	0,0123
200	0,2	$6,51 \cdot 10^{-5}$	0,0154
200	0,1	$7,18 \cdot 10^{-5}$	0,0174

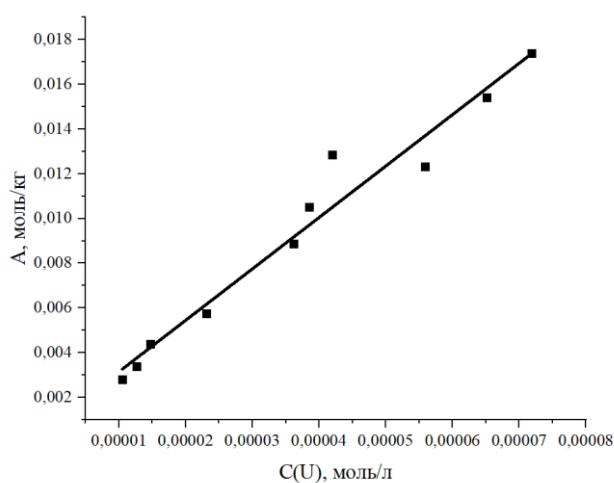


Рисунок 3.7 – Равновесная изотерма адсорбции урана

в модельном растворе декантата пульпохранилища при температуре 298 К

На Рисунке 3.7 изображена изотерма сорбции U на УГП, имеющая прямой участок кривой. Это означает, что УГП не достигли пределы насыщения адсорбентом, что обуславливает необходимость в рассмотрении различных сорбционных моделей.

В Таблице 3.6 приведены расчетные данные об изотермах сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радускевича и Темкина в линейном виде.

Таблица 3.6 – Расчетные параметры изотерм сорбции U на УГП (ГК = 15,8%) в линейном виде

Параметры уравнений сорбции в линейном виде							
Уравнение Ленгмюра		Уравнение Фрейндлиха		Уравнение Дубинина – Радускевича		Уравнение Темкина	
C	1/A	logC	logA	ϵ^2	lnA	lnC	A
$1,05 \cdot 10^{-5}$	356,93	-4,98	-2,55	806,69	-5,88	-11,46	0,0028
$1,26 \cdot 10^{-5}$	294,37	-4,90	-2,47	786,48	-5,68	-11,28	0,0034
$1,47 \cdot 10^{-5}$	227,82	-4,83	-2,36	770,27	-5,43	-11,13	0,0044
$2,31 \cdot 10^{-5}$	174,10	-4,64	-2,24	713,70	-5,16	-10,68	0,0057
$3,61 \cdot 10^{-5}$	112,58	-4,44	-2,05	659,54	-4,72	-10,23	0,0089
$3,85 \cdot 10^{-5}$	95,20	-4,41	-1,98	655,61	-4,56	-10,16	0,0105
$4,20 \cdot 10^{-5}$	77,86	-4,38	-1,89	648,74	-4,35	-10,08	0,0128
$5,59 \cdot 10^{-5}$	81,09	-4,25	-1,91	616,58	-4,40	-9,79	0,0123
$6,51 \cdot 10^{-5}$	64,85	-4,19	-1,81	601,38	-4,17	-9,64	0,0154
$7,18 \cdot 10^{-5}$	57,49	-4,14	-1,76	593,04	-4,05	-9,54	0,0174

На Рисунке 3.8 представлены изотермы сорбции в линейном виде. В Таблицу 3.7 занесены полученные результаты математической обработки изотерм сорбции. Полученные аппроксимирующие уравнения имеют вид для изотерм:

- Ленгмюра: $y = -338,75x + 0,025$;
- Фрейндлиха: $y = 0,9259x + 2,0795$;
- Дубинина-Радускевича: $y = -0,0082x + 0,76$;
- Темкина: $y = 0,0072x + 0,084$;

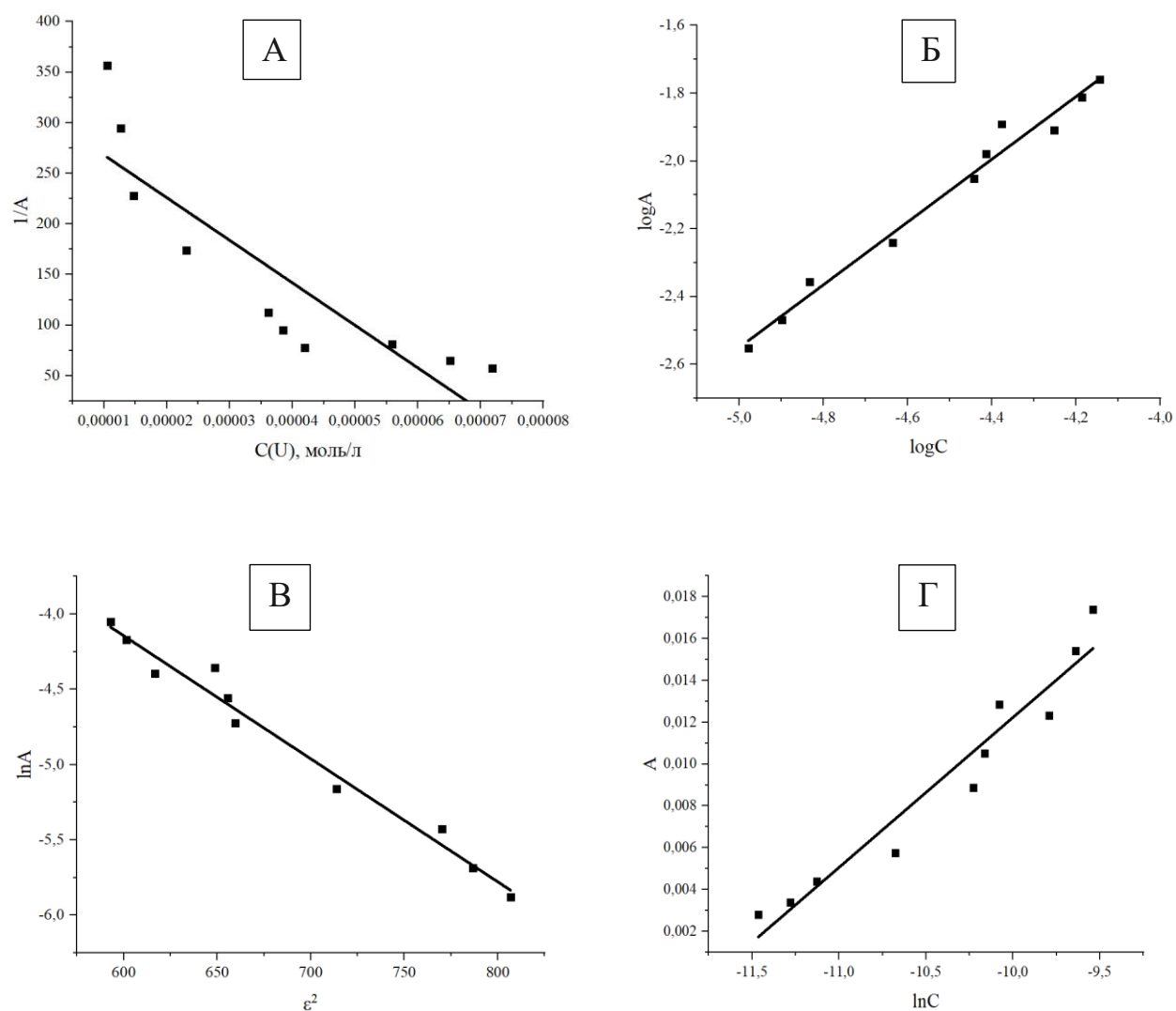


Рисунок 3.8 – Изотермы сорбции урана на УГП (ГК = 15,8%)
из модельного раствора при температуре 298 К: а – Ленгмюра;
б – Фрейндлиха, в – Дубинина – Радушкевича; г - Темкина

Таблица 3.7 - Расчетные параметры изотерм сорбции U на УГП (ГК = 15,8%) в линейном виде

Модель	Коэффициент корреляции, R^2	Предельная сорбционная емкость $A_{пр}$, ммоль/г	K, константа равновесия	Энергия Гиббса, $\Delta_r G^\circ_{298}$, кДж/моль
Ленгмюра	0,772	-0,003	-0,1	-
Фрейндлиха	0,9814	1,035	120,09	-11,86
Дубинина – Радушкевича	0,9787	2,14	0,0213	-7,8
Темкина	0,94	1,000	344,11	-14,47

При исследовании сорбции ртути на УГП в модельный раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ добавляли его навеску с содержанием гуматов 15,8%. Процесс сорбции протекал при температуре 298 К. Условия экспериментов и полученные результаты по сорбции ртути на УГП при тех же условиях представлены в Таблице 3.8. Изотерма сорбции ртути из модельного раствора при добавке УГП представлена на Рисунке 3.9.

Таблица 3.8 – Данные по сорбции Hg на УГП (ГК=15,8%) из модельного декантата УГП

$V_{\text{р-ра}}$, мл	Навеска УГП, г	Равновесная концентрация $C(\text{Hg})$, моль/л	Сорбционная емкость A , моль/кг
200	0	$2,94 \cdot 10^{-4}$	-
200	1	$5,97 \cdot 10^{-5}$	$9,35 \cdot 10^{-2}$
200	2	$7,46 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$
200	3	$9,45 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$
200	4	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$
200	5	$1,79 \cdot 10^{-4}$	$2,29 \cdot 10^{-2}$

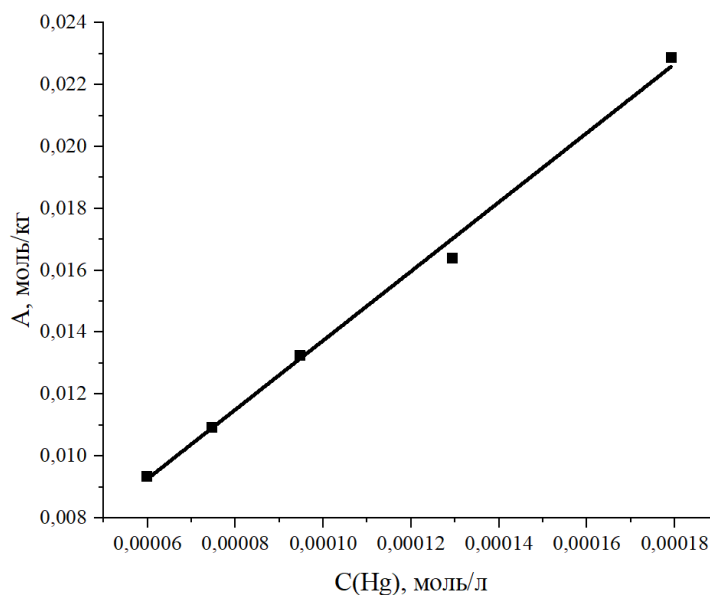


Рисунок 3.9 – Равновесная изотерма адсорбции ртути в модельном растворе декантата пульпохранилища при температуре 298 К

В Таблице 3.9 приведены расчетные данные об изотермах сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича и Темкина в линейном виде.

Таблица 3.9 – Расчетные параметры изотерм сорбции Hg на УГП в линейном виде

Параметры уравнений сорбции в линейном виде							
Уравнение Ленгмюра		Уравнение Фрейндлиха		Уравнение Дубинина – Радушкевича		Уравнение Темкина	
C	1/A	logC	logA	ϵ^2	lnA	lnC	A
$2,94 \cdot 10^{-4}$	106,91	-4,22	-2,03	580,68	-4,67	-9,57	$9,35 \cdot 10^{-2}$
$5,97 \cdot 10^{-5}$	91,36	-4,13	-1,96	554,35	-4,51	-9,44	$1,09 \cdot 10^{-2}$
$7,46 \cdot 10^{-5}$	75,38	-4,02	-1,88	527,11	-4,32	-9,27	$1,33 \cdot 10^{-2}$
$9,45 \cdot 10^{-5}$	60,91	-3,89	-1,78	492,04	-4,11	-8,99	$1,64 \cdot 10^{-2}$
$1,29 \cdot 10^{-4}$	43,70	-3,75	-1,64	456,92	-3,78	-8,66	$2,29 \cdot 10^{-2}$

На Рисунке 3.10 представлены изотермы сорбции в линейном виде. В Таблицу 3.10 занесены полученные результаты математической обработки изотерм сорбции. Полученные аппроксимирующие уравнения имеют вид для изотерм:

- Ленгмюра: $y = -505299x + 129,95$;
- Фрейндлиха: $y = 0,8023x + 1,3525$;
- Дубинина-Радушкевича: $y = -0,0071x - 0,5636$;
- Темкина: $y = 1,0495x + 5,3619$;

Анализ приведенных данных в Таблицах 3.7 и 3.10 показывает, что модель сорбции Ленгмюра не подходит для описания сорбции ртути и урана на УГП, поскольку предельная сорбционная емкость не может принимать отрицательные значения.

Остальные представленные модели сорбции имеют высокие коэффициенты корреляции, а также $\Delta_r G^\circ_{298} < 0$, что говорит о самопроизвольном протекании процесса сорбции.

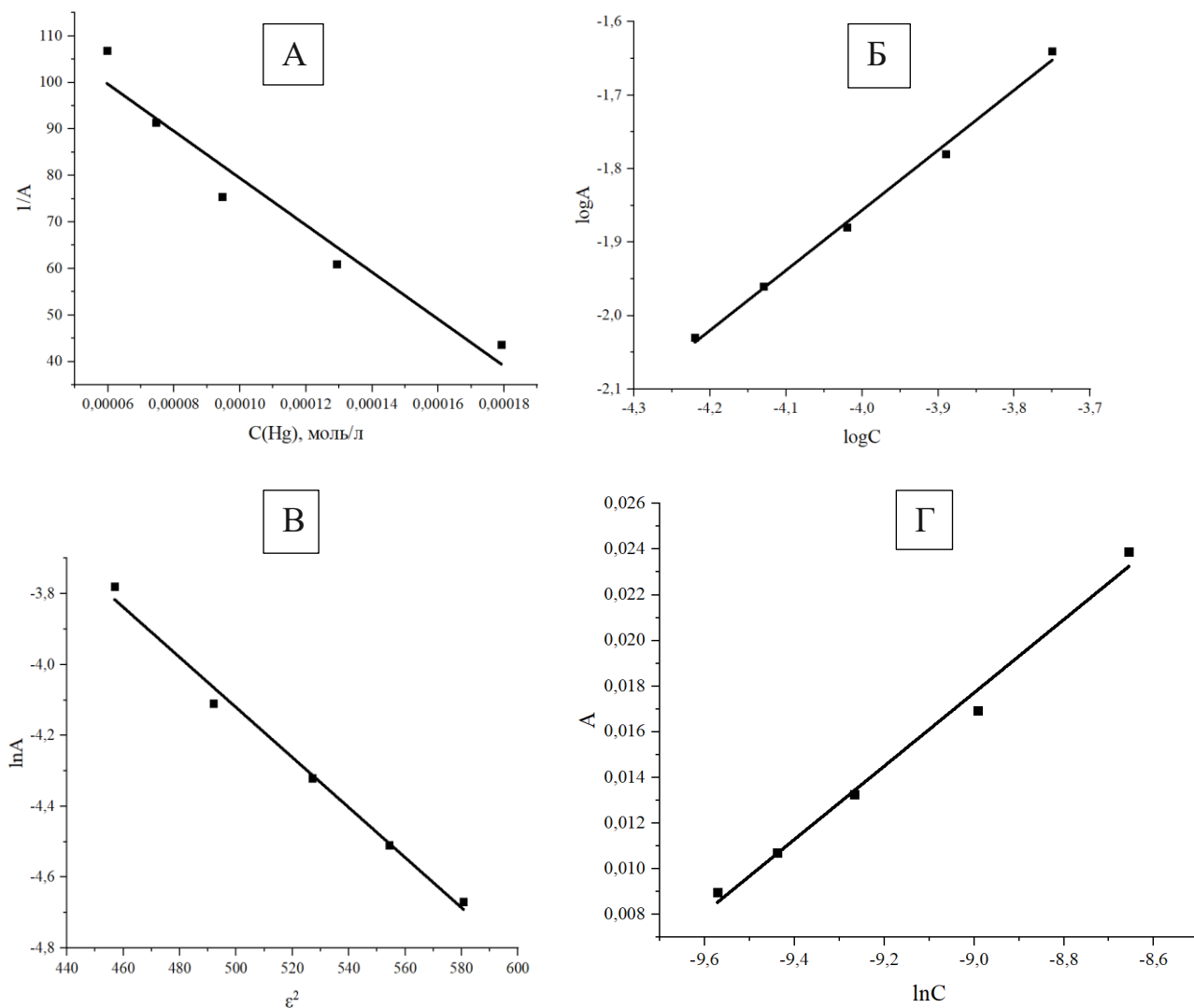


Рисунок 3.10 – Изотермы адсорбции ртути УГП (ГК = 15,8%) из модельного раствора при температуре 298 К: а – Ленгмюра; б – Фрейндлиха, в – Дубинина – Радушкевича; г - Темкина

Таблица 3.10 - Расчетные параметры изотерм сорбции Hg на УГП в линейном виде

модель	Коэффициент корреляции, R^2	Предельная сорбционная емкость $A_{\text{пр}}$, ммоль/г	К, константа равновесия	Энергия Гиббса, $\Delta_r G^\circ_{298}$, кДж/моль
Ленгмюра	0,99	-0,06	-0,13	-
Фрейндлиха	0,9941	1,25	22,39	-7,7
Дубинина - Радушкевича	0,9917	0,57	0,0071	-8,39
Темкина	0,9895	3,5	10,59	-5,84

Модель Дубинина – Радушкевича применяется, чтобы отличить физическую и химическую адсорбцию по величине средней свободной энергии адсорбции (E). Коэффициент корреляции (R^2) для урана был определен 0,9787, а для ртути – 0,9917, что говорит о применимости модели для определения механизма сорбции. Свободная энергия адсорбции для урана составляет 7,8 кДж/моль, а для ртути – 8,39 кДж/моль. Учитывая, что для физической адсорбции $E < 8$ кДж/моль, а для химической адсорбции значение E находится в диапазоне от 8 до 16 кДж/моль, то следует вывод о разных механизмах сорбции U и Hg на УГП. Уран вероятнее всего сорбируется по механизму физической адсорбции (дисперсионное взаимодействие), а ртуть – по механизму ионного обмена. Предельные сорбционные емкости для этой модели сорбции также были определены: для урана – 509 мг/г, для ртути – 114,57 мг/г.

Уравнение сорбции Темкина показывает значения предельной сорбционной емкости для урана 238 мг/г, для ртути 703,5 мг/г. При этом значение коэффициента корреляции (R^2) составляет для урана – 0,94, для ртути – 0,9952. Следует отметить, что изотерма Темкина характеризуется линейным распределением адсорбционных центров по поверхности сорбента, что более приближено к реальным условиям.

Модель Фрейндлиха используется для описания неоднородной поверхности, на которой экспоненциально распределены элементарные площадки по адсорбционной способности и является частным случаем модели Дубинина – Радушкевича.

Коэффициент корреляции для изотерм урана (R^2) – 0,9814, а для ртути – 0,9941. Предельные сорбционные емкости: для урана – 246,3 г/кг, для ртути – 251,25 г/кг.

Уравнение Фрейндлиха (самое высокое значение R^2) описывает сорбцию урана на УГП, в то время как уравнение Темкина – сорбцию ртути.

Сорбция из реальных декантатов пульпохранилища. При исследовании сорбции урана и ртути 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. Условия и результаты экспериментов по

сорбции урана и ртути на УГП представлены в Таблицах 3.11 и 3.12, а также на Рисунках 3.11 и 3.12.

Таблица 3.11– Данные по сорбции U и Hg на УГП (ГК = 15,8%) из реального декантата

$V_{\text{дек}}, \text{мл}$	Добавка УГП к урансодержащему раствору, г	Добавка УГП к ртутьсодержащему раствору, г/л	$C_U, \text{мг/л}$	$C_{\text{Hg}}, \text{мг/л}$
200	0	0	0,375	0,120
200	0,1	0,5	0,0	0,0113
200	0,2	1	0,0	0,0023
200	0,5	2,5	0,0	0,0024
200	1	5	0,0	0,0016
200	2	10	0,0	0,0015
200	5	25	0,0	0,0009

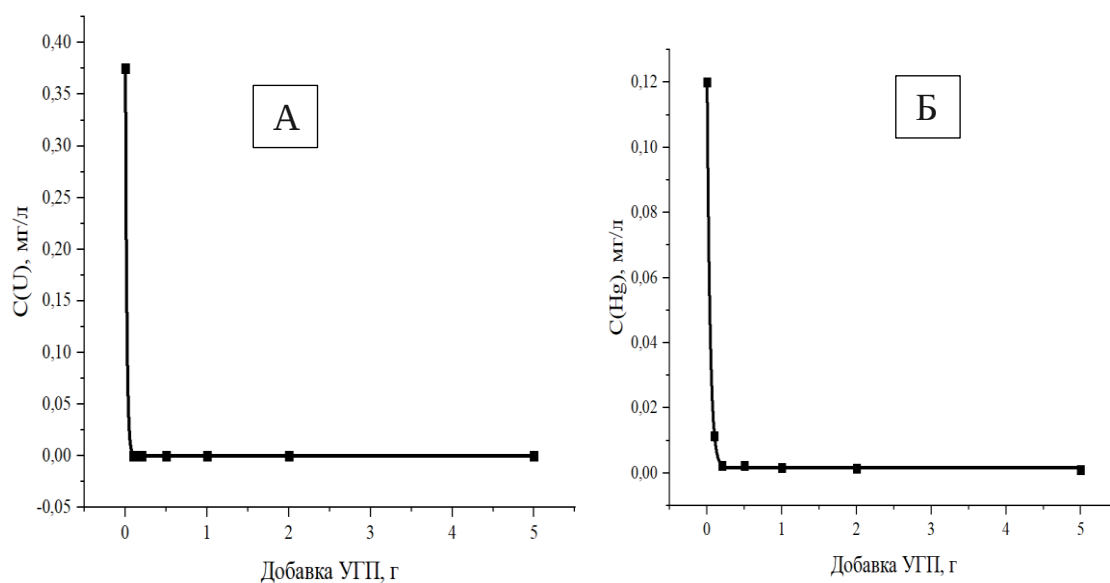


Рисунок 3.11 – Кривые сорбции ртути (А) и урана (Б) (ГК = 15, 8%) из реального декантата при различной добавке УГП при температуре 298 К

Таблица 3.12 – Данные по сорбции U и Hg на УГП (ГК = 55%) из реального декантата

$V_{\text{дек}}, \text{МЛ}$	Добавка УГП, г/л	$C_U, \text{мг/л}$	$C_{\text{Hg}}, \text{мг/л}$
200	0	0,384	0,0050
200	0,125	0,0	0,0033
200	0,25	0,0	0,0011
200	0,50	0,0	0,0004
200	0,75	0,0	0,0000
200	1	0,0	0,0000

Результаты показывают, что повышение содержания гуматов в УГП приводит к снижению расхода УГП при сорбции урана и ртути из реальных декантатов пульпохранилища. Наблюдаемая меньшая активность УГП к ртути связана, вероятно, с большим разнообразием форм ее нахождения в составе декантата.

После контакта УГП с реальным декантатом пульпохранилища был получен его РФЛА-спектр (Рисунок 3.13), на котором присутствуют пики, относящиеся к урану и ртути. Кроме этого в спектре присутствуют малоинтенсивные пики железа и кальция [134].

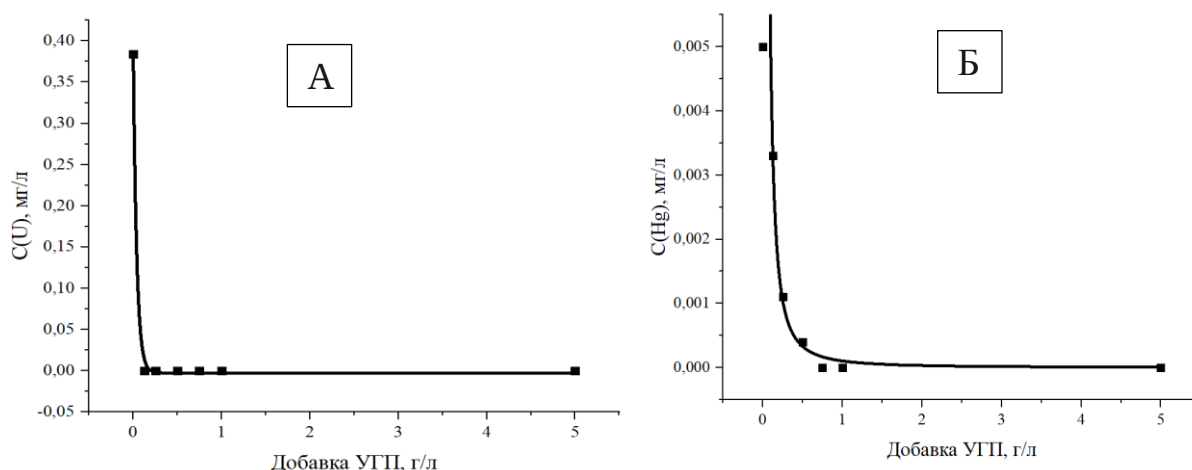


Рисунок 3.12 – Кривые сорбции урана (А) и ртути (Б) из реального декантата при добавке УГП (ГК = 55%) при температуре 298 К

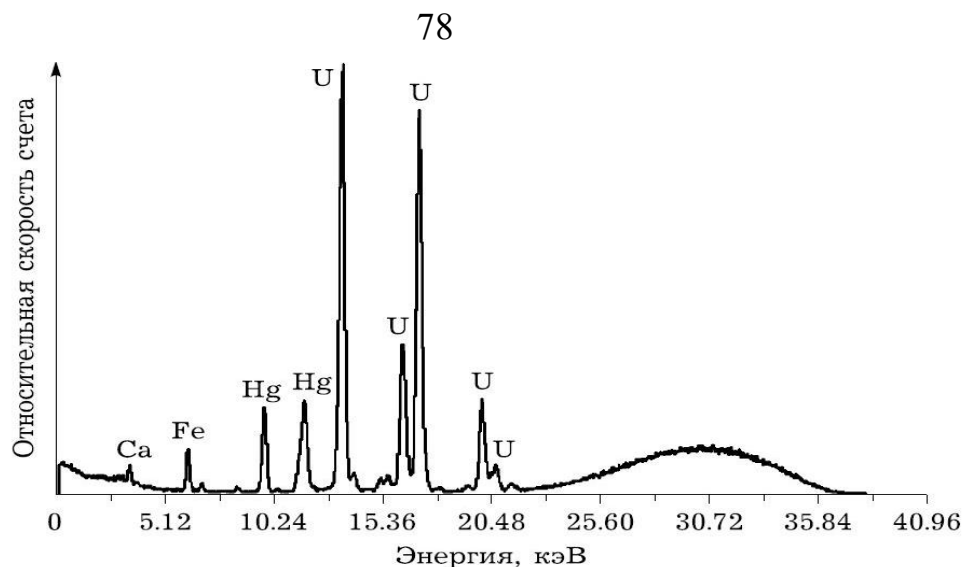


Рисунок 3.13 - Рентгенофлуоресцентный спектр УГП
после контакта с реальным декантатом

Для уточнения механизма взаимодействия УГП с водорастворимыми формами урана и ртути были получены ИК-спектры до и после их сорбции из модельных растворов, содержащих АУТК и $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (Рисунок 3.14).

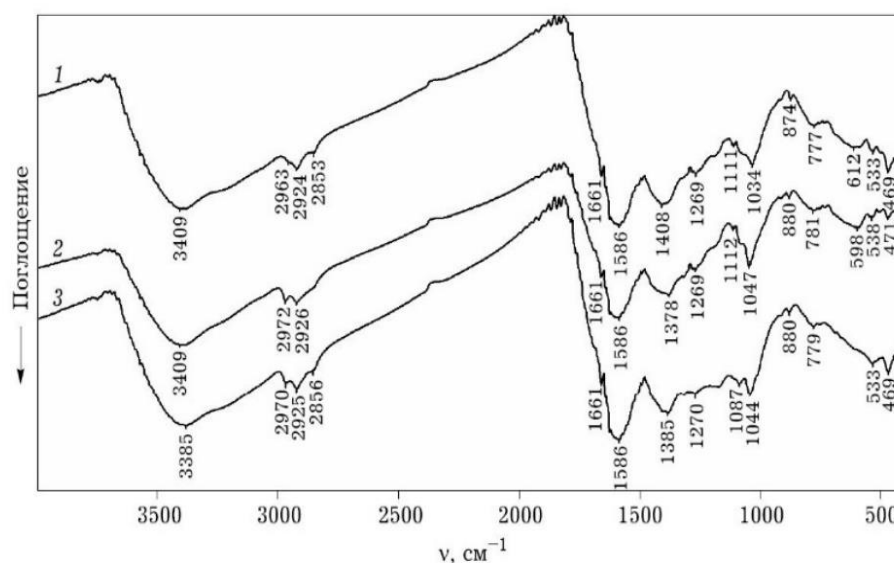


Рисунок 3.14 – ИК-спектры УГП: 1- исходный, 2 - после сорбции урана,
3 – после сорбции ртути

Широкие полосы поглощения в ИК-спектре УГП с максимумом в области - 3400 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям ОН-групп. Поглощения в области

2800-2980 см^{-1} относятся к валентным колебаниям CH_3 -, CH_2 - и CH -групп алифатических структур. Деформационные колебания связей CH варьируют в интервале частот 1370-1400 см^{-1} . Колебания с максимумом при 1586 см^{-1} относятся к валентным колебаниям COO -групп, а при 1030-1050 см^{-1} - к деформационным и валентным колебаниям CO -групп спиртов. Валентные колебания CO -группы в карбоксильной группе поглощают при 1270 см^{-1} . Полосы поглощений в области 880 - 700 см^{-1} обусловлены деформационными колебаниями в ароматических кольцах, имеющих два и более незамещенных атома водорода. Полосы поглощений в области 600 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям группы N-H аминных и амидных структур, а поглощение при 470 см^{-1} - к серосодержащим группам.

В ИК-спектре углеуминовых препаратов после поглощения ионов Hg повышается интенсивность поглощения в области 1090 см^{-1} , которое накладывается и закрывает полосу поглощения при 1111 см^{-1} . Также снижается интенсивность поглощения в области 600 см^{-1} . Уменьшение поглощения при 600 см^{-1} можно объяснить вытеснением ионами Hg водорода из аминных и амидных структур, что указывает на сорбционное взаимодействие ионов Hg с УГП. При поглощении ГК UO_2^{2+} по ионообменному механизму в ИК-спектре уменьшаются поглощения колебаний CO -групп и появляется интенсивная полоса симметричных валентных колебаний UO_2^{2+} в области 930 см^{-1} [134]. ИК-спектр УГП после контакта с урановым раствором по положению основных полос пропускания в целом мало отличается от ИК-спектра исходного УГП.

Учитывая, что УГП являются полиэлектролитами, несут большой рН-зависимый отрицательный заряд, который приводит к внутри- и межмолекулярным электростатическим взаимодействиям между функциональными группами, можно предположить, что в условиях эксперимента взаимодействие $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с УГП осуществляется за счет дисперсионного взаимодействия с образованием более сложных комплексов [55].

Поскольку температура декантатов пульпохранилища в течение теплого сезона может меняться в широком диапазоне от 273 К до 298 К, то необходимо иметь

данные по сорбции U и Hg УГП при температурах ниже комнатной. Экспериментальные данные по сорбции из реального декантатов при температуре 279 К и добавке кристаллов АУТК представлены в Таблице 3.13 и Рисунке 3.15.

Таблица 3.13 – Данные по сорбции U и Hg из реального декантата при добавке кристаллов АУТК при температуре 279 К

$V_{\text{декантата, мл}}$	Добавка УГП, г	Добавка УГП, г/л	C_U , мг/л	C_{Hg} , мг/л
200	0	0	21,50	Не обн.
200	1	5	20,96	Не обн.
200	2	10	18,97	Не обн.
200	3	15	15,14	Не обн.
200	4	20	10,30	Не обн.
200	5	25	5,28	Не обн.

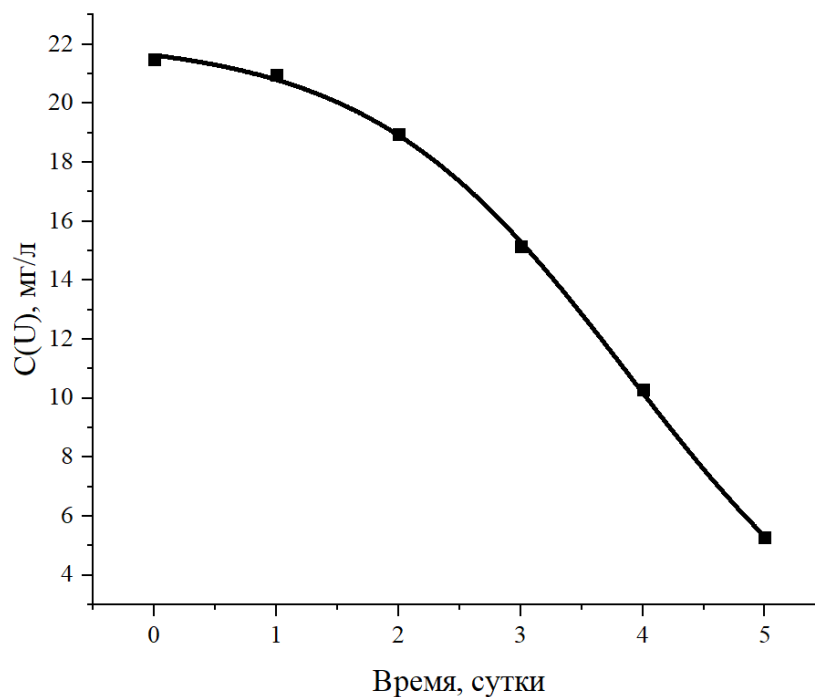


Рисунок 3.15 – Сорбция урана из реального декантата при добавке УГП при температуре 279 К

Результаты экспериментов по сорбции U и Hg из реальных декантатов пульпохранилища ПАО «НЗХК» на УГП с содержанием гуматов 15,8% при температуре декантата 298 К представлены в Таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Данные по сорбции U и Hg из реального раствора при 298 К

Добавка УГП, г/л	U	Hg
	C_U , мг/л	C_{Hg} , мг/л
0	2,75	4
0,5	0,625	0
1,0	0,50	0
2,5	0,25	0
5,0	0,0	0
10,0	0,0	0
25,0	0,0	0

Кинетика сорбции U из реальных декантатов пульпохранилища исследовали с использованием УГП, содержащем 15,8 % гуматов, при $C_U=5,5$ мг/л. Время выдержки 10 суток, температура декантата 298 К. Результаты и условия экспериментов и полученные результаты представлены в Таблице 3.15 и Рисунке 3.16.

Таблица 3.15 – Результаты и условия экспериментов по сорбции урана на УГП

V реального декантата, мл	Навеска УГП, г	Добавка УГП, г/л	Время выдержки, сутки	Концентрация C_U , мг/л
200	0,0	0,0	0	5,5
200	0,4	2,0	1	0,5
200	0,4	2,0	2	0,375
200	0,4	2,0	3	0,288
200	0,4	2,0	5	0,0
200	0,4	2,0	7	0,0
200	0,4	2,0	10	0,0

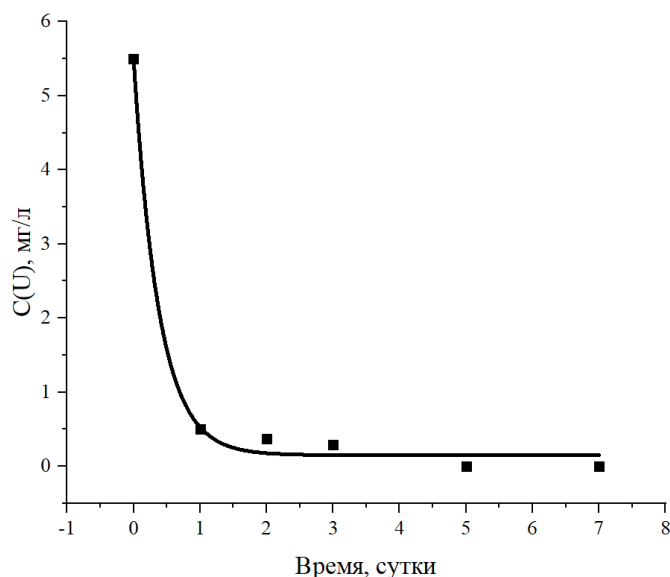


Рисунок 3.16 – Зависимость концентрации урана от продолжительности процесса сорбции

Из полученных результатов следует, что равновесие достигается в течение 5 суток. За это время, обнаружить остаточную концентрацию урана в декантате пульпохранилища не удастся. Кроме этого, экспериментальные данные показали незначительное влияние температуры на процесс сорбции урана на УГП.

Обработка ртутьсодержащих промышленных отходов. Принципиальная схема переработки твердых ртутьсодержащих отходов [81] включает их измельчение и обработку в центробежном концентраторе “ИТОМАК”, где извлекается большая часть металлической ртути, но после него образуются отходы, содержащие остаточную металлическую и окисленную ртуть.

Снизить подвижность ртути в ртутьсодержащих отходах можно с помощью УГП. Сорбцию ртути из строительных отходов на УГП исследовали с использованием добавки 5,0–25,0 г/кг УГП с содержанием гуминовых кислот 56% при исходной концентрации подвижной ртути $C_{Hg} = 0,02676$ мг/л. Время взаимодействия 5 суток при 298 К, результаты экспериментов представлены на Рисунке 3.17.

Из Рисунка 3.17 следует, что при концентрации УГП 10 г/кг, концентрация подвижной ртути уменьшается в 5-10 раз в ртутьсодержащих строительных отходах. Это свидетельствует о понижении класса опасности отходов после обработки

УГП. Было установлено, что равновесие в системе отходы – УГП достигается в течении 5-6 суток.

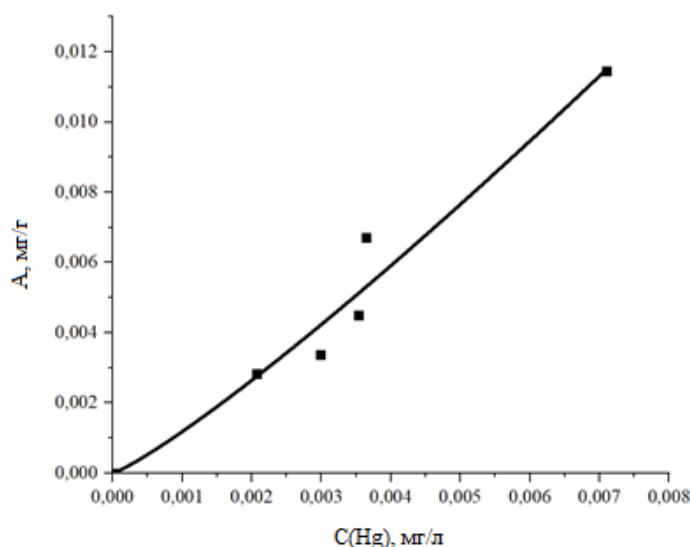


Рисунок 3.17 – Изотерма сорбции подвижной ртути в строительных отходах на УГП при температуре 298 К

На основании полученных данных разработаны *рекомендации по внесению углегуминового препарата в пульпохранилище ПАО «НЗХК» для очистки от урана и ртути*. Процесс введения УГП в пульпохранилище представляется следующим образом (Рисунок 3.18): бурый уголь предварительно измельчается, мелкая фракция отправляется на операцию сушки, где обрабатывается сухим паром. Отходы производства, представляющие собой более крупную фракцию, направляются на изготовление брикетов, которые могут быть использованы для отопления.

После обработки паром, мелкая фракция угля направляется на шаровую мельницу – активатор, куда дозированно подается карбонат натрия. В результате механохимической активации образуются углегуминовые препараты с повышенным содержанием карбоксильных групп, участвующих в реакции с тяжелыми металлами. УГП фасуются в мешки и передаются на территорию пульпохранилища. Далее в емкость (репульпатор) закачивается декантат из пульпохранилища и затем в емкость дозируется порошок УГП.

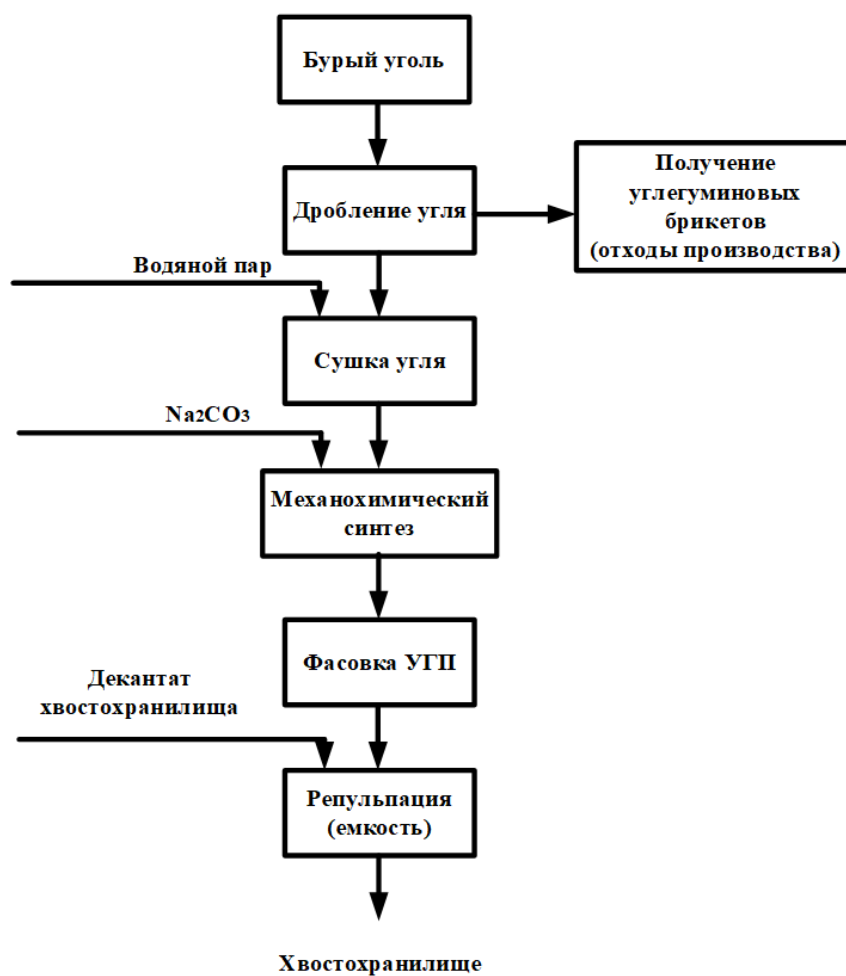


Рисунок 3.18 – Технологическая схема применения УГП
для очистки пульпохранилища от урана и ртути

В течении 10-15 минут при перемешивании происходит смачивание порошка. Далее насосом пульпа (1-1,5 % мас. твердого) дозируется в трубу, по которой подается пульпа из участка переработки отходов.

3.4 Выводы по главе 3

1) Установлено, что при ускорении мельящих шаров 1000 м/с^2 планетарной мельницы АГО-2, времени обработки 20 мин и добавлении реагентов – карбоната натрия и перкарбоната натрия, содержание ГК в бурых углях увеличивается с 21,5% до 56% в углях разреза «Сереульский» и 13,2% до 30% разреза «Итатский».

Также было установлено, что в обоих случаях при добавлении перкарбоната натрия максимальный выход ГК при данных условиях достигается быстрее.

2) Показано, что скорость извлечения гуматов из УГП в дистиллированной воде зависит от содержания ГК в УГП. Извлечение гуматов для УГП (ГК=15,8%) и УГП (ГК = 55%) соответственно составляют 1,2% и 12%.

3) Извлечение урана из декантатов пульпохранилища осадительным методом (путем внесения в раствор гидроксида кальция 10%) достигается при $pH=12$, что соответствует осаждению гидроксида магния. При значении $pH < 12$ уран вновь возвращается в раствор.

4) Определены зависимости концентрации урана и ртути от концентрации УГП (ГК = 15,8%) и температуры 298 К в модельном растворе. Построены изотермы сорбции U и Hg и найдены значения параметров уравнении Фрейндлиха, Ленгмюра, Дубинина – Радушкевича и Темкина для каждой изотермы. Для описания процессов сорбции U и Hg наиболее подходит уравнения Темкина и Ленгмюра. Это свидетельствует, что процессы сорбции U и Hg на УГП описываются электростатической сорбцией и хемосорбцией, что согласуется с данными ИК-спектроскопии.

5) Определены зависимости изменения концентрации U и Hg от добавки УГП (ГК = 15,8%) и температур 279 и 298 К в реальном декантате пульпохранилища.

6) Изучена кинетика сорбции U с добавкой УГП 2 г/л (ГК = 14,7%) при температуре 298 К в течение 10 суток. Из полученных результатов следует, что УГП (ГК = 55%) полностью адсорбируют уран и ртуть при температурах 298 К.

7) ИК-спектры образцов УГП после сорбции урана и ртути указывают на преимущественно сорбционный характер взаимодействия соединений урана и ртути с УГП.

8) Увеличении содержания гуматов в УГП предполагает пропорциональное снижение по ним расходных коэффициентов на детоксикацию как почв, так и водных систем.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА СПОСОБА ГАЗОХИМИЧЕСКОЙ КАРБОНИЗАЦИИ РТУТИ

На площадке ОАО «НЗХК» находятся здания и сооружения, подлежащие разборке, из-за наличия металлической и окисленной ртути в стенах, полу и перекрытиях. Для первичной обработки ртутьсодержащих отходов используется центробежная технология с использованием концентратора «Нельсон-Итомак», которая обеспечивает извлечение до 85% металлической ртути [66]. Остальные 15% ртути находятся в виде сорбированной на строительных отходах металлической ртути и ее окисленных форм (оксиды, галогены).

Для перевода всей оставшейся металлической ртути после «Итомака» в окисленные формы, необходимого для последующего снижения класса опасности ртутьсодержащих строительных отходов, предложено несколько способов. Однако их применение приводит к образованию вторичных отходов, которые также необходимо утилизировать.

Для снижения токсичности твердых отходов, содержащих ртуть, возможно использовать процесс газохимической карбонизации, который предполагает исключение вторичного загрязнения.

4.1 Термодинамический анализ взаимодействия оксида ртути (+2) с углекислым газом

В основе газохимической иммобилизации ртути заложена реакция (4.1):



Ввиду того, что термодинамические характеристики основного карбоната ртути отсутствуют в литературе, был проведен термодинамический расчет реакции (4.1), которой включает в себя определение энергии Гиббса ($\Delta_r G^\circ_T$) по уравнению (4.2):

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - \Delta_r S^\circ_T \cdot T \quad (4.2)$$

где: $\Delta_r H^\circ_T$ – энтальпия реакции образования, кДж/моль;

$\Delta_r S^\circ_T$ – энтропия образования, Дж/моль·К;

T – температура, К.

Далее проводится расчет константы равновесия ($\ln K_p$) по уравнению:

$$\ln K_p = -\Delta_r G^\circ_T / (R \cdot T) \quad (4.3)$$

где: R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль)·К.

Энтропию образования $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ можно рассчитать по аддитивному методу Латимера-Келли [135], по уравнению (4.4).

$$S^\circ_{298} = \sum I_i \quad (4.4)$$

где: I_i – инкремент, входящего в состав соединения, иона или функциональной группы;

Термодинамические свойства участвующих в реакции веществ из справочной литературы [135–137] представлены в Таблицах 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1 – Термодинамические свойства исходных веществ

Ион	Значение инкрементов, Дж/моль·К
H^+	15,91
O^{2-}	0
CO_3^{2-}	43,96
OH^-	18,8
Hg^{2+}	68,66

Таблица 4.2 – Термодинамические свойства исходных веществ

№п/п	Соединение	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	C_p , Дж/моль·К
1	$\text{HgO}_{(T)}$	-90,34	70,34	44,09
2	$\text{CO}_{2(T)}$	-393,7	213,8	37,14
3	$\text{HgCO}_{3(T)}$	-554,1	81,19	-

По методу Латимера-Келли рассчитываем энтропию основного карбоната ртути ($\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$) по данным источника [135]:

$$S^\circ_{298}(\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}) = \sum I_i = 249,94 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

По методу Латимера-Келли, подставляя значения инкрементов из источника [138], рассчитываем $S^{\circ}_{298}(\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO})$:

$$S^{\circ}_{298}(\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}) = \sum I_i = 245,53 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

С другой стороны, энтропию можно найти, исходя из суммирования значений энтропии веществ, входящих в $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$.

$$S^{\circ}_{298}(\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}) = 221,77 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$\Delta_f H^{\circ}_{298}(\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}) = -734,79 \text{ кДж/моль}.$$

Теплоемкость $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ вычисляется методом Неймена-Коппа [135]. Суть метода заключается в сложении теплоемкостей элементов, составляющих данное соединение. Теплоемкости элементов, составляющих $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$, представлены в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Теплоемкости исходных веществ

№ п/п	Элемент	Теплоемкость C_p , Дж/моль·К
1	Hg	20,80
2	C	8,54
3	O ₂	29,37

Теплоемкость $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ составляет: $C_{p,298} = 144,365 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$. Термодинамические характеристики реакции (4.1) вычисляются:

$$\Delta_r H^{\circ}_{298} = \sum \Delta_f H^{\circ}_{298, \text{обр}} - \sum \Delta_f H^{\circ}_{298, \text{нач}} = -160,323 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r S^{\circ}_{298} = \sum S^{\circ}_{298, \text{обр}} - \sum S^{\circ}_{298, \text{нач}} = -104,56 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$\Delta_r G^{\circ}_{298} = \Delta_r H^{\circ}_{298} - T \Delta_r S^{\circ}_{298} = -129,164 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r C_p = \sum C_{p, \text{обр}} - \sum C_{p, \text{нач}} = 19,045 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

$$\Delta_r H^{\circ}_2 = \Delta_r H^{\circ}_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1) = -160,323 + 19,045 \cdot (T_2 - 298) \cdot 10^{-3} \text{ кДж/моль}.$$

Результаты расчета $\Delta_r G^{\circ}_T$ реакции (4.1) при условии $\Delta C_p = \text{const}$ представлены в Таблице 4.4 и на Рисунке 4.1.

Результаты расчета константы равновесия реакции (4.1) в диапазоне температур 273-373 К представлены в Таблице 4.5 и Рисунке 4.2.

Таблица 4.4 – Значения ΔG в диапазоне температур от 273 до 373 К

№	Температура, К	$\Delta_f H^\circ_T$, кДж/моль	$\Delta_f G^\circ_T$, кДж/моль
1	273	-160,79	-132,13
2	293	-160,41	-129,65
3	313	-160,03	-127,17
4	333	-160,99	-126,02
5	353	-161,37	-124,30
6	373	-161,75	-122,58

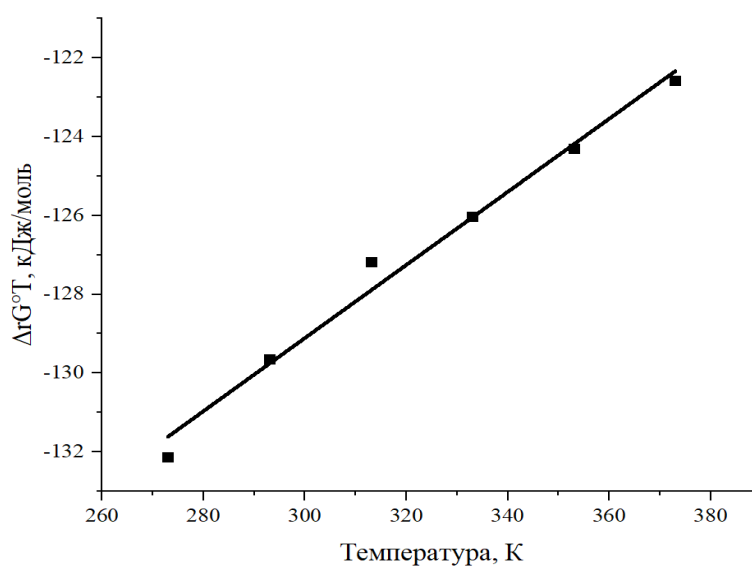
Рисунок 4.1 – Температурная зависимость энергии Гиббса реакции образования $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ в диапазоне температур 273-373К

Таблица 4.5 – Результаты расчета константы равновесия реакции (4.1)

№	Температура, К	$\Delta_f G^\circ_T$, кДж/моль	$\ln K_p$
1	273	-132,13	58,21
2	293	-129,65	53,22
3	313	-127,17	48,86
4	333	-126,02	45,52
5	353	-124,30	42,35
6	373	-122,58	39,53

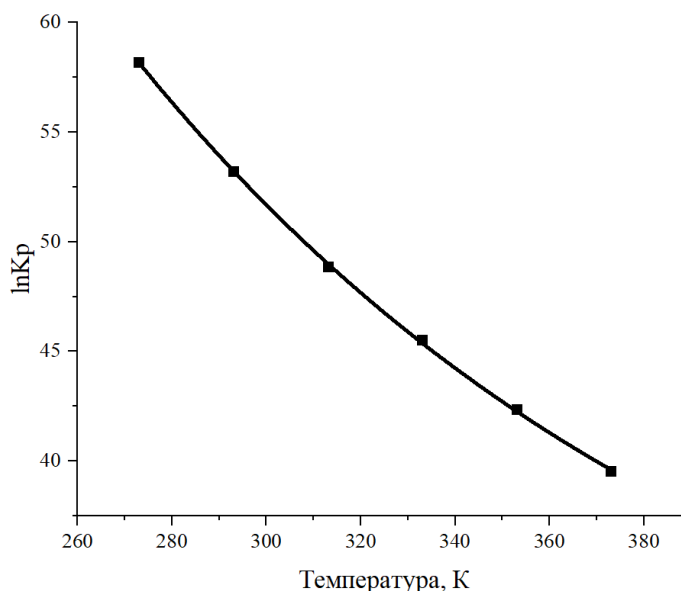


Рисунок 4.2 – Температурная зависимость константы равновесия реакции образования $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ в диапазоне температур 273-373K

Полученные данные указывают на возможность протекания реакции оксида ртути с углекислым газом с получением $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$, а также установлено, что в диапазоне температур от 273 до 373 K равновесие реакции необратимо смещено в сторону образования $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$.

4.2 Результаты исследований газохимической карбонизации ртути

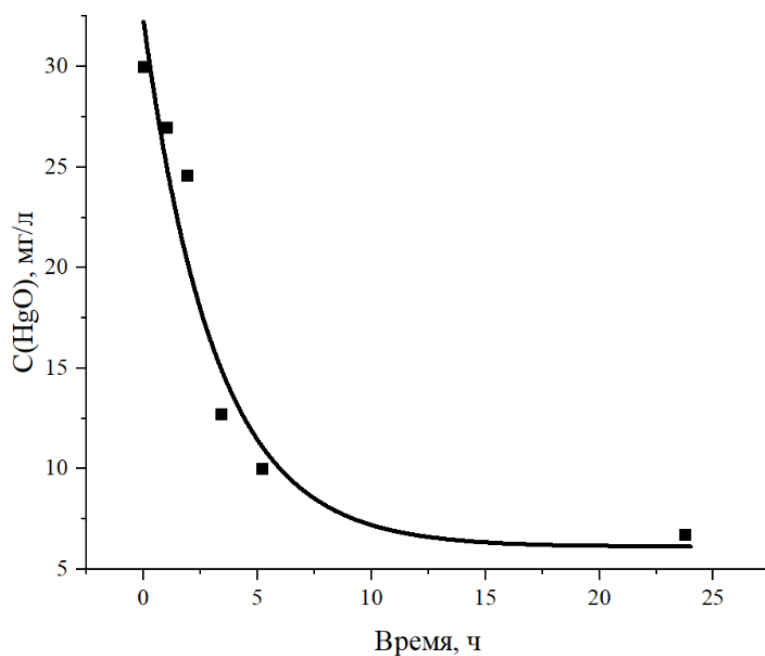
На эффективность процесса газохимической карбонизации ртути исследовали влияние времени протекания процесса, давления углекислого газа и температуры, при которой ведется химическое взаимодействие.

4.2.1 Влияние времени на конверсию оксида ртути (+2)

Для эксперимента использовались образцы ртути (0,5 г) в дистиллированной воде ($V = 25$ мл). Образец обрабатывался CO_2 при температуре 293 K и давлении 2,5 МПа. Время обработки варьировали от 0 до 24 ч. Результаты представлены в Таблице 4.6 и Рисунке 4.3.

Таблица 4.6 – Данные по зависимости конверсии HgO от времени обработки CO_2

№ пробы	Время, ч	C_{HgO} , % мас.	$\text{C}_{\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}}$, % мас.	C_{HgO} , мг/мл
0	0	100	0	30
1	1	90	10	27
2	2	85	15	25,5
3	3	40	60	12
4	5	30	70	9
5	24	25	75	7,5

Рисунок 4.3 – Зависимость содержания HgO в $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ от времени ее обработки CO_2

Была получена дифрактограмма исходного образца HgO , представленная на Рисунке 4.4. Индексация рефлексов HgO проведена с использованием карточки JCPDS № 01-071-1950.

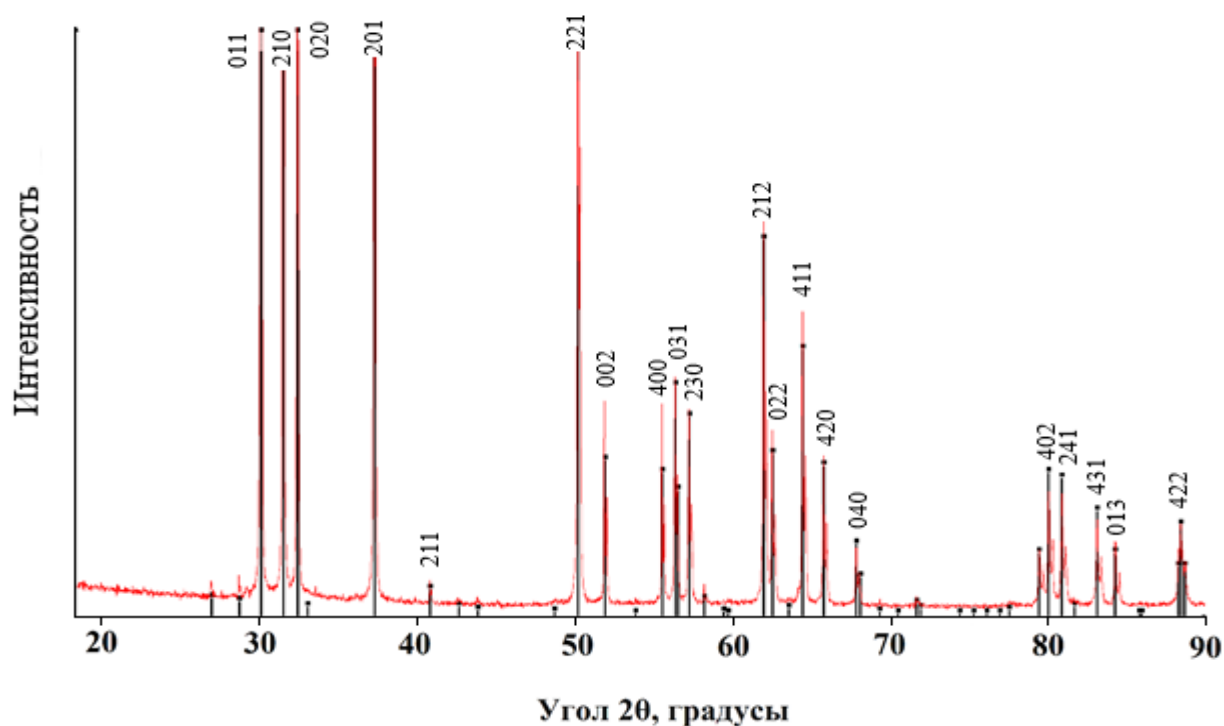


Рисунок 4.4 – Дифрактограмма HgO

Были получены дифрактограммы образцов после взаимодействия HgO с CO₂ в течении различного времени и показанные на Рисунке 4.5. Проба 0 – соответствует исходному состоянию, проба 1 – сделана через 1 ч после начала реакции, проба 2 – через 2 ч, проба 3 – через 3 ч, проба 4 – через 5 ч, проба 5 – через 24 ч.

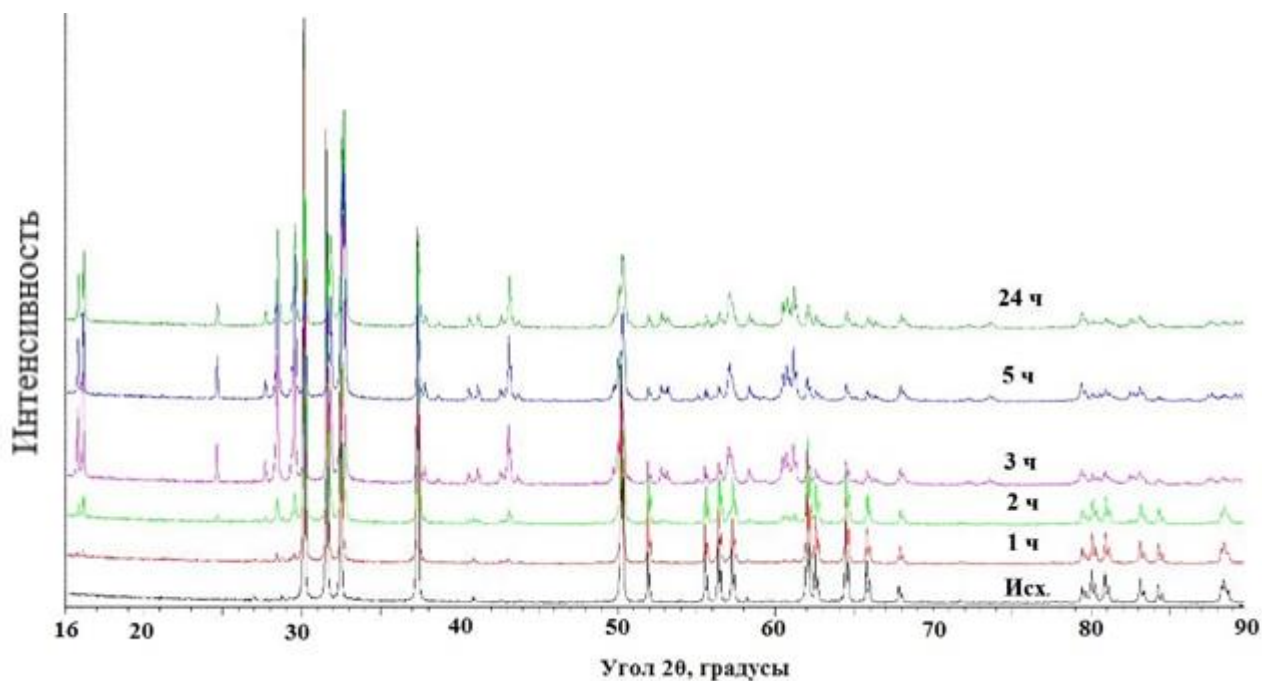


Рисунок 4.5 – Дифрактограммы проб 0-5 (описание в тексте)

Согласно данным РФА, пробы представляют собой смесь двух фаз – HgO и $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$. Идентифицированные фазы $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ было проведено с использованием карточки JCPDS № 32-0657. С увеличением времени обработки проб количество $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ в них возрастает. При этом цвет проб изменяется от оранжевого (цвет сходного HgO) до красно-коричневого (цвет $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$) (Рисунок 4.6), что свидетельствует о протекании химической реакции.

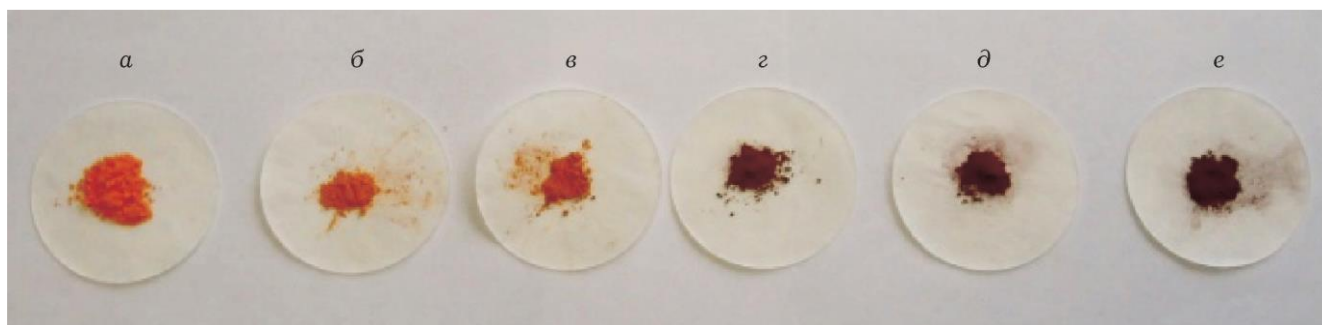


Рисунок 4.6 - Внешний вид иммобилизованных углекислым газом образцов HgO . Время обработки, ч: а – 0; б – 1; в – 2; г – 3; д – 5; е – 24

Кроме этого, было определено, что концентрация HgO в растворе после обработки его CO_2 уменьшается. При газохимической обработке раствора (температуре 293 К и давлении 2,5 МПа), содержащего HgO , в течение 5 ч его концентрация снижается в ~ 3 раза.

4.2.2 Влияние давления углекислого газа на конверсию оксида ртути (+2)

Влияние давления CO_2 на обработку образцов HgO в реакторе № 2 исследовали при следующих условиях: навеска HgO составляла 2,0 г; дисперсионной средой служила вода (20 мл); время обработки составляло 24 часа, температура поддерживалась 293 К. Давление CO_2 изменяли в диапазоне от 0,51 до 2,03 МПа. Результаты обработки HgO представлены в Таблице 4.7 и Рисунках 4.7 и 4.8.

Таблица 4.7 – Влияние давления углекислого газа на обработку оксида ртути

№ пробы	Давление, МПа	Температура, К	τ , час	Остаточная $C_{(\text{HgO})}$, вес. %
1	0,51	293	24	21 ± 5
2	1,01	293	24	19 ± 5
3	1,52	293	24	17 ± 4
4	2,03	293	24	14 ± 4

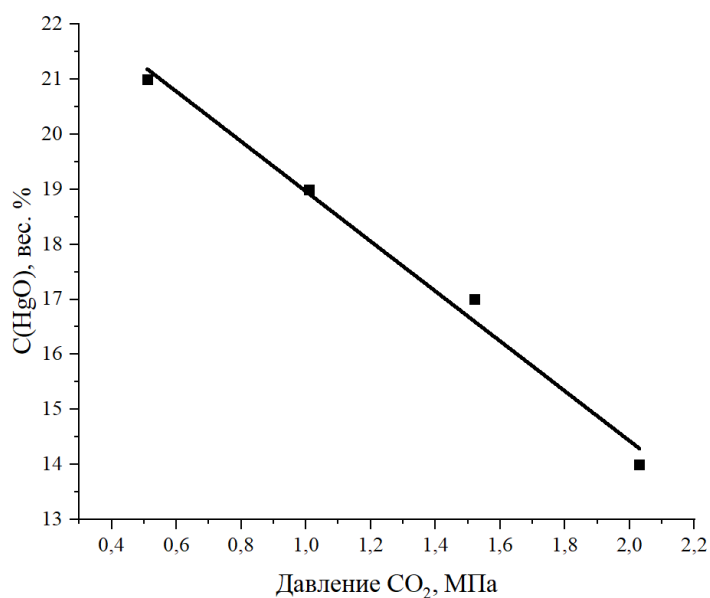
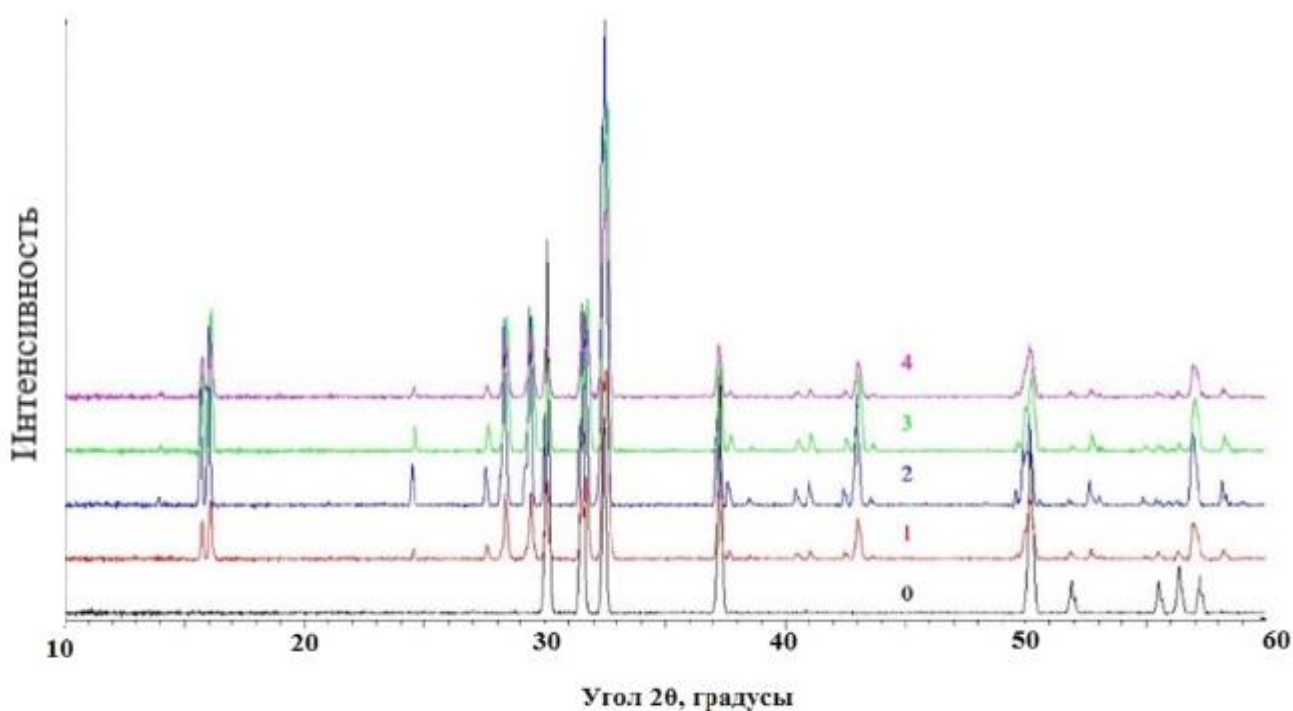
Рисунок 4.7 – Зависимость содержания HgO в $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ от давления CO_2 

Рисунок 4.8 - Дифрактограммы проб № 0 - 4 (описание в тексте)

По результатам РФА установлено, что пробы № 1-4 представляют собой смесь двух фаз: HgO и $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$.

Количественный анализ HgO в образцах после обработки показал, что с повышением давления CO_2 увеличивается выход $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$.

4.2.3 Влияние температуры на конверсию оксида ртути (+2)

Влияние температуры в диапазоне от 293 до 323 К на реакцию (4.1) взаимодействия HgO и CO_2 в реакторе исследовали при следующих условиях: навеска HgO – 2,0 г; дисперсионная среда – вода (40 мл); время обработки $\tau = 5$ ч; давление 2,53 МПа. Результаты исследований представлены в Таблице 4.8 и Рисунках 4.9 и 4.10.

На Рисунке 4.10 представлены объединенные дифрактограммы проб 0-3. Проба 0 – соответствует исходному состоянию, Проба 1 – при 303 К, Проба 2 – при 313 К, Проба 3 – при 323 К.

Таблица 4.8 – Данные по влиянию давления углекислого газа на обработку HgO

Давление, МПа	Температура, К	τ , час	Остаточная концентрация (HgO), вес. %
2,53	293	5	56
2,53	298	5	52
2,53	303	5	50
2,53	308	5	47
2,53	313	5	40
2,53	318	5	30
2,525	323	5	15

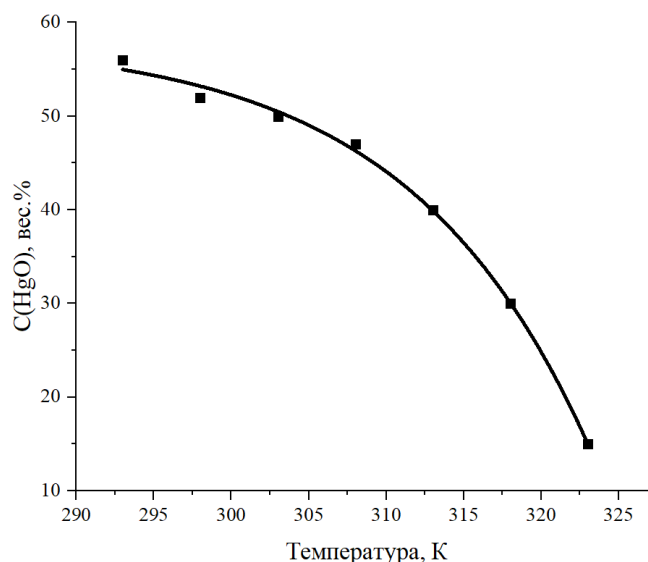


Рисунок 4.9 – Зависимость содержания HgO в $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ от температуры обработки CO_2

Согласно результатам РФА, пробы представляют собой смесь двух фаз: HgO и $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$. Также обнаружено, что при повышении температуры обработки резко возрастает выход $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$.

Измерение pH воды после обработки ее CO_2 при давлении 2,53 МПа показало, что pH воды изменилось с 3,93 при 293 К до 3,74 при 333 К. В связи с этим, было предположено, что увеличение $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ при повышении температуры обработки обусловлено образованием в растворе угольной кислоты, содержание которой увеличивается в растворе с повышением температуры.

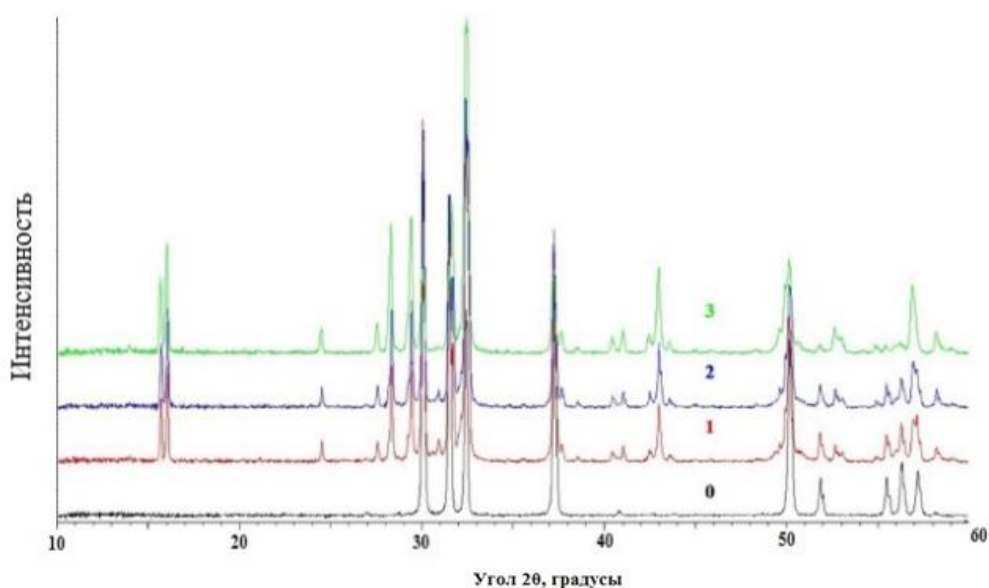


Рисунок 4.10 - Дифрактограммы проб № 0 – 3 (описание в тексте)

Для определения энергии активации процесса конверсии HgO в $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ при обработке CO_2 были получены изотермы. Для этого обрабатывали 0,5 г HgO в 40 мл дистиллированной воды CO_2 при температурах 293 и 303 К и давлении 2,5 МПа. Результаты экспериментов представлены в Таблице 4.9 и Рисунке 4.11.

Таблица 4.9 – Данные по остаточному содержанию HgO при температурах 293 К и 303 К

Время, ч	C_{HgO} , мг/мл ($T=293$)	C_{HgO} , мг/мл ($T=303\text{K}$)
0	30	26,4
1	27	23,5
2	25,5	21,2
3	12	10,8
5	9	7,4
24	7,5	3,6

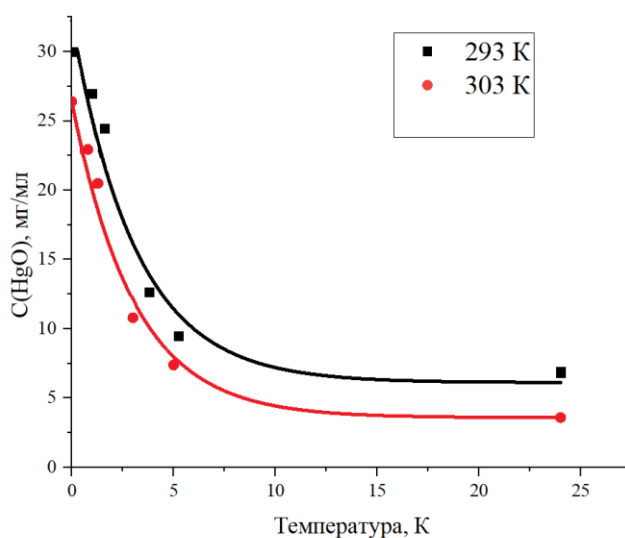


Рисунок 4.11 - Изотермы конверсии HgO в $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ при температурах 293 К и 303 К

Из полученных данных было определено, что полупревращение HgO в $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ для 293 К составляет $\tau_1 = 260$ мин, а для 303 К составляет $\tau_2 = 206$ мин.

Зная время, за которое достигается период полупревращения была найдена энергия активации по формуле (4.5):

$$E_a = R \cdot (T_1 \cdot T_2 / (T_2 - T_1)) \cdot \ln(\tau_1 / \tau_2) = 14 \text{ кДж/моль} \quad (4.5)$$

Полученное значение энергии активации показывает, что процесс газохимической карбонизации лимитируется скоростью диффузии молекул углекислого газа к реакционной поверхности через слой продуктов реакции.

4.3 Технологическая схема двухступенчатой газохимической карбонизации ртути в производственных отходах

На основании полученных данных была предложена двухступенчатая технологическая схема для проведения процесса газохимической иммобилизации ртути [139], представленная на Рисунке 4.12.

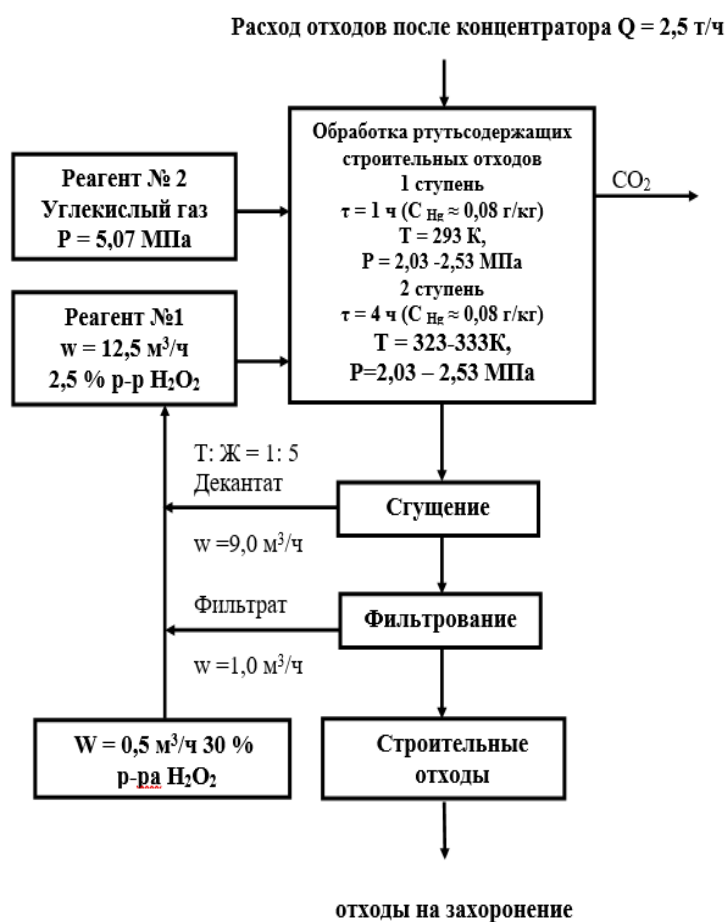


Рисунок 4.12 – Технологическая схема окислительно-газохимической переработки ртутьсодержащих отходов

В данной схеме реализована возможность обработки ртутьсодержащих грунтов в обогреваемом автоклаве при температуре $T=293$ К с реагентом № 1 – 2,5% раствором H_2O_2 и реагентом № 2 – CO_2 при давлении от 2,03-2,53 МПа в течение 1 часа (время разложения H_2O_2 на грунтах). Далее пульпа нагревается до температуры от 323 К до 333 К и выдерживается около 4-ых часов. После разделения суспензии сгущением и фильтрованием твердая фаза направляется на захоронение, а реагент № 1 - в промежуточную емкость на доукрепление H_2O_2 и, далее, на обработку новой партии ртутьсодержащих грунтов. CO_2 используется повторно или сбрасывается в атмосферу.

Содержание ртути в твердых и жидких фазах определяется химическим анализом, на основании которого определяется концентрация H_2O_2 , подаваемого в автоклав. Предложенная технологическая схема позволяет многократно использовать реагентом № 1, корректируя его состав по мере расхода H_2O_2 . Использование для иммобилизации ртути в твердых отходах H_2O_2 и углекислого газа позволяет отойти от использования токсичных реагентов и исключить образование вторичных отходов.

Класс опасности отходов устанавливали в «Центре лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу», г. Новосибирск (см. Приложение Д). Согласно протоколам испытаний токсичности образцов строительных отходов и грунтов, предложенная технологическая схема 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).

Способ газохимической карбонизации ртути из ртутьсодержащих отходов, содержащих оксид ртути и металлическую ртуть запатентован [140]. Он включает окисление металлической Hg водным раствором H_2O_2 и ее осаждение в виде $HgCO_3 \cdot 2HgO$, отличающийся тем, что осаждение Hg проводят одновременно с окислением металлической Hg или после окисления путем обработки твердых отходов в автоклаве при давлении CO_2 от 1,5 до 2,5 МПа.

4.4 Выводы по главе 4

1. Проведен термодинамический анализ реакции образования основного карбоната ртути по реакции оксида ртути с углекислым газом в водной среде; построены зависимости свободной энергии Гиббса и константы равновесия от температуры. Показано, что в диапазоне температур 273 - 373 К равновесие реакции необратимо смещено в сторону образования продукта реакции.

2. Проведены эксперименты по конверсии оксида ртути в карбонат ртути газохимическим методом при давлении CO_2 от 0,51 до 2,5 МПа. Методом РФА анализа установлено, что в результате взаимодействия углекислого газа с оксидом ртути (+2) образуется основной карбонат ртути (+2).

3. Установлено, что остаточное содержание HgO в образцах уменьшается с увеличением времени обработки. Показано, что при $T = 323 \text{ K}$ и давлении $P = 2,5 \text{ МПа}$ в течение 5 ч степень превращения оксида ртути (+2) в основной карбонат ртути (+2) составляет 85%.

4. Предложена и запатентована (патент РФ на изобретение № 2541258) технологическая схема двухступенчатой окислительно-газохимической переработки ртутьсодержащих отходов, которая заключается в предварительном переводе металлической ртути в оксид ртути (+2) путем обработки пульпы пероксидом водорода, а затем обработкой углекислым газом для получения основного карбоната ртути (+2).

5. Карбонизация ртути в производственных отходах, содержащих окисленную и металлическую ртуть, углекислым газом под давлением наряду с окислением металлической ртути пероксидом водорода позволяет снизить класс опасности ртутьсодержащих отходов. Согласно протоколам испытаний токсичности образцов строительных отходов и грунтов предложенная технологическая схема 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).

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НИТРАТА КАРБАМИДА

В процессе экстракционного азотнокислого аффинажа урана образуются рафинаты, в которых содержание азотной кислоты может достигать 240 г/л. Перед сбросом в пульпохранилище рафинаты нейтрализуют суспензией гидроксида кальция. Образующийся нитрат кальция является хорошо растворимым соединением и, поступая в пульпохранилище, беспрепятственно попадает в приповерхностный слой земли и мигрирует, нарушая экологическое равновесие вокруг предприятия и не только.

Отгонка азотной кислоты из всего объема азотнокислых рафинатов сопряжена с большими затратами энергии и не нашла широкого применения. В связи с этим представляют актуальность исследования денитрации производственных растворов, содержащих кроме азотной кислоты уран и другие элементы, без нагревания.

Снижение концентрации азотной кислоты в растворах может быть осуществлено при ее взаимодействии с карбамидом и образованием соединения – нитрата карбамида, имеющего растворимость 167 г/л [141]. При реализации данного процесса происходит накопление осадка нитрата карбамида, который можно использовать, например, для синтеза нитрата аммония, который применяют при нитратной десорбции урана с анионообменных смол.

Вследствие того, что нитрат карбамида содержит в своем составе азотную кислоту его можно использовать в качестве высаливателя в экстракционном аффинаже урана или донора (поставщика) азотной кислоты при растворении U_3O_8 в азотнокислых растворах.

5.1 Термодинамический анализ реакции гидролиза нитрата карбамида

Карбамид вступает в реакцию с органическими и неорганическими веществами из-за строения амидной группы, проявляющей основные и кислотные свойства. Амиды образуют три вида ассоциатов: димеры и полимеры, образованные за счет водородной связи, а также диполь-дипольные димеры [142, 143]. В 1968 году было известно 105 солей, которые образовывались присоединением неорганических соединений к карбамиду [105], а в 2005 году уже больше 150 [142]. При этом большинство соединений малоизучены несмотря на то, что технология получения карбамида изучена хорошо [143–146].

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при н.у. представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, которое образуется по реакции:



Dalman H. L. [147] изучил изотермы растворимости $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при температурах 283 К, 298 К и 313 К. Каганский И.М. и др. [148] дополнили и подтвердили ранее полученные данные при 293 К и 313 К. Нурахметов Н.Н. [143] исследовал систему карбамид – азотная кислота – вода, которая была изучена через каждые 10° в диапазоне температур от 273 К до 333 К. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ осаждается при 273 – 283 К. Плотность $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ составляет $1,602 \text{ г/см}^3$ при 298 К [149], он обладает гигроскопичностью [150]. На Рисунке 5.1 изображена структурная формула $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$.

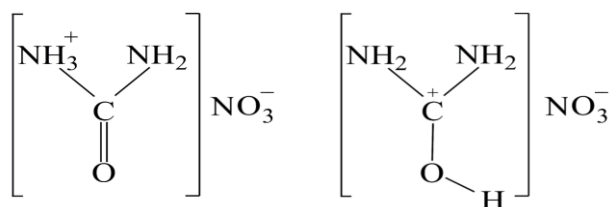
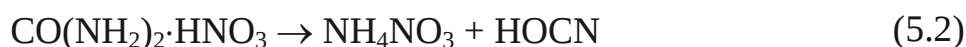


Рисунок 5.1 – Структурная формула $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$

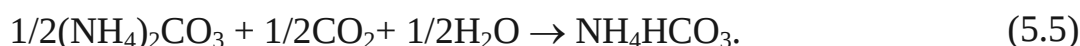
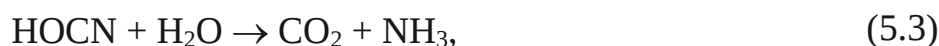
Как видно из Рисунка 5.1 протонирование происходит двумя путями: по атому кислорода (О - протонирование) и по атому азота (N - протонирование). Атом азота NH_2 – группы более основный, чем карбонильный-кислород, но образование N-сопряженной кислоты должно привести к потере энергии стабилизации

амида в то время, как присоединение протона к кислороду приводит к увеличению энергии стабилизации [142, 149].

При $T \geq 338 \text{ K}$ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ разлагается по реакции [151]:



Поскольку циановая кислота неустойчива при слабом нагревании, то в присутствии H_2O протекают реакции:



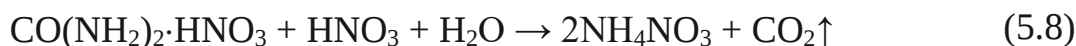
В этом случае суммарная реакция термического гидролиза имеет вид:



Поскольку NH_4HCO_3 разлагается при слабом нагревании



то, для того чтобы предотвратить выброс аммиака необходимо в систему добавлять азотную кислоту. Тогда суммарная реакция приобретает вид:



Поскольку реакции (5.6) и (5.8) являются малоизученными, то был проведен их термодинамический анализ. В Таблице 5.1 представлены термодинамические характеристики $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ и продуктов его гидролиза [151, 152].

Таблица 5.1 – Термодинамические характеристики $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ и образующихся при его гидролизе соединений

Соединение	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	Ср, кДж/моль·К	S°_{298} , кДж/моль
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$	-564,00	158,00	198,00
H_2O	-285,83	75,30	70,08
HNO_3	-174,1	109,87	155,64
NH_4NO_3	-365,49	139,33	151,04
NH_4HCO_3	-850,00	117,60	121,00
CO_2	-393,5	37,112	213,68

Для расчета термодинамических свойств системы использовали приближенный метод:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum \Delta_f H^\circ_{298, \text{обр}} - \sum \Delta_f H^\circ_{298, \text{нач}},$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = \sum S^\circ_{298, \text{обр}} - \sum S^\circ_{298, \text{нач}},$$

$$\Delta_r C_p = \sum C_{p, \text{обр}} - \sum C_{p, \text{нач}},$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T \Delta_r S^\circ_{298}.$$

Таким образом, можно приближенно найти $\ln K_p$ в пределах от 298 К до 528 К. В Таблице 5.2 приведены рассчитанные значения $\ln K_p$ для реакций (5.6) и (4.8), а на Рисунке 5.2 представлены зависимости $\ln K_p$ от температуры.

Таблица 5.2 – Рассчитанные значения $\ln K_p$ для реакций (5.6) и (5.8).

Температура, К	$\ln K_p$ для реакции (5.6)	$\ln K_p$ для реакции (5.8)
298	24,3	51,6
308	23,4	50,4
318	22,6	49,3
338	21,2	47,2
348	20,5	46,3
358	19,9	45,4
368	19,3	44,6
378	18,8	43,8
388	18,2	43,0
398	17,7	42,3
408	17,3	41,6
428	16,4	40,3
438	16,0	39,7
448	15,6	39,2
458	15,2	38,6

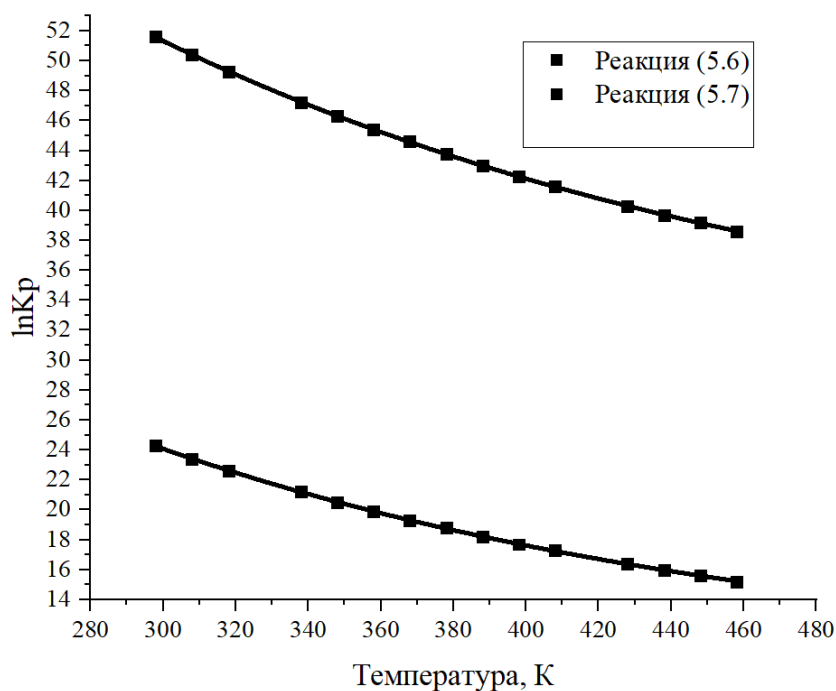


Рисунок 5.2- Зависимость $\ln K_p$ от температуры гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ для реакций (5.6) и (5.8) в диапазоне температур 298-458K

Полученные данные указывают, что равновесие реакции гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ и его смеси с азотной кислотой в диапазоне температур от 298 K до 528 K необратимо смещено в сторону образования продуктов реакции и стоит ожидать, что данные реакции будут протекать практически полностью.

5.2 Исследование гидролиза нитрата карбамида при атмосферном давлении

Гидролиз $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. В этой серии экспериментов использовали раствор $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ с концентрацией 200 г/л. Были получены временные зависимости процесса гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в диапазоне температур от 343 K до 378 K. Результаты представлены в Таблице 5.3 и Рисунке 5.3.

В результате установлено, что температура оказывает заметное влияние на процесс гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. Через 15 ч степень конверсии (α)

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в растворе с 200 г/л в интервале температур от 343 К до 378 К увеличивается с 3,4% до ~56%.

Таблица 5.3 – Данные по влиянию температуры на степень конверсии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (200 г/л) в интервале температур от 343 К до 378 К

Время, ч	Степень конверсии нитрата карбамида α , %			
	t = 343 К	t = 353 К	t = 363 К	t = 378 К
0	0	0	0	7
1	0,94	1,5	2,1	15
2	0,94	2,2	4,3	27
3	1,20	3,0	6,8	36
4	1,30	3,6	10,1	43
5	1,30	4,3	13,6	51
10	2,20	11,1	25,6	56,06
15	3,40	16,6	38,4	55,95

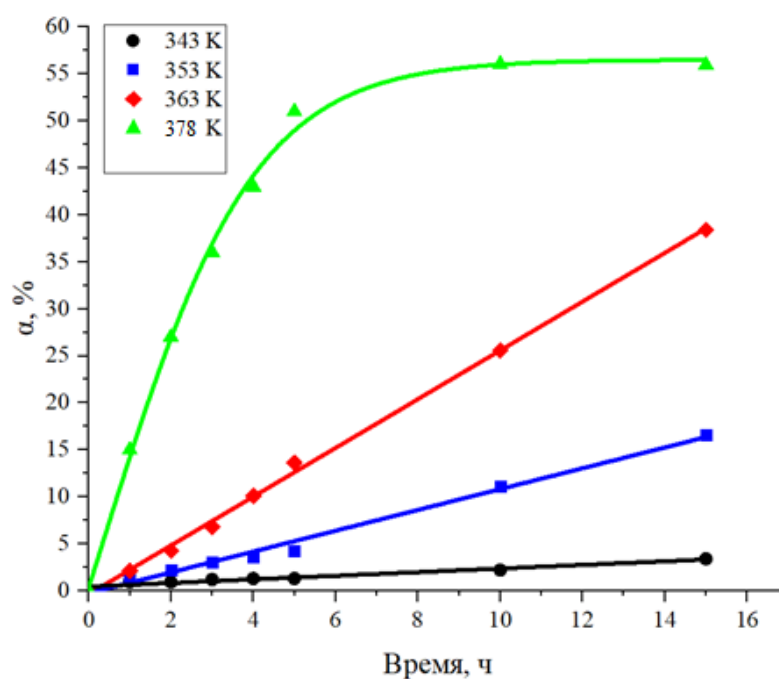


Рисунок 5.3 – Зависимость степени конверсии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ с концентрацией 200 г/л в растворе №1 от температуры

Повышение температуры способствует интенсификации процесса гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. Из данных Рисунка 5.3 следует, что при температуре 378 К после 10 часов степень конверсии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ выходит на плато несмотря на то, что процесс гидролиза протекает далее.

Нейтрализация $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ аммиаком, выделяющимся в процессе его гидролиза, описывается S-образной кривой, при этом pH раствора меняется от сильнокислотного до слабоосновного. Полученные данные по изменению pH при 363 К представлены в Таблице 5.4 и Рисунке 5.4.

На первом этапе происходит уменьшение кислотности (увеличение pH) происходит из-за снижения концентрации азотной кислоты, содержащейся в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, вследствие расходования её на нейтрализацию аммиака, выделяющегося при гидролизе карбамида.

В дальнейшем происходит подщелачивание раствора ($\text{pH} > 7$), а высокая температура раствора (363 К) способствует эвакуации аммиака из реакционной среды. В связи с этим максимальная степень конверсии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в нитрат аммония в концентрированном растворе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ не превышает 50 %.

Таблица 5.4 – Данные по изменению pH в растворе в процессе гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (200 г/л) при 363 К

Время, ч	pH раствора
0	0,05
5	0,32
10	0,52
15	1,10
20	7,44
25	7,62
30	7,80

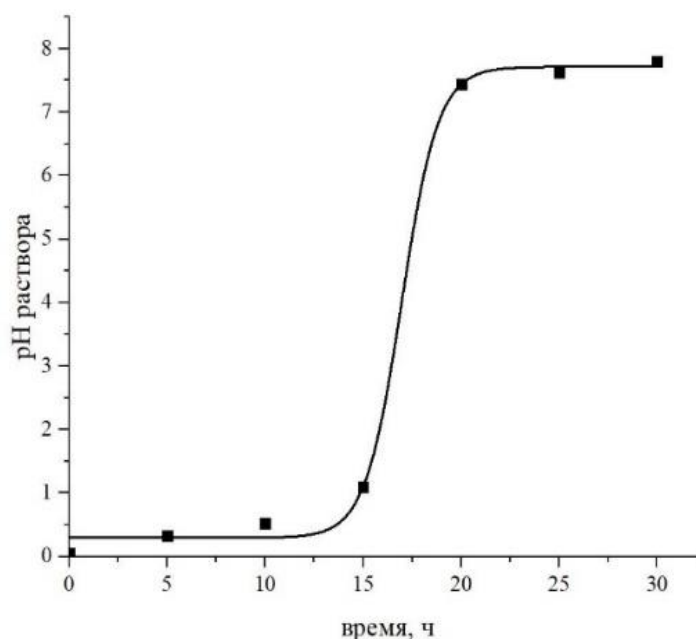


Рисунок 5.4 – Изменение pH в растворе в процессе гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (200 г/л) при 363 К

Дальнейшие работы были посвящены исследованию по влиянию концентрации $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в растворе на его степень конверсии. Концентрации варьировали в диапазоне от 100 до 500 г/л. Концентрационный интервал был выбран исходя из практической целесообразности последующего разбавления водой концентрированных растворов нитрата аммония до кондиций десорбирующего раствора, используемого на предприятиях скважинного подземного выщелачивания урана, например, на АО «ДАЛУР» (Курганская обл.).

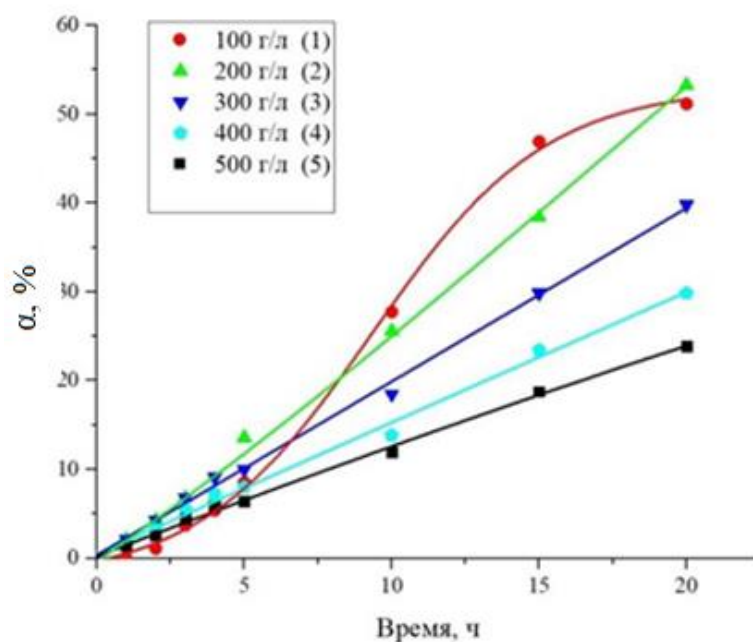
В Таблице 5.5 и Рисунке 5.5 представлены результаты исследования гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при различных его концентрациях при температуре 363 К.

Из полученных данных следует, что процесс гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в диапазоне от 100 до 500 г/л существенно зависит от исходной его концентрации. Через 20 часов при 363 К степень конверсии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при 100 г/л составляет 51,16 %, а при 500 г/л – 23,87 %.

Исходя из полученных данных наиболее оптимальной концентрацией $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ следует считать 200 г/л.

Таблица 5.5 – Данные по гидролизу $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$

Время, ч	Исходная концентрация нитрата карбамида				
	100 г/л	200 г/л	300 г/л	400 г/л	500 г/л
	Степень конверсии нитрата карбамида α , %				
0	0	0	0	0	0
1	0	2,1	2,16	1,7	1,4
2	1,1	4,3	4,32	3,24	2,59
3	3,7	6,8	6,82	5,54	4,43
4	5,4	6,8	9,10	7,25	5,80
5	8,53	13,6	10,00	8,01	6,41
10	27,73	25,6	18,47	13,85	11,94
15	46,90	38,4	29,84	23,44	18,76
20	51,16	53,3	39,79	29,84	23,87

Рисунок 5.5 – Зависимость влияния концентрации $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ на степень его конверсии при температуре 363 К

Энергия активации (E_a) процесса гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ была рассчитана с использованием метода трансформации кинетических кривых, по известному уравнению (5.9):

$$E_a = R \cdot (T_1 \cdot T_2 / (T_2 - T_1)) \cdot \ln(t_1/t_2) \quad (5.9)$$

где T_1 и T_2 – температуры гидролиза, К; t_1 и t_2 – время гидролиза, час;
 R – универсальная газовая постоянная ($R=8,314$ Дж/(моль·К)).

При температурах $T_1 = 353$ К, $T_2 = 363$ К и степени конверсии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ 10% при отношении $t_1/t_2 = 2,3$ значение E_a составляет

$$E_a = 8,314 \cdot (353 \cdot 363 / (10)) \cdot \ln(2,3) = 88,4 \text{ кДж/моль.}$$

В работах по гидролизу карбамида во влажной почве [153, 154] приводятся значения энергии активации E_a в диапазоне от 44,0 до 96,2 кДж/моль. При температурах от 288 К до 308 К средняя энергия активации E_a гидролиза карбамида в работах [154] составила 34,5 кДж/моль. Расхождения в значениях энергии активации авторы объясняют различными методиками анализа содержания карбамида в почве.

Гидролиз смеси $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ и азотной кислоты. Согласно данным работы [155], присутствие азотной кислоты ускоряет процесс гидролиза карбамида за счет связывания выделяющегося аммиака. На Рисунке 5.6 и в Таблице 5.6 представлены результаты сравнения гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (раствор № 1) и его смеси с азотной кислотой (раствор № 2) при температуре 363 К.

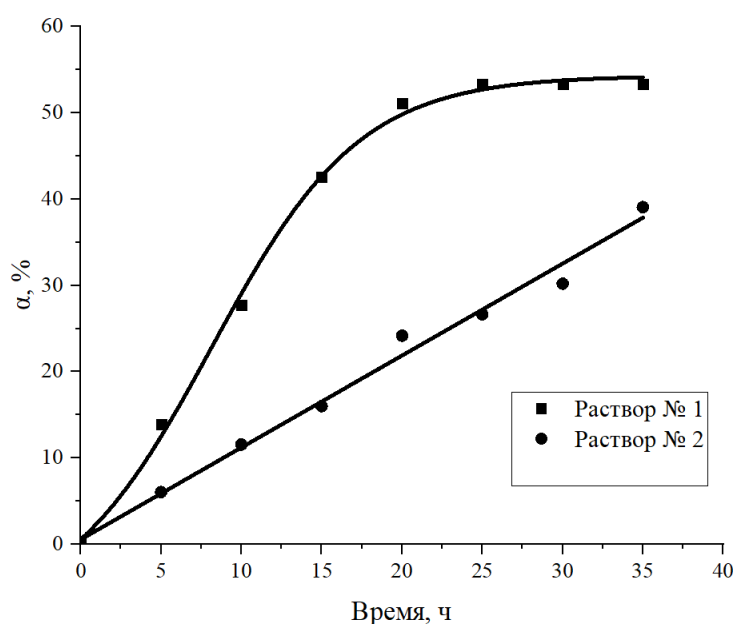


Рисунок 5.6 – Влияние азотной кислоты на степень гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при 363 К для растворов № 1 и № 2

Таблица 5.6 – Данные по гидролизу $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (раствор № 1) и его смеси с азотной кислотой (раствор № 2) при температуре 363 К.

τ , ч	Раствор № 1			Раствор № 2		
	$\text{C}_{\text{NH}_4^+}$, мг/л	α , %	$\text{C}_{\text{NO}_3^-}$, г/л	$\text{C}_{\text{NH}_4^+}$, мг/л	α , %	$\text{C}_{\text{NO}_3^-}$, г/л
5	8125	13,9	100	3541	6,04	200
10	16250	27,7	100	6770	11,55	200
15	25000	42,6	100	9375	15,99	200
20	30000	51,1	100	14166	24,16	200
25	31250	53,3	100	15625	26,65	200
30	31250	53,3	100	17708	30,20	200
35	31250	53,3	100	22916	39,08	200
40	31250	53,3	100	26941	45,94	200
45	31250	53,3	100	27083	46,20	200
50	31250	53,3	100	30208	51,51	200
55	31250	53,3	100	31250	53,3	200

Добавка азотной кислоты при концентрации 100 г/л существенно замедляет процесс гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, что, вероятно, связано со снижением его степени диссоциации. Изменение степени гидролиза во времени, описываемое в этих условиях прямой линией, свидетельствует о протекании реакции нулевого порядка по $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$.

Эксперименты показали, что добавка HNO_3 (до pH 2,0) после стабилизации показателей гидролиза (pH и концентрации аммиака) и после 15 ч гидролиза (до pH 0,32 и 100 г/л), когда скорость реакции еще высока, также не повышают показатели гидролиза и не инициируют продолжение процесса.

Также было исследовано влияние образующегося нитрата аммония (как продукта реакции) на процесс гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. В экспериментах использован раствор $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ с концентрацией 200 г/л при 363 К, содержащий нитрат аммония в количестве 8, 16, 24 и 31 г/л. В результате показано, что добавка

нитрата аммония в исследуемом интервале концентраций практически не влияет на показатели гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$.

В процессе гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ из реакционной системы выделяются газообразные продукты реакции – CO_2 и NH_3 . Для исключения непроизводительных потерь аммиака и повышения выхода нитрата аммония необходимо на газоотводной линии реактора устанавливать абсорбционную колонну, орошаемую раствором азотной кислоты.

ИК-спектроскопические исследования. Для определения продуктов гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ были получены ИК-спектры растворов в области $4000\text{--}800\text{ см}^{-1}$ [156], представленные на Рисунке 5.7. Гидролиз растворов $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ с исходной концентрацией 200 г/л при 363 К в течении 20 ч с отведением отходящих газов. Результаты полученных ИК-спектров опубликованы в работах [156, 157].

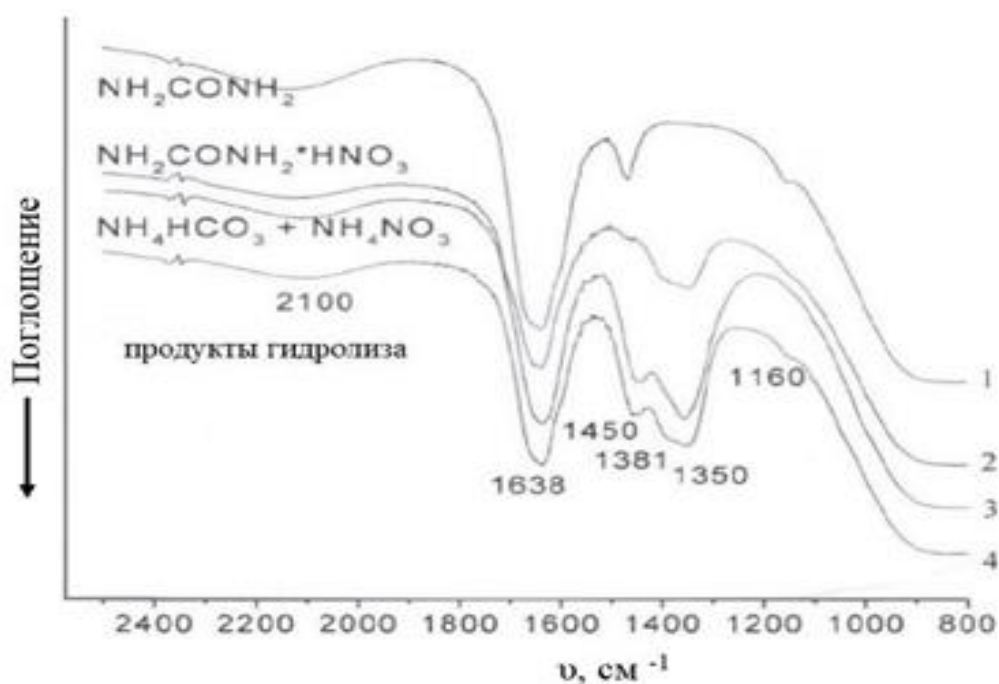


Рисунок 5.7 – ИК-спектры растворов: 1 – карбамида, 2 – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, 3 – нитрата аммония; 4 – продукты гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$

В тех же условиях были получены ИК-спектры растворов карбамида (200 г/л), $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (200 г/л) и смешанного раствора нитрата аммония и гидрокарбоната аммония с концентрациями каждого компонента 200 г/л. Наиболее информативной является область 2000–1100 см^{-1} .

Во всех спектрах наблюдается широкая полоса средней интенсивности с максимумом поглощения 2100–2130 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям молекулы воды, а также интенсивная широкая полоса поглощения с несколькими плечами и максимумом при 1640 см^{-1} , которая отвечает за валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ и деформационные NH_2 -группы.

В спектре чистого карбамида еще две полосы поглощения: полоса средней интенсивности при 1466 см^{-1} ($\nu(\text{CN})$), что полностью согласуется с литературными данными, и слабая полоса при 1156 см^{-1} , что соответствует вращению NH_2 -групп. Такая же слабая полоса поглощения есть и в спектрах продукта гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$.

Спектр раствора $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ сходен со спектром раствора карбамида. В интервале 1500–1300 см^{-1} наблюдается очень широкая полоса поглощения с несколькими плечами. Это накладывающиеся друг на друга валентные колебания CN^- и NO_3^- -групп, а также деформационные колебания протонированных NH_3^+ групп. Такая же полоса наблюдается и в ИК-спектрах продукта гидролиза.

В спектре модельного раствора смеси нитрата аммония и бикарбоната аммония, помимо вышеназванных полос $\nu(\text{N}-\text{H})$, $\nu(\text{O}-\text{H})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\delta(\text{NH}_2 \text{ и } \text{H}_2\text{O})$, наблюдается полоса средней интенсивности при 1445 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям одинарной связи $\text{C}-\text{O}$ карбонат-иона (согласуется с литературными данными), и сильная полоса поглощения при 1360 см^{-1} , отвечающая за $\nu(\text{NO}_3^-)$.

В спектре продуктов гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ есть средняя полоса при 1450 см^{-1} . Некоторое смещение максимума поглощения и расширение полосы по сравнению со спектром модельного раствора говорит о наложении в этом месте характеристичных полос валентных колебаний $\text{C}-\text{O}$ карбонат иона и $\nu(\text{CN})$.

Проведенное ИК-спектроскопическое исследование позволяет сделать вывод о том, что гидролиз $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при концентрациях 200 г/л и 363 К протекает полностью без образования полупродуктов.

5.3. Исследование автоклавного гидролиза нитрата карбамида

Автоклав позволяет вести процесс гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при повышенных температурах. При этом наблюдается рост давления в системе из-за накопления CO_2 . Давление CO_2 пропорционально степени гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, на которую оказывает влияние температура и время процесса.

Гидролиз $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. На Рисунке 5.8. и в Таблице 5.7 представлены результаты эксперимента изучению влияния температуры на степень автоклавного гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в растворе № 1 в диапазоне температур от 383 К до 423 К.

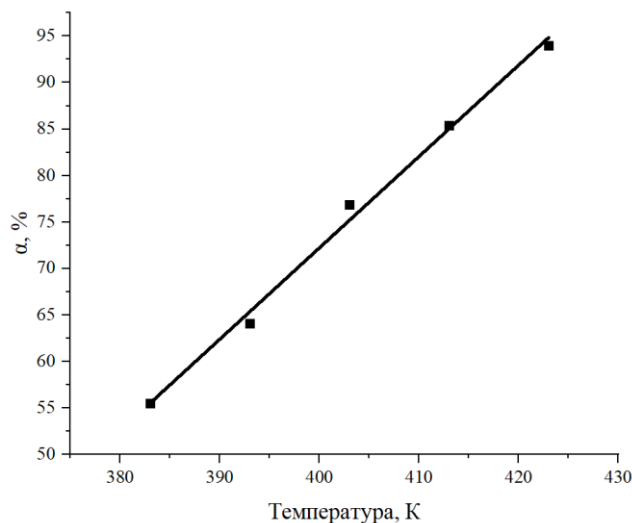


Рисунок 5.8 – Зависимость степени конверсии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ от температуры (время процесса 4 часа)

Как следует из полученных данных после 4 ч ведения процесса гидролиза степень конверсии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при 423 К составляет 94%.

Таблица 5.7 - Результаты исследования степени конверсии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ от температуры

№	T, К	Время, час	$\text{C}_{\text{NH}_4^+}$, г/л	Давление, МПа	α , %
1	383	4,08	32,5	1,82	55,52
2	393	4,23	37,5	2,03	64,06
3	403	4,33	45,0	2,18	76,88
4	413	3,67	50,0	2,63	85,42
5	423	4,0	55,0	2,89	94,00

На Рисунке 5.9 и Таблице 5.8 представлены результаты исследования степени конверсии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ от времени при 423 К. Как следует из полученных результатов $\alpha > 90\%$ может быть достигнута за 4 ч.

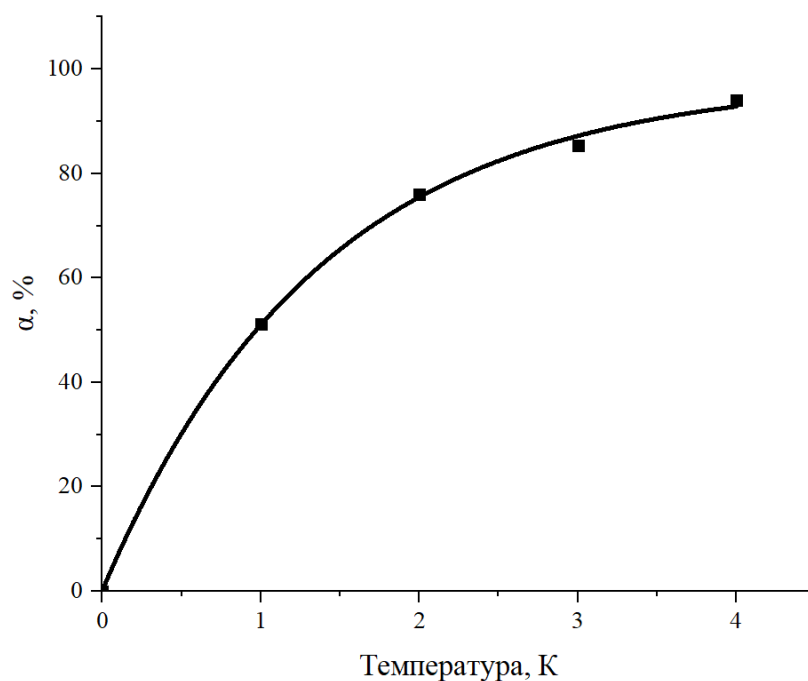


Рисунок 5.9 - Зависимость степени гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ от времени при 423 К

Из Таблицы 5.8 следует, что оптимальным временем для процесса гидролиза нитрата карбамида с концентрацией 200 г/л в автоклаве является 4 часа.

В Таблице 5.9 и Рисунке 5.10 представлены данные процесса гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при температуре 403 К в течение 4 ч.

Таблица 5.8 – Результаты исследования степени конверсии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ от времени при температуре 423 К

№	T, К	τ , час	$\text{C}_{\text{NH}_4^+}$, г/л	α , %	pH
1	423	1	30	51,25	7,25
2	423	2	44,5	76,02	8,33
3	423	3	50	85,42	8,66
4	423	4	55	93,96	8,73

Таблица 5.9 – Данные по степени гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ от времени при температуре 403 К.

№	T, К	τ , час	$\text{C}_{\text{NH}_4^+}$, г/л	pH	α , %	Давление, МПа
1	403	1	28,13	6,76	48,05	1,82
2	403	2	37,5	7,33	64,06	1,99
3	403	3	45,00	7,89	76,88	2,18
4	403	4	45,00	8,1	76,88	2,23

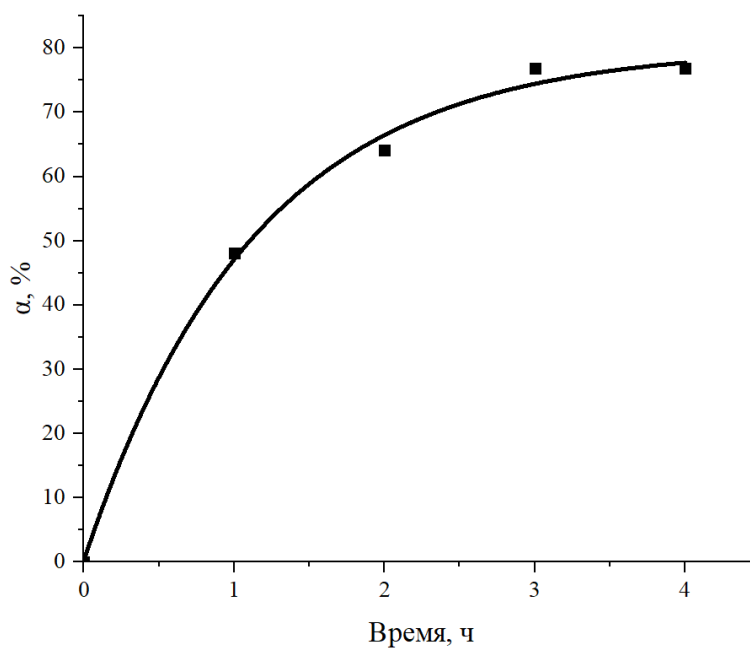


Рисунок 5.10 Зависимость степени гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ от времени при 403 К

Для расчета энергии активации процесса $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, проводимого в автоклаве использовали формулу (5.9). Найденное значение E_a составляет

$$E_a = 8,314 \cdot (403 \cdot 423 / (20)) \cdot \ln(3/2) = 28,7 \text{ кДж/моль.}$$

Полученное значение энергии активации сопоставимо с энергией активации при ферментативном (уреаза) гидролизе карбамида ~ 28 кДж/моль [158].

Сравнительно низкая энергия активации гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, возможно, связана с участием в процессе материала стенок автоклава в качестве гетерогенного катализатора. Из работы [159] известно, что ионы цветных металлов (хром, никель, железо) являются катализаторами процесса гидролиза карбамида.

Для уточнения полноты процесса гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ были записаны ИК-спектры поглощения водных растворов исходных веществ и продуктов реакций при гидролизе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в растворе № 1 при температурах 403 К и 423 К с концентрации $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ 200 г/л (Рисунке 5.11). ИК-спектры полученных растворов были описаны в работе [160].

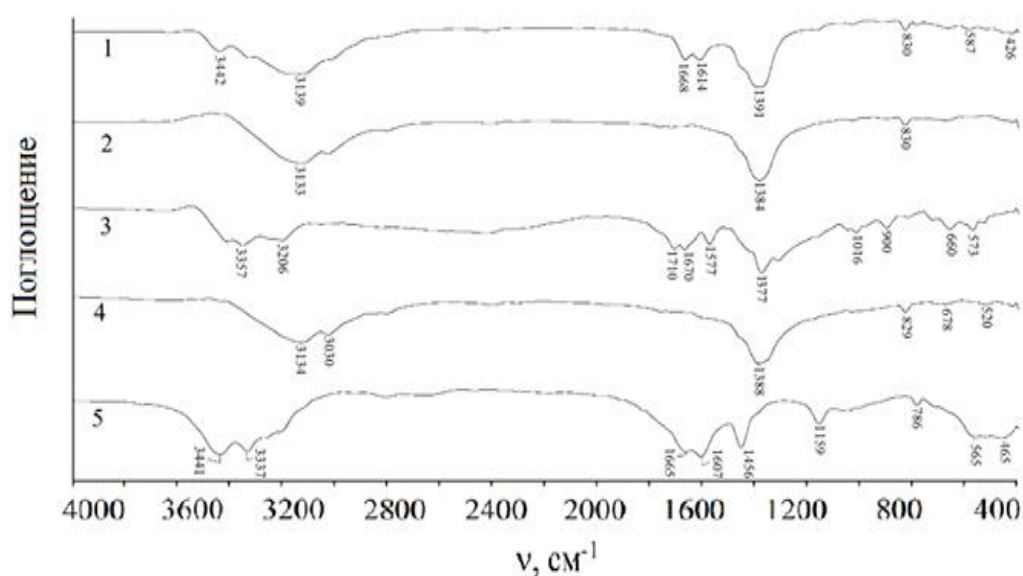


Рисунок 5.11 – ИК-спектры исходных веществ и продуктов реакций при гидролизе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$: 1 – продукт гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при 403 К в течении 4 часов; 2 - продукт гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при 423 К в течении 4 часов; 3 – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$; 4 – нитрат аммония; 5 – карбамид

Широкие полосы поглощения в ИК-спектре первоначального раствора $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ с максимумом в области $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям ОН-групп. Поглощения в области $3130\text{-}3140 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям групп NH_2 .

Валентные колебания СО-связей находятся в интервале значений частот $1650\text{-}1700 \text{ см}^{-1}$. Колебания с максимумом при 1613 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям NH_2 -групп, а при $1380\text{-}1390 \text{ см}^{-1}$ – к валентным колебаниям группы CN.

Для солей аммония найдены две характеристические полосы поглощения. Одна из них соответствует валентным колебаниям N-H и проявляется в области $3200\text{-}3100 \text{ см}^{-1}$, тогда как другая, интенсивная полоса, находится в области $1430\text{-}1390 \text{ см}^{-1}$. Нитрат аммония имеет 3 полосы поглощения с волновыми числами 3160 см^{-1} , 3060 см^{-1} и 3030 см^{-1} .

ИК-спектры продуктов гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при температуре 423 К показывают, что процесс гидролиза протекает полностью – в продуктах гидролиза карбамид отсутствует (Рисунок 4.14, кривая – 2).

Гидролиз смеси $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ и азотной кислоты. В этом случае использовали раствор № 2. Для проведения процесса гидролиза к раствору $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ добавляли HNO_3 в эквимольном количестве и исследовали гидролиз в диапазоне температур от 383 К до 423 К в течение ~ 4 ч. Полученные результаты представлены в Таблице 5.10 и на Рисунке 5.12.

Таблица 5.10 – Данные по гидролизу $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в присутствии HNO_3

№	Т, К	Время, ч	Концентрация NH_4^+ , г/л	Степень превращения α , %
1	383	4,08	48	82
2	393	4,23	56,25	96
3	403	4,33	56,6	100
4	413	3,67	56,6	100
5	423	4,0	56,6	100

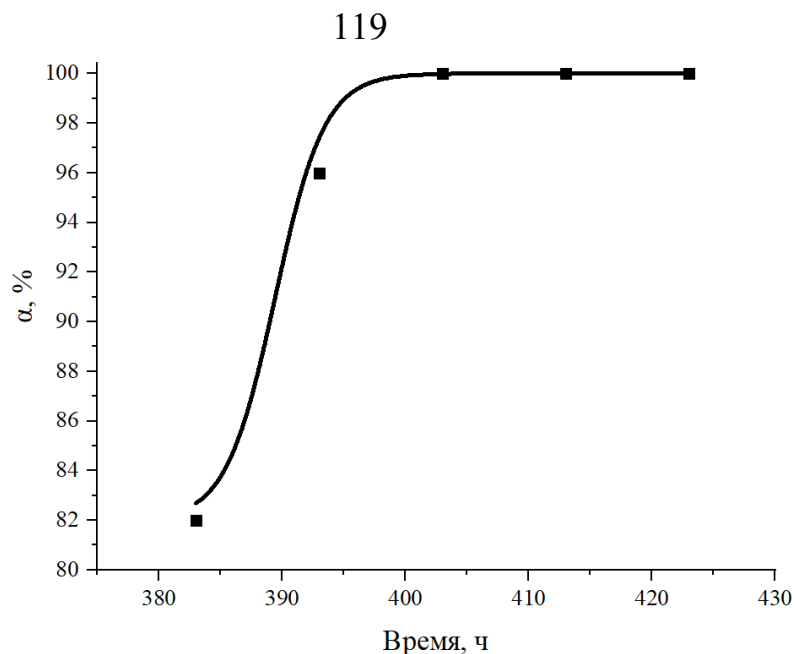


Рисунок 5.12 – Зависимость степень гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в растворе № 2 от температуры

Из полученных данных следует, что уже при температуре 403 К достигается 100% степень конверсии $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$.

В Таблице 5.11 и Рисунке 5.13 приведены данные гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ от времени процесса при температуре 403 К.

Таблица 5.11 – Данные по временной зависимости степени гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при температуре 403 К

Т, К	Время, ч	$C_{(\text{NH}^{4+})}$, г/л	Степень превращения α, %
403	1	23,0	39,3
403	2	56,6	97,38
403	3	56,6	100
403	4	56,6	100

Из Рисунка 5.13 следует, что HNO_3 ускоряет процесс гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. Добавка HNO_3 к $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в растворе № 2 обеспечивает его полную конверсию в нитрат аммония и способствует увеличению скорости гидро-

лиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. Время достижения одинаковой степени гидролиза по сравнению с процессом в растворе № 1 при этом снижается ~ в 2 раза. Это связано с тем, что образовавшийся NH_3 связывается сразу свободной HNO_3 , а не реагирует в процессе диссоциации $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. Равновесие сдвигается необратимо вправо вследствие связывания одного из продуктов реакции.

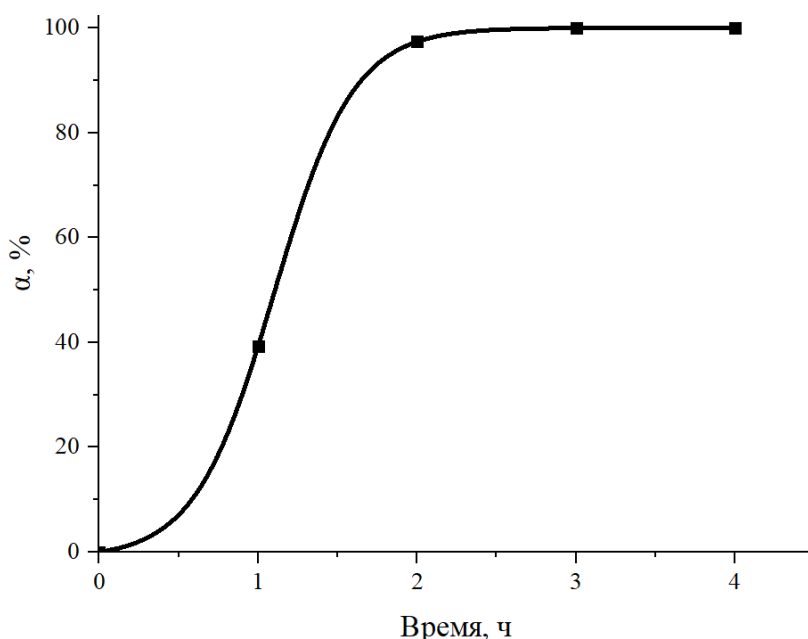


Рисунок 5.13 – Зависимость степени гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ раствора № 2 от времени процесса при температуре 403 К

Таким образом, было установлено, что наиболее полно гидролиз и конверсия $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в нитрат аммония протекает в автоклаве при температуре 403 К в течение 1,5–2 часов и добавке эквимольного количества азотной кислоты.

Переработку $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ предполагается осуществлять в промышленных условиях на месте использования нитрата аммония. Доставку до потребителя $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ предполагается осуществлять в твёрдом виде, а его гидролиз проводить на месте. Полученный раствор нитрата аммония после корректировки pH может быть использован в качестве десорбирующего реагента на стадии десорбции урана с получением товарного десорбата урана в колоннах СНК или СДК на урановых предприятиях России и Р. Казахстан.

5.4 Использование нитрата карбамида в аффинаже урана

В работе [104] предложена схема карбамидной денитрации согласно, которой $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ можно использовать в процессах растворения урановых концентратов (U_3O_8) и в качестве высаливателя в экстракционном аффинаже урана.

При использовании $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в экстракционном аффинаже урана важно знать влияние карбамида на изменение емкости экстрагента по урану, полноту реэкстракции урана из насыщенного экстрагента при использовании карбамида, а также на остаточную концентрацию урана в рафинате. В связи с этим были проведены исследования, результаты которых представлены в этом разделе.

Влияние карбамида на емкость экстрагента по урану. В технологии АДУ-процесса в качестве экстрагента используют 23 % раствор трибутилфосфата (ТБФ) в органическом разбавителе РЭД-3М. В ходе экспериментальных работ экстрагент приводили в контакт с растворами $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3 - \text{HNO}_3$ или азотнокислых $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ растворов, полученных при растворении U_3O_8 . Составы исходных растворов представлены в Таблице 5.12 [156]. Экстракция урана из нитратно-карбамидных или азотнокислых растворов проводилась в условиях, представленных в Таблице 5.13.

Таблица 5.12 – Состав урансодержащих растворов

Соединение	Растворы, г/л	
	Нитратно-карбамидный	Азотнокислый
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (по U)	70,0	70,0
HNO_3	30,0	30,0
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$	75,0	-

Параметры экстракционной обработки растворов представлены в Таблице 5.14, а результаты экспериментов на Рисунке 5.14. Из данных таблицы следует, что по мере насыщения экстрагента ураном в нитратно-карбамидом растворе расслаивание фаз ускоряется до 60 с.

Таблица 5.13 – Условия экстракции урана из исходных растворов

Параметр	Показатель
Экстрагент	23% ТБФ в органическом разбавителе РЭД-3М
Соотношение фаз на экстракции	О:В = 1:1
Время контакта фаз на экстракции	5 мин
Число ступеней экстракции	4 ступени
Температура экстракции	293 К
Частота вращения мешалки	1000 мин ⁻¹

Таблица 5.14 – Параметры экстракционной обработки исходных растворов

Раствор	№ ступени экстракции	Время расслаивания фаз, с
Нитратно-карбамидный	1	124
	2	120
	3	120
	4	60
Азотнокислый	1	184
	2	180
	3	150
	4	175

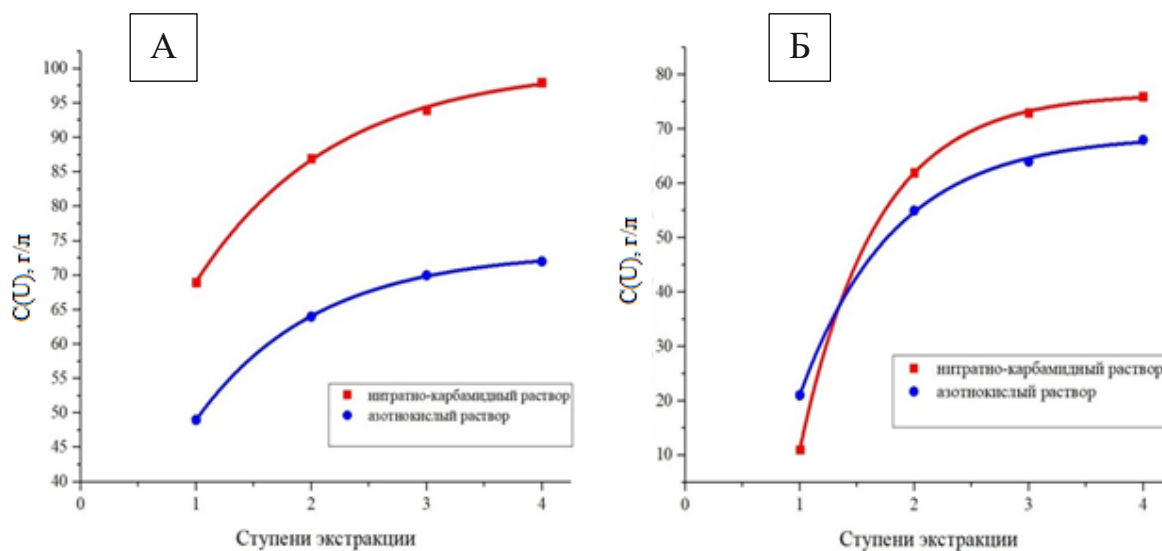


Рисунок 5.14 – Экстракция урана из исходных растворов (А – накопление урана в экстракте, Б – остаточная концентрация урана в рафинате)

Из данных Рисунка 5.14 следует, что при экстракции урана из нитратно-карбамидного раствора насыщение экстрагента достигает 98 г/л, а из азотнокислого 72 г/л, поскольку нитратно-карбамидные растворы более кислые.

Полнота реэкстракции урана. Твердофазную реэкстракцию урана проводили в 2 ступени с использованием на каждой ступени свежего раствора аммонийнокарбонатных солей. Условия экспериментов по реэкстракции урана приведены в Таблицах 5.15. Условия насыщения экстрагента по урану указаны в Таблице 5.13.

Таблица 5.15 – Условия твердофазной реэкстракции урана

Параметр	Показатель
Экстрагент	23% ТБФ в органическом Разбавителе РЭД-3М
Реэкстрагент	Раствор углеаммонийных солей – 17,5% мас. + 5% мас. NH_4OH
Соотношение фаз на реэкстракции	О:В = 1:1
Время контакта фаз при реэкстракции	30 мин
Число ступеней реэкстракции	2 ступени
Температура реэкстракции	293 К
Частота вращения мешалки	1000 мин^{-1}

Результаты твердофазной реэкстракции урана из насыщенного экстракта показали, что на первой ступени извлекается не менее 95,5% урана, а на второй ступени – до 4,5% урана. Эти результаты позволяют утверждать, что присутствие $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в исходном растворе не препятствует количественному извлечению урана из экстракта.

Остаточная концентрация урана в рафинате при использовании $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. Важной характеристикой является содержание U в рафинатах. Для установления влияния карбамида на остаточную концентрацию урана в рафинате были проведены эксперименты по экстракции урана из нитратно-карбамидного азотнокислого растворов, содержащих 70 г/л урана в виде $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

В ходе экспериментов использовали один и тот же раствор, который приводили в контакт с порцией свежего экстрагента, содержащего 27,7 г/л HNO_3 .

В результате установлено, что после 4-ых ступеней экстракции остаточная концентрация по урану снижается и составляет для нитратно-карбамидных растворов – 13,6 мг/л, а для азотнокислых – 14,1 мг/л.

При охлаждении рафината до 273 К, полученного после четырех ступеней экстракции, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ выпадает в осадок (25-30% от объема раствора), что указывает на возможность его повторного использования в экстракционном аффинаже урана. Граница температурной устойчивости системы для данного рафината составляет 276,95 К [156].

Анализ накопления $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при экстракционном аффинаже урана. Поскольку схема карбамидной денитрации предусматривает условия, при которых весь образующийся $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ возвращается в голову процесса, то необходимо провести оценку накопления $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ при экстракционном аффинаже урана.

Такая оценка проводилась при условии, когда растворение U_3O_8 происходит при избытке кислоты в интервале 0-0,2 моль/л, а 2 моль/л концентрация HNO_3 в рафинате обеспечивается добавкой $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$. Составы рафинатов приведены в Таблице 5.16. Степени извлечения HNO_3 в виде $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ и остаточное содержание HNO_3 при карбамидной денитрации рафинатов представлены в Таблице 5.17.

Таблица 5.16 – Составы экстракционных рафинатов

Соединение	Размерность	Рафинат № 1	Рафинат № 2
HNO_3	моль/л	2,0	2,0
Al^{3+}	г/л	-	25 - 35
F^-	г/л	-	25 - 40
$\text{U}_{\text{общ.}}$	мг/л	50	50

Таблица 5.17 – Показатели карбамидной денитрации рафинатов

Характеристика	Размерность	Рафинат № 1	Рафинат № 2
Степень извлечения HNO_3 в виде $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$	%	70	80
Остаточное содержание HNO_3	моль/л	0,6	0,4

Из данных Таблицы 5.17 следует, что при доведении кислотности исходного раствора до 2 моль/л и последующей карбамидной денитрации, накопление $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ в технологическом цикле, практически, отсутствует. При этом $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ выступает в качестве донора азотной кислоты в процессах растворения U_3O_8 и корректирует кислотность исходного раствора перед экстракцией урана ТБФ в органическом разбавителе.

5.5 Технологическая схема аффинажа урана, включающая стадии применения нитрата карбамида

На основании полученных данных по исследованию гидролиза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ и его использования в экстракционном аффинаже урана предложена технологическая схема процесса экстракционного аффинажа урана, включающая стадии использования $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ и его переработки с получением нитрата аммония (Рисунок 5.15).

Технологическая схема включает растворение уранового концентрата в азотной кислоте, перед экстракцией в раствор нитрата уранила добавляют $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, рафинат после экстракции подвергают карбамидной денитрации с отделением осадка $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$.

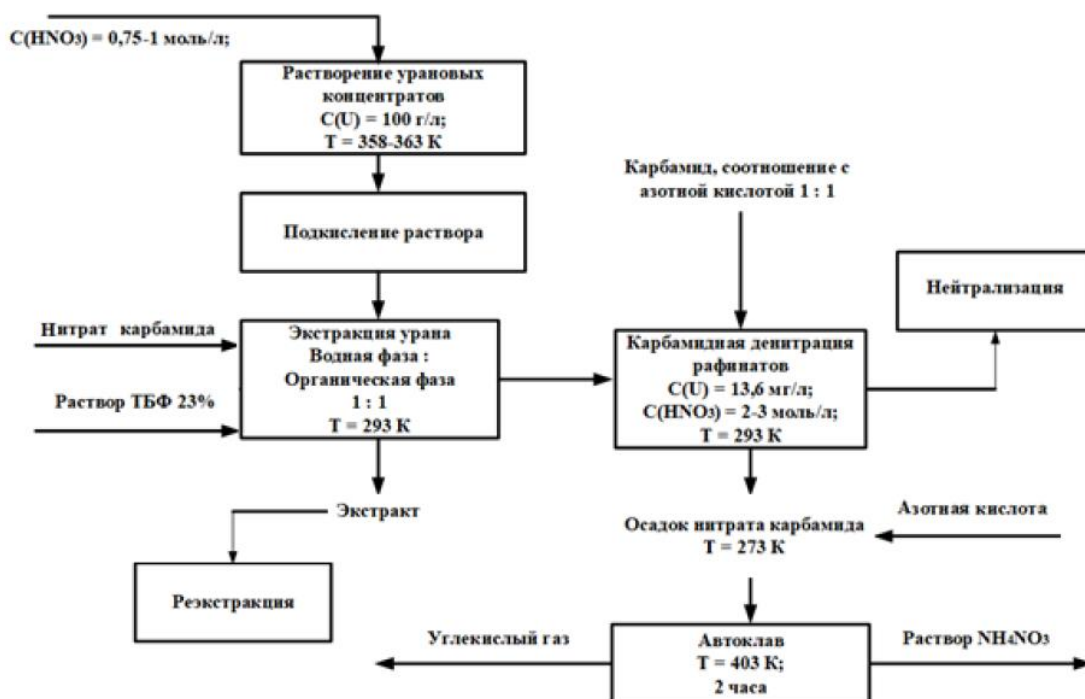


Рисунок 5.15 – Технологическая схема экстракционного аффинажа урана, включающая стадии использования $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$

Образующийся $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ может быть возвращен в голову технологического цикла или выведен из него и гидролизован в автоклаве до нитрата аммония и далее использован в качестве десорбирующего раствора на уранодобывающих предприятиях.

5.6 Выводы по главе 5

- 1) Проведен термодинамический анализ реакции гидролиза нитрата карбамида, показывающий принципиальную возможность протекания реакции. Показано, что в диапазоне температур от 280 до 480 К равновесие реакции необратимо смещено в сторону образования продуктов гидролиза нитрата карбамида.
- 2) Проведены эксперименты по гидролизу нитрата карбамида в термостатической установке и в автоклаве без и с добавлением азотной кислоты. Было уста-

новлено, что использование автоклава позволяет повысить скорость гидролиза нитрата карбамида в 2 раза с использованием раствора азотной кислоты в отношении 1:1 при температуре 403 К.

3) 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.

4) Использование нитрата карбамида в качестве донора (поставщика) азотной кислоты не ухудшает показателей экстракционного аффинажа урана по сравнению с традиционной схемой, однако экологические характеристики предлагаемой схемы значительно лучше.

5) Предложена технологическая схема процесса экстракционного аффинажа урана, включающая стадию использования нитрата карбамида и его переработки с получением нитрата аммония.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Становление ядерной отрасли в СССР и развитие ее в современной России неразрывно связано с выпуском урановой и литиевой продукции для нужд вооружения и энергетики. Для уменьшения нагрузки на окружающую среду и повышения радиационной безопасности требуется создавать технологии, направленные как на предотвращение накопления, так и на переработку ранее накопившихся уран- и ртутьсодержащих отходов.

Разработанные способы получения углеуминовых препаратов и сорбционного процесса очистки водной чаши пульпохранилища от урана и ртути с их использованием, как доступных и эффективных реагентов, позволят решить часть экологических проблем, стоящих перед предприятиями фабрики ядерного топлива.

Разработанный способ газохимической карбонизации ртути в производственных отходах, содержащих окисленную и металлическую ртуть, углекислым газом под давлением наряду с окислением металлической ртути пероксидом водорода позволяет снизить класс опасности ртутьсодержащих отходов за счет образования нерастворимого в воде основного карбоната двухвалентной ртути. В случае реализации предложенной схемы будет решен ряд экологических проблем, связанных с переработкой ртутьсодержащих отходов.

Разработанный способ количественного гидролиза нитрата карбамида в нитрат аммония при повышенном давлении и полученные в диссертационной работе данные по использованию нитрата карбамида в экстракционном аффинаже урана указывают, что нитрат карбамида может быть возвращен в голову технологического цикла или выведен из него и гидролизован в автоклаве до нитрата аммония и далее использован в качестве десорбирующего раствора на уранодобывающих предприятиях. Внедрение полученных результатов на предприятиях фабрики ядерного топлива позволит стабильно нейтрализовать свободную азотную кислоту в азотнокислых рафинатах без накопления осадка нитрата карбамида, что снизит негативное влияние на состояние гидрографической сети вокруг предприятий.

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/с^2 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 Hg/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. 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 объем 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 pH 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Сравнение состава пульпохранилища ПАО «НЗХК» (рН = 7,5)
и усредненного состава речных вод мира.

Вещество	Пульпохранилище ПАО «НЗХК»	Средний состав реч- ных вод мира
	Концентрация, мг/л	Концентрация, мг/л
Hg^{2+}	0,00048	Данных нет
$\text{U}_{\text{общ}}$	1,5	1
Mg^{2+}	56,0	4,1
Ca^{2+}	350	15
K^{+}	52,0	2,3
Na^{+}	445	6,3
Li^{+}	7,8	Данных нет
NH_4^{+}	21,9	Данных нет
NO_3^{-}	2089	1
NO_2^{-}	18,7	Данных нет
$\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^{-}$	400	57
SO_4^{2-}	500	11
Cl^{-}	151	7,8
F^{-}	3,40	1
Минерализация	4000	Данных нет
Сухой остаток	3500	Данных нет

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Характеристика ртутьсодержащих промышленных отходов
после обработки на «Итомак КГ -5,0».

Компоненты	Содержание, %	
	строительные отходы	грунты
Hg _{ок}	0,0048	0,0045
Hg _{мет}	0,0032	0,00045
Fe _{общ}	5,50	7,70
Al	0,18	0,14
Cu	0,091	0,046
U _{общ}	0,017	0,012
I _{общ}	3,70	5,27
F ⁻	0,18	0,20

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Состав гуминовых кислот, полученных из бурого угля

Канско-Ачинского угольного бассейна

Элемент	Концентрация, мг/кг (10^{-4} %)	Кларк литосферы, мг/кг	Кларк для угля/ кг
B	12 ± 1	12	56
Ba	260 ± 80	650	500
Be	$0,2 \pm 0,01$	3,8	2,0
Cd	$0,18 \pm 0,03$	0,11	4,7
Co	$1,7 \pm 0,3$	1,8	19
Cr	$4,9 \pm 0,6$	83	96
Cu	$3,3 \pm 0,4$	47	70
Mn	44 ± 6	1000	400
Ni	$0,1 \pm 0,1$	58	70
Pb	$1,6 \pm 0,2$	14	21
Sn	$4,2 \pm 0,3$	2,2	3,9
Zn	$4,4 \pm 0,5$	83	130

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Результаты титрования декантатов пульпохранилища ПАО «НЗХ»

№ п/п	NaOH, мл	NaOH, г/л	pH расчетное	pH эксперимент.
1	0	0	5,3	5,3
2	0,10	0,03	10,92	8,8
3	0,15	0,05	11,10	9,07
4	0,20	0,07	11,22	9,30
5	0,25	0,08	11,32	9,45
6	0,30	0,1	11,39	9,60
7	0,35	0,12	11,46	9,74
8	0,40	0,13	11,52	9,90
9	0,45	0,15	11,57	10,01
10	0,50	0,17	11,62	10,19
11	0,55	0,18	11,66	10,34
12	0,60	0,20	11,70	10,48
13	0,70	0,23	11,77	10,85
14	0,80	0,27	11,82	11,22
15	0,90	0,30	11,88	11,40
16	1,0	0,33	11,92	11,50
17	1,1	0,37	11,96	11,56
18	1,3	0,43	12,03	11,75
19	1,4	0,47	12,07	11,83
20	1,6	0,53	12,12	11,97
21	1,8	0,60	12,18	12,10
22	2,0	0,67	12,22	12,20
23	2,2	0,74	12,26	12,28
24	2,4	0,80	12,30	12,35
25	2,5	0,83	12,32	12,40
26	2,8	0,93	12,37	12,50

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

РОСПРИРОДНАДЗОР
Федеральное бюджетное учреждение
«Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу»
ФБУ «ЦЛАТИ по СФО»
630088, г.Новосибирск, ул.Сибиряков-Гвардейцев, 51/1, тел.215-06-41
Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510472

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Аналитической службы
 Л.В. Гаврилова

ПРОТОКОЛ
результатов биотестирования отходов

№	295	19	ноября	2012г.
Контролируемый объект	ООО «Сибирские геотехнологии»			
Место отбора пробы	Лаборатория			
Вид отхода	Строительные отходы (исходные), проба №1			
Вид отобранной пробы	Объединенная			
Пробу отобрал	Представитель заказчика			

ИСПЫТАНИЯ НА ТОКСИЧНОСТЬ

Метод испытаний (используемый тест-объект)	Объем водной вытяжки	Продолжительность испытаний	Кратность разбавления, раз	Отклонение численности тест-объектов, в % к контролю	Оценка тестируемой пробы
ФР.1.39.2007.03222 (<i>Daphnia magna</i> Straus)	1 литр	96 часов (15.11. по 19.11.2012г)	100	50,0	Оказывает острое токсическое действие ЛКР ₅₀₋₉₆ = 100,0 раза БКР ₁₀₋₉₆ = 333,3 раза
			1000	0,0	
ФР.1.39.2007.03223 (<i>Scenedesmus quadricauda</i> (Turp.) Breb.)	1 литр	72 часа (16.11. по 19.11.2012г)	100	55,0	Оказывает острое токсическое действие ИКР ₅₀₋₇₂ = 111,1 раза БКР ₂₀₋₇₂ = 212,8 раза
			1000	0,2	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

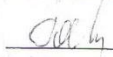
об отнесении отходов к классу опасности для окружающей природной среды экспериментальным методом в соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды», утвержденными приказом МПР России от 15.06.2001г. № 511:

На основании результатов биотестирования исследованные отходы (строительные отходы (исходные), проба №1) относятся к 3 (третьему) классу опасности отходов для окружающей природной среды (ОПС): умеренноопасные. Степень вредного воздействия исследованных отходов на ОПС средняя.

Начальник отдела гидробиологии и биотестирования  Теряева Н.П.

Исправления без согласия ФБУ «ЦЛАТИ по СФО» не допускаются

РОСПРИРОДНАДЗОР
Федеральное бюджетное учреждение
«Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу»
ФБУ «ЦЛАТИ по СФО»
630088, г.Новосибирск, ул.Сибиряков-Гвардейцев, 51/1, тел.215-06-41
Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510472

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Аналитической службы
 Л.В. Гаврилова

ПРОТОКОЛ
результатов биотестирования отходов

№	296		19	ноября	2012г.
Контролируемый объект	ООО «Сибирские геотехнологии»				
Место отбора пробы	Лаборатория				
Вид отхода	Грунт (исходный), проба №2				
Вид отобранной пробы	Объединенная				
Пробу отобрал	Представитель заказчика				

ИСПЫТАНИЯ НА ТОКСИЧНОСТЬ

Метод испытаний (используемый тест-объект)	Объем водной вытяжки	Продол- житель- ность испытаний	Кратность разбавления, раз	Отклонение численности тест-объектов, в % к контролю	Оценка тестируемой пробы
ФР.1.39.2007.03222 (<i>Daphnia magna</i> Straus)	1 литр	96 часов (15.11. по 19.11.2012г)	1	100,0	Оказывает острое токсическое действие ЛКР ₅₀₋₉₆ = 1,48 раза БКР ₁₀₋₉₆ = 1,91 раза
			100	0,0	
ФР.1.39.2007.03223 (<i>Scenedesmus</i> <i>quadricauda</i> (Turp.) Breb.)	1 литр	72 часа (16.11. по 19.11.2012г)	1	100,0	Оказывает острое токсическое действие ИКР ₅₀₋₇₂ = 1,53 раза БКР ₂₀₋₇₂ = 1,87 раза
			100	0,1	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

об отнесении отходов к классу опасности для окружающей природной среды экспериментальным методом в соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды», утвержденными приказом МПР России от 15.06.2001г. № 511:

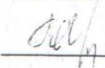
На основании результатов биотестирования исследованные отходы (грунт (исходный), проба №2) относятся к 4 (четвертому) классу опасности отходов для окружающей природной среды (ОПС): малоопасные. Степень вредного воздействия исследованных отходов на ОПС низкая.

Начальник отдела гидробиологии и биотестирования  Теряева Н.П.

Исправления без согласия ФБУ «ЦЛАТИ по СФО» не допускаются

РОСПРИРОДНАДЗОР
 Федеральное бюджетное учреждение
 «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу»
 ФБУ «ЦЛАТИ по СФО»
 630088, г.Новосибирск, ул.Сибиряков-Гвардейцев, 51/1, тел.215-06-41
 Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510472

УТВЕРЖДАЮ
 Руководитель Аналитической службы

 Л.В. Гаврилова

ПРОТОКОЛ результатов биотестирования отходов

№	297		19	ноября	2012г.
Контролируемый объект	ООО «Сибирские геотехнологии»				
Место отбора пробы	Лаборатория				
Вид отхода	Строительные отходы (после иммобилизации), проба №3				
Вид отобранной пробы	Объединенная				
Пробу отобрал	Представитель заказчика				

ИСПЫТАНИЯ НА ТОКСИЧНОСТЬ

Метод испытаний (используемый тест-объект)	Объем водной вытяжки	Продол- житель- ность испытаний	Кратность разбавления, раз	Отклонение численности тест-объектов, в % к контролю	Оценка тестируемой пробы
ФР.1.39.2007.03222 (<i>Daphnia magna</i> Straus)	1 литр	96 часов (15.11. по 19.11.2012г)	1	100,0	Оказывает острое токсическое действие ЛКР ₅₀₋₉₆ = 4,0 раза БКР ₁₀₋₉₆ = 100,0 раза
			100	10,0	
ФР.1.39.2007.03223 (<i>Scenedesmus</i> <i>quadricauda</i> (Turp.) Breb.)	1 литр	72 часа (16.11. по 19.11.2012г)	1	100,0	Оказывает острое токсическое действие ИКР ₅₀₋₇₂ = 5,2 раза БКР ₂₀₋₇₂ = 58,8 раза
			100	15,4	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

об отнесении отходов к классу опасности для окружающей природной среды экспериментальным методом в соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды», утвержденными приказом МПР России от 15.06.2001г. № 511:

На основании результатов биотестирования исследованные отходы (строительные отходы (после иммобилизации), проба №3) относятся к 4 (четвертому) классу опасности отходов для окружающей природной среды (ОПС): малоопасные. Степень вредного воздействия исследованных отходов на ОПС низкая.

Начальник отдела гидробиологии и биотестирования  Теряева Н.П.

Исправления без согласия ФБУ «ЦЛАТИ по СФО» не допускаются

РОСПРИРОДНАДЗОР
Федеральное бюджетное учреждение
«Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу»
ФБУ «ЦЛАТИ по СФО»
 630088, г.Новосибирск, ул.Сибиряков-Гвардейцев, 51/1, тел.215-06-41
 Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510472

УТВЕРЖДАЮ
 Руководитель Аналитической службы
 _____ Л.В. Гаврилова

ПРОТОКОЛ
результатов биотестирования отходов

№	298	19	ноября	2012г.
Контролируемый объект	ООО «Сибирские геотехнологии»			
Место отбора пробы	Лаборатория			
Вид отхода	Грунт (после иммобилизации), проба №4			
Вид отобранной пробы	Объединенная			
Пробу отобрал	Представитель заказчика			

ИСПЫТАНИЯ НА ТОКСИЧНОСТЬ

Метод испытаний (используемый тест- объект)	Объем водной вытяжки	Продол- житель- ность испытаний	Кратность разбавления, раз	Отклонение численности тест-объектов, в % к контролю	Оценка тестируемой пробы
ФР.1.39.2007.03222 (<i>Daphnia magna</i> Straus)	1 литр	96 часов (15.11. по 19.11.2012г)	1	80,0	Оказывает острое токсическое действие ЛКР ₅₀₋₉₆ = 1,24 раза БКР ₁₀₋₉₆ = 1,73 раза
			100	0,0	
ФР.1.39.2007.03223 (<i>Scenedesmus</i> <i>quadricauda</i> (Turp.) Breb.)	1 литр	72 часа (16.11. по 19.11.2012г)	1	75,1	Оказывает острое токсическое действие ИКР ₅₀₋₇₂ = 1,31 раза БКР ₂₀₋₇₂ = 1,81 раза
			100	0,5	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

об отнесении отходов к классу опасности для окружающей природной среды экспериментальным методом в соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды», утвержденными приказом МПР России от 15.06.2001г. № 511:

На основании результатов биотестирования исследованные отходы (грунт (после иммобилизации), проба №4) относятся к 4 (четвертому) классу опасности отходов для окружающей природной среды (ОПС): малоопасные. Степень вредного воздействия исследованных отходов на ОПС низкая.

Начальник отдела гидробиологии и биотестирования _____ Теряева Н.П.

Исправления без согласия ФБУ «ЦЛАТИ по СФО» не допускаются

РОСПРИРОДНАДЗОР
 Федеральное бюджетное учреждение
 «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу»
 ФБУ «ЦЛАТИ по СФО»
 630088, г.Новосибирск, ул.Сибириков-Гвардейцев, 51/1, тел.215-06-41
 Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510472

УТВЕРЖДАЮ
 Руководитель Аналитической службы

 Л.В. Гаврилова

ПРОТОКОЛ результатов биотестирования отходов

№	299		19	ноября	2012г.
Контролируемый объект	ООО «Сибирские геотехнологии»				
Место отбора пробы	Лаборатория				
Вид отхода	Строительные отходы (после иммобилизации), проба №5				
Вид отобранной пробы	Объединенная				
Пробу отобрал	Представитель заказчика				

ИСПЫТАНИЯ НА ТОКСИЧНОСТЬ

Метод испытаний (используемый тест-объект)	Объем водной вытяжки	Продол- житель- ность испытаний	Кратность разбавления, раз	Отклонение численности тест-объектов, в % к контролю	Оценка тестируемой пробы
ФР.1.39.2007.03222 (<i>Daphnia magna</i> Straus)	1 литр	96 часов (15.11. по 19.11.2012г)	1	100,0	Оказывает острое токсическое действие ЛКР ₅₀₋₉₆ = 5,0 раза БКР ₁₀₋₉₆ = 100 раз
			100	10,0	
ФР.1.39.2007.03223 (<i>Scenedesmus</i> <i>quadricauda</i> (Turp.) Breb.)	1 литр	72 часа (16.11. по 19.11.2012г)	1	100,0	Оказывает острое токсическое действие ИКР ₅₀₋₇₂ = 4,5 раза БКР ₂₀₋₇₂ = 47,6 раза
			100	13,6	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

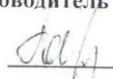
об отнесении отходов к классу опасности для окружающей природной среды экспериментальным методом в соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды», утвержденными приказом МПР России от 15.06.2001г. № 511:

На основании результатов биотестирования исследованные отходы (строительные отходы (после иммобилизации), проба №5) относятся к 4 (четвертому) классу опасности отходов для окружающей природной среды (ОПС): малоопасные. Степень вредного воздействия исследованных отходов на ОПС низкая.

Начальник отдела гидробиологии и биотестирования  Теряева Н.П.

Исправления без согласия ФБУ «ЦЛАТИ по СФО» не допускаются

РОСПРИРОДНАДЗОР
 Федеральное бюджетное учреждение
 «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Сибирскому федеральному округу»
 ФБУ «ЦЛАТИ по СФО»
 630088, г.Новосибирск, ул.Сибиряков-Гвардейцев, 51/1, тел.215-06-41
 Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510472

УТВЕРЖДАЮ
 Руководитель Аналитической службы
 Л.В. Гаврилова

ПРОТОКОЛ результатов биотестирования отходов

№	300	19	ноября	2012г.
Контролируемый объект	ООО «Сибирские геотехнологии»			
Место отбора пробы	Лаборатория			
Вид отхода	Грунт (после иммобилизации), проба №6			
Вид отобранных проб	Объединенная			
Пробу отобрал	Представитель заказчика			

ИСПЫТАНИЯ НА ТОКСИЧНОСТЬ

Метод испытаний (используемый тест-объект)	Объем водной вытяжки	Продол- житель- ность испыта- ний	pH нату- ральной пробы	Кратность разбавления, раз	Отклонение численности тест-объектов, в % к контролю	Оценка тестируемой пробы
ФР.1.39.2007.03222 (<i>Daphnia magna</i> Straus)	1 литр	96 часов (15.11. по 19.11. 2012г)	7,80	1	0,0	Не оказывает острое токсическое действие БКР ₁₀₋₉₆ = 1 раз
ФР.1.39.2007.03223 (<i>Scenedesmus quadricauda</i> (Turp.) Breb.)	1 литр	72 часа (16.11. по 19.11. 2012г)	7,69	1	2,7	Не оказывает острое токсическое действие БКР ₂₀₋₇₂ = 1 раз

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

об отнесении отходов к классу опасности для окружающей природной среды экспериментальным методом в соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды», утвержденными приказом МПР России от 15.06.2001г. № 511:

На основании результатов биотестирования исследованные отходы (грунт (после иммобилизации), проба №6) относятся к 5 (пятому) классу опасности отходов для окружающей природной среды (ОПС): практически неопасные. Степень вредного воздействия исследованных отходов на ОПС очень низкая.

Начальник отдела гидробиологии и биотестирования  Теряева Н.П.

Исправления без согласия ФБУ «ЦЛАТИ по СФО» не допускаются

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы ядерного наследия и пути их решения // под ред. Е.В. Евстратов, А.М. Агапов, Н.П. Лаверов, Л.А. Большов, И.И. Линге. – М: ОАО "ЭНЕРГОПРОМАНАЛИТИКА", 2012. – 356 с.
2. Сваровский, А.Я. Технологии и оборудование обезвреживание жидких радиоактивных отходов: учебное пособие / А.Я. Сваровский, М.Н. Стариханов, А.Н. Жиганов. – М: НИЯУ МИФИ, 2018. – 500 с.
3. Рябчиков, Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов / Б.Е. Рябчиков. – М: ДеЛи принт, 2008. – 512 с.
4. Обеспечение безопасности хранилищ радиоактивных отходов предприятий ядерного топливного цикла // под ред. Н.С. Пронкин. – М: НИЯУ МИФИ, 2011 – 232 с.
5. Кислов, А.С. Регулирование безопасности в водоемах-хранилищах РАО / А.С. Кислов, Р.Б. Шарафутдинов, Н.С. Пронкин // Ядерное общество. – 2002. – № 4, 5. – С. 22–24.
6. Ядерная индустрия России // под ред. А.М. Петросьянца. – М: Энергоатомиздат, 2000. – 1040 с.
7. Скугорева, С.Г., Загрязнение ртутью почв и донных отложений в зоне влияния Кирово-Чепецкого химического комбината / С.Г. Скугорева, Е.В. Дабах, Т.А. Адамович, Г.Я. Кантор, Т.Я. Ашихмина // Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты: Сб. Международного симпозиума. М: ГЕОХИ РАН, 2010. С. 203–207.
8. Островский Ю.В. Извлечение урана из минерализованных вод озера Шаазгай нуур (Монголия) / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, Н.З. Ляхов, В.П. Исупов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – № 20. – С. 707–712.
9. Марков, В.Ф. Ионнообменные свойства гранулированной гидроокиси железа и ее химическая устойчивость / В.Ф. Марков, В.С. Пахолков // Журнал прикладной химии. – 1977. – № 2. – С. 281–288.
10. Зеленин, В.И. Сорбционное взаимодействие ионов уранила с

криогранулированными гидроксидами металлов / В.И. Зеленин, В.Н. Рычков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5. – № 3. – С. 411–417.

11. Папынов Е.К. Сорбция урана на восстановленных пористых оксидах железа / Е.К. Папынов, А.С. Портягин, А.И. Чередниченко, И.А. Ткаченко, Е.Б. Модин, В.Ю. Майоров, А.Н. Драньков, Т.А. Сокольницкая, К.А. Кыдралиева, Ш.Ж. Жоробекова, В.А. Авраменко // Доклады Академии Наук. – 2016. – Т. 468. – № 1. – С. 52–56.

12. Андронов, О.Б. Очистка жидких радиоактивных отходов. Обзор методов и технологий / О.Б. Андронов, О.Л. Сухарь. – Чернобыль: препр. НАН Украины. Межотрас. науч.-техн. центр "Укрытие", 2001. – 52 с.

13. Легких, К.Г. Метод очистки жидких радиоактивных отходов и концентратов от органических составляющих / К.Г. Легких, В.Б. Смыков // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. – 2014. – № 3. – С. 73–81.

14. Никифоров, А.С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А.С. Никифоров, В.В. Куличенко, М.И. Жухарев. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.

15. Салдадзе, К.М. Химически активные полимеры и их применение / К.М. Салдадзе, Б.Я. Кельман // Ленинград: Химия. – 1969. – С. 188–193.

16. Рагимли, М.А. Сорбция урана из карбонатсодержащих растворов карбоксилированным волокнистым сорбентом / М.А. Рагимли, А.Н. Нуриев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 4. – С. 438–445.

17. Vesely, V. Synthetic inorganic ion-exchangers-I Hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals / V.Vesely, V. Pekarek // Talanta. – 1972. – V. 19. – № 3. – P. 219–262.

18. Гелис, В.М. Современные сорбционно-хроматографические методы извлечения и разделения радионуклидов / В сб.: Современные проблемы физической химии / В.М. Гелис, Э.А. Чувелева, Г.Б. Маслова, Л.А. Фирсова, В.В. Милютин, О.В. Харитонов, С.П. Кудрявцев, Е.А. Козлитин. – М.: Граница, 2005. – С. 633–650.

19. Милютин, В.В. Сорбционно-селективные характеристики неорганических сорбентов и ионообменных смол по отношению к цезию и стронцию / В.В. Милютин, В.М. Гелис, Р.А. Пензин // Радиохимия. – 1993. – Т. 35. – № 3. – С. 76–78.
20. Лунева, Н.К. Минерально-волокнуемые сорбенты для концентрирования радионуклидов / Н.К. Лунева, А.И. Ратько, И.А. Петушок // Радиохимия. – 1994. – Т. 36. – № 4. – С. 337–339.
21. Шушков, Д.А. Сорбция радиоактивных элементов цеолитсодержащими породами / Д.А. Шушков, И.И. Шуктумова // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2013. – Т. 13. – № 1. – С. 69–73.
22. Наумова, Л.Б. Изучение кинетики поглощения UO_2^{2+} из водных сред природными материалами / Л.Б. Наумова, М.А. Киселева, Л.А. Егорова // Вестник ТГАСУ. – 2013. – № 3. – С. 243–255.
23. Кац, Э.М. Изучение сорбции урана на цеолитах, модифицированных полиэтиленом из карбонатных растворов и расчет динамики сорбции / Э.М. Кац, В.А. Никашина, И.Б. Серова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – № 3. – С. 406–412.
24. Богуславский, А.Е. Формирование вторичных геохимических аномалий в зоне воздействия пунктов хранения РАО (на примере хвостохранилища ПАО «НЗХК») Томск: Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы V международной конференции, 13-16 сентября 2016. – С. 129–133.
25. Разворотнева, Л.И. Геохимические барьеры экобезопасной консервации жидких радиоактивных отходов / Л.И. Разворотнева, А.Е. Богуславский, Т.И. Маркович // Радиохимия. – 2016. – Т. 58. – № 3. – С. 274–278.
26. Разворотнева, Л.И. Сорбция урана на геохимических барьерах на основе торфов разного генезиса / Л.И. Разворотнева, А.Е. Богуславский, В.П. Ковалев, А.В. Бабушкин // Экология промышленного производства. – 2007. – № 3 – С. 33–37.
27. Мясоедова, Г.В. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов

из водных сред / Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина // Российский химический журнал. – 2006. – Т. L. – № 5. – С. 55–63.

28. Островский, Ю.В. Селективное извлечение урана из сложных солевых систем на неорганических сорбентах / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, С.П. Якобчук, А.Б. Александров, А.Л. Хлытин // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 1. – С. 60–62.

29. Малых, Т.Г. Свойства сорбента Термоксид-5 для извлечения урана / Т.Г. Малых, Л.М. Шарыгин, В.Ф. Гончар, В.Е. Мясеев, В.М. Комарекский, Ю.П. Новиков // Радиохимия. – 1983. – № 25. – С. 572–575.

30. Лызлова, Е.В. Выделение и концентрирование актиноидов из азотнокислых растворов с применением новых ионообменных материалов: дис. канд. тех. наук: 05.17.02 / Евгения Викторовна Лызлова. – Озерск, 2014. – 147 с.

31. Мясоедова, Г.В. Сорбционное концентрирование и разделение радионуклидов с использованием комплексообразующих сорбентов / Г.В. Мясоедова // Российский химический журнал. – 2005. – Т. XLIX. – № 2. – С. 72–75.

32. Моргалюк, В.П. Комплексообразующие сорбенты с фосфорильными группами для концентрирования актинидов / В.П. Моргалюк, Н.П. Молочникова, Г.В. Мясоедова, Е.В. Шарова, О.И. Артюшин, И.Г. Тананаев // Радиохимия. – 2005. – Т. 47. – № 2. – С. 167–170.

33. Туранов, А.Н. Экстракционное и сорбционное концентрирование U (VI) и Th (IV) из азотнокислых растворов с использованием бис(дифенилфосфорилметилкарбониламино)- алканов / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, Е.В. Шарова, О.И. Артюшин, И.Л. Одинец // Радиохимия. – 2010. – Т. 52. – № 3. – С. 219–223.

34. Туранов, А.Н. Экстракция U(IV), Th(IV), Pu(IV) и Am (III) из азотнокислых растворов полифункциональными фосфорорганическими кислотами / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, А.Н. Яркевич, З.Ф. Сафронава, Н.И. Родыгина, А.М. Федосеев // Радиохимия. – 2007. – Т. 49. – № 6. – С. 541–545.

35. Либинсон, Г.С. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов

/ Г. С. Либинсон. – М.: Наука, 1969. – 112 с.

36. Медведев, В.П. Оценка сорбционной способности фитосорбентов нового поколения по отношению к урану / В.П. Медведев, Б.А. Величко, О.В. Лихачева // Радиохимия. – 2003. – Т. 45. – № 6. – С. 549–552.

37. Ершов, Б.Г. Исследование сорбции радионуклидов на окисленных древесных углях / Б.Г. Ершов, Г.Л. Быков, А.Ф. Селиверстов, В.В. Милютин, В.М. Гелис // Радиохимия. – 2003. – Т. 35. – № 6. – С. 100–104.

38. Рачкова, Н.Г. Сорбция урана, радия и тория из растворов сложного солевого состава гидролизным лигнином / Н.Г. Рачкова // Вестник института биологии Коми научного центра УрО РАН. – 2005. – Т. 8. – № 94. – С 8–12.

39. Горовая, А.И. Гуминовые вещества. Строение, функции, механизм действия, протекторные свойства, экологическая роль / А.И. Горовая, Д.С. Орлов, О.В. Щербенко. – Киев: Наукова Думка, 1995. – 305 с.

40. Лиштван, И.И. Физико-химическая механика гуминовых веществ / И.И. Лиштван, Н.Н. Круглицкий, В.Ю. Третинник. – Минск: Наука, 1976. – 262 с.

41. Орлов, Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ. Гуминовые вещества в биосфере / Д.С. Орлов. – М.: Наука, 1993. – 298 с.

42. Перминова, И.В. Гуминовые вещества - вызов химиками XXI века / И.В. Перминова // Химия и жизнь. – 2008. – № 1. – С. 50–55.

43. Уразова, Т.С. Механохимическое получение гуминовых сорбентов тяжелых металлов / Т.С. Уразова, А.Л. Бычков, О.В. Шуваева // Государственное управление ресурсами. – 2013. – С. 82–93.

44. Schnitzer, M. Soil Organic matter / M. Schnitzer, S.U. Khan // Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Co. – 1978. – 319 p.

45. Орлов, Д.С. Гуминовые вещества / Д.С. Орлов. – М.: МГУ, 1990. – 325 с.

46. Попов, А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А.И. Попов. – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2004. – 248 с.

47. Перминова, И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. д-р. хим. наук: 02.00.02/ Ирина Васильевна Перминова. – Москва, 2000. – 359 с.

48. Драгунов, С.С. Сравнительное исследование почвенных и торфяных гуминовых кислот / С.С. Драгунов, Н.Н. Желоховцева, Е.И. Стрелкова // Почвоведение. – 1948. – Т. 7. – С. 98–101.
49. Варшал, Г.М. Изучение взаимодействий в системе ртуть-гумусовые кислоты как главных процессов, определяющих поведение ртути в природных водах / Г.М. Варшал, И.В. Быков, Т.К. Велюханова, В.Н. Данилова, А.П. Дегтярев, И.Я. Кощеева, Л.В. Кригман, Ю.Г. Таций, О.А. Тютюнник, С.Д. Хушвахтова, Д.Н. Чхетия // Информационный бюллетень РФФИ. – 1996. – № 4. – С. 250.
50. Лактионов, Н. И. Формы связей гумуса с минеральной частью почв / Н.И. Лактионов // Генезис и плодородие почв. – 1982. – Т. 284. – С. 34–36.
51. Schnitzer M., Huang P.M. Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes // P.M. Huang, M. Schnitzer. – Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 1986. – 77 p.
52. Стригуцкий, В.П. Исследование структуры гуминовых кислот методом нелинейной ЭПР-спектроскопии / В.П. Стригуцкий, Ю.Ю. Навоша, Т.П. Смычник, Н.Н. Бамбалов // Почвоведение. – 1991. – № 1. – С. – 147–150.
53. Чарыков, А.К. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе / А.К. Чарыков, Н.Н. Осипов. – Л.: Химия, 1991. – 236 с.
54. Слесарев, В.И. Химия. Основы химии живого / В.И. Слесарев. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2001. – 768 с.
55. Александрова, Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / Л.Н. Александрова. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
56. Жоробекова, Ш.Ж. Особенности комплексообразования гуминовых кислот с ионами металлов / Ш.Ж. Жоробекова, Г.М. Мальцева, К.А. Кыдралиева // Биологические науки. – 1991. – №. 10. – С. 71–75.
57. Szilagyi, M. Reduction of Fe^{+3} ion by humic acid preparations / M. Szilagyi // Soil Science. – 1971. – V. 111. – № 4. – P. 233–235.
58. Elemental Mercury Evolution Mediated by Humic Acid / J.J. Alberts, J.E. Schindler, R.W. Miller, D.E. Nutter // Science. – 1974. – V. 184 – № 4139. – P. 895–897.

59. Холодов, В.А. Препаративный выход и свойства гуминовых кислот при последовательных щелочных экстракциях / В.А. Холодов, Н.В. Ярославцева, В.И. Константинов, И.В. Перминова // Почвоведение. – 2015. – Т. 2015. – № 10. – С. 1222–1231.

60. Kinniburgh, D.G. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency / D.G. Kinniburgh, W.H. van Riemsdijk, L. Luuk, M.B. Borkovec, M. Benedetti, M. Avena // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1999. – V. 151 – № 2. – P. 147–166.

61. Perminova, I.V. Design of Quinonoid-Enriched Humic Materials with Enhanced Redox Properties / I. V. Perminova, A. N. Kovalenko, P. Schmitt-Kopplin, K. Hatfield., N. Hertkorn, V.S. Petrosyan // Environmental Science & Technology. – 2005. – V. 39. – № 21. – P. 8518–8524.

62. Платонов, В.В. Озонирование нейтральных кислородосодержащих соединений первичной каменноугольной смолы / В.В. Платонов, О.А. Клявина, А.Б. Воль-Эпштейн, Л.Н. Ивлева, Н.В. Таболенко, В.Д. Окушко // Химия твердого топлива. – 1987. – № 1. – С. 88–91.

63. Патент № 2576059 С2 Российской Федерации, МПК C05F 11/02 (2006/01). Технологическая линия по производству твердых и жидких гуминовых препаратов с содержанием солей гуминовых кислот до 95% [Текст] / Богословский В.Н. - № 2014125292/13. заявл. 23.06.2014. опубл. 27.12.2016.

64. Перминова, И.В. Исследование взаимодействия гумусовых кислот со ртутью (II) / И.В. Перминова, Д.М. Жилин, В.С. Петросян // Экологическая химия. – 1996. – Т. 5. – № 2. – С. 131–137.

65. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203–216.

66. Ломовский, О.И. Механохимия в решении экологических задач / О.И. Ломовский, В.В. Болдырев. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. – 221 с.

67. Komatsu, W. Kinetics of solid-state reactions // Proceedings of the 5th International Symposium Reactivity of Solids. Munich, 1964 / W. Komatsu //

Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Co. – 1965. – P. 182–186.

68. Пройдаков, А.Г. Гуминовые кислоты из бурых углей, механически обработанных в присутствии воздуха / А.Г. Пройдаков, А.В. Полубенцев, Л.А. Кузнецова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – С. 641–647.

69. Уразова, Т.С. Модификация структуры гуминовых кислот в процессе механохимической обработки бурого угля Томск // Т.С. Уразова, А.Л. Бычков, О.И. Ломовский / Сб. научных трудов +2 Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием "Высокие технологии в современной науке и технике" (ВТСНТ), 27-29 марта 2013/ Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2013. – С.141–143.

70. Скрипина, Т.С. Механохимическая модификация структуры гуминовых кислот для получения комплексных сорбентов: дис. канд. хим. наук: 02.00.21 / Татьяна Сергеевна Скрипина. Новосибирск, 2018. – 124 с.

71. Ломовский, О.И. Изменение состава и свойств водорастворимых компонентов торфа при механохимической обработке / О.И. Ломовский, А.А. Иванов, О.А. Рожанская, Н.В. Юдина, К.Г. Королев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12. – № 3. – С. 355–361.

72. Федорова, Н.И. Изменение выхода гуминовых кислот при механоактивации окисленных углей / Н.И. Федорова, С.А. Семенова, Ю.Ф. Патраков // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2008. – Т. 65. – № 1. – С. 34–36.

73. Yun, L. Stabilization of percarbonate with inorganic materials / L. Yun, S. Baoguo // Chemistry journal on the internet. – 2004. – V. 6 – № 12. – P. 99.

74. Lacey, R.E. Industrial Processing with Membranes / R. E. Lacey, S. Loeb. – New York: Wiley-Interscience.- 1972. – 348p.

75. Meares, P. Membrane Separation Processes / P. Meares. – Amsterdam, New York: Elsevier Scientific Publishing Co, 1976. – 600 p.

76. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон,

Д. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969. – 1310 с.

77. АСАР 2005. Оценка поступления ртути в окружающую среду с территории РФ. – Копенгаген: Датское агентство по охране окружающей среды, 2005. – 322 с.

78. Лучшие зарубежные практики вывода из эксплуатации ядерных установок и реабилитации загрязненных территорий // под ред. И.И. Линге, А.А. Абрамова. – М.: ИБРАЭ РАН, 2017. – 336 с.

79. Ртуть в окружающей среде Сибири: оценка вклада природных и антропогенных источников. Итоговый доклад Временного научного коллектива Сибирского отделения РАН по проекту СКОПЕ "Оценка распределения ртути и ее роли в экосистемах" / О.Ф. Васильев, С.А. Сухенко, Г.Н. Аношин, А.А. Атавин, С.Я. Двуреченская, Т.Г. Лапердина, Т.С. Панина. – Новосибирск: СО РАН, НИЦ ОИГГМ СО РАН, 1995. – 30 с.

80. Ягольницер, М.А. Оценка промышленной эмиссии ртути в Сибири / М.А. Ягольницер, В.М. Соколов, А.Д. Рябцев // Химия в интересах устойчивого развития. – 1995. – Т. 3. – № 1. – С. 23–25.

81. Экогеохимия ртути и способы демеркуризации твердых ртутьсодержащих отходов в условиях Южной Сибири (на примере промплощадки ОАО "Новосибирский завод химконцентратов") / А.Г. Владимиров, А.В. Бабушкин, И.М. Белозеров, Ю.В. Островский, В.Г. Владимиров, М.Ю. Подлипский, В.А. Минин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – № 5. – С. 531–542.

82. Никулина, У.С. Очистка техногенных почвогрунтов от радионуклидов радиевого ряда и ртути методом гидроклассификации: дис. канд. тех. наук: 05.17.02 / Ульяна Сергеевна Никулина. – Москва, 2016. – 133 с.

83. Technologies for remediation of radioactively contaminated sites // International Atomic Energy Agency. – Vienna: IAEA, 1999. – 101 p.

84. Liao, S.G. Review of Contaminated Sites Remediation Technology / S.G. Liao, D.W. Li // Advanced Materials Research. – 2011. – V. 414. – P. 1–4.

85. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies

and field applications / G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier, M. Richer-Lafleche // Hazard Mater. – 2008. – V. 152. – № 1. – P. 1–31.

86. Mann, M.J. The first full-scale soil washing project in the USA / M.J. Mann, E. Groenendijk // Environmental Progress. – 1996. – V. 15. – № 2. – P. 108–111.

87. Zhu, Y. Soil contamination with radionuclides and potential remediation / Y. Zhu, G. Shaw // Chemosphere. – 2000. – V. 41. – № 1. – P. 121–128.

88. Mann M.J. Full-scale and pilot-scale soil washing / M.J. Mann // Journal of Hazard Mater. – 1999. – V. 66. – № 2. – P. 119–136.

89. National Nuclear Security Administration (NNSA). Proceeding from the remediation of radioactive surface soils workshop // U.S. DOE National Nuclear Security Administration. – Nevada: Nevada Operations Office, DOE/NV-798, 2002. – 59 p.

90. Пат. 6464430 B1 US, МПК B09C1/06. Soil decontamination apparatus and method [Текст] / Tom L. Maleck. № 09/427606. заявл. 27.10.1999 опубли. 15.10.2002.

91. Пат. 5436384 US, МПК G21F0/00. Process for the remediation of contaminated particulate material [Текст] / D.C. Grant, E.J. Lahoda, C.P. Keegan. № 137457. заявл. 18.10.1993 опубли. 25.07.1995.

92. Пат. 4783253 US, МПК B07C 5/34, B03B 5/16. Process for separating radioactive and hazardous metal contaminants from soils [Текст] / J.W. Ayeres, A.W. Western. №853995. заявл. 21.04.1986 опубли. 08.11.1988.

93. Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste, and Water / Washington, DC. - U.S. Environmental Protection Agency, 2007. – 133p.

94. А.с. 266727 СССР. Способ очистки помещений от металлической ртути [Текст] / Гавриков Л.А., Голубев В.Г. - № 1282796/23-26. заявл. 06.11.1968. опубли. 01.04.1970.

95. Пат. 2083709 Российская Федерация, МПК C22B43/00. Способ демеркуризации изделий, содержащих ртуть [Текст] / Бебелин И.Н., Беляева Л.Б., Данилкин В.И., Пузанова Н.В., Семенов И.Ю. - № 95105191/02. заявл. 04.04.1995. опубли. 10.07.1997.

96. Пат. 2400545 Российская Федерация, МПК C22B7/00, C22B43/00, C22B3/04. Способ демеркуризации ртутьсодержащих отходов для из утилизации

[Текст] / Левченко Л.М., Косенко В.В., Митькин В.Н., Галицкий А.А. - № 2009199037/02. заявл. 11.03.2009. опубл. 27.09.2010.

97. Л.М. Левченко. Современные технологии демеркуризации твердых отходов / Л.М. Левченко, А.А. Галицкий, В.В. Косенко, А.К. Сагидуллина // Инноватика и экспертиза: научные труды. – 2017. – Т. 1. – № 19. – С. 127–140.

98. Пат. 2342449 Российская Федерация, МПК C22B43/00. Способ обезвреживания металлической ртути иммобилизацией [Текст] / Чапаев И.Г., Бабушкин А.В., Белозеров И.М., Владимиров А.Г., Заборцев М.Г., Кривенко А.П., Островский Ю.В, Степанов В.И., Ткаченко В.В., Шпак А.А. - № 2006145747/02. заявл. 21.12.2006. опубл. 27.12.2008.

99. Пат. 7581902 B2 US, МПК B09C 1/00. In situ immobilization of metals in contaminated sites using stabilized iron phosphate nanoparticles [Текст] / Zhao D., Xiong Z., Barnett M., Liu R., Harper W.F., Feng H. - № 11/680266. заявл. 28.02.2007. опубл. 01.09.2009.

100. Kalb, P.D. Sulfur Polymer Stabilization/Solidification (SPSS) Treatment of Mixed-Waste Mercury Recovered from Environmental Restoration Activities at BNL / P.D. Kalb, J.W. Adams, L.W. Milian // New York: United States Department of Energy, 2001. – 43 p.

101. Назин, Е.Р. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств / Е.Р. Назин, Г.М. Зачиняев. – М.: НТЦ ЯРБ, 2009. – 195 с.

102. Пат. 2179761 Российская Федерация, МПК G21F9/04, G21F9/06. Способ рекуперации нитрат-ионов в виде азотной кислоты из стоков ядерной промышленности [Текст] / Жильбер Ш., Флореансиг А., Давиед С. – № 98113143/12. заявл. 12.12.1996. опубл. 20.02.2020.

102. Пат. № 2061671C1 Российская Федерация, МПК C07C201/06, 201/06. Способ отделения кислотной примеси от раствора и способ отделения азотной кислоты от раствора [Текст] / Квэйнбуш А.Б. - № 93005199/04. заявл. 10.07.1994. опубл. 10.06.1996 .

104. Островский Ю.В. Экстракционный аффинаж концентратов урана с

использованием нитрата мочевины / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, И.Г. Чапаев, А.Б. Александров, С.Ю. Сайфутдинов, А.Л. Хлытин // Радиохимия. – 2009. – Т. 51. – № 1. – С. 30–32.

105. Нурахметов, Н.Н. Исследование систем и соединений карбамида с сильными кислотами: дис. канд. хим. наук: 02.00.001 // Немеребай Нурахметович Нурахметов. – Алма-Ата, 1968. – 207 с.

106. Химическая энциклопедия. Т. 3. Меди сульфиды - Полимерные красители // под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Советская Энциклопедия. – 639 с.

107. Пат. № 2253161С2 Российская Федерация, МПК G21F9/04, C02F1/54. Способ извлечения азотной кислоты из раствора и обезвреживания осадка нитрата мочевины [Текст] / Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Шпак А.А., Александров А.Б., Сайфутдинов С.Ю., Дробяз А.И., Хлытин А.Л. - № 200311348/06. заявл. 07.05.1993. опубл. 27.05.2005.

108. Громыко В.А. Электрохимическая регенерация диализирующего раствора в аппаратах “искусственная почка” / В.А. Громыко, Ю.Б. Васильев, В.Л. Эвентов, В.Б. Гайдадымов // Итоги науки и техники. Серия Электрохимия. – 1990. – № 37. – С. 55-99.

109. Громыко, В.А. Электроокисление мочевины на гладком платиновом электроде / В.А.Громыко, Т.Б. Цыганкова, В.Б. Гайдадымов, Ю.В. Васильев // Электрохимия. – 1974. – Т. 10. – № 1. – С. 57–61.

110. Громыко В.А. Кинетика и механизм окисления мочевины при низких анодных потенциалах / В.А. Громыко, Т.Б. Цыганкова, В.Б. Гайдадымов, Ю.В. Васильев // Электрохимия. – 1975. – Т. 11. – № 4. – С. 589–592.

111. Громыко В.А. Влияние рН раствора на скорость процессов выделения O_2 и окисление мочевины на гладком Pt электроде / В.А. Громыко, Т.Б. Цыганкова, В.Б. Гайдадымов, Ю.В. Васильев // Электрохимия. – 1975. – Т. 11. – № 3. – С. 491–495.

112. Осетрова, Н.В. О продуктах анодного окисления карбамида. Влияние температуры / Н.В. Осетрова, А.М. Скудин // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – № 7. – С. 791–792.

113. Осетрова, Н.В. Анодное окисление мочевины в нейтральных растворах / Н.В. Осетрова, А.М. Скудин // Электрохимия. – 1994. – Т. 30. – № 10. – С. 1257–1259.
114. Осетрова, Н.В. О продуктах анодного окисления карбамида. Влияние анионного состава раствора / Н.В. Осетрова, А.М. Скудин // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – № 3. – С. 304–308.
115. Ananiev, A. V. The urea decomposition in the process of the heterogeneous catalytic denitration of nitric acid solutions Part +2. Reaction's products and stoichiometry / A. V. Ananiev, J.C. Broudic // Applied Catalysis B: Environmental – 2003. – V. 45. – № 3. – С. 197–203.
116. Скугорева, С.Г. Содержание ртути в компонентах природной среды на территории вблизи Кирово-Чепецкого Химического Комбината / С.Г. Скугорева, Т.Я. Ашихмина // Известие Коми научного центра Уро РАН. – 2012. – Т. 3. – № 11. – С. 39–45.
117. Внуков, В.С. Обеспечение ядерной безопасности на заводах, производящих ядерное топливо АЭС / В.С. Внуков. – М.: Форум, 2012. – 208 с.
118. Особые радиоактивные отходы // под ред. И.И. Линге. – М: ООО "САМ полиграфист", 2015. – 240 с.
119. Путилина, В.С. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Уран. / В.С. Путилина, И.В. Галицкая, Т.И. Юганова. – Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2014. – 127 с.
120. Korichi, S. Sorption of uranium (VI) on homoionic sodium smectite experimental study and surface complexation modeling / S. Korichi, A. Bensmaili // Hazard Mater. – 2009. – V. 169. – № 3. – P. 780–793.
121. Krupka, K.M.. Understanding variation in partition coefficient, k_d , values. Volume 1: The K_d Model, Methods of Measurement, and Application if Chemical Reactions Codes // K.M. Krupka, D.I. Kaplan, G. Whelan, R.J. Serne. – Washington, DC: Office of Air and Radiation, Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Environmental Protection Agency, 1999. – 212 p.
122. Жерин И.И. Химия и технология урана / И.И. Жерин, Н.С. Тураев. –

М.: Издательский дом "Руда и металлы", 2006. – 396 с.

123. Жилин, Д.М. Ртуть в водоемах: превращение и токсичность / Д.М. Жилин, И.В. Перминова, Д.М. Жилин // Природа. – 2000. – № 11. – С. 43–50.

124. ГОСТ 9517-94 Методы определения выхода гуминовых кислот: издание официальное. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. – 12 с.

125. Каляцкая, Г.В., Химия и аналитическая химия урана и тория / Г.В. Каляцкая, А.Н. Страшко. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 80 с.

126. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. – М.: Химия, 1978. – 431 с.

127. ГОСТ 24104-80 Весы лабораторные. Общие технические требования : издание официальное. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 8 с.

128. РД 52.24.495-20174 Водородный показатель вод. Методика измерений потенциометрическим методом. – Ростов на Дону: Росгидромет, ФГБУ "ГХИ", 2017. – 13 с.

129. Резников, А.А. Методика анализов природных вод / А.А. Резников, Е.Г. Муликовская, И.Ю. Соколова. – М.: Недра, 1970. – 488 с.

130. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

131. Волынец, В.Ф. Аналитическая химия азота / В.Ф. Волынец, М.П. Волынец. – Москва: Наука, 1977. – 305 с.

132. Pompe, S. A Comparison of Natural Humic Acids with Synthetic Humic Acid Model Substances : Characterization and Interaction with Uranium(VI) / S. Pompe, M. Bubner, M.A. Denecke, T. Reich, A. Brachmann, G. Geipel, R. Nicolai, K.H. Heise, H. Nitsche // Radiochimica Acta. – 1996. – V. 74 – № 1. – P. 135–140.

133. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – Киев: Наукова Думка, 1987. – 835 с.

134. Островский, Ю.В. 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.

135. Морачевский, А.Г. Термодинамические расчеты в металлургии / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.

136. Рябин, В.А. Термодинамические свойства веществ / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.

137. Карпов, И.К. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии / И.К. Карпов, С.А. Кашик, В.Д. Пампура. – М.: Наука, 1968. – 143 с.

138. Моисеев, Г.К. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. – Екатеринбург: Уро РАН, 1997. – 230 с.

139. Островский, Ю.В. 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.

140. Патент № 2541258 С1 Российской Федерации, МПК С22В 43/00 (2006.01). Способ иммобилизации ртути в твердых отходах [Текст] / 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.

141. Oxley, J.C. Synthesis and Characterization of Urea Nitrate and Nitrourea / J.C. Oxley, J.L. Smith, S. Vadlamannati, A.C. Brown, G. Zhang, D.S. Swanson, J. Canino // Propellants Explos. Pyrotech. – 2013. –V. 35. – P. 1–10.

142. Абрамова, Г.В. Термодинамические свойства амидкислот / Г.В. Абрамова // Вестник Казахского национального технического университета им. К. И. Сатпаева. – 2005. – Т. 2. – № 52. – С. 99–107.

143. Нурахметов Н.Н. Амидкислоты / Н.Н. Нурахметов // Итоги науки и техники. Физическая химия. – 1989. – Т. 4 – С. 3–64.

144. Мельников, Б.П. Производство мочевины (карбамида) / Б.П. Мельников – М.: Химия, 1965.– 168 с.

145. Клевке, В.А. Технология азотных удобрений / В.А. Клевке, Н.Н. Поляков, Л.З. Арсентьева. – М.: Химия, 1956. – 290 с.
146. Зотов, А.Т. Мочевина / А.Т. Зотов. – М.: Госхимиздат, 1963. – 174 с.
147. Dalman, H. L. Ternary Systems of Urea and Acid. I. Urea, Nitric Acid and Water. +2. Urea, Sulfuric Acid and Water, Oxalic Acid and Water / H.L. Dalman // Journal of the American Chemical Society. – 1934. – V. 56 – №4. – P. 549–554.
148. Каганский, И.М. Растворимость в системе карбамид-азотная кислота-вода / И.М. Каганский, В.М. Харламова, З.К. Федосеева, А.Г. Маркова // Журнал прикладной химии. – 1966. – Т. 39 – № 8. – С. 1872–1875.
149. Еркасов, Р.Ш. Взаимодействие салициламида с серной и селеновой кислотами при 20 °С в водных растворах / Р.Ш. Еркасов, Н.Н. Нурахметов // Журнал неорганической химии. – 1989. – Т. 34. – № 6. – С. 1618–1622.
150. Kutty, T.R.N. Physico-chemical properties of urea nitrate: Part III. Hydrogen bonding and proton mobility / T.R.N. Kutty, A. R. Vasudeva Murthy // Indian Journal of Chemistry. – 1973. – V. 11 – № 3. – P. 253–256.
151. Kutty, T.R.N. Physico-chemical properties of urea nitrate: Part I. Preparation and Characterization / T.R.N. Kutty, A.R. Vasudeva Murthy // Indian Journal of Chemistry. – 1972. – V. 10 – № 8. – P. 305–308.
152. Костиков, Р.Р. Основы теоретической неорганической химии / Р.Р. Костиков, В. А. Беспалов. – Л.: ЛГУ, 1982. – 248 с.
153. Rachinsk+2, V. Effect of temperature on rate of decomposition of urea in soil / V. Rachinsk+2, A. Pelttser // Agrokhimiay. – 1967. – № 10. – P. 75–77.
154. Could, W. Factors affecting urea hydrolysis in several Alberta soils / W. Could, F.D. Cook, G. Webster // Plant and soil. – 1973. – V. 38. – № 2. – P. 393–401.
155. Некрасов, В.В. Руководство к малому практикуму по органической химии / В.В. Некрасов. – М.: Химия, 1964. – 1976 с.
156. Ostrovsky, D.Y. Use of Carbamide Nitrate in the Hydrometallurgy of Uranium / Ostrovsky D.Y., Ostrovsky Y.V., Zabortsev G.M. // Radiochemistry. – 2020. – V. 62. – № 5. – P. 624–628.
157. Островский, Д.Ю. Гидролиз концентрированных растворов нитрата

карбамида / Д.Ю. Островский, Г.М. Заборцев, Ю.В. Островский // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 5. – С. 158–165.

158. Левченков, С.И. Физическая и коллоидная химия. Часть 4. Коллоидная химия / С.И. Левченков. – Ростов-на-Дону: РГУ, 2004. – 28 с.

159. Пат. 5827490 США, МПК6 C01B21/00, C01C1/08. Method for converting urea to ammonia / Jones D.G.; заявитель и патентообладатель Noell, Inc. – № US 08/598,092; – заявл. 7.02.96; опубл. 27.10. 98. – 18 р.

160. Островский, Ю.В. Гидролиз продуктов карбамидной денитрации азотнокислых рафинатов экстракционного аффинажа урана / Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, И.И. Жерин, Д.Ю. Островский // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2017. – № 13-15 (225-227). – С. 100–110.