

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А.М. Акимов, Е.А. Магдыч, С.А. Котельникова

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УРАНОВЫХ РУД



Севастополь
СевГУ
2019

УДК 622. 273: 65.011.12
ББК 35.10-9
А39

Р е ц е н з е н т ы:

С.Б. Гулин - директор ФГБУН "Институт морских биологических исследований имени А.О. Ковалевского РАН"
Т.Л. Щекатурина - д.х.н., с.н.с., профессор кафедры «Радиоэкология и экологическая безопасность» ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»

Акимов А.М.

А39 Химическая технология переработки урановых руд: монография / А.М. Акимов, Е.А. Магдыч, С.А. Котельникова. – Севастополь: СевГУ, 2019. – 325 с.: ил.

В монографии обобщен отечественный и зарубежный опыт горно-химической добычи урановых руд, отражены результаты исследования геомеханических процессов, протекающих при комбинированных технологиях выщелачивания. Рассмотрены основные вопросы горно-химической технологии, включая подготовку тел для отработки выщелачиванием, особенности взрывной подготовки блоков, процесс выщелачивания урана из руд на месте их залегания, химико-технологическая переработка ураносодержащих растворов. Обобщен опыт добычи урана шахтным и кучным выщелачиванием зарубежных стран. Приведены экономические показатели, характеризующие горно-химическую технологию, показано ее значение для развития урановой отрасли атомной промышленности.

Монография может быть полезной научным работникам, преподавателям и студентам вузов, аспирантам, инженерам, специализирующимся в области химических технологий переработки урановых руд.

УДК 622. 273: 65.011.12
ББК 35.10-9

Монография рассмотрена и рекомендована к изданию на заседании ученого совета Института ядерной энергии и промышленности, протокол № 7 от 18 июня 2018 г.

© ФГАОУ ВО «Севастопольский
государственный университет», 2019

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

АВРУ – адсорбционные воздухоразделительные установки
 АУТК – кристаллы аммонийуранилтрикарбоната
 ВВ – взрывные вещества
 ВХВ – вредные химические вещества
 ВЭТТ – высоту слоя ионита, эквивалентную теоретической тарелке
 ГАХ – газоадсорбционная хроматография
 ГДП – горно-добывающее предприятие
 ГМЗ – гидрометаллургический завод
 ГСАВР – геотехнологическая система адсорбционного воздухоразделения
 ГХК – горно-химический комбинат
 ГХР – горно-химическое рудоуправление
 ДВ – дроссельный вентиль
 ди-2ЭГФК – ди-2этилгексилфосфорная кислота
 ДОА – допустимая объемная активность
 ДПР – дочерние продукты распада
 ЕРН – естественные радионуклиды
 ИНПМ – аппарат колонного типа для противоточного контактирования зернистой и жидкой фаз
 ИПК – ионообменная противоточная колонная
 ИПКН – ионообменная противоточная колонна низконапорная
 КВ – кучное выщелачивание
 КГРК – Киргизский горнорудный комбинат
 КДС – колонна с движущимся слоем
 КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза
 КНСПР – колонна с пневмогидравлической разгрузкой
 КПД – коэффициент полезного действия
 ЛГХР – Лермонтовское горно-химическое рудоуправление
 ЛЭП – линия электропередач
 МРО – металлические радиоактивные отходы
 МЦ – полигексилметиленаунидинхлоридаметацид
 МЭД – мощность экспозиционной дозы
 НПЦ – научно-производственный центр
 ОВОС – оценка воздействия на окружающую среду
 ОС – окружающая среда
 ПАВ – поверхностно-активные вещества
 ПАМ – подземные адсорбционные модули
 ПВ – подземное выщелачивание
 ПДВ – предельно-допустимый выброс
 ПДК – предельно-допустимая концентрация
 ПИК – противоточная ионообменная колонна
 ПОЕ – полная обменная емкость смолы

ППД – полупроводниковый детектор
ПР – продуктивный раствор
ПСА – передвижные сорбционные аппараты
ПХЭ – перхлорэтилен
ПЭИ – полиэтиленимин
РАО – радиоактивные отходы
РКС – радиометрической контрольной станции
РМЗ – ремонтно-механический завод
РОФ – радиометрическая обогатительная фабрика
СЗЗ – санитарно-защитная зона
СКЗ – серно-кислотный завод
СНК – сорбционная напорная колонна
ТАА – триалкиламин
ТБФ – трибутилфосфат
ТДФ – твердофазная десорбция
ТЦК – торфоцеолитовые композиционные материалы
ТЭЦ – теплоэлектростанция
ФИП – фильтрационно-испарительные прудки
ЦНИЛ – центральная научно-исследовательская лаборатория
ШВ – шахтное выщелачивание
ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭПГ – эпихлоргидрин

ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография «Химическая технология переработки урановых руд» посвящена горно-химическим технологиям добычи урана.

Атомная энергетика потенциально обладает всеми необходимыми качествами для постепенного замещения ею значительной части энергетики на ископаемом органическом топливе.

Для оказания услуг ядерной энергетики создается ядерно-топливный цикл, одной из задач которого является добыча и переработка урановой руды с целью дальнейшего производства ядерного топлива.

Проблемы, которые освещены в работе авторского коллектива, связаны с обобщением опыта промышленного внедрения горно-химической технологии добычи и переработки урановых руд, который еще недостаточно освещен в научной и технической литературе.

Учитывая важное значение этой технологии для эффективного обеспечения ядерно-топливного цикла природным ураном, авторы настоящего учебника попытались обобщить имеющиеся материалы по использованию горно-химической технологии добычи и переработки урановых руд в бывшем СССР, Российской Федерации, Болгарии и СГАО «Висмут» (ГДР), а также рассмотреть основные научно-технические, экономические и экологические аспекты ее более широкого применения.

Добыча урана методом кучного выщелачивания является одним из основных путей повышения технико-экономических показателей и конкурентоспособности атомной промышленности в рыночных условиях XXI века.

Монография является, по существу, одной из первых обобщающей работой, кратко отражающей многолетний опыт создания и развития горно-химической технологии добычи урана учеными и специалистами уранодобывающих и ураноперерабатывающих стран мира.

Приведенный в монографии материал, понятный и доступный стиль изложения позволяет рекомендовать монографию преподавателям, аспирантам и студентам, делают его полезным для специалистов и широкого круга читателей, интересующихся развитием атомной промышленности.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенные в настоящее время источники энергии уголь, газ, нефть постепенно истощаются, и весьма актуальной становится задача поиска новых энергоносителей. Основным сырьем становится добываемый из руд уран. Природные ресурсы урана также не безграничны, и поэтому чрезвычайно большое внимание должно уделяться вопросам повышения эффективности его добычи, в частности за счет более глубокой переработки извлекаемого из недр сырья и снижения потерь и разубоживания руд. Применяемая в настоящее время традиционная технология подземной добычи руд с последующей их гидрометаллургической переработкой при существующем уровне цен на уран экономически целесообразна лишь при отработке запасов с высоким содержанием урана.

Рассматриваемая в учебнике химическая технология позволяет по сравнению с традиционными горными способами существенно сократить капитальные затраты, исключить из технологического процесса ряд дорогостоящих и трудоемких операций, значительно уменьшить объем горных выработок, сократить на 75-80% выдачу на поверхность руды. Содержание урана в перерабатываемой на гидрометаллургическом заводе (ГМЗ) руде может быть повышено в 2 и более раза по сравнению со средним содержанием в эксплуатационных запасах за счет рационального извлечения богатых руд из подготовительно-нарезных выработок и отрезных щелей. При этом резко уменьшаются масса транспортируемой на ГМЗ руды и затраты на ее дробление, измельчение и химико-технологическую переработку. Соответственно уменьшаются или полностью исключаются затраты на добычу, транспортировку и подготовку закладочных материалов, и заполнение ими выработанного пространства; расход дорогостоящих и дефицитных материалов, таких как лес и цемент, сокращается в 4-5 раз.

С сокращением объемов подземных очистных работ и их замещением шахтным подземным выщелачиванием изменяется структура горнодобывающих предприятий. Производительность труда рабочих по готовой продукции возрастает в 1,4-2 раза, а себестоимость 1 кг урана снижается на 30-35% по сравнению с себестоимостью добычи его традиционными горными способами.

Химическая технология урана дает также возможность вовлекать в отработку мелкие месторождения, бедные и забалансовые руды, залегающие в сложных горно-геологических и гидрологических условиях, которые при отработке традиционными горными способами нерентабельны. За счет вовлечения в производство некондиционных руд сырьевая база может быть увеличена вдвое, а вовлечение в отработку руд на глубоких и обводненных горизонтах действующих горнодобывающих предприятий (ГДП) обеспечивает увеличение их запасов еще приблизительно в 1,5 раза.

Разработка месторождений полезных ископаемых традиционными гор-

ными способами связана с немалым негативным воздействием на окружающую среду, с нарушением целостности земной поверхности, выбросом в атмосферу значительного количества пыли и газов. В некоторых случаях происходит заметное ухудшение качества поверхностных и подземных вод. Кроме того, уранодобывающей отрасли промышленности присуще выделение радона и дочерних продуктов его распада, радиоактивных пыли и аэрозолей. Предотвращение вредного радиационного и химического воздействия требует проведения ряда защитных мер и характеризуется существенными затратами.

Возвращение в хозяйственный оборот поврежденных и загрязненных земель также связано с осуществлением трудоемких и дорогостоящих работ по их рекультивации. Химическая технология добычи и переработки урановых руд скальных месторождений в наибольшей степени отвечает требованиям предотвращения загрязнений окружающей природной среды и защиты человека от действия радиоактивности.

Разработка урановых месторождений с помощью химической технологии позволяет по сравнению с традиционными горными способами радикальным образом улучшить условия труда горняков, в значительной степени уменьшить негативное воздействие на человека и среду его обитания.

Вместе с тем, результаты использования технологии добычи и переработки урановых руд скальных месторождений методом шахтного выщелачивания еще недостаточно освещены в технической литературе. Поэтому в данной работе:

- а) обобщен зарубежный опыт применения этой технологии;
- б) приведены основные технико-экономические показатели процесса извлечения полезного компонента;
- в) отражены результаты исследования геомеханических процессов, протекающих при комбинированной отработке рудных тел;
- г) рекомендованы параметры буровзрывных работ при магазинировании горной массы;
- д) предложена методика определения требуемой степени дробления взрывом руд различного состава, необходимых объемов компенсационных выработок и их расположения в контурах подземных блоков;
- е) рассмотрены вопросы технологического оснащения участков выщелачивания;
- ж) исследованы процессы переработки продуктивных растворов сложного состава шахтного и кучного выщелачивания на ряде предприятий стран СНГ и за рубежом;
- з) рекомендованы варианты интенсификации процесса выщелачивания урана из руд, а также мероприятия по охране недр и окружающей среды.

Глава 1. ДОБЫЧА ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ГЕОТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

1.1. Классификация добычи полезных ископаемых геотехнологическими методами

Геотехнологические методы добычи основаны на переводе полезного ископаемого в подвижное состояние посредством осуществления на месте его залегания тепловых, массообменных, химических и гидродинамических процессов. Они имеют следующие особенности:

- добыча полезных ископаемых, как правило, ведется через специально оборудованные и подготовленные скважины;

- инструментом добычи являются рабочие агенты – флюиды (растворители, теплоносители и др.), которые в процессе добычи движутся по разрабатываемой залежи, причем подача рабочих агентов к залежи и отвод полезного ископаемого на поверхность могут производиться как через одну и ту же скважину, так и через различные скважины; полезное ископаемое начинает перемещаться только после изменения агрегатного состояния, т. е. для извлечения полезного ископаемого осуществляется перевод его из твердого состояния в подвижное;

- технология, как правило, предусматривает избирательное извлечение, т.е. на месте залегания фактически ведется переработка горной массы и извлечение полезного компонента;

- управление процессом добычи осуществляется с поверхности путем изменения параметров (расхода, температуры, давления, концентрации и др.), а также мест ввода рабочего агента и отбора полезного ископаемого;

- эксплуатируемое месторождение является объектом добычи и местом, где протекает технологический процесс, разработка его зональна и перемещается во времени у добычных скважин;

- характер процесса добычи определяет размеры и форму рабочей зоны в разрабатываемой части месторождения.

Сложность и многообразие возможных технологических процессов добычи, а также специфика условий эксплуатации месторождений показывают, что для изучения и развития геотехнологических методов их необходимо систематизировать. В общем случае последнее целесообразно осуществить по сущности процесса, лежащего в основе технологии добычи. По этому признаку можно выделить методы, основанные на химических процессах, методы, основанные на физических процессах, и комбинированные методы.

К первым относятся методы, основанные на:

- растворении водой (каменной, калийных, магниевых и урановых солей, сульфатов и сульфат-карбонатов, соды, буры и др.);

– выщелачивании растворами кислот – серной (целестин, азурит, куприт, некоторые урановые минералы и др.), соляной (цинковая обманка, молебденит, уранит, стонционит и др.) и азотной (серебряный блеск, висмутый блеск, цинковая обманка и др.), щелочей (бокситы, цинкит и др.), растворами солей – сернистого натрия, хлористого железа, цианистого калия (золото) и других реагентов;

– термохимической переработке полезного ископаемого сжиганием (например, подземная газификация угля, сланца, нефти) и обжигом (пирит, халькопирит, антимонит и др.).

Ко вторым относятся методы, основанные на:

– выплавке (сера, озокерит и др.) и возгонке (реальгар, киноварь и др.);
– разрушении рыхлых пород струей воды (например, скважинная гидродобыча рыхлой руды) и превращении их в плавучее состояние вибрацией или другими методами.

К комбинированным относятся методы, основанные на использовании, как химических, так и физических процессов (например, выщелачивание металлов в электрических полях). К ним следует отнести методы, основанные на бактериальном выщелачивании.

В табл. 1.1 классификация представлена в другом виде для большей наглядности. Данная классификация построена по принципу выделения видов подвижного состояния полезных ископаемых (газ, расплав, раствор, подвижные смеси), с одной стороны, и способов их перевода в это состояние, с другой стороны.

Таблица 1.1

Классификация добычи полезных ископаемых геотехнологическими методами

Подвижное состояние полезного ископаемого	Способы перевода полезного ископаемого в подвижное состояние			
	Физические	Химические	Физико-химические	Микробиологические
Газ	Воздействие температуры, давления (сублимация, перегонка)	Окисление, разложение (частичное или полное сжигание, обжиг)	Химические реакции с участием физических полей	Бактериальное воздействие
Жидкость	Плавление, перегонка (воздействие температуры, давления)	Выщелачивание и растворение с образованием молекулярных растворов	Гидрогенизация, растворение и выщелачивание с участием физических полей	Бактериальное выщелачивание
Подвижные механические смеси	Гидропневморушение	Растворение связующего вещества	Диспергирование поверхностно-активными веществами, химическими реагентами и физическими полями	Бактериальное растворение цемента (бактериальное воздействие)

Главное условие применения геотехнологических методов (табл. 1.2) – реальная возможность и экономическая целесообразность перевода полезного ископаемого под воздействием тех или иных рабочих агентов в подвижное состояние. Кроме этого, необходимо обеспечить возможность подачи рабочих агентов к поверхности взаимодействия и отвод полезного ископаемого через скважины на поверхность.

Таблица 1.2

Геотехнологические методы добычи полезных ископаемых

Геотехнологические свойства полезных ископаемых	Тело залежи является полезным ископаемым	Геотехнологические методы добычи			
		Свойства залежи полезного ископаемого			
		Тело залежи содержит рассеянные включения полезного ископаемого			
		проницаемое		слабопроницаемое	
		пористое и рыхлое	трещиноватое и кавернозное	связное	скальное
Способность гореть и возгоняться (переход в газообразное состояние)	Газификация (уголь)	Газификация (торф, лигнит)	Газификация (сера)	Газификация (сланцы)	Возгонка (реальгар, киноварь)
Способность к плавлению	Выплавка (бишофит, карналлит)	Выплавка в электрических полях (битумы, тяжелые нефти)	Выплавка теплоносителем (сера, озокерит, битумы)	—	Выплавка токами высокой частоты (сера)
Способность к образованию жидких систем	Растворение (каменные и калийные соли, бишофит и др.). Гидрогенизация (уголь)	Выщелачивание (уран, ванадий, озокерит)	Выщелачивание (полиметаллы)	Перегонка (сланцы)	Выщелачивание с предварительным дроблением (медь, никель, мышьяк и др.)
Способность к образованию подвижных взвесей	Скважинная гидродобыча (уголь, лигнит, торф, песок, урансодержащие породы)	Скважинная гидродобыча (фосфориты, марганец и россыпные металлы)		Гидродобыча с размывом	Растворение связующего (апатит-нефелиновые руды)

1.2. Выщелачивание полезных ископаемых

С помощью различных растворителей возможно эффективно перево-

дить в подвижное состояние многие полезные ископаемые. Такой перевод происходит в результате процессов растворения и выщелачивания, которые различаются по химизму взаимодействия растворителя и растворяемого вещества.

Растворение протекает без нарушения состава полезного ископаемого (в результате диффузии и межмолекулярного взаимодействия). Это процесс простого (или физического) растворения. Процесс растворения лежит в основе технологии скважинной добычи растворимых в воде солей – галита, сильвинита, бишофита и др.

Растворение, сопровождающееся разрушением кристаллов, т.е. изменением данного вещества как химического соединения и переводом его в раствор, называется выщелачиванием. Методом подземного выщелачивания ведется извлечение из руд металлов, их солей и окислов. В качестве растворителей используются кислородные (серная, азотная, фосфорная, сернистая) и бескислородные (соляная, сероводородная) кислоты, водные растворы солей (соды, сернистого натрия, сернистоокислых солей щелочных металлов). При выщелачивании процесс массопередачи протекает (по крайней мере) в двух кинетических областях, характеризующихся коэффициентами внешней и внутренней диффузии.

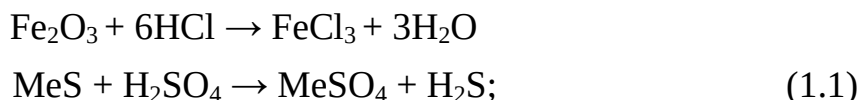
Растворение и выщелачивание различаются также по характеру извлечения полезного ископаемого. Выщелачивание – это процесс селективного извлечения полезного компонента, неравномерно распределенного в залежи. Физическое растворение – это процесс перевода в раствор полезного ископаемого, из которого в основном состоит залежь.

Природа растворяемого вещества и растворителя определяет энергию и характер их взаимодействия, а также растворимость, т.е. способность веществ равномерно распределяться в том или ином растворителе.

Понятие растворимости как концентрации насыщенного раствора применимо лишь в случае физического растворения. Химическое же растворение (выщелачивание), как правило, осуществляется в условиях практической необратимости процесса. Понятие растворимости в строгом смысле этого слова здесь оказывается неприменимым. Под растворимостью минералов в химических растворителях понимается интенсивность их взаимодействия, которая характеризует кинетическую сторону процесса растворения – реакционную способность или устойчивость минерала по отношению к растворителю, но не условие его равновесия с растворителем [1].

Механизм процессов растворения и выщелачивания определяется структурой и составом растворяемого минерала, характером химической связи в его кристаллической решетке, комплексом физико-химических свойств растворителя. Эти процессы состоят из трех стадий: подвод частиц растворителя к поверхности минерала, взаимодействие растворителя и минерала, отвод продуктов реакции от поверхности раздела фаз. В основе химического растворения могут лежать:

– обменные реакции, при которых происходит образование легко растворимых соединений (взаимодействие окислов и солей металлов с кислотами)



– окислительно-восстановительные реакции, в результате которых происходит нарушение химических связей в кристаллической решетке за счет изменения электронного состояния атомов, размеров ионов и, следовательно, сил и характера взаимодействия между ними; при этом образуется новое соединение, например, кислотное выщелачивание урановых и марганцевых руд



– реакции с образованием комплексных соединений, например цианирование руд; эти процессы отличаются высокой селективностью, обусловленной специфичностью реакции комплексообразования.

Механизм выщелачивания полезных ископаемых включает в себе и нередко наблюдающиеся вторичные процессы из-за содержания в руде комплекса взаимодействующих с растворителем минералов. Вторичные явления приводят к осаждению из раствора уже извлеченного минерала или тормозят процесс растворения в связи с образованием плотных пленочных покрытий на поверхности растворения. Так как эти явления приводят к технологическим затруднениям, изучение их не менее важно, чем основного химического воздействия.

Процессы растворения и выщелачивания относятся к гетерогенным, т.е. происходящим на поверхности раздела жидкой и твердой фаз.

В отличие от чисто диффузионной теории и теории, учитывающей лишь фазовые превращения, в работах [2-4] утверждается новая диффузионно-кинетическая теория гетерогенных процессов, согласно которой возможны три типа процессов растворения: чисто диффузионный, кинетический и диффузионно-кинетический. Чисто диффузионный процесс характеризуется зависимостью коэффициента скорости растворения от скорости и направления движения растворителя, зависимостью коэффициента скорости растворения от коэффициента диффузии и вязкости, сравнительно невысокими значениями температурного коэффициента. Для кинетического процесса характерны независимость скорости растворения от скорости движения растворителя, малые абсолютные значения коэффициента скорости растворения, быстрое увеличение коэффициента скорости растворения с повышением температуры растворителя. Диффузионно кинетический процесс

характеризуется сравнительными коэффициентами скорости межфазового и диффузионного растворения.

Растворение большинства солей идет по диффузионной кинетике, т.е. определяется не скоростью химических реакций, происходящих на границе раздела фаз, а скоростью диффузионных процессов. К таким солям относятся NaCl , KCl , Na_2SO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В отличие от них соли CaSO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ растворяются не-диффузионно [5, 6]. При диффузионном процессе растворения у поверхности растворяемого вещества образуется нестационарный слой раствора с концентрацией, почти равной концентрации насыщения. Через этот слой происходит диффузия растворенного вещества, определяющая скорость процесса растворения в целом.

Начало приложению принципиально нового метода к проблеме массо-передачи в диффузионном пограничном слое положено в работе [4]. В отличие от ранее существовавших и основанных на гидродинамических моделях методов, анализ которых приведен в работе [7], новый метод исходит из прямого анализа систем дифференциальных уравнений, описывающих конвективный массоперенос.

При наличии разных концентраций в жидкости возникает молекулярная диффузия – диффузионный поток, пропорциональный градиенту концентраций

$$I_D = -D \text{grad} C, \quad (1.3)$$

где I_D – число частиц, диффундирующее в единицу времени через 1 см^2 ; C – концентрация; D – коэффициент диффузии. Частицы вещества, растворенного в жидкости, увлекаются последней и переносятся вместе с ней. Поток вещества $I_{\text{конв}}$, переносимый потоком движущейся жидкости, аппроксимируется уравнением вида

$$I_{\text{конв}} = Cv, \quad (1.4)$$

где v – скорость движения жидкости.

Совокупность этих двух процессов представляет конвективную диффузию вещества в жидкости. Полный поток вещества при конвективной диффузии через 1 см^2 поверхности равен

$$I = I_D + I_{\text{конв}} = vC - D \text{grad} C. \quad (1.5)$$

Уравнение конвективной диффузии имеет вид:

– в векторной форме

$$\frac{dC}{dt} = D\Delta C - (\bar{v} \text{ grad} C); \quad (1.6)$$

– в дифференциальной, форме

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{d^2 C}{dx^2} + \frac{d^2 C}{dy^2} + \frac{d^2 C}{dz^2} \right) - \left(v_x \frac{dC}{dx} + v_y \frac{dC}{dy} + v_z \frac{dC}{dz} \right). \quad (1.7)$$

Для решения общего уравнения конвективной диффузии [5] в качестве граничных условий обычно принимается концентрация раствора или ее производная на границе общей диффузии. Это уравнение применимо как для условий движения свободной жидкости, так и для условий движения жидкости в пористой среде. Разница лишь в том, что во втором случае необходимо использовать эффективный коэффициент диффузии внутри массы пористого материала, выражаемый уравнением [2]

$$D' = D \frac{N\pi h^2}{4\chi}, \quad (1.8)$$

где D' – эффективный коэффициент диффузии; h – средний диаметр пор; N – число пор на единицу площади; χ – коэффициент извилистости.

Следовательно, установление кинетических закономерностей процесса извлечения вещества в пористой среде связано с решением дифференциальных уравнений молекулярной и конвективной диффузии с учетом влияния формы, размеров и полидисперсности частиц, длины слоя, концентрации растворителя, гидродинамики движения жидкости.

В приложении к большинству диффузионных процессов извлечения из пористых сред эта задача чрезвычайно сложна. Между тем влияние всех этих факторов в скрытом виде содержится в кинетике извлечения. Одно из решений задачи установления кинетики извлечения вещества из слоя пористых тел на основе графоаналитического метода предложено в работе [8]. Сущность решения заключается в том, что по экспериментальной кривой кинетики извлечения из слоя одной длины строятся кривые кинетики извлечения для слоя того же качества, но другой длины. При извлечении в длинном слое концентрация раствора является функцией не только времени, но и расстояния от точки ввода растворителя, что осложняет изучение кинетики процесса. Исходя из теоретических предпосылок и данных экспериментальных исследований, можно проанализировать процесс извлечения в коротком слое, что дает возможность определить коэффициент диффузии, необходимый для анализа кинетики в длинном слое. Следует отметить, что до настоящего времени не существует общепризнанной законченной теории

извлечения массива и флюидов, его насыщающих, т. е. без обстоятельной физико-геологической характеристики горной среды. Это необходимо также для разработки научного представления о процессах, сопровождающих разработку месторождений, для установления режима, возникающего в залежи при ее разработке, исходя из ее природных свойств. Решающая роль в этом принадлежит широко и целеустремленно поставленным геологическим и гидрогеологическим исследованиям, которые должны следовать за разведкой месторождения и предшествовать проектированию. Знание физико-геологических констант горной среды (пластового давления, проницаемости, пористости, закарстованности, содержания полезного компонента, фильтрационных свойств вмещающих пород, геометрических параметров месторождения и др.) обеспечит возможность расчетного определения параметров технологии и конструкции добычных скважин.

Не всякое месторождение возможно разрабатывать геотехнологическими методами, и именно физико-геологические основы геотехнологии определяют граничные условия применения этих методов и дают методику их нахождения. Получение достоверных исходных данных о физико-геологических условиях существования месторождения в земных недрах — главная задача геолого-гидрогеологического цикла наук, рассматриваемых в сфере геотехнологии. Решение этой задачи сводится к исследованию физико-геологических факторов, определяющих возможность использования геотехнологических методов, к оценке месторождений с точки зрения возможности их разработки этими методами, обоснованию требований к изученности месторождений, разработке методики их разведки и подготовки, а также геологического обслуживания предприятий.

1.3. Требования геотехнологических методов добычи к качеству полезного ископаемого

В основе каждого геотехнологического метода лежит тот или другой физический или химический процесс. Для его осуществления в промышленном масштабе необходимо знать влияние горной среды на параметры и показатели технологии. Естественно, что сформулировать общие для всех методов требования практически невозможно, поскольку иногда они для различных методов противоположны. Тем не менее, ряд требований можно сформулировать. Используемый геотехнологический метод должен обеспечивать заданное извлечение полезного ископаемого из недр и быть экономичным; химический и минералогический состав полезного ископаемого должен обеспечивать возможность перевода его в подвижное состояние, вмещающие породы должны обеспечивать возможность проведения технологического процесса по извлечению полезного ископаемого (обеспечивать необходимые температуру, давление, направление отработки); морфология залежи, текстура и структура руд должны обеспечивать доступ рабочих

агентов к полезному ископаемому. Перечисленные требования конкретизируются применительно к каждому геотехнологическому методу.

К требованиям, предъявляемым к качеству полезного ископаемого, относятся:

- минимальное промышленное содержание полезного компонента в блоке, необходимое для экономичной разработки месторождения;
- бортовое содержание полезного компонента в пробе для включения в промышленный контур запасов;
- минимальная величина промышленного извлечения полезного компонента, обеспечивающая экономичную разработку месторождения геотехнологическими методами;
- технологичность полезного ископаемого.

К требованиям, предъявляемым к горно-геологическим условиям залегания полезного ископаемого, относятся:

- максимальная, а в ряде случаев минимальная глубина залегания;
- физические свойства полезного ископаемого и вмещающих пород;
- минимальная промышленная мощность залежи;
- максимальная мощность прослоев проницаемых и непроницаемых пород и некондиционных прослоев, включаемых в контур подсчета запасов;
- минимальная мощность непроницаемых или слабопроницаемых, подстилающих и покрывающих пород;
- максимальная мощность проницаемых пород и некондиционных прослоев, залегающих под верхним водоупором в кровле залежи и не включаемых в контур подсчета запасов;
- гидрогеологические параметры залежи – фильтрационные свойства полезного ископаемого и вмещающих пород (проницаемость, водонепроницаемость), степень раскрытия, расстояние до контуров питания и разгрузки и др.

Важным требованием является также минимальная производительность пласта, отражающая связь содержания полезного компонента с мощностью залежи.

Здесь перечислены лишь самые основные требования, определяющие условия разработки месторождений, общие для большинства методов. Кроме этого, на условия добычи влияют угол падения пластовых залежей, размеры залежи в плане, наличие тектонических нарушений, степень неоднородности и изменчивость всех перечисленных показателей и др. Требования устанавливаются экономическими расчетами (методом вариантов), при которых отдельные показатели последовательно меняются и выбираются оптимальные для данного месторождения. Остальные требования устанавливаются на основании технологических исследований в полевых условиях для конкретных месторождений.

Расчеты минимальной производительности с 1 м² залежи позволяют

определить рентабельность работы каждой добычной скважины и оценить минимальную мощность и минимальное содержание полезного компонента разрабатываемого месторождения. Для определения минимальной производительности залежи подсчитываются запасы полезного ископаемого в зоне влияния добычной скважины, его количество, которое может быть добыто скважиной, суммарные расходы по его добыче. После этого оценивается рентабельность добычи.

1.4. Влияние гидрогеологических факторов на процесс выщелачивания

При подземном выщелачивании применяют в большинстве случаев две схемы подачи растворителя в залежь: орошение разрыхленных скальных руд и замена пластовых вод растворителем. При первой схеме рабочие растворы стекают по кускам руды под действием силы тяжести в виде тонких пленок, а расход раствора не лимитируется проницаемостью залежи и подбирается таким образом, чтобы добиться наибольшей производительности процесса, определяемой произведением расхода на концентрацию. При второй схеме движение растворов представляет собой напорную фильтрацию между взаимодействующими выработками. Гидродинамическое поле в этом случае определяется расположением скважин и фильтрационными свойствами рудовмещающего водоносного горизонта, а также теми изменениями, которые происходят при взаимодействии руды с рабочим раствором. Некоторые решения уравнений фильтрации для взаимодействующих скважин могут быть заимствованы у нефтяников.

Успешное применение выщелачивания для разработки месторождения зависит от правильного учета гидрогеологических факторов, влияющих на ход отработки. Кроме того, важную роль играют и такие факторы, как состав руд и вмещающих пород, размеры и форма залежей, глубина их залегания, текстура и структура руд, гидродинамические параметры рудовмещающего водоносного горизонта, степень и характер неоднородности в плане и разрезе. При современном развитии техники не всякое месторождение можно отрабатывать методом подземного выщелачивания (ПВ). Для этого оно должно удовлетворять определенным требованиям. Так, минералогический состав залежи и вмещающих пород должен обеспечивать избирательное извлечение полезного ископаемого при допустимом расходе рабочих агентов. Проницаемость залежи должна превышать проницаемость вмещающих пород. Взаимодействие рабочего раствора с породами не должно приводить к прекращению фильтрации и др. Специфическое влияние природных факторов на условия выщелачивания требует особого подхода при выборе методики разведки месторождений.

Глава 2. ПОДЗЕМНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

Подземным выщелачиванием называется метод добычи полезного ископаемого путем избирательного растворения его химическими реагентами на месте залегания и последующего извлечения образованных в зоне реакции химических соединений. Практическое применение метода ПВ в настоящее время ограничено добычей цветных металлов и редких элементов, но имеются предпосылки использования его для разработки фосфоритов, бора-тов, железа и других полезных ископаемых.

Применение метода ПВ для добычи цветных металлов известно с XVI в. (Испания). Широкое промышленное освоение-метода связано с добычей меди на руднике Кананея в Мексике (1924 г.) и на Урале (1939-1942 гг.) путем подачи воды с поверхности через скважины. В 1957 г. метод ПВ начал применяться для добычи урановых руд.

В настоящее время метод ПВ применяется для добычи металлов в США, России, Франции, Японии, Германии и других странах. Вопрос же применения метода ПВ для добычи фосфатных и борных руд отражен лишь в патентной литературе. Широкое применение метода ПВ для добычи металлов началось в 60-е годы. В США в 1968 г. методом ПВ было добыто 15% всей меди, а в 1970 г. добыча меди этим методом составила уже 20%. В США ежегодно химическим способом добывается 300 тыс. т меди и 4 тыс. т урана. В капиталистических странах 5% меди¹ добывается методом ПВ. Особенно быстро растет добыча урана методом ПВ. Ведутся исследования по выщелачиванию никеля, марганца, молибдена и других металлов.

Различные аспекты применения метода ПВ для добычи металлов широко обсуждаются в советской и зарубежной литературе. Только в последние годы вышли монографии В.Г. Бахурова и И.К. Рудневой, В.П. Новик-Качана и Н.В. Губкина, Г.Б. Поповой, А.И. Калабина и др. [9-14].

Основными направлениями исследований в этой области являются: оценка минеральной базы и перспектив развития добычи металлов выщелачиванием, изучение физико-химических закономерностей процесса выщелачивания, исследование динамики фильтрации растворов в недрах и влияния геологических и гидрогеологических факторов на ход выщелачивания, исследование способов интенсификации процесса выщелачивания: с целью повышения производительности и степени извлечения полезного компонента, обоснование технологических схем разработки и выбор оборудования.

По вопросам разработки месторождений методом ПВ запатентовано большое число изобретений в России, США, ФРГ и в других странах [14].

2.1. Физико-химические закономерности процесса выщелачивания

Метод ПВ основан на неравновесных химических реакциях твёрдое тело – жидкость, на скорость которых преобладающее влияние, как правило,

оказывает процесс транспортирования растворенного вещества с поверхности твердого тела в основную массу растворителя. ПВ относится к процессам фильтрационным. Теоретической основой процесса ПВ служат законы диффузионной кинетики, подземной гидродинамики, а также химических превращений на границе жидкой и твердой фаз. Однако до настоящего времени не существует законченной теории извлечения компонента из пористых тел. В зависимости от характера пористой среды выщелачивание носит различный характер. Если полезный компонент непосредственно омывается потоком выщелачивающего раствора, толщина диффузионной пленки очень мала и переход в раствор лимитируется лишь присутствием ионов выщелачивающего раствора. В этих условиях полное выщелачивание происходит за время, необходимое для подачи кислоты в количестве, достаточном для реакции ее с присутствующими в руде растворимыми минералами. Если же полезный компонент находится внутри монолитных кусков руды или в ультратонких порах, то перемещение выщелачивающего раствора и продуктов реакции происходит только за счет молекулярной диффузии. Глубина проникновения раствора в монолитные куски руды не превышает нескольких сантиметров.

Наиболее полное изложение теории диффузионного выщелачивания приводится в работе Г.А. Аксельруда. Исследованию кинетики выщелачивания посвящен ряд работ П.П. Веригина.

Выбор растворителя при ПВ зависит от вещественного состава руды и характера химической связи полезного компонента в ней. В качестве растворителя могут применяться вода, растворы кислот (серной, соляной, азотной, сернистой), щелочей (едкий калий, едкий натрий), солей (сернистый натрий, цианистый калий, сульфат окиси железа), аммиак, а также смесь различных растворителей. Например, при добыче меди используют растворы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ или FeSO_4 (сульфат окиси или закиси железа), а также смесь серной кислоты с раствором одной из этих солей. Предложено использовать для выщелачивания меди раствор углекислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Продуктом выщелачивания является продуктивный раствор, способ переработки которого зависит от состава раствора. Из растворов, полученных при выщелачивании медных руд, медь извлекается электролизом или посредством осаждения. Полученная медь подвергается плавке или непосредственно рафинируется. Переработка урансодержащих растворов осуществляется как химическим осаждением с помощью растворов щелочей (NaOH и NH_4OH), так и по методу экстракции органическими растворителями с последующей регенерацией растворов.

Недостаточно полная разработка вопросов физико-химической гидродинамики применительно к выщелачиванию заставляет использовать для решения практических задач метод физического моделирования, позволяющий выявить влияние крупности руды, скорости фильтрации, режима орошения, вещественного состава и др. на переход полезного ископаемого в

раствор.

Кинетика выщелачивания во многом определяется структурой руд и изменением их свойств, вызываемым воздействием выщелачивающего раствора. Так, при кислотном выщелачивании наличие карбонатов и глинистых минералов в руде ведет к разрушению кусков и облегчает доступ растворителя к полезному компоненту. Однако значительное содержание карбонатов приводит к нейтрализации раствора, выпадению нерастворимых осадков, коагуляции пор и прекращению процесса. При содовом выщелачивании урана происходит образование силикатных гелей, также затрудняющих фильтрацию.

Исследования показывают, что в условиях высоких температур и давлений можно переводить в раствор минералы, которые в обычных условиях нерастворимы.

2.2. Технологические схемы подземного выщелачивания

Возможны различные технологические схемы ПВ, из которых наиболее широко применяются схема выщелачивания из проницаемых руд в естественном залегании через скважины и схема с предварительным дроблением скальных руд взрывами с использованием горных выработок для подачи и отвода растворов.

По первой схеме (рис. 2.1) месторождение вскрывается системой скважин, располагаемых рядами, многоугольниками, кольцами. В скважины подают растворитель, который, фильтруясь по залежи, выщелачивает полезные компоненты и затем откачивается через другие скважины. Конструкция скважин для ПВ проста. Одна из скважин представлена на рис. 2.2. Особенностью скважин является применение труб из полиэтилена.

По второй схеме (рис. 2.3) залежь вскрывают подземными горными выработками. Отдельные блоки разбуривают скважинами и производят взрыв. Затем на верхнем горизонте ведут орошение массива рабочим агентом, который стекает вниз под действием силы тяжести, омывает куски руды и растворяет минералы полезного ископаемого. На нижнем горизонте растворы собирают и перекачивают на поверхность для переработки. Орошение ведется периодически. При снижении концентрации продуктивного раствора орошение прекращают и дают выстойку. Режим чередования этих операций определяется опытным путем. Эта схема применяется главным образом на месторождениях, отрабатываемых подземным способом.

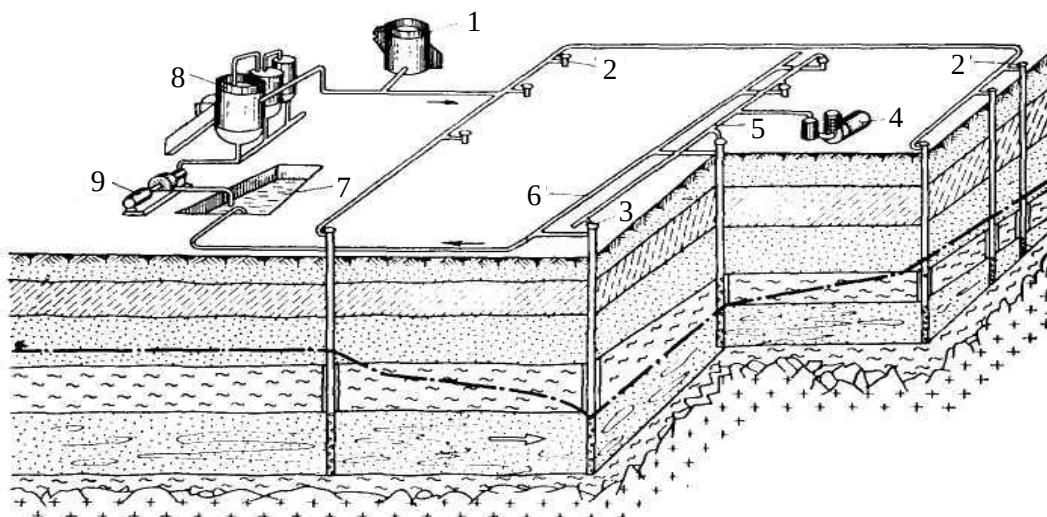


Рис. 2.1. Схема отработки пластового месторождения выщелачиванием: 1 – узел приготовления раствора; 2 – нагнетательная скважина; 7 – дренажная скважина; 4 – компрессор; 5 – воздухопровод для эрлифта; 6 – коллектор для продуктивного раствора; 7 – отстойник; 8 – установка для переработки раствора; 9 – насос.

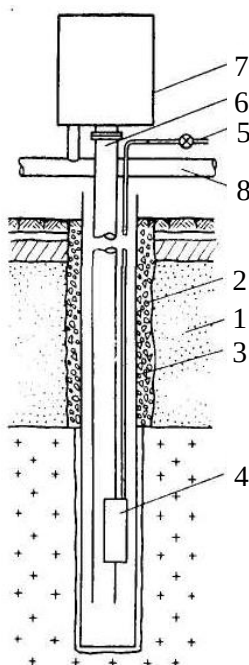


Рис. 2.2. Конструкция дренажных скважин при подземном выщелачивании:

- 1 – пласт полезного ископаемого;
- 2 – гравийная засыпка;
- 3 – колонна обсадных труб с фильтром;
- 4 – смеситель;
- 5 – труба для подачи воздуха;
- 6 – колонна водоподъемных труб;
- 7 – воздухоотделитель;
- 8 – коллектор.

Оборудование для ПВ включает узел приготовления растворителей, систему трубопроводов для подачи их в скважину, оборудование для откачки и перекачки продуктивных растворов, узел переработки растворов.

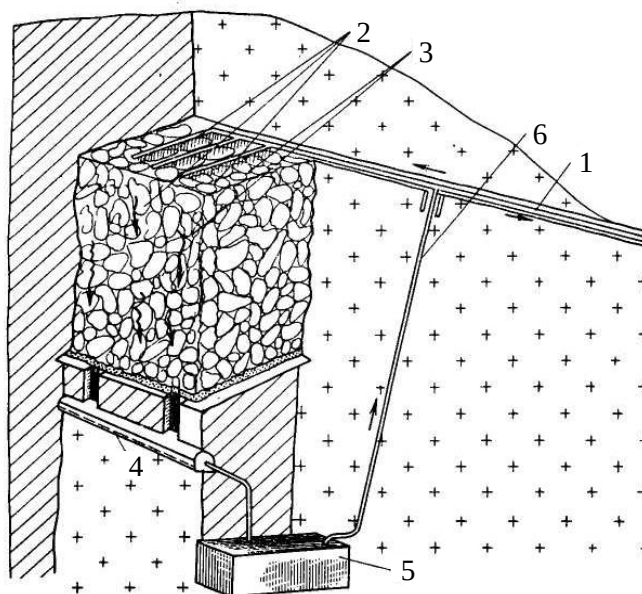


Рис. 2.3. Схема подземного выщелачивания с использованием горных выработок: 1 – трубопровод для рабочих агентов; 2 – трубопровод для орошения рудного массива; 3 – взорванный блок руды; 4 – приемник для продуктивного раствора; 5 – общий раствороприемник; 6 – трубопровод для подъема продуктивного раствора.

2.3. Технологии интенсификации добычи полезных ископаемых способом подземного выщелачивания

При прочих постоянных условиях (характер минерализации, температура, пористость и структура руды, концентрация выщелачивающих растворов и др.) продолжительность и полнота извлечения металлов из руд, во многом определяющие применимость и экономическую эффективность подземного выщелачивания, зависят от фракционного состава замагазинированной руды.

При подготовке крепких руд для выщелачивания требуется технико-экономическая проработка вариантов для определения параметров буровзрывных работ, обеспечивающих передробление руды. Классами крупности руды, определяющими экономичность технологического процесса, выщелачивания, являются классы – 100-0 мм. Применяемые при подготовке крепких руд для выщелачивания параметры буровзрывных работ с использованием взрывных скважин диаметром 85 и 105 мм не обеспечивают высокий выход таких классов. Затраты же на получение мелкокусковой руды с использованием шпуровых зарядов ВВ снижают общую экономическую эффективность выщелачивания. Поэтому в промышленных, условиях ищискивают дешевые способы и средства интенсификации выщелачивания разрушенных и замагазинированных руд.

Одним из основных препятствий па пути развития метода выщелачивания является низкая скорость растворения, обусловленная нахождением металлов в труднорастворимых соединениях. В связи с этим большое внима-

ние уделяется разработке способов интенсификации процесса. Наместились два основных направления исследований – применение бактерии и наложение на выщелачиваемый массив различных полей. Интенсификация процесса выщелачивания может быть достигнута различными способами. К ним относятся подогрев растворителя или предварительный обжиг руды под землей, наложение постоянного электрического тока, высокочастотного электромагнитного поля, воздействие ультразвука и вибрации, а также бактериальное воздействие. Анализ различных способов интенсификации выщелачивания показывает, что все они ускоряют процесс и повышают степень извлечения полезного компонента в несколько раз. Однако они не универсальны и могут применяться в зависимости от условий конкретных месторождений.

Дробление горного массива ядерным взрывом для последующего подземного выщелачивания осуществлено в США (район Саффорд в штате Аризона) на меднорудном месторождении с содержанием меди 0,4% и запасами около 2 млрд. т. Ядерным взрывом (масса заряда 20 кг) на глубине 384 м раздроблен рудный блок диаметром 67 м и высотой 150 м. Последующие циркуляционное выщелачивание и цементация позволяют извлекать 25 т меди в сутки.

Наиболее разработанным в настоящее время является бактериальный метод интенсификации подземного выщелачивания. Луи Пастером установлено, что бактерии играют значительную роль в круговороте веществ в природе, участвуя в превращениях различных элементов. Последующие исследования показали, что микроорганизмы обладают высокой биохимической активностью. Так, одна бактериальная клетка может переработать за сутки количество вещества, во много раз превышающее ее массу. Долгое время считалось, что окисление сульфидов идет чисто химическим путем, и только в 1947 г. американскими микробиологами А. Кальмером и М. Хинклем выделены из кислых рудничных вод микроорганизмы (тионовые бактерии), способные окислять закисное железо и сульфиды металлов. Впоследствии на большинстве рудников, где применяется выщелачивание, в руде и рудничной воде были обнаружены бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* и *Th. thiooxidans*. Через 10 лет многие американские фирмы запатентовали использование бактерий для интенсификации процесса выщелачивания (в 1958 г. фирма Kennecott Copper Co взяла патент на бактериальную регенерацию $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, выщелачивание меди и цинка из бедных руд). Поддерживая благоприятные условия для существования бактерий, создается возможность значительно повысить скорость процесса выщелачивания. Причем роль бактерий заключается как в регенерации отработанного растворителя, так и в окислении сульфидных минералов.

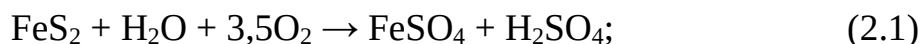
В настоящее время трудами советских ученых С.И. Кузнецова, М.В. Иванова, Г.А. Заварзана, Н.Н. Ляlikовой, Г.А. Дубининой, Г.И. Каравайко, А.И. Голомзика, З.А. Таужнянской, С.И. Полькина и др. заложены

научные основы рудничной микробиологии. Ими изучена роль бактерий в образовании и разрушении месторождений, а также разработаны основы технологии бактериального выщелачивания цветных, редких и благородных металлов.

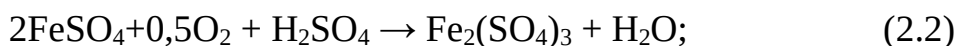
При окислении сульфидных руд превращению подвергаются неорганические вещества и, прежде всего, сульфидная сера. Тионовые бактерии способны развиваться в кислых средах. Бактерии *Th. ferrooxidans* играют при окислении сульфидных руд двойную роль. Они окисляют сульфиды и образуют при окислении закисного железа окись сернокислого железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сильный химический окислитель сульфидов. Бактерии *Th. ferrooxidans* способны окислять сульфидные минералы – пирит, марказит, пирротин, халькопирит, борнит, ковеллин, халькозин, тетраэдрит, эпаргит, арсенопирит, реальгар, аури-пигмент, кобальтин, понтландит, вибларит, бравоит, миллерит, полидемит, антимонит, молибденит, сфалерит, марматит, галенит, геокранит.

По С.И. Кузнецову, сущность процесса выщелачивания меди из сульфидных руд основана на химическом или микробиологическом взаимодействии сернокислого окисного железа с сульфидами меди, железа или другими сульфидными минералами. Для пирита круг процессов может быть выражен:

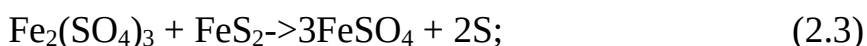
- химически и микробиологически



- с использованием *Th. Thiooxidans*



- химически



- с использованием *Th. Thiooxidans*



Образовавшееся в процессе химической реакции (2.1) сернокислое закисное железо FeSO_4 окисляется в процессе реакции (2.2) до сернокислого окисного железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Разница между химическим и микробиологическим процессами заключается в том, что основной выщелачивающий агент $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ при химическом выщелачивании нужно вводить извне, а при выщелачивании с помощью бактерий он легко регенерируется из сернокислого закисного железа. Кроме того, бактерии быстро окисляют сульфидные минералы, ускоряя тем самым выщелачивание меди из руд.

На интенсификацию процесса выщелачивания оказывают влияние среда и свойства сульфидов.

Энергия кристаллической решетки является мерой стойкости минерала к разрушению, она определяет силы связи отдельных атомов, ионов, а сле-

довательно, и механическую прочность и растворимость. При растворении мы имеем дело с затрачиваемой энергией решетки, освобождаемой энергией гидротации и теплотой растворения (равной термическому эффекту растворения), которая может поглощаться или выделяться.

Известно, что растворимость сульфидов в воде при 18°C измеряется миллионными долями грамм-молекул (для CuS она равна $3,51 \cdot 10^{-6}$ моль/л, для сульфатов она повышается в миллион раз (для CuSO₄ она равна 1,3 моль/л), т. е. чем ниже энергия кристаллической решетки, тем выше растворимость сульфида. Громадное влияние на растворимость оказывает воздействие электрических полей одних ионов (атомов) на электронные оболочки других. Так, поляризация приводит к уплотнению решетки и уменьшению растворимости.

Многими исследователями указывается, что способность сульфидных минералов к окислению определяется как их электродными потенциалами, так и электрическим током, возникающим между минералами с различными потенциалами. На электродный потенциал сульфидных минералов большое влияние оказывают окислительно-восстановительный потенциал среды, содержание в ней ионов водорода, цветных металлов, железа, растворенных газов.

В окислении восстановленных соединений серы практически участвуют тионовые бактерии, которые подразделяются на автотрофные, способные существовать на минеральной среде за счет энергии, выделяющейся при окислении серы и восстановлении ее соединений (или железа), и фиксировать для своего построения свободную углекислоту, и миксотрофные, способные как к автотрофному, так и геотеротрофному образу жизни (за счет органических веществ).

Скорость бактериального выщелачивания зависит от минерального состава, концентрации сульфидов, наличия адсорбентов. Слишком мелкое дробление руды для выщелачивания неприемлемо, так как она становится практически водонепроницаемой и препятствует аэрации.

Как показали опыты, наиболее благоприятна для выщелачивания активная кислотность при pH = 2,5-3. При pH < 2 и pH > 3-5 жизнедеятельность бактерий подавляется. В то же время большинство цветных и редких металлов при столь низких значениях pH переходит в раствор. Наиболее благоприятным для бактериального выщелачивания является раствор, имеющий температуру 20-30°C. При этом обязательна аэрация массива выщелачивания.

Начаты исследования воздействия поверхностно-активных веществ (ПАВ), минеральных солей, магнитного поля на бактериальное окисление различных сульфидов. Однако механизм их воздействия еще недостаточно изучен.

Помимо прямого воздействия на сульфиды микроорганизмы образуют еще сильный окислитель – сернокислое окисное железо и растворитель–

серную кислоту.

Экспериментально установлено, что в начале процесса выщелачивания концентрация металла в продуктивных растворах быстро возрастает вследствие вытеснения поровой воды (рис. 2.4) и изменения pH растворов, достигая максимальной величины. Этот период характеризуется практически постоянной концентрацией металла в растворах. Затем содержание металла в растворах постепенно снижается и требуется значительное время на извлечение оставшегося в руде металла [1]. Как следствие, повышаются непроизводительные затраты, а общий экономический эффект применения процесса выщелачивания снижается. Кроме того, естественное гравитационное движение продуктивных растворов во взорванной рудной массе приводит к тому, что в результате действия капиллярных сил часть этих растворов уходит во вмещающие породы, загрязняя окружающую среду.

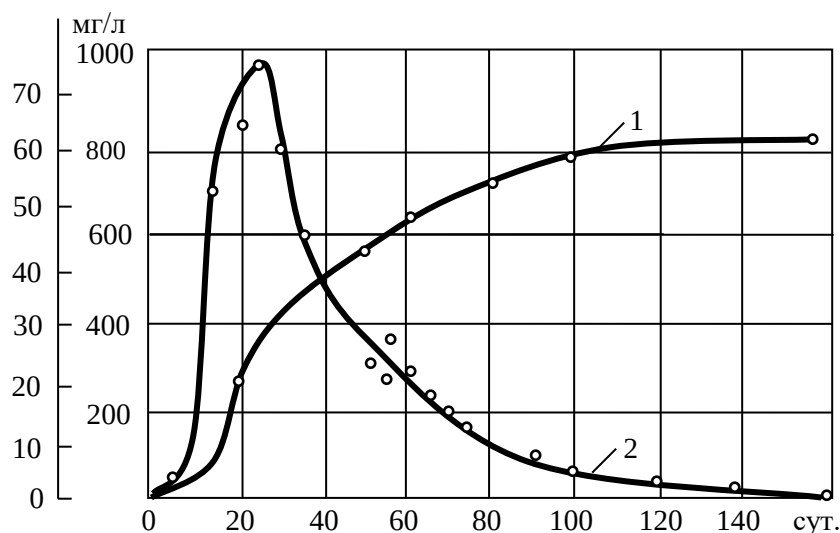


Рис. 2.4. Динамика перехода металла в продуктивный раствор при выщелачивании руды:

1 – извлечение металла; 2 – содержание металла в растворе.

Применение различных методов и средств интенсификации процессов выщелачивания после начала спада концентрации металла в продуктивных растворах способствует сохранению окружающей среды.

При рассмотрении методов интенсификации выщелачивания крепких руд на месте залегания В.Ж. Арене [10] констатирует, что наметились два основных направления исследований в этой области: применение бактерий и наложение на выщелачиваемый массив различных энергетических полей – подогрев растворителя, наложение постоянного электрического поля, высоочастотного электромагнитного поля, воздействие ультразвука и вибрации. Эти методы снижают время выщелачивания и повышают полноту извлечения металла. Однако они не универсальны, сложны, а зачастую неудобны в практическом использовании и избирательны в зависимости от условий конкретных месторождений.

Следует отметить, что опыт промышленных предприятий по разработке и доработке месторождений с использованием способов подземного и кучного выщелачивания позволяет объединить мероприятия, обеспечивающие получение положительных технико-экономических показателей при выщелачивании крепких руд, в две группы.

Первая группа мероприятий на стадии проектирования, освоения и эксплуатации месторождения предусматривает обеспечение приемлемых технико-экономических показателей добычи металлов выщелачиванием по сравнению с традиционными подземным и открытым способами отработки месторождений. Эти мероприятия заключаются в выборе: оптимальных параметров буровзрывных работ для получения руды заданного гранулометрического состава и равномерно распределенного коэффициента разрыхления руды по отбиваемым слоям при известных времени выщелачивания и полноте извлечения металла; оптимальных режимов орошения рабочими растворами и сбора продуктивных растворов, величины $J : T$; технологии бактериального выщелачивания.

Исследования и конкретные разработки данных вопросов имеют самостоятельный характер [1, 9, 13].

Вторую группу составляют мероприятия, направленные, на оперативное вмешательство в процессы выщелачивания руд с целью ускорения введения месторождения в эксплуатацию, более полного извлечения металла из руд, а также увеличения концентрации металла в продуктивных растворах в случае снижения их концентрации ниже допустимой технологическими нормами. Эти мероприятия предусматривают применение различных методов и средств интенсификации выщелачивания, основанных на принципе додрабливания нарушенных руд и пород.

Применяются физические, химические, бактериальные, механические и взрывные методы интенсификации выщелачивания крепких руд.

Физический метод включает наложение полей постоянного электрического тока, высокочастотного электромагнитного поля, воздействие ультразвука и термическое воздействие.

Внешние электрические поля воздействуют на энергию связей молекул в кристаллических решетках и энергию активации ионов и молекул, вступающих в реакцию. Это дает возможность увеличить скорости обменных реакций и переход в раствор некоторых металлов. Скорость растворения меди из медьсодержащих руд в постоянном электрическом поле возрастает в 2-3 раза принципиальная при повышении извлечения металла до 92% [16].

Технологическая схема (рис. 2.5) предусматривает наложение на массив замагазинированной и выщелачиваемой руды электрических полей с помощью электродов. Скважины для их размещения бурят на полную высоту блока. Для создания оптимальных конфигураций электрических полей применяют различное расположение скважин. Электроды также могут иметь различные размеры и перемещаться по скважинам.

Экспериментально подтверждено ускорение процесса выщелачивания руды Коунрадского месторождения при кратковременном воздействии высокочастотного электромагнитного поля: для окисленной руды в 3-4 раза, для сульфидной – в 2-2,5 раза. Смешанные руды Кальмакырского месторождения при обработке этим методом выщелачиваются быстрее в 5-6 раз, а отделенные – в 3,5-4 раза. При непрерывном воздействии электромагнитного поля скорость выщелачивания увеличивается в 15-40 раз.

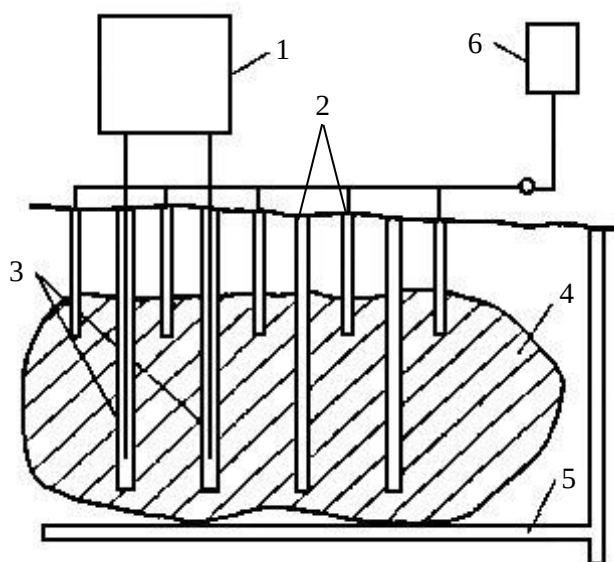


Рис. 2.5. Принципиальная схема интенсификации выщелачивания с применением высокочастотного генератора:

- 1 – высокочастотный генератор с источником высоковольтного напряжения;
- 2 – скважины для подачи растворов; 3 – электроды; 4 – руда; 5 – сборный штрек;
- 6 – емкость для рабочих растворов.

Интенсивные ультразвуковые колебания являются эффективным средством воздействия на горную массу: изменяют скорость и характер растворения и кристаллизации, ускоряют гетерогенно-диффузионные реакции. Частицы среды приходят в колебательное движение и смещаются друг относительно друга. Смещение проявляется в виде потоков, приводящих к интенсивному перемешиванию среды. Скорость естественного движения жидкости в капиллярах повышается в десятки раз. Разрушающее действие ультразвука зависит от свойства жидкости, частоты волн и длительности их воздействия, химической стойкости, крепости и структуры руды.

В соответствии с технологической схемой из выработки 1 под блок 2 (рис. 2.6) замагазинированной руды 3 бурят скважину 4. Последовательным взрыванием серии зарядов взрывных веществ (ВВ) под блоком формируют полость 5 с последующим заполнением ее рабочим телом 6, например песком, гранулометрический состав которого на порядок меньше гранулометрического состава взорванной руды. Скважину обсаживают трубной колонной 7 с фильтром, снабженным источником ультразвуковых колебаний.

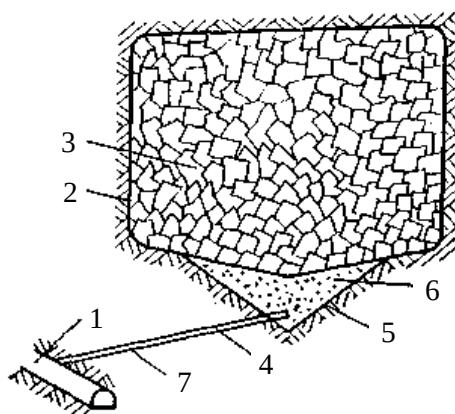


Рис. 2.6. Интенсификация выщелачивания замагазинированной руды с использованием ультразвуковых колебаний.

Включенный источник ультразвука обеспечивает воздействие ультразвуковых колебаний на рабочее тело. В результате скорость перемещения продуктивных растворов, обогащенных металлом, по капиллярам рабочего тела в направлении от блока к фильтру возрастает в десятки раз.

При выщелачивании медьсодержащих руд в ультразвуковом поле руду с $J : T = 5 : 1$ обрабатывали ультразвуком частотой 18,8 кГц и интенсивностью около $2,8 \text{ Вт/см}^2$ в течение 50-60 мин.

Установлено, что выщелачивание хризоколлы ускоряется в 2,4 раза при крупности руды – $10+3 \text{ мм}$, в 1,8 раза при крупности – $2+1 \text{ мм}$ по сравнению с выщелачиванием меди при механическом перемешивании и температуре $+50^\circ\text{C}$. В ультразвуковом режиме при изменении температуры руды от $+20^\circ\text{C}$ до $+50^\circ\text{C}$ извлечение металла составило соответственно 30,3 и 99,75 %, а при механическом перемешивании – 21,9 % и 50,6 %. Соединения никеля в ультразвуковом поле извлекаются в 10 раз быстрее, чем без воздействия ультразвука.

Перспективным является термическое разрушение рудного материала, включающее поверхностное разрушение, внутреннее нагревание и тепловое ослабление. Эти разновидности физического метода используют эффект разрушения пород вследствие воздействия высокого теплового градиента в приповерхностных слоях пород, термических напряжений в массиве и за счет снижения механической прочности под действием тепла, что улучшает условия проникновения растворителя и увеличивает интенсивность выщелачивания.

Основными недостатками физического метода являются громоздкость оборудования, сложность в эксплуатации, большая энергоемкость и значительные затраты времени.

Химический метод интенсификации применяют в процессах эксплуатации месторождений при снижении концентрации металла в продуктивных растворах до минимального предела. Он предусматривает использование различных режимов орошения солей с высоким содержанием кислорода,

поверхностно-активных веществ, концентрированных растворов кислот.

Основной целью метода является насыщение замагазинированной руды кислородом или паром, что способствует окислению и растворению первичных сульфидных минералов. Процесс выщелачивания рекомендуется вести при температуре 90°C.

Наиболее простым, недорогим и эффективным средством введения кислорода в замагазинированную руду является ее орошение в различных режимах рабочими растворами. Для этого орошение руды производят периодически путем подачи раствора-реагента и «выстаивания» блока замагазинированной руды без него. Рудничный воздух насыщает кислородом трещины и пустоты между кусками.

Введение в горную породу ПАВ способствует ослаблению структурных связей и понижению прочности рудных кусков вследствие формирования тангенциальных сил в зоне микротрещин, что способствует их большему раскрытию и увеличению, таким образом, поверхности контактирования рабочих растворов с рудой при дополнительном разрушении ее кусков.

Основным реагентом при выщелачивании металла из руд является серная кислота. При взаимодействии с карбонатными рудами с течением времени происходит коагуляция пор, которая увеличивается с повышением концентрации раствора кислоты. Так, при увеличении концентрации кислоты с 5 до 50 г/л и постоянном содержании CaCO_3 коэффициент фильтрации (в % от исходного) уменьшается с 61 до 19 соответственно [3].

Для улучшения фильтрационных свойств пород, их водопроницаемости и интенсификации выщелачивания нередко повышают гидростатическое давление и снижают концентрацию серной кислоты. При переработке молибденово-урановых руд в Бразилии извлечение молибдена обычным способом составило 90%, урана – 31 %. Обработка руды концентрированной серной кислотой при высоких температурах позволила достичь извлечения урана до 93%.

Бактериальное выщелачивание сульфидных и сульфидно-окисленных руд является одним из путей эффективного обогащения руд на месте их залегания [12] и применяется в основном для выщелачивания минералов меди и урана. Выделенный из кислых рудничных вод штамм «тиобациллиус феррооксиданс» окисляет в условиях высокой активной кислотности практически все сульфидные минералы. Установлено, что микроорганизмы ускоряют процесс окисления труднорастворимых металлов. Скорость бактериального окисления сульфида цинка в присутствии пирита возрастает в 7 раз [18]. Однако различные сульфиды цинка окисляются микроорганизмами с неодинаковой скоростью. Так, например, из мармартита за 1 месяц извлекается 89% цинка, а из сфалерита – 11 %. «Тиобациллиус феррооксиданс» окисляет и сульфиды никеля. Извлечение никеля в раствор из миллерита и бравоита за 15 дней составляет 90%. При окислении кобальтина этими бактериями извлечение кобальта в раствор увеличивается примерно в 75 раз по

сравнению со стерильной технологией.

Наиболее эффективное влияние бактерий наблюдается при оптимальном измельчении руды, кислотности рабочих растворов (для меди, например, $\text{pH} = 3,0$), обильной аэрации, оптимальной температуре ($20^{\circ}\text{--}35^{\circ}\text{C}$), добавке минеральных солей ПАВ (Твин – 20, Тритон X – 100). Однако период быстрого роста бактерий не соответствует периоду наибольшей скорости выщелачивания.

Извлечение металла из бедных руд интенсифицируется с помощью тиноновых бактерий. При орошении руды раствором Летена с концентрацией железа 10 г/л и $\text{pH}=2$ за 69 дней извлекается 83,1 % металла. Сульфат закиси железа окисляется до сульфата окиси железа, который используется для выщелачивания. Это ускоряет растворение металла в начале процесса в 4-5 раз.

Применяемый на практике механический метод интенсификации выщелачивания руд заключается в частичном выпуске замагазинированной руды при начале спада концентрации металла в продуктивном растворе. При перемещении руды происходит ее неоднократное повторное разрушение, а также ликвидация канализированных протоков, сформированных при первоначальном выщелачивании.

При кучном выщелачивании (КВ) для его интенсификации производят механическое перемещение верхних слоев горной массы рыхлителями или бульдозерами. Этот метод интенсификации прост и оперативен в исполнении. Весьма перспективным представляется применение в основании куч надувных емкостей, предназначенных для шевеления куч при надувании и выпуске из емкостей воздуха или воды.

В промышленных условиях использован взрывной метод интенсификации подземного и кучного выщелачивания крепких руд путем повторного разрушения ранее взорванных пород [9, 18]. Метод заключается в размещении жидких, суспензированных или твердых ВВ в ранее разрушенных породах с последующим их взрыванием с целью получения гранулометрического состава, заданного, техническими условиями выщелачивания.

Для интенсификации извлечения металла при подземном выщелачивании крепких руд авторами разработан способ многократного разрушения руды взрывом жидкого ВВ [19]. При введении в раздробленную руду жидкое ВВ заполняет трещины, пустоты и формирует объем смоченной жидким ВВ руды.

Расход жидкого ВВ регулируют количеством скважин и их дебитом, инициирование, осуществляют обычным способом. Поглощение жидкого ВВ породой определяется ее проницаемостью, давлением нагнетания, физико-механическими свойствами породы и жидкого ВВ. Технологически этот способ заключается в следующем.

Руду, отбитую взрывом, орошают химическим реагентом и происходит выщелачивание металла. При начале спада извлечения металла в блоке руду

повторно дробят таким образом, чтобы, обеспечив ее дополнительное разрушение, добиться сохранности горных выработок и технологического оборудования. В секции I (рис. 2.7) руда находится в стадии выщелачивания после первичного дробления, в секции II – в стадии подготовки к повторному дроблению взрывом жидкого ВВ, введенного в руду, в секции III – в стадии выщелачивания после доразрушения, в секции IV, V – соответственно в стадии подготовки к вторичному разрушению и выщелачиванию.

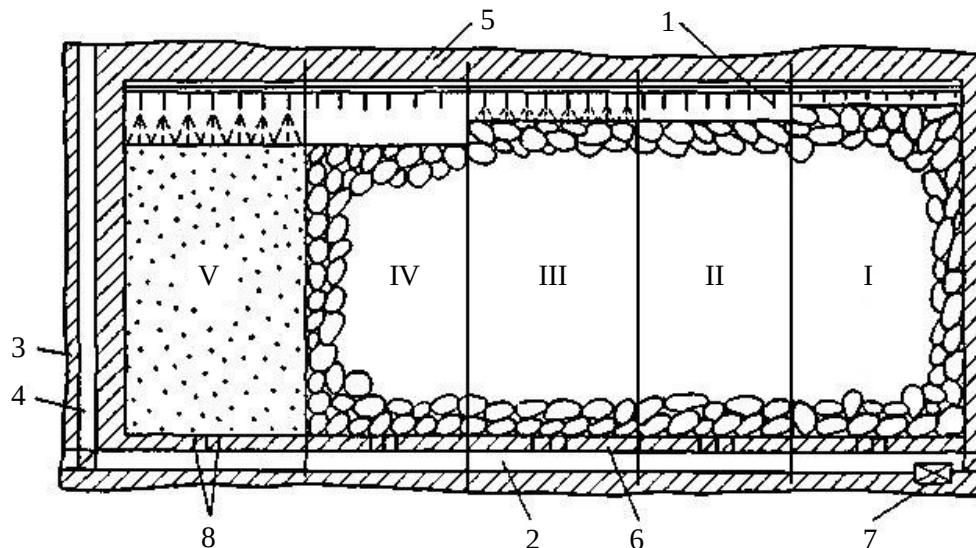


Рис. 2.7. Технологическая схема повторного дробления руды в блоке подземного выщелачивания:

1 – оросительные установки; 2 – штрек; 3 – междукамерный целик; 4 – восстающий; 5 – потолочина; 6 – днище блока; 7 – установка для сбора раствора; 8 – скважины для сбора раствора; I-V – секции блока.

Повторное разрушение руды выполняют до получения целесообразной степени измельчения, определяемой стоимостью комплекса работ по добыче металла.

Применение жидких ВВ в связи с исключением или резким снижением объема бурения взрывных скважин и возможностью многократного повторения взрывания весьма полезно для достижения заданной степени дробления горных пород взрывом.

Экономический эффект применения жидких ВВ в целях доразрушения замагазинированной руды определяется стоимостью дополнительно полученного металла при относительно небольших затратах на приобретение, транспортировку жидкого ВВ и размещение его в замагазинированной руде

$$\Delta \mathcal{E} = \frac{\gamma \alpha_c}{100} (\xi_1 - \xi_0) \mathcal{C} \eta_1 - P_{\text{бвр}}, \quad (2.5)$$

где γ – выход металла, %; $\Delta \mathcal{E}$ – экономический эффект, грн./т; α_c – содержание металла в руде, кг/т; ξ_1 – доля выщелоченного металла после повторно-

го дробления руды в блоке; ξ_0 – то же, после первичной отбойки руды; Ц – стоимость металла, руб./кг; η_1 – коэффициент стоимости взрывных работ в общей стоимости добычи металла; $P_{\text{бвР}}$ – затраты на доразрушение 1 т руды, грн/т.

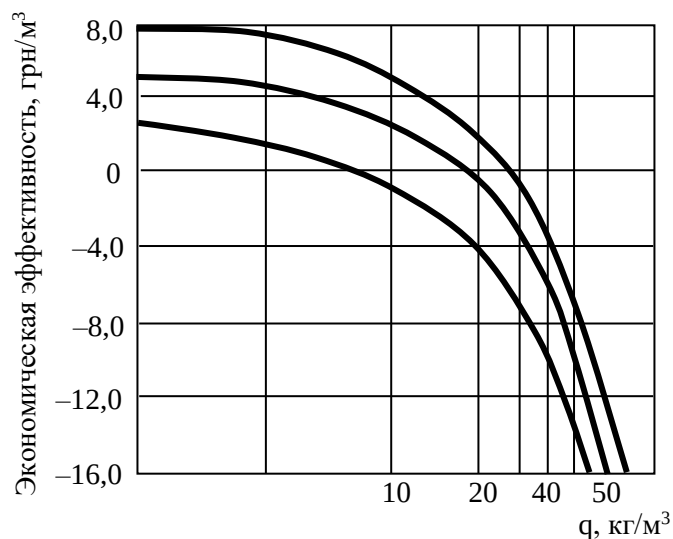


Рис.2.8. Экономическая эффективность применения жидких ВВ:
1,2,3 - содержание металла в руде, соответственно 0.12; 0.08; 0,04 усл. ед.

Исходными данными для расчета экономической эффективности применения жидких ВВ в условиях конкретного месторождения являются: время выщелачивания – 1 год, средний линейный размер куса до взрыва – 75 мм, эффективный коэффициент диффузии – $3,54 \cdot 10^{-3}$ см²/сут, стоимость 1 т жидкого ВВ – 253 руб., снижение времени выщелачивания – на 25%, коэффициент стоимости взрывных работ в общей стоимости добычи металла – 0,25. На данной стадии изученности явлений выщелачивания использование жидких ВВ в условиях повторного разрушения руд в подземных блоках технически целесообразно и экономически выгодно при содержании металла в руде не менее чем 0,4 от рядового и удельном расходе жидких ВВ не выше 10 кг/м³ (рис. 2.8).

Известна и другая технология интенсификации выщелачивания металла из замагазинированных руд взрыванием зарядов ВВ, размещаемых в практически ненарушенном массиве горных пород. В рассматриваемой схеме при первичном выщелачивании в момент начала спада максимальной концентрации в продуктивном растворе (рис. 2.9) для разрушения замагазинированной руды производят отбойку вмещающих пород висячего бока взрыванием зарядов ВВ в скважинах, пробуренных по этому боку вдоль границ блока, и продолжают выщелачивание. В момент очередного спада максимальной концентрации металла в продуктивном растворе аналогичным образом осуществляют дополнительное разрушение замагазинированной руды подрывом вмещающих пород лежащего бока и ведут выщелачивание металла до практически возможной степени его извлечения. В случае

практической необходимости и технической возможности выполняют повторные циклы буровзрывных работ.

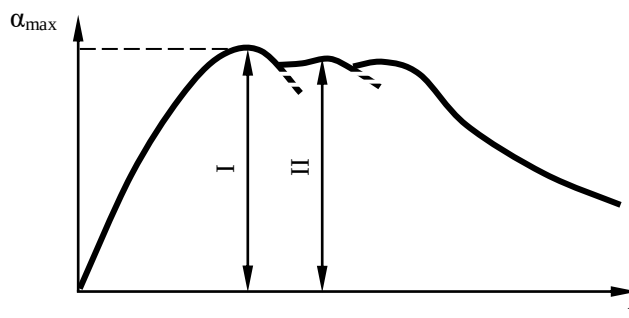


Рис. 2.9. Изменение размера куска при повторном разрушении замагазинированной руды: I, II – секции блока.

Разрушение вмещающих пород, прилегающих к блоку замагазинированной руды, обуславливает дополнительное разрушение руд в блоке, средняя величина куска уменьшается, тем самым, вызывая более быстрое и полное выщелачивание. Кроме того, эти факторы способствуют ликвидации сформированных ранее канализированных протоков в местах, где процесс выщелачивания идет недостаточно полно и быстро.

Технологическая сущность способа: из буровых камер во вмещающих породах висячего и лежащего боков бурят веера скважин, располагая их параллельно стенкам блока замагазинированной руды. В начале спада максимальной концентрации металла в продуктивных растворах при первичном выщелачивании скважины висячего бока заряжают ВВ и взрывают, разрушая замагазинированную руду и ликвидируя сформировавшиеся канализированные протоки.

В начале спада максимальной концентрации металла $\alpha_{\max}$ в продуктивных растворах при вторичном выщелачивании заряжают скважины лежащего бока, подвергая доразрушению замагазинированную руду и ликвидируя вновь сформировавшиеся канализированные протоки; вновь выполняют выщелачивание руды до практически возможной степени извлечения металла.

На ряде рудников внедрен способ интенсификации подземного и кучного выщелачивания крепких руд с применением повторных буровзрывных работ [20]; во взорванной рудной массе бурят скважины, заряжают их и взрывают (рис. 2.10).

Из существующих методов интенсификации добычи металлов: выщелачиванием наиболее распространенными являются химический, бактериальный и взрывной. Эти методы применяются в зависимости от горно-геологических и технических условий конкретных месторождений. С точки зрения простоты и оперативности исполнения наиболее эффективным является метод с использованием энергии взрыва жидких, суспензированных и твердых химических ВВ.

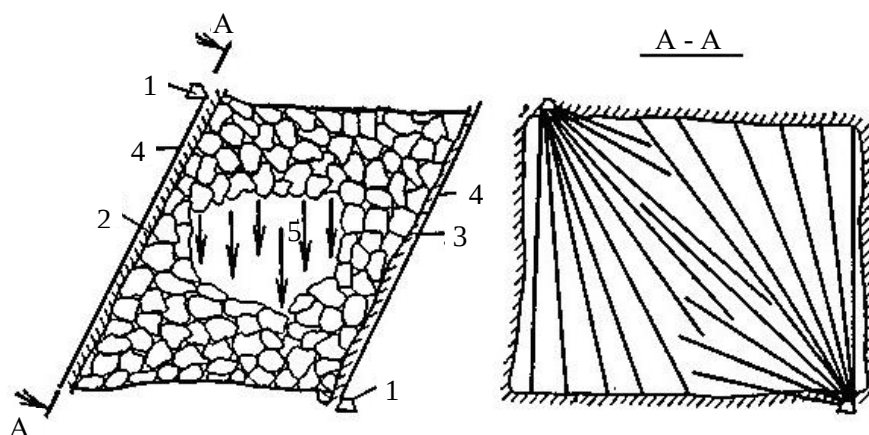


Рис. 2.10. Технология ведения взрывных работ при интенсификации отработки месторождения подземным выщелачиванием:

1 – буровая камера; 2 – висячий бок; 3 – лежащий бок; 4 – скважины; 5 – руда.

2.4. Перспективы развития подземного выщелачивания

Одной из причин широкого применения метода ПВ для добычи металлов является уменьшение их запасов, доступных для эффективной разработки обычными способами. Возможно следующее подразделение месторождений, перспективных для выщелачивания.

Руды зоны окисления сульфидных месторождений. Руды урана и меди в этой зоне находятся в виде легкорастворимых минералов. Руды сильно разрушены и поэтому легко вскрываются. Запасы их незначительны, так как они в большинстве своем уже отработаны. Выщелачивание окисленных руд весьма эффективно. Так, на руднике Мотояма (Япония) методом микробиологического выщелачивания ежемесячно добывают до 100 т меди [14].

Месторождения в сильно обводненных и неустойчивых осадочных породах. Сюда относится большое число эпигенетических месторождений урана, сформировавшихся в зоне перехода от окислительной к восстановительной обстановке. Проницаемость руд обеспечивает высокое извлечение урана при высокой производительности. В то же время при обычных способах разработки этих месторождений часто наталкиваются на непреодолимые трудности. В.Т. Бахуров [15] отмечает, что капитальные затраты и себестоимость добычи на таких месторождениях вдвое меньше, чем при подземной отработке. Подземные воды из фактора, мешающего разработке, превращаются в благоприятный фактор.

Забалансовые участки месторождений, отработанных обычными способами. Производительность труда при отработке таких участков возрастает в 3-5 раз, что объясняется высокой эффективностью выщелачивания, во многом обусловленной использованием готовых подземных выработок.

Крупные и глубоко залегающие месторождения с бедными рудами.

Проект разработки порфириров с содержанием меди 0,41%, разработанный в США, ежегодно позволит добывать 1,3 млн. т руды. Всего в районе Аризонских гор может быть добыто 2 биллиона т руды. Разрыхление залежи намечается производить ядерным взрывом.

Отвалы на действующих предприятиях и отработанных месторождениях. Отвалы обычно содержат значительное количество полезных компонентов. Благодаря простоте и доступности выщелачивание меди и урана из отвалов ведется на многих предприятиях.

Медные руды применительно к процессам выщелачивания подразделяют на сульфидные, окисленные и смешанные [11]. Сульфидные руды представлены труднорастворимыми минералами и требуют предварительного окисления или же различных интенсифицирующих воздействий. С ним связаны перспективы развития добычи меди, так как подавляющая часть запасов меди представлена этими рудами. Окисленные руды содержат наиболее растворимые минералы меди. Особенно перспективны хризокolloвые руды, трудно поддающиеся обогащению при обычных способах добычи. Смешанные руды, содержащие как окисленные, так и сульфидные минералы, встречаются на месторождениях всех типов. Они легко выщелачиваются, однако степень извлечения меди зависит от соотношения окисленных и сульфидных минералов.

Месторождения урана Д.Я. Суражский подразделяет на осадочные морского происхождения (ураноносные сланцы, фосфориты, глины с костными остатками, ураноносные морские песчаники, известняки и др.) и месторождения в континентальных песчаниках, конгломератах, гидротермальные месторождения и др. Месторождения представлены пластообразными, столбообразными, жилообразными, линзообразными и гнездообразными залежами. Гидротермальные месторождения представлены тонкими жилами в трещинах отрыва и скалывания. Значительные запасы урана сосредоточены на осадочных месторождениях, однако руды в них чаще всего связаны со слабопроницаемыми породами, что является одним из основных препятствий для применения метода выщелачивания.

В перспективе метод выщелачивания, по-видимому, вытеснит обычные способы разработки. Основным препятствием для его применения являются медленность процесса растворения, низкая растворимость многих рудных минералов (например, сульфидов) и слабая их проницаемость. В этой связи большие надежды возлагают на применение ядерной энергии для разрыхления руд, совершенствование микробиологических способов выщелачивания и использование электрических, электромагнитных и ультразвуковых полей для интенсификации процесса выщелачивания.

Глава 3. КУЧНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

3.1. Опыт кучного выщелачивания урана на горнодобывающих предприятиях бывшего СССР

3.1.1. Быкогорское месторождение Лермонтовского горно-химического рудоуправления

При добыче балансовой руды, попутно добытая забалансовая руда отсортировывалась на РКС и перерабатывалась в картах траншейного выщелачивания. В период ведения геологоразведочных работ на месторождении (1949-1953 гг.) вскрытие производилось разведочными штольнями на различных горизонтах. На устьях этих штолен были отсыпаны отвалы горнорудной массы без разделения на пустую породу и забалансовую руду, которые позднее после радиометрической съемки были задокументированы, и участки отвалов, пригодные для выщелачивания, были вывезены к штольне 11, где переработаны на опытной установке траншейным выщелачиванием.

Стимулами для организации процесса кучного выщелачивания (КВ) послужили положительные результаты переработки забалансовых руд на траншейной установке и значительные объемы отвала штольни 11, благоприятно расположенные в долине балки. В нижней части балки был оборудован растворосборник емкостью 3000 м³, основание и стенки которого представлены плотными водоупорными мергелями.

С переходом на КВ в переработку были вовлечены забалансовые руды, выдаваемые на поверхность от горнопроходческих работ, а также ранее заскладеированные на отвале штольни 11. Вся горнорудная масса с проходческих работ поступала на РКС и после сортировки отсыпалась в определенных частях отвала. Определить объемы забалансовых руд, ранее заскладеированных на отвале, было невозможно, поэтому контроль эффективности КВ осуществлялся по концентрации металла в продуктивных растворах.

Орошение отвала производилось с помощью специальной оросительной системы, выполненной из перфорированных труб диаметром 40-50 мм (рис. 3.1). Отработка отвала осуществлялась секционнo, по мере его наращивания. Питание оросительной системы велось из того же нагнетательного трубопровода, по которому растворы подавались в блоки ПВ. По истечении 2-3 месяцев, когда содержание урана в растворах на выходе составляло 5-6 мг/л, оросительная система переносилась на свежeотсыпанную руду, где цикл выщелачивания повторялся. Чередование секций (участков) выщелачивания отвала позволяло планомерно осуществлять добычу урана способом КВ.

КВ урана из забалансовых руд месторождения осуществлялось при следующих показателях:

- 1) коэффициент разрыхления заскладеированной руды на отвале со-

ставлял 1,6;

2) скорость просачивания растворов через заскладированную руду была в 6-8 раз выше, чем в замагазинированной руде в подземных блоках и составляла 30-40 м/час;

3) высота орошаемого слоя забалансовой руды, особенно в начальный период внедрения КВ, была небольшой по сравнению с блоками ШВ.

В силу указанных факторов содержание металла, в растворах КВ было в 2-3 раза ниже, чем в продуктивных растворах, выдаваемых из блоков.

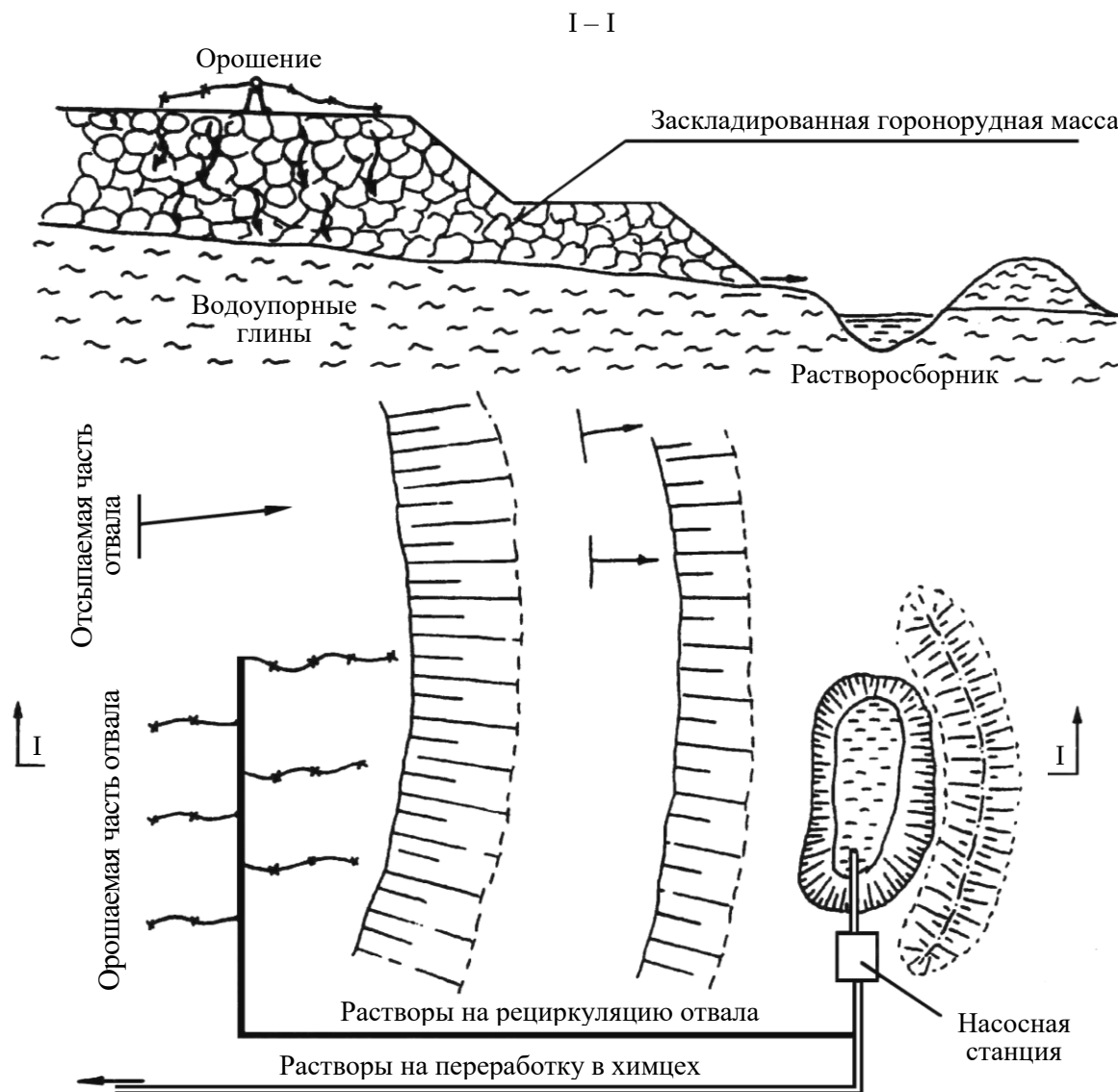


Рис 3.1. Принципиальная схема кучного выщелачивания.

На руднике были применены 2 схемы КВ. В начальный период при переработке растворов по экстракционной схеме, требующей повышенного содержания перерабатываемых растворов (60-80 мг/л), применялась рециркуляционная схема. Орошение отвала производилось по замкнутому кругу (растворосборник – отвал). Подкисление рабочих растворов осуществлялось добавлением серной кислоты непосредственно в растворосборник. После

необходимого насыщения раствора ураном, он поступал в химцех на переработку. При переходе переработки растворов по сорбционной схеме, увеличении высоты отвала, технология КВ была переведена на режим орошения, идентичный применяемому для ШВ (орошение, сбор и переработка продуктивных растворов, доукрепление рабочих растворов кислотой, орошение). Такая схема применялась до прекращения кучного выщелачивания на руднике. При выщелачивании забалансовых руд на поверхности контроль полноты извлечения металла производился так же, как и в блоках ШВ, методом сравнения. Для этого учитывалось количество металла в исходном сырье для выщелачивания и в продуктивном растворе. Среднее содержание металла в отгружаемой на карты горнорудной массе определялось по результатам вагонеточного учета на РКС или радиометрического опробования автосамосвалов. Каждая траншея имела определенные геометрические размеры, поэтому количество загруженной для переработки руды и металла определялось с помощью элементарных арифметических расчетов.

Траншейное выщелачивание урана велось с 1961 г. по 1965 г. За этот период среднее его содержание в растворах составило 46 мг/л, а извлечение – 67,8% при среднем содержании в горнорудной массе 0,019%. КВ урана велось с 1966 г. и продолжалось до 1990 г. Среднее содержание металла в продуктивных растворах было 25 мг/л, извлечение из растворов – 56,0%.

3.1.2. Месторождения Ленинабадского ГХК

Месторождение Чаркесар II

В период 1972-1978 гг. на месторождении Чаркесар II проводилось КВ отвалов РОФ и забалансовых руд, заскладированных в отвале объемом 100 тыс. т со средним содержанием урана 0,021%. Отвал площадью 4000 м² был разбит на зоны по 200 м², которые поочередно орошались карбонатными растворами с содержанием кальцинированной соды 2-17 г/л, при карбонатности 1,2-1,9 г/л. Расход кальцинированной соды при этом составил 80-100 кг/кг, потери в среднем не превышали 15%. В 1972-1974 гг. орошение отвала производилось сезонно с мая по октябрь с использованием шахтных вод с содержанием урана в них 3-8 мг/л, а с 1975 г. по 1978 г. – маточными растворами сорбции с содержанием урана от 0,66 да 23 мг/л. Продуктивные растворы КВ перерабатывались на той же технологической установке, что и растворы ШВ, но на специальной колонке. Позднее был сформирован отвал забалансовой руды со средним содержанием урана 0,02% для кислотного выщелачивания.

Месторождение Алатаңга

Месторождение расположено в эндоконтакте крупного субвулканического массива кварцевых порфиров и приурочено к узлу сопряжения трех

крутопадающих глубинных разломов. Большое влияние на локализацию руд месторождения помимо формы интрузии граносиенит-порфиров оказали дорудные разломы и многочисленные сопряженные с ними геологические разрывы, обусловившие сильную трещиноватость рудоносного блока. Руды – смолково-черниевые с сульфидами с содержанием карбонатов до 3-5%. Запасы балансовых руд отрабатывались в основном системой слоевого обрушения. На поверхности зоны обрушения представлены единичными провалами и зонами сдвижения пород.

С 1976 г. на месторождении производилось КВ отвалов РОФ и РКС.

Отвалы забалансовых руд и хвостов РОФ, используемые для КВ, размещались на крутом склоне горы в 4-5 км от промплощадки рудника. Транспорт рудной массы и отсыпка отвалов для КВ производились автосамосвалами. КВ велось сезонно в период положительных температур (с марта-апреля по ноябрь-месяц). Рабочие растворы подавались до орошаемого участка по магистральному трубопроводу (нержавеющая сталь, диаметр 159 мм), в пределах участка орошения – по трубам из нержавеющей стали диаметром 219 и 80 мм.

Выщелачивание рудных отвалов велось растворами серной кислоты с концентрацией 6-8 г/л. Одновременно орошалось 2000 м² площади отвала (карта, 40 × 50 м). Плотность орошения – 75 л/час · м². Продолжительность орошения одной карты составляла 3-3,5 месяцев. Орошение рабочих карт осуществлялось с помощью металлических вращающихся форсунок с диаметром орошения 8-10 м (на одну форсунку) при одновременной работе 25-30 форсунок. Продуктивные растворы самотеком стекали по склону горы и собирались в бетонный растворосборник емкостью 400 м³. К растворосборнику через перемышку примыкал аварийный растворосборник емкостью 250-300 м³. Продуктивные растворы насосами типа 5ГР перекачивались на технологическую установку по магистральному трубопроводу (нержавеющая сталь, диаметр 159 мм). После сорбции маточные растворы поступали в резервуар-смеситель, доукреплялись серной кислотой и насосами 4МСК (4 шт., производительностью 60 м³/час, 2 рабочих, 2 резервных) подавались на орошение. Технологическая установка по переработке продуктивных растворов состояла из сорбционной колонны (d = 2,5 м, h = 6,0 м, Q = 150-200 м³/час), колонны десорбции, узла приготовления рабочих растворов, склада кислоты. Сорбция урана из продуктивных растворов осуществлялась на ионообменный сорбент – смолу АМП.

В табл. 3.1 приведены отчетные данные по КВ урана за 1976-1978 гг. на месторождении Алатаньга. Калькуляция себестоимости 1 кг урана, полученного способом КВ на месторождении Алатаньга, приведена в табл. 3.2.

Таблица 3.1

**Технико-экономические показатели получения урана способом КВ
на месторождении Алатаньга в период 1976-1978 гг.**

Наименование показателей	Ед. изм.	1976 01.09- 30.11	1977 01.01- 30.09	1978 01.01- 30.09
Закислено горной массы	т	100000	200000	200000
Содержание урана	%	0,01	0,01	0,01
Количество урана	кг	10000	20000	20000
Получено продуктивных растворов	м ³	144000	344400	287980
В них содержание: до сорбции:				
кислоты	г/л	0,23	0,5	0,5
урана	мг/л	38	25,3	31
после сорбции:				
кислоты	г/л	9,0	10,0	10,0
урана	мг/л	5	5	5
Получено урана в продуктивном растворе	кг	4750,8	7008,2	7522
Извлечения урана в раствор из закисленной горной массы	%	47,5	35,0	37,6
Извлечения урана из растворов сорбции	%	86,8	80,2	85,7
Расход на 1 кг урана:				
- электроэнергии	кВт-ч	40,0	74,0	70,0
- кислоты	кг	230	200	154,6
- бикарбонат аммония	кг	25,3	16,0	15,6
- смолы	кг	—	0.1	—

Таблица 3.2

**Калькуляция себестоимости 1 кг урана, полученного способом КВ
на месторождении Алатаньга, усл. ед.**

Статьи затрат	Затраты по годам		
	1976 г.	1977 г.	1978 г.
Материалы	12,93	12,40	10,85
Энергозатраты	1,19	2,41	2,54
Зарплата с отчислениями	4,18	4,28	4,50
Погашение ГПР	—	—	—
Цеховые расходы	7,36	4,28	3,32
Амортизация горного комплекса	7,36	7,13	7,04
ИТОГО	33,22	30,50	28,25
Общезаводские расходы	0,59	0,33	0,68
Транспортные расходы	—	0,11	0,20
ПОЛНАЯ СЕБЕСТОИМОСТЬ	33,81	30,94	29,13

В период 1972-1978 гг. на месторождении Чаркесар II проводилось КВ отвалов РОФ и забалансовых руд, заскладированных в отвале объемом 100 тыс. т со средним содержанием урана 0,021%. Отвал площадью 4000 м² был

разбит на зоны по 200 м², которые поочередно орошались карбонатными растворами с содержанием кальцинированной соды 2-17 г/л, при карбонатности 1,2-1,9 г/л. Расход кальцинированной соды при этом составил 80-100 кг/кг, потери в среднем не превышали 15%. В 1972-1974 гг. орошение отвала производилось сезонное (с мая по октябрь) с использованием шахтных вод с содержанием урана в них 3-8 мг/л, а с 1975 г. по 1978 г. – маточными растворами сорбции с содержанием урана от 0,66 до 23 мг/л. Продуктивные растворы КВ перерабатывались на той же технологической установке, что и растворы ШВ, но на специальной колонке. Позднее был сформирован отвал забалансовой руды со средним содержанием урана 0,02% для кислотного выщелачивания.

Кроме того, в 1975 г. было получено 45000 м³ продуктивных растворов, содержащих 1892 кг урана.

3.1.3. Месторождения Киргизского ГРК

Месторождение Кызыл-Сай

С 1975 года на предприятии проводилось КВ отвалов забалансовых руд и хвостов РОФ. Формирование отвала было начато в 1973 году и по состоянию на 01.01.79 г. в отвал было заскладировано более 500 тыс. т забалансовой руды и хвостов РОФ со средним содержанием урана 0,025%.

Сводные данные по количеству переработанных растворов и полученной готовой продукции приведены в табл. 3.3, калькуляция себестоимости – в табл. 3.4.

Таблица 3.3

**Количество урана, полученного методом кучного выщелачивания
за период с 1975 по 01.06.1979 г.**

№ карты	Запасы, принятые к КВ			Подано рабочих растворов, м³	Получено урана, кг
	Руда, тыс. т	Содержание урана			
		%	кг		
1	2	3	4	5	6
3	26,86	0,016	4297	46550	685
4	22,76	0,016	3642	38400	753
5	45,90	0,016	7344	89155	3818
6	43,50	0,025	10875	119727	5755
7	46,70	0,030	14010	162868	6052
8	38,60	0,030	11580	220138	6753
9	33,40	0,020	6680	102257	2831
10	34,34	0,020	6868	54300	1697
12	33,32	0,025	8330	81415	3595
13	49,45	0,029	14306	225636	7878
14	42,60	0,028	11928	134600	5407
19	104,18	0*027	28128	208300	8862
ИТОГО	521,61	0,016-0,030	127988	1483346	54086

Таблица 3.4

Калькуляция себестоимости 1 кг урана, полученного способами ШВ и КВ

Статьи затрат	Себестоимость, усл. ед.			
	1977 г.		1978 г.	
	ШВ	КВ	ШВ	КВ
Материалы:				
купоросное масло	5,63	3,19	4,20	2,98
аммиак	0,62	1,00	0,52	0,68
бикарбонат	2,27	1,55	2,79	1,80
смола	2,71	1,66	2,19	1,44
прочие	0,48	0,05	–	0,03
Транспортно-заготовительные расходы	2,56	1,57	2,43	1,76
Энергетические расходы:				
электроэнергия	3,01	1,29	2,57	1,52
сжатый воздух	3,06	1,43	3,11	1,42
Зарплата с начислениями	6,40	3,43	5,23	2,55
Амортизация горного комплекса	6,56	6,56	2,88	2,88
Погашение ГПР	25,10	25,10	24,23	19,25
Шахтные расходы	12,39	5,55	11,43	5,39
Попутная добыча	12,42	16,50	4,6333	15,54
ИТОГО	58,37	35,88	56,95	26,46

Средний коэффициент извлечения на 01.06.1979 г. составил 42%.

Месторождение Бота-Бурум

Рудовмещающие породы месторождения представлены фельзитами кварц-полевоплатового состава. Урановое оруденение выражено первичными настуран-сульфидными рудами. Основным урановым минералом является настуран, находящийся в тесной ассоциации с молибденитом и другими сульфидами. Формы выделения урановых минералов – прожилковые, пятнисто-вкрапленные. Из урановых минералов окисленных руд выявлены уранофан, из группы сульфидов – молибденит, арсенопирит, из жильных минералов – серицит, кварц. Коэффициент крепости руд и пород по шкале М.М. Протодяконова – 10-14, объемный вес руды – 2,61 т/м, влажность 3-4%.

Запасы месторождения до глубины 80 м отработаны карьером. Ниже дна карьера до глубины примерно 500 м месторождение вскрыто двумя вертикальными стволами с высотой этажа 50 м. Значительная часть запасов месторождения отработана системой поэтажного обрушения и поэтажных штреков.

На месторождении в период 1973-1979 годов производились промышленные испытания и опытно-промышленные работы по КВ отвалов забалансовых руд и хвостов РОФ, которые дали положительные результаты (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Результаты опытных работ по кучному выщелачиванию

Показатели	Единица измерения	Опытные работы по годам	
		1975 г.	1976 г.
Подготовлено руды	т	58480	120350
Содержание урана	%	0,021	0,020
Количество урана в подготовленной руде	кг	12150	23870
Подано рабочих растворов	м ³	65207	107633
Кислотность рабочих растворов	г/л	7,5-8,5	8
Плотность орошения	л/м ² · час	10-12	9,1
Получено продуктивных растворов	м ³	55842	88090
Содержание урана	мг/л	78,5	50
Получено урана	кг	2100	3341
Извлечения урана из руды	%	17,2	22,8
Потери растворов	%	14	18
Расход материалов и энергии:			
- серной кислоты	кг/кг	274	240
- смолы ВП-1АП	кг/кг	0,2	0,68
- бикарбоната аммония	кг/кг	46,5	57,7
- сжатого воздуха	м ³ /кг	100	93,2
- электроэнергии	кВт-час/кг	26	23,3
Себестоимость продукции	усл.ед./кг	39,68	34,70

Переработка растворов производилась на опытной сорбционной установке (сорбционная колонна диаметром 0,5 м и высотой 2,5 м), смонтированной на открытой площадке.

Схема КВ забалансовых руд и отвалов РОФ показана на рис. 3.2.

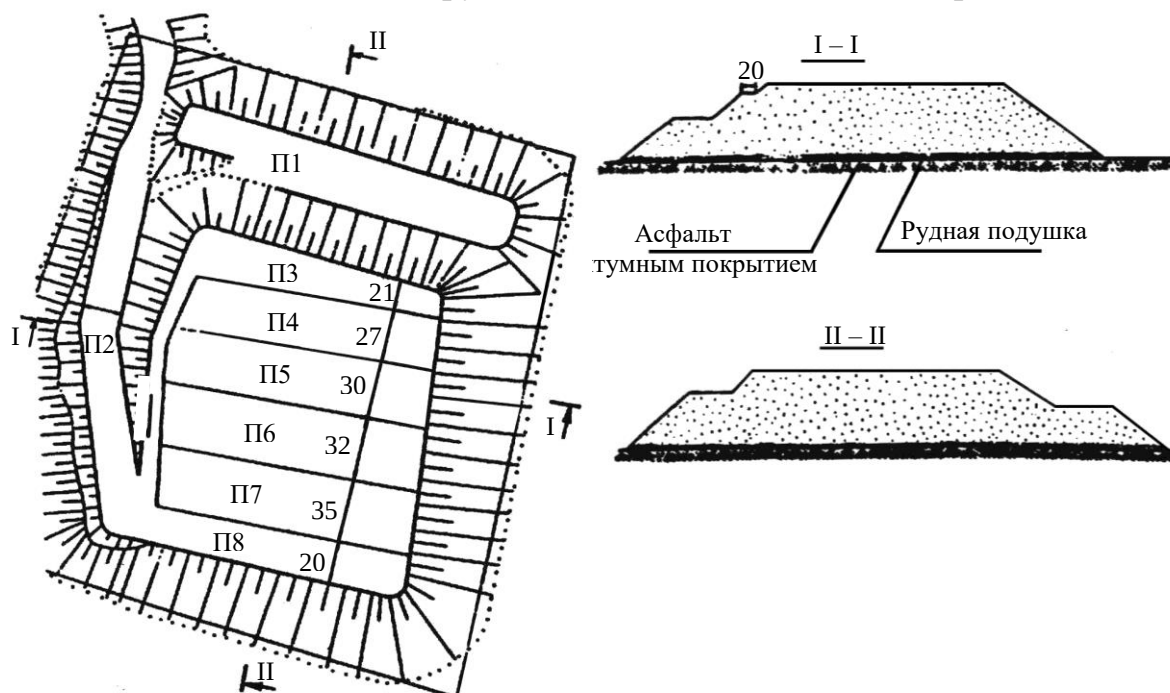


Рис. 3.2. Схема кучного выщелачивания отвалов РОФ и забалансовых руд.

3.1.4. Месторождения Целинного ГХК

Месторождение Восток

Основные результаты по опытно-промышленному сернокислотному и карбонатному выщелачиванию на месторождении Восток приведены в табл. 3.6 и 3.7.

Таблица 3.6

Основные результаты опытно-промышленных испытаний по кучному сернокислотному выщелачиванию беднотоварной руды месторождения Восток

Масса руды, тыс. т	35,8
Содержание урана в руде, %:	
по данным экспресс-анализа на РКС	0,0392
по послойному опробованию вычерпыванием (хьямянялиз)	0,0455
Средняя высота штабеля, м	9,25
Средняя площадь орошения, м ² :	
верхней площадки	1008
всего штабеля	1700
Плотность рудной массы, т/м ³	1,9
Гранулометрический состав, %:	
+200 мм	8,07
-200+100 мм	17,35
-100+50 мм	17,62
-50+25 мм	15,14
-25+0 мм	41,82
Продолжительность активного выщелачивания, сутки	730
Средняя интенсивность орошения, л/м ² час	10,8
Средняя концентрация серной кислоты, г/л:	14,8 1,2
в выщелачивающем растворе	
в продуктивном растворе	
Средняя концентрация урана, г/л:	
в продуктивном растворе	0,089
в выщелачивающем растворе	0,029
Расход серной кислоты, кг: на труды на кг извлеченного в раствор урана	80 236
Степень извлечения урана в раствор, %:	
при исходном содержания урана 0,0392%	86,3
при исходном содержании урана 0,0455%	75,3
Выход продуктивных растворов, м ³ /т руды	5,73

Результаты испытаний свидетельствуют о достаточно высокой эффективности извлечения урана. В то же время выявлены основные причины, определяющие снижение извлечения урана: неравномерная инфильтрация выщелачивающих растворов через рудный штабель вследствие переуплотнения руды в местах заезда автомобилей при отсыпке руды; повышенная концентрация урана в выщелачивающих растворах из-за неудовлетворительной работы сорбционного передела; заниженный расход серной кислоты (низкие концентрации серной кислоты в выщелачивающих растворах и

низкая интенсивность орошения в определенные периоды испытаний).

Таблица 3.7

Основные результаты опытно-промышленных испытаний по кучному карбонатному выщелачиванию беднотоварной руды месторождения Восток

Масса руды, т	2600
Содержание в руде, %:	
урана	0,0393
молибдена	0,011
Средняя высота штабеля, м	2,11
Гранулометрический состав руды*, %:	
+200 мм	1,21
-200+100 мм	13,27
-100+50 мм	21,42
-50+25 мм	19,81
-25+0 мм	44,29
Продолжительность активного выщелачивания, сутки	300
Интенсивность орошения, л/м ² /час	5-20
Средняя карбонатность выщелачивающих растворов, г/л	23,0
Расход соды на выщелачивание 1 т руды, кг	19,8
Средняя концентрация урана, г/л:	
в продуктивных растворах	0,020
в выщелачивающих растворах	0,0035
Средняя концентрация молибдена, г/л:	
в продуктивных растворах	0,038
в выщелачивающем растворе	0,0348
Степень извлечения урана, %:	
по растворам	57,3
по опробованию руды до и после выщелачивания	52,2
Степень извлечения молибдена, %:	
по растворам	41,5
по опробованию руды до и после выщелачивания	36,4
Среднее содержание в выщелоченной руде, %:	
урана	0,0188
молибдена	0,007
Расход технической воды на 1 т руды, м ³	0,8
Выход продуктивных растворов на 1 т руды, м ³	14,4

Испытания подтвердили основные результаты лабораторных исследований и, в частности, вывод о возможности переработки забалансовых и весьма бедных руд методом карбонатного выщелачивания.

Месторождение Маньбай

Рудные тела сложены различными как по текстуре, так и по минералогическому составу типами руд. По текстурным признакам и способу отложения на месторождении выделяются вкрапленно-брекчиевые, вкрапленно-прожилковые уран-молибденовые и уран-молибден-циркониевые типы руд.

Рудовмещающие породы состоят из переслаивающихся алевролитов и

песчаников с известняками среднего ордовика и более молодыми дайками диоритов.

Минералы урана представлены коффинитом, настураном, молибден-иордезитом, аршиновитом. Основными нерудными минералами являются полевые шпаты, карбонаты (кальцит, доломит, анкерит), кварц, гидрослюда, гидроксиды железа, сульфиды (пирит, арсенопирит), титановые минералы, циркон, апатит, барит, присутствует также органическое вещество.

По химическому составу руды являются алюмосиликатными с содержанием карбонатов 8-10%. В рудах присутствует четырехвалентный уран.

Воды имеют минерализацию 2-3 г/л и являются хлоридными кальциево-натриевыми. Формирование штабеля забалансовых руд для отработки их методом КВ началось в 1978 г. Общая масса подготовленной к переработке руды по состоянию на 01.08.1987 г. составила 2750 тыс. т. Весь штабель условно делился на секции, объемом от 250 до 400 тыс. т руды. Средняя высота штабеля составляла 16,1 м.

Технологическая схема кучного карбонатного выщелачивания урана из забалансовых уран-молибден-циркониевых руд приведена на рис. 3.3, 3.4 и 3.5. Принципиальная схема цепи аппаратов участка кучного выщелачивания позволяет одновременно выщелачивать уран из шести секций.

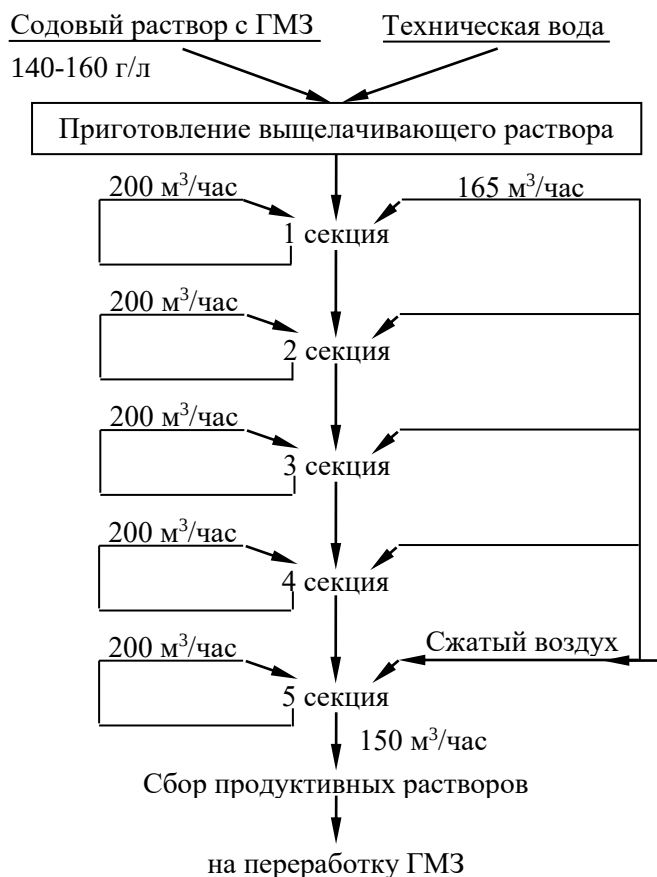


Рис. 3.3. Технологическая схема кучного карбонатного выщелачивания.

По окончании монтажно-строительных работ с осени 1986 г. участок

переведен на круглосуточный режим выщелачивания.

Технологическая схема участка КВ включала следующие операции:

1. Приготовление выщелачивающих растворов.

Раствор соды с концентрацией 140-160 г/л подавался на участок КВ с ГМЗ по кольцевому трубопроводу в зумпф-отстойник, в котором смешением с промывными водами раствора соды получали выщелачивающий раствор требуемой концентрации.

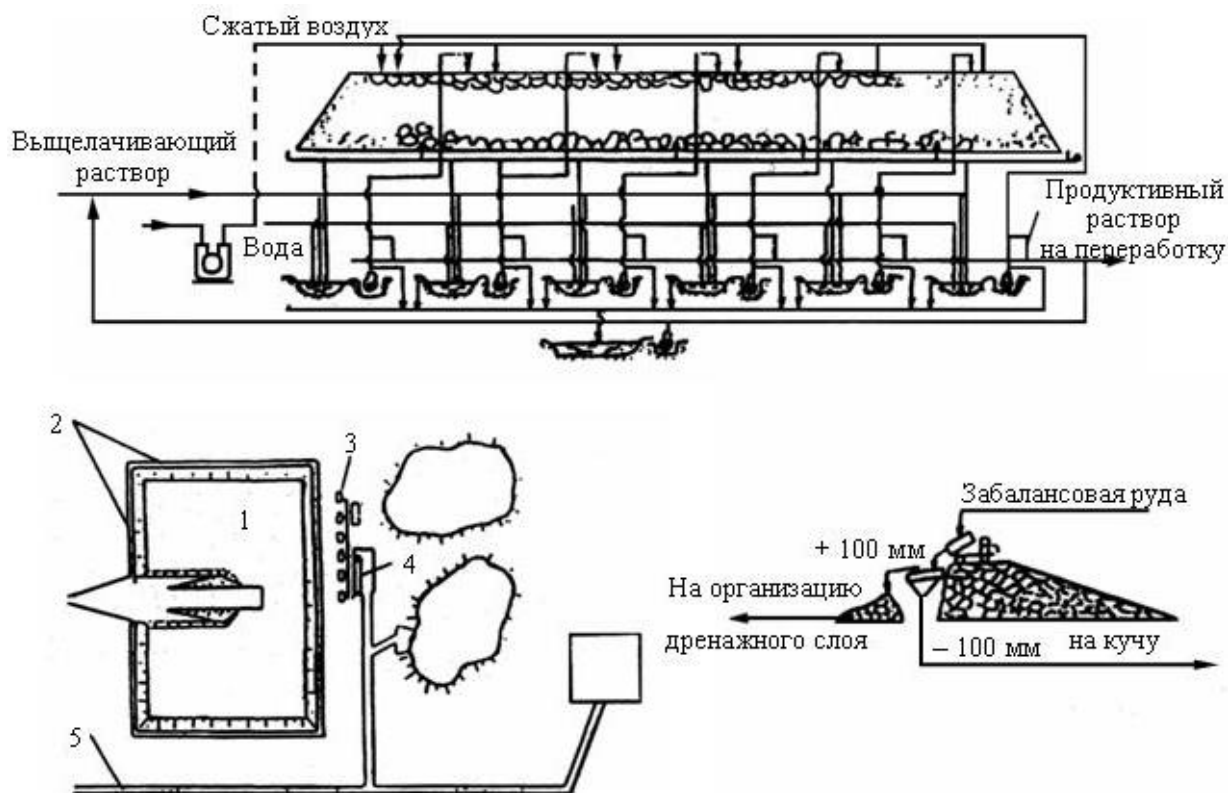


Рис. 3.4. Принципиальная схема КВ на месторождении Маньбай

1 – отвал забалансовых руд; 2 – канава для сбора продуктивных растворов; 3 – насосы; 4 – растворосборник; 5 – трубопровод.

2. Орошение и выщелачивание руды.

На орошение каждой рудной секции последовательно подавалось 160-170 м³/час выщелачивающего раствора. Кроме того, для увеличения времени контакта с рудной массой на каждую секцию дополнительно поступало 200 м³/час циркуляционного раствора. Время выщелачивания каждой секции – 1,5 года (500-510 суток), извлечение урана при этом составило 38%.

3. Аэрация рудной массы.

Аэрация осуществлялась сжатым воздухом по перфорированным трубам, заложенным внутри рудного массива в каждой секции в два яруса на высоте 5 и 10 м от основания. Аэрация рудной массы осуществлялась независимо от того, орошалась секция выщелачивающими растворами или находилась в стадии выстаивания, что позволило интенсифицировать диффузионные и окислительные процессы.

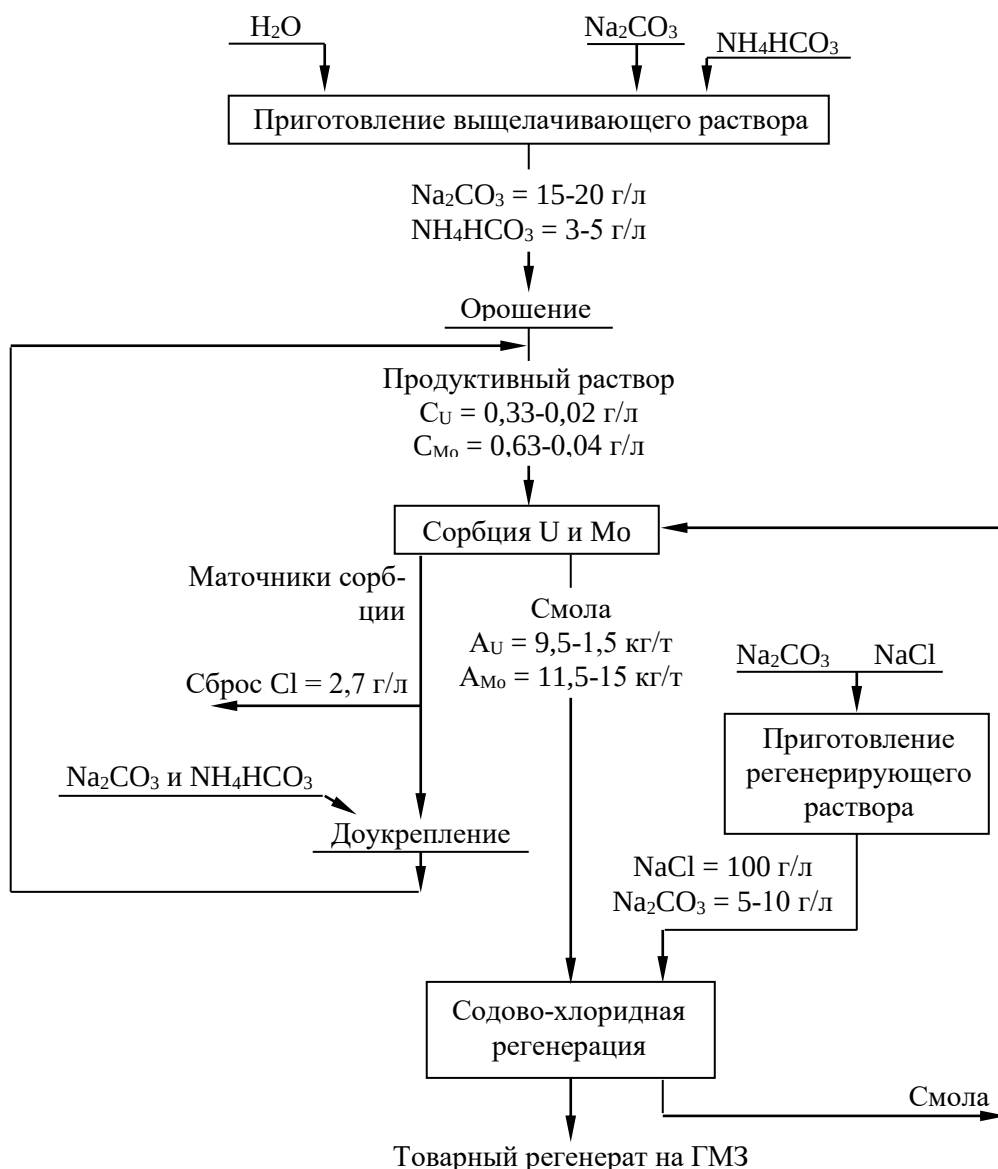


Рис. 3.5. Технологическая схема выщелачивания уран-молибден-циркониевых руд.

4. Сбор и переработка продуктивных растворов.

Продуктивный раствор собирался в сборной емкости той секции, которая являлась замыкающей, из которой раствор откачивался на ГМЗ для переработки по действующей схеме завода.

В табл. 3.8 приведены основные показатели и результаты работы участка КВ с начала ввода в эксплуатацию (30.08.84) по 01.08.87.

Химический состав продуктивных растворов КВ, направляемых на ГМЗ: уран – 0,073 г/л (0,020-0,14), молибден – 0,114 г/л (0,010-0,344), ион Cl^- – 0,473 г/л (0,3-0,74), ион SO_4^{2-} – 3,57 г/л (0,9-7,0), pH – 10,02 (9,3-10,7), ОВП – 167 мВ (45-279), ион CO_3^{2-} – 7,05 г/л (0,5-15,9), ион HCO_3^- – 3 г/л (0,4-7,6), ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – 0,011 г/л (0,007-0,017), ион $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ – 0,014 г/л (0,002-0,019). В скобках даны крайние значения.

Таблица 3.8

Основные показатели и результаты работы на участке КВ

Наименование показателей	Ед. изм.	Секция I	Секция II	Секция III	Секция IV	Секция V	Секция VI	Секция VII	Секция VIII	По участку в целом
Масса руды, введенной в процесс КВ	тыс.т	309,4	421,6	417,9	300,6	302,9	259,7	288,5	244,5	2545,1
Количество: урана	т	61,9	83,3	83,1	60,3	61,546	53,1	59,0	50,0	512,246
молибдена		49,0	65,7	74,1	52,9	51,205	48,2	65,0	52,0	458,105
Исходное содержание в руде: урана	%	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
молибдена		0,016	0,016	0,018	0,018	0,017	0,018	0,022	0,021	
Время орошения	сут.	377	398	291	287	322	160	57	29	
Количество растворов, поданных на секции	тыс. м ³	624,6	869,8	791,6	799,8	854,8	414,8	180,7	87,4	
Т:Ж по секциям	м ³ /т	2,02	2,06	1,9	2,6	2,8	1,6	0,6	0,4	
Средняя интенсивность орошения	л/м ³ ·час	10,2	8,4	10,6	13,0	15,3	14,8	18,9	18,1	
Концентрация соды в выщелачивающих растворах	г/л	10,9	12,2	13,5	12,4	9,6	9,0	10,4	10,3	
Извлечение: урана	%	32,83	32,53	25,04	30,32	27,88	11,47	7,95	4,4	22,77
молибдена		69,02	51,23	41,62	63,16	45,36	30,5	24,65	16,97	42,46
Количество сданного на ГМЗ: урана	т	20,322	27,098	20,802	18,283	17,159	6,09	4,690	2,2	116,644
молибдена		33,82	33,659	30,840	33,409	23,277	14,697	16,022	8,824	194,498
Удельный расход на 1 кг извлеченного урана: соды	кг м ³	—	—	—	—	—	—	185	—	169,0
воды		—	—	—	—	—	—	20	—	
Производительность труда	кг/чел·см	—	—	—	—	—	—	—	—	12,8
Себестоимость урана	усл.ед./кг	—	—	—	—	—	—	—	—	29,38

Примечание. Прочерк – нет данных

Добыча урана и молибдена в промышленном масштабе методом карбонатного кучного выщелачивания из забалансовых руд месторождения Маныбай была начата в 1984 г. В 1988 г. предприятие вышло на проектную мощность по выщелачиванию урана и молибдена из горнорудной массы в объеме 800 тыс. т в год. За год было получено в продуктивных растворах 71 т урана и 144 т молибдена по себестоимости на 20% ниже, чем при добыче урана традиционным горным способом на данном предприятии.

В 1990 г. в 22 штабелях цеха выщелачивания в отработке находилось уже 4,7 млн. т горнорудной массы. Максимальное извлечение урана и молибдена по отдельным штабелям доходило соответственно до 38% и 63%.

Проведенные промышленные эксперименты по сернокислотному и карбонатному кучному выщелачиванию скальных руд показали эффективность этой технологии для добычи урана из руд месторождений Северного Казахстана.

Следует особо отметить работы, проведенные на комбинате с целью улучшения извлечения полезных компонентов кучным выщелачиванием, а именно:

- послойная отсыпка в штабелях забалансовых руд, хвостов суспензионного обогащения фосфорных руд месторождения Тастыколь при карбонатном выщелачивании;
- замораживание и оттаивание крупнокусовой рудной массы с целью увеличения пористости и трещиноватости кусков и одновременного их термомеханического разрушения; этому способствует и тот факт, что при периодическом нагревании и охлаждении возникает движение жидкости в поровом объеме и по поверхности рудного материала под влиянием градиента поверхностного натяжения.

3.2. Опыт выщелачивания урана на предприятиях Советско-Германского акционерного общества «Висмут»

Кучное выщелачивание бедных балансовых и забалансовых руд в Тюрингии производилось по сернокислотной схеме на установках кучного выщелачивания горнодобывающих предприятий Лихтенберг и Гессен.

В период с 1969 по 1972 год на установках КВ перерабатывались в основном бедные балансовые и забалансовые силикатные руды S_1 , складированные в отвалах ГДП Лихтенберг и ГДП Шмирхау.

В 1972 году ГДП Лихтенберг приступило к горным работам в новом контуре карьера, где находились крупные участки самообрушения и эндогенных пожаров, возникавших на ГДП Шмирхау при отработке верхних горизонтов. При проведении мероприятий по тушению пожаров зоны обрушения были частично заилены глинистым раствором и заложены песком с твердеющей закладкой. Руды, добываемые на этих участках, получили

название запульпованных ($S_{1П}$) и бетонных ($S_{1Б}$).

В 1972-1977 гг. на установке ГДП Лихтенберг в кучное выщелачивание стали вовлекаться также слюдисто-глинистые сланцы O_{q3} , ранее складированные в отвалах. В 1978 году к указанным типам руд стали добавляться еще высоко карбонатные руды типа S_2 , складированные в отвалах ГДП Ройст.

На установке ГДП Гессен в период с 1971-75 гг. выщелачивались как забалансовые, так и бедно-балансовые руды S_1 текущей поставки. Начиная с 1976 г., к указанным рудам стали добавляться смеси других типов забалансовых руд ($S_{1П}$, $S_{1Б}$, O_{q3}) как текущей поставки, так и ранее складированные в отвалах.

Соотношение различных типов руд в выщелачиваемых смесях на установках КВ по годам приведено в табл. 3.9.

Процесс кучного выщелачивания на установке ГДП Гессен и в первые годы на установке ГДП Лихтенберг осуществлялся в бактериальном режиме, при котором растворитель (разбавленные растворы серной кислоты) образовывался непосредственно в отвалах за счет жизнедеятельности тионовых бактерий. Начиная с 1972 года, в связи с вовлечением в переработку трудно выщелачиваемых карбонатсодержащих сортов руд, для повышения кислотности исходных выщелачивающих растворов на установке ГДП Лихтенберг и продуктивных растворов на установке ГДП Гессен (перед подачей их на сорбцию) стали применяться добавки серной кислоты. Постепенно работа установки ГДП Лихтенберг была полностью переведена в режим сернокислотного выщелачивания. Бактериальная активность на установке ГДП Гессен также постепенно снижалась.

Переработка руд на установке ГДП Лихтенберг осуществлялась на двух промышленных площадках. Площадка № 1 была рассчитана на переработку 150-170 тыс. т руды, а площадка № 2 – 90-100 тыс. т руды за 1 цикл. Орошение отвалов выщелачивающим раствором на каждой площадке производилось в трехдневном цикле с плотностью 0,010-0,040 м³/т сутки.

Характеристика исходного рудного сырья и основные показатели процесса кучного выщелачивания руд на площадках № 1 и 2 установки ГДП Лихтенберг по циклам приведены в табл. 3.10 и 3.11.

Таблица 3.9

Соотношение различных типов руд в выщелачиваемых смесях на установках КВ

Тип руды	1971			1972			1973		
	Л	Г	Всего	Л	Г	Всего	Л	Г	Всего
Количество поставленной руды, тыс. т	543,6	378,4	922,0	543,0	668,8	1211,8	721,2	1076,2	1797,4
Балансовая руда текущей поставки, %	–	5,2	2,1	–	26,5	14,6	–	33,2	19,9
Забалансовая руда текущей поставки, %	59,4	94,8	73,9	36,6	73,5	57,0	30,0	66,8	52,0
Забалансовая руда из отвалов, %	40,6	–	24,0	63,1	–	28,3	64,2	–	25,7
Трудновыщелачиваемые сорта руд	–	–	–	0,3	–	0,1	5,8	–	2,4

1974			1975			1976			1977			1978		
Л	Г	Всего	Л	Г	Всего	Л	Г	Всего	Л	Г	Всего	Л	Г	Всего
559,9	1003,8	1563,7	666,7	548,3	1215	696	848,4	1544,4	717	511,1	1228,1	310,4	980,6	1291,0
–	–	24,9	–	53,9	24,3	–	41,7	22,9	–	60,8	25,3	–	9,0	6,8
24,4	38,8	48,0	33,4	46,1	39,1	25,7	58,3	53,0	2,5	39,2	29,5	15,0	91,0	24,4
74,2	61,2	26,6	52,7	–	28,9	43,8			46,2	36,7	45,2	0,2		
1,4	–	0,5	13,9	–	7,7	30,5	18,9	24,1	51,3	36,7	45,2	84,8	63,8	68,8

Таблица 3.10

Основные показатели работы установок КВ Лихтенберг и Гессен в период с 1970 по 1978 гг.

Показатели	1970			1971			1972		
	Л	Г	Всего	Л	Г	Всего	Л	Г	Всего
Количество поставляемой руды, тыс. т	450,0	–	450,0	543,6	378,4	922,0	543,0	668,8	1211,8
Содержание урана в руде *	110,0	–	110,0	74,0	71,2	73,0	61,6	80,6	72,3
Извлечение урана, %	59,0	–	59,0	65,4	19,4	47,0	69,0	74,6	72,5
Ж : Т, м ³ /г	–	–	–	1,89	0,6	1,36	2,08	1,05	1,50
Содержание урана в растворах (ΔС)**	–	–	–	100	100	100	79,8	253,0	137,7
Расход H ₂ SO ₄ , кг/г	–	–	–	–	–	–	0,83	0,08	0,41

1973			1974			1975			1971-1975		
Л	Г	Всего	Л	Г	Всего	Л	Г	Всего	Л	Г	Всего
721,2	1076,2	1797,4	559,9	1003,8	1563,7	666,7	548,3	1215,0	3034,7	3675,5	6710,2
72,3	87,0	78,0	55,3	90,0	79,0	53,0	104,0	76,3	61,6	87,6	76,0
72,5	48,3	44,0	56,1	55,7	55,8	64,1	79,3	73,5	60,0	56,0	57,5
1,50	1,53	1,13	1,95	1,41	1,60	1,47	2,97	2,36	1,76	1,34	1,52
137,7	80,1	121,9	62,1	155,7	107,3	90,9	121,9	103,7	82,2	161,5	113,9
0,41	–	0,42	–	–	1,86	3,1	1,02	2,18	–	–	1,01

1976			1977			1978			1976-1978			1971-1978		
Л	Г	Всего	Л	Г	Всего	Л	Г	Всего	Л	Г	Всего	Л	Г	Всего
696	848,4	1544,4	717,0	511,1	1228,1	310,4	980,6	1291,0	1723,4	2340,1	4063,5	4758,1	6015,6	10773,7
57,3	90,6	58,3	56,6	111,7	79,3	62,3	74,0	70,6	50,0	93,3	75,3	57,0	90,3	75,6
55,4	64,4	61,3	51,5	66,7	62,8	47,0	67,1	62,1	52,3	65,7	62,0	57,6	60,0	59,2
0,99	2,11	1,6	1,03	2,25	1,54	2,8	2,0	2,18	1,33	2,22	1,84	1,60	1,68	1,64
127,9	121,3	115,6	68,0	183,5	128,3	40,8	107,3	80,1	175,5	122,9	100,9	80,2	141,6	108,2
2,82	1,32	1,99	4,39	2,74	3,70	13,37	2,51	5,08	5,37	3,5	3,5	–	–	1,95

Примечание. * – к бортовому содержанию (0,01%); ** – % к 1971 г.

Таблица 3.11

**Изменение производительности установок КВ и себестоимости металла
в период с 1971 по 1978 г.**

Установки КВ	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978
Лихтенберг, кг/год (в % к 1971 г.)	111,1	100	87,8	85,9	66,1	86,9	85,7	48,9	34,6
Гессен, кг/год (в % к 1972 г.)	–	13,0	100	97,3	124,9	112,3	122,8	119,9	119,0
Всего уст. КВ, кг/год (в % к 1971 г.)	92,6	100	201	196,0	214,7	215,9	228,4	193,9	180,9
Себестоимость, усл. ед/кг (в % к 1971 г.)	117,1	100	121,5	164,7	155,6	162,7	172,5	191,8	169,9
в том числе (% к общей себестоимости):									
Сырье		4,1	27,6	27,5	50,3	46,0	52,5	51,0	33,0
Амортизация		11,2	7,9	8,4	7,7	7,9	7,9	8,3	9,8
Материалы (H ₂ SO ₄ и др.)		7,7	3,8	5,6	4,4	5,6	8,3	10,0	12,3
Зарплата		5,7	2,5	1,8	1,8	1,7	1,4	1,7	2,6
Накладные расходы и прочие (ремонт, транс- порт и др.)		71,3	58,2	56,7	35,8	38,8	29,9	29,0	42,3

Анализ результатов КВ показал, что уровень извлечения урана из большинства отработанных отвалов выше планового. Это связано, по-видимому, с ошибкой в определении исходного содержания урана в руде. Начиная с 1977 года, наблюдается ухудшение показателей процесса кучного выщелачивания: увеличивается время отработки отвалов, отношение Ж : Т, расход серной кислоты и снижается среднее содержание урана в растворе, что объясняется увеличением доли трудно выщелачиваемых карбонатсодержащих сортов руд в этот период.

На промышленной установке Гессен выщелачиванию подвергались участки отсыпанной руды в объеме 50-150 тыс. т. Одновременно выщелачивались 12 участков. Орошение их производилось в 3-х недельном цикле, т.е. 4 участка орошались в течение недели с последующим 2-х недельным выстаиванием. На выщелачивание отвалов подавались растворы с рН = 1,8-2,2. Плотность орошения – 0,006-0,03 м³/т сутки. Длительность отработки отдельных участков составляла от 250 до 650 суток. Извлечение урана из руд при этом составило от 55,2% до 78,3%. Количество поданных растворов достигало 3-4 м³/т руды. С целью повышения, уровня извлечения урана из уже выщелоченных участков осуществлялось их довыщелачивание с применением 3-х ступенчатой системы подачи растворов

Эта система состоит в том, что исходные растворы первоначально подаются на старые выщелоченные участки, затем на промежуточные (частично выщелоченные) и затем на свежие отвалы. Такой способ позволяет

повысить уровень извлечения урана из уже отработанных участков и концентрацию урана в растворах. Основные показатели работы установок КВ в период с 1970 по 1978 год приведены в табл. 3.10.

Среднее содержание урана в выщелачиваемых рудах было ниже бортового содержания, извлечение урана в целом за 1971-1978 гг. составило на установке Лихтенберг и Гессен 59,2%.

В период с 1972 по 1978 год расход серной кислоты на установке Гессен возрастал с 0,08 до 2,51 кг/т и на установке Лихтенберг – с 0,83 до 13,37 кг/т. Средний расход серной кислоты на установках КВ за 1971-78 гг. составил 1,95 кг/т руды.

Сорбция урана из продуктивных растворов на установках кучного выщелачивания производилась в колоннах с неподвижным слоем смолы типа «Вофатит-СБТ». На установке Гессен сорбционный узел состоял из 12 колонн (6 рядов по 2 колонны в ряду), а на установке Лихтенберг – из 6 колонн (3 ряда по 2 колонны в ряду). Сорбционные колонны имели следующие параметры: высота – 5 м, диаметр – 2,8 м, высота загрузки – 4 м, объем смолы – 24 м.

Производительность сорбционной установки Лихтенберг в 1971-1978 гг. по раствору составляла – 2000 м³/сутки, а на установке Гессен за этот же период она повышалась с 2000 до 6480 м³/сутки.

Количество насыщенной смолы, получаемой в процессе сорбции на установке Гессен, составляло 120-144 м³/сутки, а на установке Лихтенберг ~ 48 м³/сутки, т.е. разгружалась каждая головная колонна в ряду за сутки.

Время контакта раствора со смолой составляло на установке Лихтенберг ~ 1 час, а на установке Гессен ~ 40 мин.

Анализ отдельных проб с установки Гессен, выполненный в сентябре 1978 г., показал, что содержание в них сульфат-ионов достигает 85-88 г/л, а общая масса солей – 166-192 г/л. Содержание указанных компонентов в продуктивных растворах установки Лихтенберг по анализам, выполненным в апреле 1978 г., составило соответственно 60-70 и 80-100 г/л. Более благоприятный солевой состав на установке Лихтенберг объясняется выводом раствора с влажной рудой во время вывоза выщелоченных отвалов и частичным обновлением оборотных растворов. В связи с этим емкость насыщенной смолы и коэффициент извлечения урана из растворов на установке Лихтенберг выше, а содержание урана в оборотных растворах ниже, чем на установке Гессен.

Изменение производительности установок кучного выщелачивания и себестоимости урана в промпродукте приведено в табл. 3.11. Данные по отдельным статьям расхода, выраженные в процентах к общей себестоимости каждого года, показывают, что повышение себестоимости урана обусловлено в первую очередь увеличением расходов на сырье в связи с вовлечением в переработку руд других горнодобывающих предприятий Тюрингии (кроме Лихтенберг) и на материалы (в основном на серную

кислоту) из-за ухудшения вещественного состава руд и повышения доли карбонатсодержащих руд в перерабатываемых смесях.

В связи со снижением поставок забалансовых руд текущей добычи с ГДП Шмирхау, а также сокращением запасов отвальных руд на ГДП Ройст переработка руд в 1979 г. на установках КВ составила 62% от уровня 1978 г. В целом производительность установок КВ в 1979 г. по урану составила ~ 128%, а его себестоимость повысилась в 2,4 раза по сравнению с 1971 годом.

3.3. Основные результаты исследовательских работ в области кучного выщелачивания руд месторождений Тюрингии по серноокислотной схеме

Исследовательские работы, выполненные в области кучного выщелачивания руд месторождений Тюрингии в период с 1968 по 1978 гг., были направлены на обоснование оптимальных технологических параметров их выщелачивания и расширение сырьевой базы за счет вовлечения в переработку трудновыщелачиваемых карбонатсодержащих сортов руд (O_{q3} , $S_{1п}$, $S_{1б}$, S_2). Исследовательская работа проводилась в следующих основных направлениях:

- эксперименты по выщелачиванию слюдисто-силикатных руд S_1 на полупромышленной установке (1968-69 гг.);
- лабораторные исследования по выщелачиванию слюдистоглинистых сланцев O_{q3} различных месторождений Тюрингии и эксперименты на опытной установке ГДП Лихтенберг по выщелачиванию руд O_{q3} и различных смесей O_{q3} и S_1 (1971-74 гг.);
- эксперименты по кучному выщелачиванию запульпованных руд $S_{1п}$ и их смесей с рудами S_1 и O_{q3} (1972-76 гг.);
- лабораторные, полупромышленные и промышленные испытания по кучному выщелачиванию высококарбонатных руд из отвалов в смеси с рудами текущей добычи ГДП Шмирхау в кислом режиме (1978 г.);
- полупромышленные испытания по кучному выщелачиванию руд ГДП Шмирхау с измененной технологией добычи.

Первые полупромышленные испытания были проведены в 1968-1969 гг., на основе которых были выданы исходные данные для проектирования промышленных установок ГДП Лихтенберг и Гессен и основные технологические параметры бактериального выщелачивания силикатных пиритсодержащих руд S_1 .

В период с 1969 г. по 1972 г. основные запасы силикатных руд были переработаны, необходимость, вовлечения в переработку других сортов руд. По количеству запасов наибольший удельный вес занимали слюдистоглинистые сланцы O_{q3} и запульпованные руды $S_{1п}$, содержащие карбонаты соответственно 2,5-4,5% и 5,5% (в пересчете на CO_2). В связи с тем, что

эти руды имеют повышенное содержание карбонатов, необходимо было определить их оптимальные содержания в смеси руд и параметры переработки при КВ. Эксперименты по кучному выщелачиванию руды O_{q3} , проведенные на промышленной установке, показали, что при этом может быть достигнут высокий уровень извлечения урана (до 64%), но расход серной кислоты достигал 30 кг/т. В ходе лабораторных опытов было установлено, что процесс выщелачивания руд O_{q3} и других карбонатсодержащих руд осложняется в результате нейтрализации выщелачивающих растворов кислотоёмкой частью руды, что приводит к снижению эффективности выщелачивания (увеличению длительности процесса, отношения Ж : Т и снижению извлечения урана). В процессе нейтрализации выщелачивающих растворов происходит осаждение гидроксидов железа, которые обладают повышенной сорбционной способностью по отношению к урану. По данным ряда исследователей, степень сорбирования урана из раствора на гидроксидах железа при полном их осаждении и $pH = 3$ составляет 15%, а при $pH = 5 - 100\%$.

Лабораторными исследованиями было также установлено, что в процессе закисления тех участков руды, где имело место переосаждение гидроксидов железа и урана, не происходит их полного растворения.

С целью исключения переосаждения гидроксидов железа и урана в процессе выщелачивания были проведены эксперименты с применением двух режимов выщелачивания:

1 – жесткий кислый режим, отличающийся повышенной концентрацией серной кислоты в начальный период (до 30-40 г/л);

2 – мягкий кислый режим с более низкой концентрацией серной кислоты (селективный режим), отличающийся тем, что с целью исключения переосаждения применялись добавки комплексообразователей.

В качестве комплексообразователя применялись отходы производства синтетических моющих средств, содержащих 25-30% смеси низкомолекулярных жирных кислот (муравьиной, уксусной, масляной, пропионовой). Эти кислоты обладают способностью образовывать прочные комплексные соединения с ураном и железом типа $[UO_2Ac_3]^-$ и $[Fe_3(OH)_2Ac_6]^+$. При этом устойчивость ионов Fe повышается до $pH 5,5$, а урана – до 7.

Сравнение указанных режимов было проведено при выщелачивании двух полупромышленных отвалов, состоящих из 60% руды O_{q3} и 40% – S_1 . Основные результаты опытов приведены в табл. 3.12. Сравнение указанных режимов показало, что при достижении одинакового уровня извлечения урана, выщелачивание с применением добавок комплексообразователей позволяет снизить расход серной кислоты более чем в 2 раза, а её среднюю концентрацию ~ в 2,5 раза. Расход комплексообразователя при этом составил 5,4 кг/т. Одновременно наблюдалось улучшение сорбционной переработки продуктивных растворов (ёмкость смолы повышалась на 15-20%). Однако, описанный способ выщелачивания с применением доба-

вок комплексообразователей в виде отходов производства синтетических моющих средств не был внедрен в связи с их специфическим, хотя и не токсичным, запахом.

Таблица 3.12

Сравнение результатов разных режимов выщелачивания руд

Показатели	Единицы измерения	Режим	
		Жесткий	Селективный
Вес руды	т	815	577
Содержание урана	мг/л	76	81,3
Время общее	сут	68	82
Время активное	сут	38	40
Ж : Т	м ³ /т	3,6	2,2
Извлечение урана	%	65,3	67,2
Средняя концентрация H ₂ SO ₄	г/л	18,9	7,4
Расход H ₂ SO ₄	кг/т	34,8	16,2
Расход НЖК	кг/т	—	5,4

Полупромышленные испытания по выщелачиванию руд $S_{1П}$ и их смесей S_1 и O_{q3} позволили дать рекомендации для промышленной технологии, предусматривающей переработку следующей смеси: S_1 – 60%, $S_{1П}$ – 20-30%, O_{q3} – 10-20%.

Технология предусматривала ведение процесса с орошением каждой из трех секций один раз в 3 дня (в 3-х дневном цикле). Плотность орошения в начальный и заключительный периоды – 0,02-0,03 м³/т в сутки, в основной период – 0,04 м³/т в сутки со средней концентрацией серной кислоты в растворе 5 г/л. При этом в начальный период рекомендовалось применять такую концентрацию H₂SO₄, которая бы обеспечивала получение рН продуктивных растворов не более 2. Не рекомендовалась последовательная передача растворов с отвала на отвал, особенно в начальный период, когда происходит закисление руды. Последовательная подача растворов возможна лишь на заключительных этапах выщелачивания отвалов, когда продуктивные растворы имеют низкое содержание урана. В соответствии с данной технологией переработки указанных смесей расход серной кислоты предусматривался в количестве 10-12 кг/т, остаточное содержание урана в «хвостах» – 2,8% от бортового содержания (от 0,01%). Одновременно была рекомендована оптимальная производительность установки ГДП Лихтенберг.

В связи с дальнейшим сокращением запасов забалансовых силикатных руд проведено обоснование максимально допустимых содержаний трудно-выщелачиваемых сортов руд в перерабатываемых смесях. При этом было рекомендовано довести содержание запульпованных руд $S_{1П}$ до 50%, а общее содержание руд $S_{1П}$, $S_{1Б}$ и O_{q3} до 60% при тщательном их перемешивании. Данные рекомендации легли в основу переработки руд на ГДП Лихтенберг в период с 1976 по 1978 г.

Повышение доли трудновыщелачиваемых сортов руд в отрабатываемых смесях требует повышенного расхода серной кислоты. В противном случае процесс выщелачивания осложняется явлением переосаждения первоначально растворенных железа и металла в виде гидроксидов, что ведет к увеличению длительности процесса, отношения Ж : Т и не позволяет достичь запланированного уровня извлечения урана.

С целью дальнейшего расширения сырьевой базы для кислотного выщелачивания на установках КВ был проведен комплекс лабораторных и полупромышленных исследований, а также промышленные испытания по обоснованию технологии выщелачивания высококарбонатных руд из отвалов в смеси с рудами текущей добычи ГДП Шмирхау и рудами $S_{1П}$, $S_{1Б}$, O_{q3} . Результаты полупромышленных и промышленных испытаний по выщелачиванию указанных смесей показали возможность их отработки при содержании в них руд из отвалов не выше 15%. При переработке данных смесей рекомендовано выдерживать следующие условия:

- высота отрабатываемых отвалов – 7-8 м;
- тщательное предварительное перемешивание смеси руд;
- орошение руд отвала в период их закисления (до Ж : Т = 1-1,2) производится в непрерывном режиме из расчета 0,04-0,05 м³/т в сутки с концентрацией серной кислоты, обеспечивающей рН продуктивных растворов не выше 2,5.

Использование растворов с повышенным содержанием в них урана на этой стадии выщелачивания не рекомендовалось. Кроме того, результаты полупромышленных испытаний, проведенных в зимний и летний периоды года, позволили установить, что повышение температуры выщелачивающих растворов с 8-10 до 25°C ускоряет процесс выщелачивания в 1,4 раза. При этом одинаковый уровень извлечения урана в летний период был получен раньше на 34 дня, Ж : Т сократилось на 0,61 м³/т, а расход серной кислоты – на 12% (в расчете на кг урана).

Промышленные испытания по выщелачиванию этой смеси подтвердили результаты экспериментов и показали, что извлечение урана на уровне 50% может быть достигнуто при следующих показателях:

- время выщелачивания – 4-4,5 мес.;
- соотношение Ж : Т = 4-4,5 м³/т;
- расход H_2SO_4 на смесь руд – 22-23 кг/т;
- расход H_2SO_4 на руды из отвалов 19 и 28-30 кг/т.

В 1979 г. произошло изменение технологии добычи руд на ГДП Шмирхау и, следовательно, состава руд, поступающих на установки кучного выщелачивания. Содержание в руде нового состава компонента O_{q3} повысилось с 20-30% до 40% и появилась примесь руды S_2 в количестве 2-3%. Это привело к повышению содержания карбонатов в руде текущей добычи до 5% (в расчете на CO_2) и снижению содержания урана ~ на 15%.

При достижении планового уровня извлечения металла расход серной

кислоты для руды ГДП Шмирхау составил 25,6 кг/т (при Ж : Т = 5) и для смеси руд – 21,8 кг/т (при Ж : Т = 3,44). Себестоимость урана, полученная для варианта переработки только руд ГДП Шмирхау, превысила плановый уровень в 1,7 раза, а для смеси руд – в 1,4 раза.

С целью снижения отрицательного влияния на основные технико-экономические показатели кучного выщелачивания повышения содержания карбонатсодержащих руд рекомендовано:

- проводить предварительное перемешивание руд;
- применять в начальный период выщелачивания растворы с исходной концентрацией серной кислоты, обеспечивающей рН продуктивных растворов не выше 2,5 (15-25 г/л в зависимости от высоты отвала);
- проводить непрерывное орошение всей поверхности отвала или рудного участка (ориентировочно до величины Ж : Т = 0,5).

Для определения возможности выщелачивания отвальной массы, имеющей повышенное содержание карбонатсодержащих руд, была проведена серия лабораторных опытов. Данные лабораторных опытов показали, что интенсивность выщелачивания и расход серной кислоты возрастают с повышением концентрации серной кислоты и температуры выщелачивающих растворов. Высокий расход серной кислоты (31,5 кг/т при $C_{H_2SO_4} = 10$ г/л и 92,7 кг/т при $C_{H_2SO_4} = 50$ г/л) связан с высоким содержанием в ней карбонатов (4,7% по СОД. В период полной нейтрализации серной кислоты, который занимает ~ 60% всего времени выщелачивания (при $C_{H_2SO_4} = 10$ г/л) и ~ 50% (при $C_{H_2SO_4} = 50$ г/л) происходит переосаждение первоначально растворенного урана в нижележащих слоях руды. Последующий анализ остаточного содержания урана в «хвостах» (по высоте в 1 м) показал, что в нижней трети рудного слоя остается ~ 15% переосажденного урана. С повышением температуры выщелачивающего раствора интенсивность переосаждения урана увеличивается.

На основании проведенных исследовательских работ были выданы рекомендации, которые, несмотря на снижение содержания урана в рудах и ухудшение их состава, позволили повысить средний уровень извлечения металла по установкам КВ с 57,5% в 1971-1975 гг. до 62% в 1976-78 гг. (табл. 3.10).

3.4. Исследования по содовому выщелачиванию

В 1976-1978 гг. проведена серия предварительных полупромышленных экспериментов с целью определения показателей процесса выщелачивания высококарбонатной руды из отвала с различной длительностью складирования, возможности интенсификации процесса выщелачивания путем подогрева исходных выщелачивающих растворов паром, продувки отвала воздухом и выделения крупных классов из исходной руды перед выщелачиванием. Кроме того, проведено выщелачивание отвалов с малой

высотой отсыпки. Химический и гранулометрический состав исходного рудного материала и результаты выщелачивания приведены в табл. 3.13.

Данные по химическому и гранулометрическому составу исходного рудного материала показывают, что с увеличением длительности хранения руды повышается содержание окисленного железа, увеличивается выход класса – 1 мм и снижается содержание CO_2 . Наблюдается обогащение класса – 1 мм ураном и сульфатной серой. Выход урана в классе – 1 мм в процессе хранения руды от 2 до 12 лет увеличивается с 34 до 56-64%.

Таблица 3.13

Результаты выщелачивания высококарбонатной руды

Показатели	Опыты, №					
	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7
Характеристика руды:						
длительность складирования, лет	2	2	2		12	12
классификация	есть	нет	нет		нет	нет
содержание класса 63-200 мм, %	2,7	14,7	19,4		6,6	9,4
содержание класса -1 мм, % ^б	19,7	23,7	17,6		43,1	31,0
CO_2 общее, %	15,1	17,1	16,2	Как в опыте №3	8,6	9,8
CO_2 в классе -1 мм, %	7,9	9,1	8,5		4,2	–
SO_3 общее, %	0,79	0,73	0,75		1,42	0,97
SO_3 в классе -1 мм, %	1,96	1,85	1,85		2,35	–
Fe_2O_3 общее, %	7,80	7,79	7,72		8,87	8,64
содержание урана общее*	70,0	70,0	60,0		71,7	71,7
содержание урана в классе -1 мм*	133,3	100,0	116,7		106,7	130,0
количество урана в классе -1 мм*	37,5	33,8	34,2		64,1	56,2
Интенсифицирующие факторы:						
расход пара, т/сут	–	–	0,75-1,5	0,35-0,75	–	–
расход воздуха, м ³ /сут	–	–	400	–	400	–
Параметры выщелачивания:						
вес руды, т	528	530	677	323	613	200
время выщелачивания общее, сут	223	101	76	31	122	103
время выщелачивания фактическое, сут	121	50	47	23	70	43
плотность орошения, м /т.сут	0,05	0,04	0,03	0,06	0,04	0,12
концентрация соды, г/л	15-20	15-20	15-20	20	20-12	20-10
Результаты выщелачивания: Ж : Т, м ³ /т	6,4	2,1	1,3	1,3	2,5	5,0
концентрация урана: средний прирост, мг/л	14	32	37	30	14	11
максимальный прирост, мг/л	70	46	68	60	36	24
конечный прирост, мг/л	6	12	20	15	10	6
извлечение урана, %	43,8	22,6	26,1	22,1	15,8	24,8
расход воды, кг/т	28,1	16,8	14,7	12,6	21,6	19,8
содержание урана в «хвостах» *	39,7	53,3	43,3	46,6	60,0	53,3

Примечание. * – в % от бортового содержания (0,01%); ** – в % от общего количества урана в блоке.

Результаты выщелачивания руды с участков 2-х летнего складирования показали, что максимальное извлечение урана (43,8%) было достигну-

то при классификации руды и выделении крупного класса при общей длительности процесса выщелачивания $\sim 7,5$ мес., $J : T \equiv 6,4$ и расходе соды $28,1$ кг/т.

Анализ полученных результатов показал, что при равном расходе соды подогрев выщелачивающих растворов способствует повышению извлечения урана на $5-6\%$, а при классификации руды на $3-3,5\%$. Оценить положительное влияние поддува воздуха для окисления не представляется возможным.

При выщелачивании руды с участков 12-летнего складирования из-за ухудшения проницаемости отвала извлечение металла снизилось до $15,8\%$ при $J : T \equiv 2,5$ и расходе соды $21,6$ кг/т. Выщелачивание этого типа руды с высотой отсыпки отвала – 1 м позволило несколько повысить уровень извлечения урана, однако и в этом случае он не превысил 25% .

С целью определения возможности выщелачивания отвалов высотой $4-5$ м проведено 3 варианта укрупненных полупромышленных испытаний, при которых выщелачиванию подверглись руды с новых участков складирования (варианты 2 и 3) и в четвертом варианте – с участка 5-летней выдержки (табл. 3.14).

По второму варианту было предусмотрено выщелачивание 2-х отвалов с предварительной промывкой их шахтной водой, по третьему варианту – выщелачивание руды на специальном дренажном слое из крупнокускового материала. Вариант 4 предусматривал определение возможности отработки отвала весом 8 тыс. т и высотой $\sim 5,5$ м с отсыпкой руды на дренажный слой и отмывкой отвала шахтной водой.

Результаты выщелачивания по варианту 2, позволили установить, что при обработке отвалов шахтной водой отмывается 25% сульфат-ионов и расход соды сокращается примерно на 3 кг/т.

При выщелачивании отвалов по варианту 3 отмечено, что нижний дренажный слой обеспечивает более быстрый отвод растворов и препятствует образованию зоны уплотнения в нижней части отвала шламовой фракцией руды.

При выщелачивании по варианту 4 проницаемость отвала ухудшилась, что связано с повышением доли в руде мелких фракций и глинистого материала, кроме того, часть растворов дренировало через борта отвала. Извлечение урана при общей длительности процесса $\sim 5,3$ мес. составило лишь 28% (на 10% ниже, чем по варианту 3). Отмечается, что предварительная отмывка отвала шахтной водой позволила снизить расход соды примерно на 2 кг/т.

Результаты полупромышленных испытаний по выщелачиванию руды растворами соды показали, что изменение гранулометрического и химического состава руды при длительности складирования ее ~ 2 года не позволяет получить приемлемых технико-экономических показателей.

Таблица 3.14

Результаты процесса выщелачивания урана из руды

Показатели	1 вариант (базовый опыт)	2 вариант		3 вариант		4 вариант
		1 отвал	2 отвал	1 отвал	2 отвал	
Характеристика руды:						
длительность складирования, лет	2	1-2		1-1		5
содержание класса 63-200 мм, %	2,7	16,0		14,7		9,3
содержание класса -1 мм, %	19,7	18,3		19,0		27,6
CO ₂ общее	15,1	18,3	Как для отвала 1	13,8	Как для отвала 1	14,0
CO ₂ в классе -1 мм	7,9	7,9		6,7		9,3
SO ₃ общее	0,79	0,82		1,31		1,27
SO ₃ в классе -1 мм	1,96	2,11		2,31		2,93
Fe ₂ O ₃ общее	7,80	6,65		7,76		—
содержание урана общее*	70,0	60,0		62,0		63,3
содержание урана в классе -1 мм*	133,3	120,0		130,0		113,3
количество урана в классе -1 мм, %	37,5	36,6		37,8		49,3
Интенсифицирующие факторы:						
отмывка шахтной водой, м ³ /т		0,24	0,24			0,18
отсыпка нижнего дренажного слоя, м	—	—	—	0,7	0,7	0,7
отсыпка верхнего дренажного слоя, м	—	—	—	—	—	0,3
Параметры выщелачивания: вес руды, т	528	3184	2522	2448	2716	7980
высота отвала, м	3	4,5	4	4	4	5,5
время выщелачивания общее, мес	7,5	8	8	4,5	4,5	5,3
время выщелачивания фактическое, сут	121	131	130	87	91	115
плотность орошения, м ³ /т·сут	0,05	0,025-0,06	0,025-0,06	0,03-0,05	0,03-0,045	0,04
концентрация соды, г/л	15-20	20-10	20-10	20-10	20-10	18-7
Результаты выщелачивания: Ж:Т, м ³ /т	6,4	3,2	4,3	3,6	3,5	3,2
концентрация урана, средний прирост	14	17,8	18,4	20,9	20,6	—
максимальный прирост	70	65,0	60,0	102,0*	100,5	69,0
конечный прирост	6	5	6	6	7,5	9,5
извлечение металла, %	43,8	31,1	43,8	38,3	36,8	28,0
расход соды, кг/т	28,1	9,6	13,5	15,6	13,5	9,7
содержание урана в «хвостах»*	39,7	40,0	33,3	40,3	41,3	50,0

Примечание. * - в % от бортового содержания (0,01%).

Исследования по содовому выщелачиванию карбонатных руд текущей добычи, показали, что при высоте опытных отвалов $\sim 3,5$ м и плотности орошения $0,063 \text{ м}^3/\text{т. сут}$ (в 3 раза выше, чем на промышленной установке) наблюдалась хорошая проницаемость отвалов для содовых растворов и за 160 сут. при $J : T \equiv 4,9$ было извлечено $\sim 50\%$ урана, а расход соды составил $\sim 14 \text{ кг/т.}$ Таким образом, была подтверждена принципиальная возможность кучного выщелачивания в содовом режиме карбонатных руд.

3.5. Лабораторные исследования по выщелачиванию руд различного возраста и их смесей

В исследованиях по содовому выщелачиванию наибольшее внимание было уделено рудам позднего ордовика (O_{q3}). В исходных типах руд исследовались гранулометрический и химический составы по классам крупности.

Содержание карбонатов в рудах O_{q3} составляет 1-2,5% по CO_2 (низкокарбонатные руды), а в рудах S_2 и рудах из отвалов ГДП Ройст и Пайтцдорф – 6-14% (высококарбонатные руды). Содержание сульфидной серы в рудах разного возраста и их смесях изменяется в широких пределах и зависит от литологического состава и места отбора пробы. Наиболее высокие содержания сульфидной серы (3-4%) в рудах O_{q3} ГДП Шмирхау и месторождения Беервальде и в руде отвала ГДП Ройст.

Характерной особенностью всех руд является наличие значительного количества урана (20-30%) в 4-х валентной форме. В отдельных типах руд (O_{q3} ГДП Шмирхау и Беервальде) оно достигает 50-60%. Распределение металла по классам крупности в различных рудах неодинаково. Снижение выхода урана в мелкие классы крупности слюдисто-глинистых сланцев O_{q3} свидетельствует о том, что в этих рудах минерализация урана представлена в рассеянной форме.

Указанные особенности минерализации урана (наличие U (IV) в рассеянной форме), а также повышенное содержание сульфидной серы в некоторых типах руд являются неблагоприятными факторами для КВ и в особенности для содового выщелачивания.

Опыты по выщелачиванию руды O_{q3} ГДП Беервальде проводились в инфильтрационном и гидростатическом режимах в колонках, вмещающих по 50 кг руды, растворами соды с концентрацией 15 г/л. Удельное количество подаваемых растворов составляло 0,05 л/кг в сутки (2,5 л/сутки). При гидростатическом режиме руда в колонке предварительно заполнялась раствором соды ($\sim 15 \text{ г/л}$), довыщелачивание в этих опытах было завершено в инфильтрационном режиме. С целью интенсификации процесса выщелачивания испытывалось влияние повышенной температуры ($\sim 35^\circ\text{C}$) и добавок окислителя ($KMnO_4$) из расчета 1 г/л.

Исходные параметры процесса выщелачивания и результаты опытов

приведены в табл. 3.15.

Из результатов опытов видно, что руда O_{q3} ГДП Беервальде является трудно выщелачиваемой. Эффективность выщелачивания при инфильтрационном режиме была выше, чем при гидростатическом (извлечение без применения интенсифицирующих средств было выше на 14%). Применение интенсифицирующих средств (температура, окислитель) способствовало повышению извлечения урана. Наибольший прирост извлечения урана (~ на 10%) наблюдался при совместном воздействии температуры и окислителя.

Опыт по выщелачиванию этих руд с применением окислителей проводился с целью определения возможности интенсификации процесса с применением перекиси водорода, кислорода воздуха и чистого кислорода.

На пробе КВ-3-0 были проведены опыты в колонках высотой 2 м, вмещающих ~ 25 кг руды крупностью – 40 мм, с применением в качестве окислителей перекиси водорода, кислорода воздуха и чистого кислорода. При этом испытывались различные способы введения газообразных окислителей в зону реакции (насыщение раствора, поддув газа в колонку). Насыщению кислородом подвергалась каждая дневная порция исходного раствора. Поддув кислорода проводился 7 раз в смену по 5 мин. со скоростью 5 л/час, а поддув воздуха – непрерывно в течение 7 часов в сутки со скоростью 2-4 л/час. Для измерения концентрации кислорода в растворе использовался прибор типа М-65.

Лабораторные опыты, проведенные на пробах руд O_{q3} ГДП Беервальде, показали, что при выщелачивании руды крупностью до 200 мм без применения окислителя, извлечение урана не зависит от его исходного содержания в руде (в пределах 50-250% от борта) и составляет 21-24%. Применение в качестве окислителя перекиси водорода способствовало повышению извлечения урана в инфильтрационном режиме на 5-10% и в гидростатическом – на 6-17%. Анализ распределения остаточного содержания урана в «хвостах» по классам крупности показал, что наибольший эффект от применения окислителя проявляется в классах крупности < 25 мм. При выщелачивании пробы O_{q3} крупностью < 40 мм (исходное содержание ~ 100 % от борта) уровень извлечения урана составил ~ 45% или на 20% выше, чем из руды крупностью до 200 мм. При применении окислителей в этой серии опытов существенного прироста в извлечении урана не наблюдалось.

При выщелачивании 3-х проб руд ГДП Беервальде (исходное содержание ~ 175 и 350% от борта) прирост в извлечении урана от применения окислителя (H_2O_2) был получен на одной из проб и составил ~ 10%. На других пробах прироста не наблюдалось. Причинами низкого извлечения урана из проб руд ГДП Беервальде, видимо, являются: низкий выход урана в классе – 25 мм (<50%); наличие повышенных содержаний урана (до 150% от борта) в отдельных классах крупности, которые, по-видимому,

Таблица 3.15

Результаты выщелачивания руды ГДП Беервальде

Показатели	Единица измерения	Инфильтрационная схема				Гидростатическая схема			
		Т = 20°С		Т = 35°С		Т = 20°С		Т = 35°С	
		–	Окисл.	–	Окисл.	–	Окисл.	–	Окисл.
Время общее	сут.	110	110	110	110	103	103	103	103
Время активное	сут.	75	75	75	75	70	70	70	70
Исходное содержание U	% от борт.	97	106	119	96	107,5	114,5	117,5	122,0
Ж : Т	л/кг	3,49	3,50	3,11	3,09	3,65	3,65	3,62	3,62
Извлечение U	%	38,1	38,6	41,3	48,1	24,0	28,4	30,5	33,0
Концентрация U средняя	TW, мг/л	0,7	0,79	1,06	1,0	0,47	0,59	0,66	0,75
Концентрация U максимальная	TW.мг/л	1,95	3,0	2,75	3,37	1,6	2,2	2,75	3,5
Концентрация U конечная	TW, мг/л	0,27	0,25	0,33	0,4	0,12	0,12	0,13	0,12
Расход воды	кг/т	9,6	9,6	15,0	13,5				
Содержание U в «хвостах»	% от борт. %	6010,016	65/0,0165	70/0,017	50/0,015				
				Довыщелачивание по инфильтрационной схеме					
Время орошения	сут.					10	10	10	10
Ж : Т	л/кг					0,5	0,48	0,43	0,45
Дополнительное извлечение урана	%					1,65	2,0	1,9	1,6
Общее извлечение урана	%					25,4	30,0	32,0	34,0
Концентрация U максимальная	TW, мг/л					0,28	0,32	0,4	0,28
Концентрация U конечная	TW.мг/л					0,21	0,24	0,24	0,24
Содержание U в «хвостах»	% от борт.*					80	80	80	80

Примечание. TW = 30; * – бортовое содержание = 0,01%.

не растворимы; рассеянность большей части минерализации урана; высокое содержание урана в 4-х валентной форме (от 20 до 50%).

В целом лабораторные исследования показали, что руды ГДП Беервальде с глубоких горизонтов относятся к трудновыщелачиваемым и использование этих руд с содержанием урана выше бортового для КВ нецелесообразно. Удовлетворительное извлечение металла может быть достигнуто только при использовании мелких классов крупности (< 40 мм).

Выщелачивание руд ГДП Пайтцдорф и Беервальде растворами соды и карбоната аммония, проводилось с целью сравнения действия растворов соды и карбоната аммония. Дополнительно на руде O_{q3} ГДП Пайтцдорф был проведен сравнительный опыт с раствором серной кислоты. Процесс выщелачивания осуществлялся в инфильтрационном режиме.

Исходные данные процесса выщелачивания и результаты опытов приведены в табл. 3.16 и на рис. 3.6. Из приведенных данных видно, что руда ГДП Пайтцдорф является трудновыщелачиваемой и с высокой кислотоемкостью; достичь приемлемого остаточного содержания урана в «хвостах» при выщелачивании этой руды применяемыми реагентами не удалось.

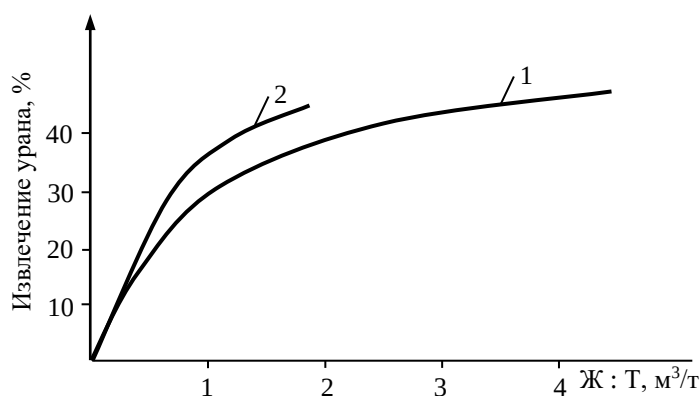


Рис 3.6. Результаты выщелачивания руд ГДП Пайтцдорф растворами соды и карбоната аммония:

1 – раствор Na_2CO_3 ; 2 – раствор $(NH_4)_3CO_3$.

При выщелачивании указанных проб руд раствором карбоната аммония наблюдалось повышение кинетики извлечения урана. Одинаковый уровень извлечения (кроме руды ГДП Беервальде) был получен за более короткое время и при Ж : Т в 2,5 раза меньше, чем при выщелачивании раствором соды. Расход карбоната аммония был также в 2-2,5 раза ниже, чем расход соды.

Выщелачивание руды O_{q3} из отвала ГДП Ройст проводилось растворами серной кислоты и соды с расходом на орошение 0,02 и 0,05 л/кг сутки. Горнорудная масса, состоящая из смеси высококарбонатных рудных компонентов, выщелачивалась растворами соды и карбоната аммония.

Исходные параметры процесса выщелачивания и результаты опытов приведены в табл. 3.17, а данные по динамике извлечения урана и расходу

реагентов на рис. 3.7-3.11.

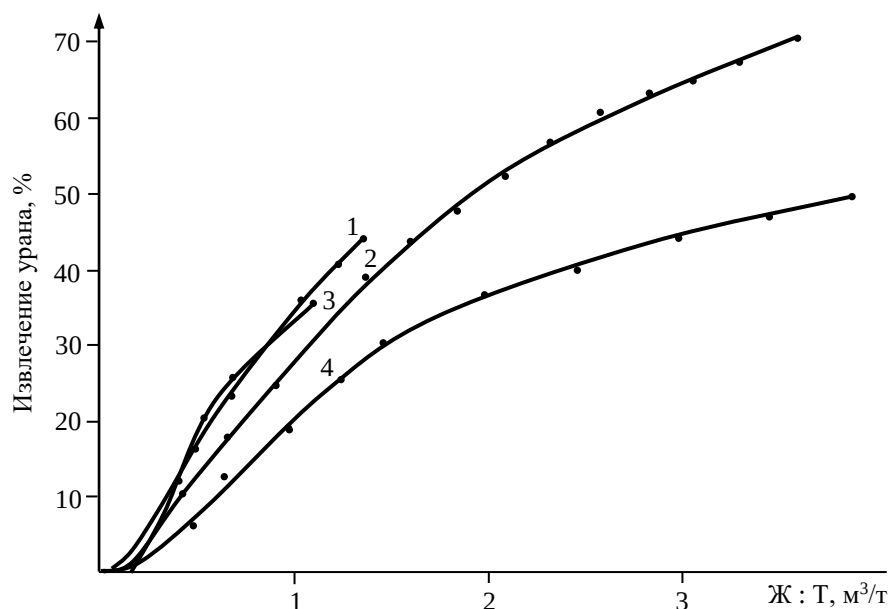


Рис. 3.7. Динамика извлечения урана при выщелачивании слюдистоглинистых сланцев (растворы):

1 – H_2SO_4 (плотность 0,6 л/м² час); 2 – H_2SO_4 (плотность 1,5 л/м² час);
3 – Na_2CO_3 (плотность 0,6 л/м² час); 4 – Na_2CO_3 (плотность 1,5 л/м² час).

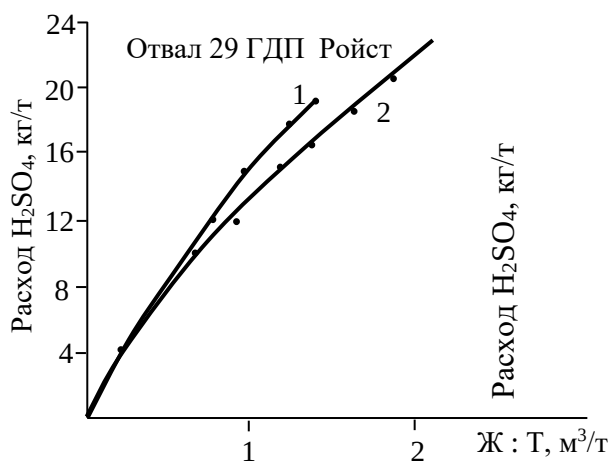


Рис. 3.8. Зависимость расхода кислоты от отношения Ж : Т при различной плотности орошения

1 – плотность орошения 0,6 л/м² час,
2 – плотность орошения 1,5 л/м² час.

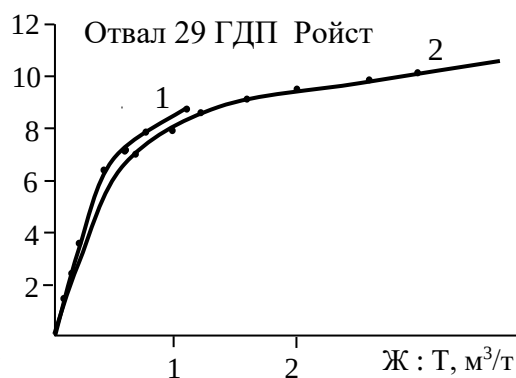


Рис. 3.9. Зависимость расхода Na_2CO_3 от отношения Ж : Т при различной плотности орошения.

1 – плотность орошения 0,6 л/м² час,
2 – плотность орошения 1,5 л/м² час.

Из приведенных данных видно, что руда из отвала 29 (так же как и O_{q3} ГДП Пайтцдорф) имеет повышенную кислотоёмкость (~ 36 кг/г). При содовом выщелачивании этой руды были получены удовлетворительные результаты (извлечение – 51%, расход соды – 10,7 кг/т). Извлечение урана в этих опытах могло быть выше, так как процесс выщелачивания еще не закончился (концентрация урана в конце составляла 90-105 мг/л).

Таблица 3.16

Результаты выщелачивания руд ГДП Пайтцдорф и Беервальде

Параметры и показатели	Единица измерения	ГДП Пайтцдорф (пробы 1-7)					ГДП Беервальде (пробы 1-3)				
		Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ замкну-тый цикл	(NH ₄) ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ замкну-тый цикл	(NH ₄) ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ замкну-тый цикл	(NH ₄) ₂ CO ₃
Вес руды	кг	50	50	50	50	50	54	50	50	50	50
Исходное содержание U	% от бортового содержания	124	145	124	141	190	160	160	45	50	43,5
Плотность орошения	л/кг сутки	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,03	0,05
Исходная концентрация реагентов	г/л	12-16	12-17,5	14-17,5	10-12	10-11	10-11	14-17,5	10-12	8,5-13,5	14-17,5
Время выщелачивания:											
общее	сут	148	149	54	151	102	102	54	155	155	54
активное	сут	93	94	37	%	88	88	37	100	100	37
Ж:Т (подано)	л/кг	4,65	4,70	1,85	4,85	4,4	4,4	1,85	3,0	3,0	1,85
Ж:Т (дренаж)	л/кг	4,49	4,50	1,82	4,49	4,26	4,0	1,77	2,68	2,67	1,78
Извлечение U*	%	29,3	19,3	20,3	31,7	48,4	44,1	45,4	44,8	47,8	14,8
Концентрация U:											
средняя	TW, мг/л	0,54	0,41	0,92	0,66	1,44	1,2	2,74	0,5	0,59	0,24
максимальная	TW, мг/л	3,1	2,3	2,0	1,33	7,3	5,11	7,4	1,18	1,95	0,75
конечная	TW, мг/л	0,13	0,15	0,33	0,28	0,25	9,38	0,68	0,1	0,18	0,05
Расход реагента	кг/т	6,4	3,5	2,5	36,0	9,5	11,4	3,4	8,7	7,8	3,3
Содержание в «хвостах»	% отборт.**	95	122	101	96,5	100	93,0	96,5	25,5	27	40

Примечание. * - рассчитано по количеству урана в растворе и остаточному содержанию в «хвостах»; ** - бортовое содержание - 0,01%.

Таблица 3.17

Результаты выщелачивания руд (отвал 29) и смеси из отвала 31 ГДП Ройст

Параметры	Единицы измерения	Отвал 29				Отвал 31		
Реагент		H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	сода	сода	сода	сода	(NH ₄) ₂ CO ₃
Концентрация реагентов	г/л	15	15	15	15	12-15	12-15	14-17,5
Плотность орошения	л/кг	0,02	0,05	0,017	0,052	0,03	0,03	0,05
Плотность орошения	л/м ² час	0,6	1,5	0,6	1,5	0,9	0,9	1,5
Вес руды	кг	50	50	58,5	47,5	50	50	50
Исходное содержание U	% от борт.	191	267,5	210	216	108	123,5	127,5
Время выщелачивания:								
общее	сут	119	119	119	119	163	163	54
активное	сут	78	78	78	78	104	104	37
Ж:Т (подано)	л/кг	1,56	3,9	1,33	4,11	3,12	3,12	1,85
Ж:Т (дренаж)	л/кг	1,38	3,72	1,11	3,90	2,80	2,83	1,79
Извлечение U	%	43,7	69,4	35,3	51,2	25,0	25,0	36,4
Концентрация U:								
средняя	TW	4,05	3,17	4,46	1,8	0,64	0,72	1,73
максимальная	TW	8,9	17,0	11,4	4,33	3,05	2,35	4,3
конечная	TW	3,0	1,2	3,5	1,0	0,2	0,45	0,2
Расход реагента	кг/т	18,9	35,7	8,6	10,7	13,0	12,0	2,8
Содержание в «хвостах»	% от борт.	117	78	136	110,5	82,0	97,5	85

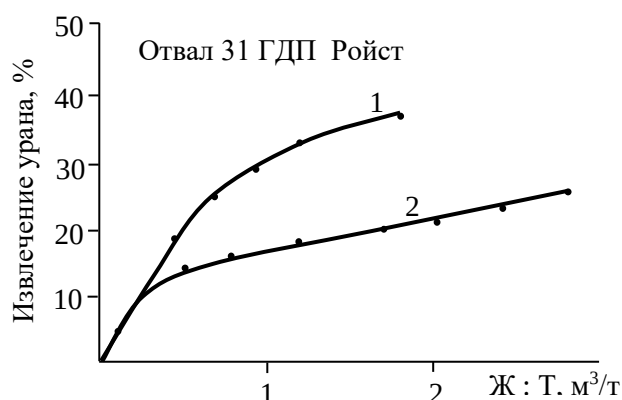


Рис 3.10. Динамика извлечения урана при выщелачивании высококарбонатной руды.

1 – раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$;
2 – раствор Na_2CO_3 .

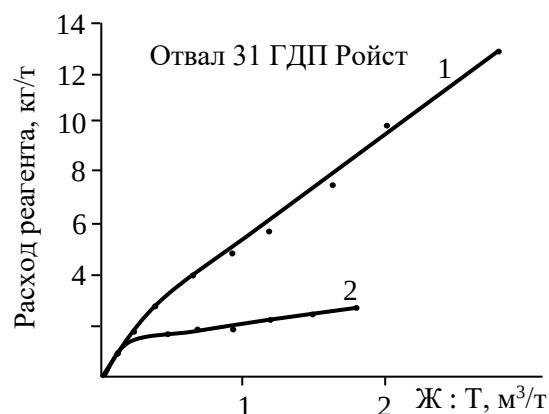


Рис. 3.11. Зависимость расхода реагента от отношения Ж : Т при выщелачивании высококарбонатной руды

1 – раствор Na_2CO_3 ; 2 – раствор

При выщелачивании руды из отвала 31 ГДП Ройст раствором соды извлечение урана было низкое (25%) при расходе соды 12-13 кг/т. Более благоприятные результаты и за более короткий срок были получены при выщелачивании раствором карбоната аммония (извлечение урана – 36,4%, расход – 2,8 кг/т).

Опыт по выщелачиванию руды S₂ ГДП Шмирхау углекислым раствором проводился в гидростатическом пульсационном режиме, т.е. с заполнением колонки раствором на сутки с последующей его заменой. Выщелачиванию подвергалась проба руды весом 4 кг и крупностью 0-25 мм с исходным содержанием урана 126% от бортового. В течение рабочей смены в колонку с небольшой скоростью подавался углекислый газ из баллона. Продуктивные растворы поступали на сорбцию и после доукрепления серной кислотой возвращались в цикл выщелачивания. Результаты опыта приведены в табл. 3.18.

Таблица 3.18

Результаты выщелачивания руды ГДП Шмирхау углекислым раствором

Время выщелачивания, сутки		Ж : Т, л/кг	Концентрация HCO_3 в исходном растворе, г/л	Характеристика продуктивного раствора						Извлечение U, %
общ.	акт.			Ц мг/л TW-30	CO_3 , г/л	HCO_3 , г/л	SO_4 , г/л	pH	Eh,mv	
1	1	0,5	0,82	4,55	0	1,26	0,25	8,6	175	27,0
2	2	1,0		1,0		1,26	0,25	9,7	130	33,0
6	3	1,5		0,47		1,05	0,25	9,2	180	35,8
7	4	2,0		0,48		1,05	0,25	9,2	180	38,7
8	5	2,5		0,13		0,84	0,25	9,6	170	39,5
9	6	3,0		0,13		0,84	0,25	9,6	170	40,3

Остаточное содержание урана в «хвостах» по данным химического анализа составило 75% от бортового.

Выщелачивание руды из отвала 78 ГДП Пайтцдорф с применением поддува воздуха и добавок катализатора осуществлялось в 300 кг пачуках в гидростатическом режиме и замкнутом цикле. Заключительный этап выщелачивания (после Ж : Т = 4,2) был проведен в инфильтрационном режиме. С целью интенсификации процесса выщелачивания производился поддув воздуха в пачуки (6-8 л/час) и добавка в качестве катализатора тетрамина меди (0,2 и 0,3 г/л).

Применение поддува воздуха при выщелачивании в гидростатическом режиме способствовало повышению извлечения урана на 9,7%, а в присутствии катализатора – на 13%. Как показал расчет, применение катализатора из-за его высокой стоимости и небольшом приросте извлечения урана оказалось экономически нецелесообразным.

При переходе на инфильтрационный режим интенсивность процесса выщелачивания возросла. При этом извлечение урана в отдельных опытах повысилась от 5,1 до 14,8%.

Для изучения влияния литологического состава руд S_1 на процесс содового выщелачивания были проведены две серии опытов. В первой серии выщелачиванию подверглись смесь руд S_1 , O_{q3} и S_2 ГДП Шмирхау, а во второй – чистая руда S_1 ГДП Шмирхау крупностью 0-20, 20-200 и 0-200 мм. В первой серии процесс выщелачивания осуществлялся свежими растворами соды, а во второй – в замкнутом цикле.

Результаты опытов первой серии показали, что с увеличением доли рудной составляющей S_1 извлечение урана не ухудшается, а расход соды возрастает (с 10,9 до 15,1 кг/т). Из опытов второй серии следует, что повышенный расход соды и щелочи связан с мелким классом крупности (0-20 мм). В опытах этой серии было достигнуто приемлемое остаточное содержание урана в «хвостах». При анализе «хвостов» по классам крупности были получены следующие результаты:

Класс, мм	-1	1-5	5-20	20-31	31-63	63
«Хвосты», % от борт.	90	40	40	40	40	50
Извлечение урана, %	74	67	33	30	27	0

Однако процесс выщелачивания, проводимый в замкнутом цикле, осложнялся интенсивным накоплением в оборотных растворах сульфатов (до 42 г/л) и бикарбоната натрия (до 10-12 г/л), несмотря на применение щелочи. Для снижения содержания солей в оборотных растворах их периодически полностью заменяли. Из-за высокого солевого фона сорбция урана из продуктивных растворов протекала малоэффективно, а средняя емкость смолы «Вофатит-СБТ» в разных опытах соответственно составила 0,24, 0,3 и 0,28 TW (TW = 30).

Исследования выщелачивания смеси руд ГДП Пайтцдорф и Шмирхау

урансодержащими содовыми растворами проводились с целью определения влияния различных концентраций урана в исходных растворах на эффективность процесса выщелачивания. В опытах использовалась смесь руд ГДП Пайтцдорф и Шмирхау крупностью не менее 40 мм. Выщелачивание осуществлялось в инфильтрационном режиме с подачей на орошение 2,5 л содового раствора за 24 часа (0,05 л/кг сут.), проведены 2 контрольных опыта и 5 опытов с добавлением к исходным растворам урана в пределах от 0,3 до 2,2 TW (TW = 30).

Анализ результатов процесса выщелачивания свидетельствует, что при содержании урана в исходном растворе в пределах от 0,3 до 1,1 TW существенного ухудшения процесса выщелачивания руды крупностью < 40 мм не отмечается.

3.6. Исследование влияния плотности орошения и высоты слоя руды на кинетику содового выщелачивания

Для проведения исследований была использована смесь руд текущей добычи ГДП Пайтцдорф и Шмирхау крупностью – 40 мм. Процесс выщелачивания осуществлялся в колонках высотой 200 см и диаметром 10 см, в которые помещалось ~ 25 кг руды. Для увеличения высоты слоя руды в каждом опыте использовались от 2 до 4 колонн. Орошение производилось из расчета подачи 0,01, 0,03 и 0,05 л/кг в сутки. Плотность орошения за счет различной продолжительности орошения (8 часов в сутки и круглосуточно) и веса руды в разных опытах (от 50 до 100 кг) изменялась от 2,65 до 39,8 л/м²час; продуктивные растворы последовательно передавались из одной колонки в другую. Сорбция урана из продуктивных растворов в опытах не проводилась.

Целью экспериментов являлось определение влияния плотности орошения, изменения концентрации урана, соды и расхода соды на характер извлечения урана в зависимости от высоты слоя руды, а также определение влияния выдержки руды без орошения (при равном удельном количестве подаваемых растворов) на эффективность извлечения урана.

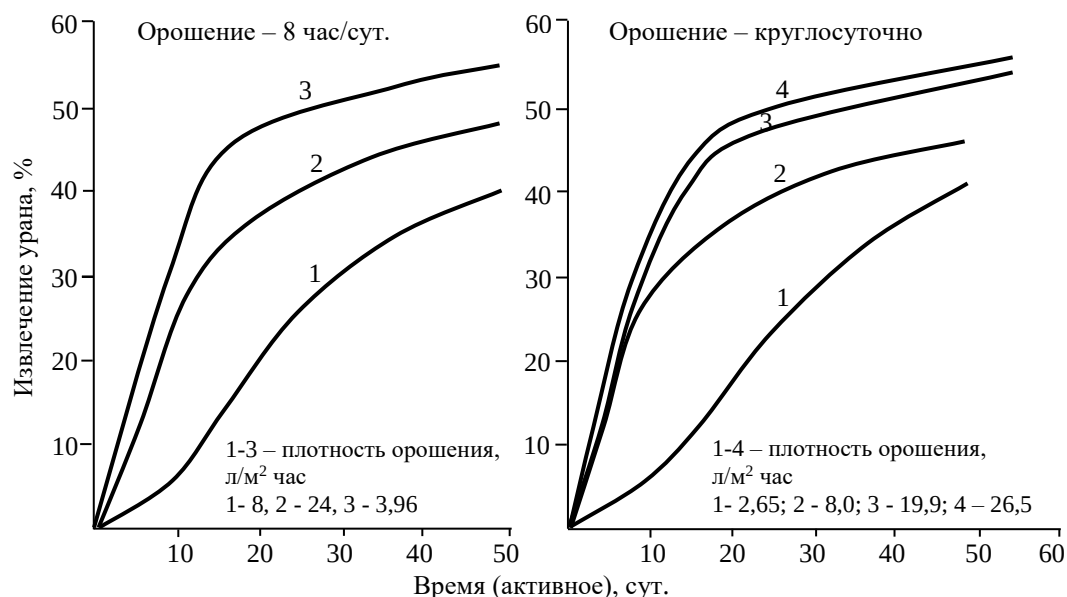
Установлено (рис. 3.12), что извлечение урана из руды со средним содержанием – 125% от бортового для равных высот слоя руды с увеличением плотности орошения в диапазоне от 2,65 до 26,5 л/м²час (от 0,01 до 0,05 л/кг сут) при непрерывном орошении повышается и подчиняется линейной зависимости:

$$\varepsilon = 0,6\gamma + B,$$

где ε – извлечение металла, %; γ – плотность орошения, л/м²час; B – постоянная величина.

По данным эксперимента, значение постоянной B при высоте слоя ру-

ды 2 м составило 46,5, при 4 м – 40,5 и при 6-8 м – 39.



3.12. Зависимость извлечения урана от плотности орошения и режима подачи выщелачивающих растворов.

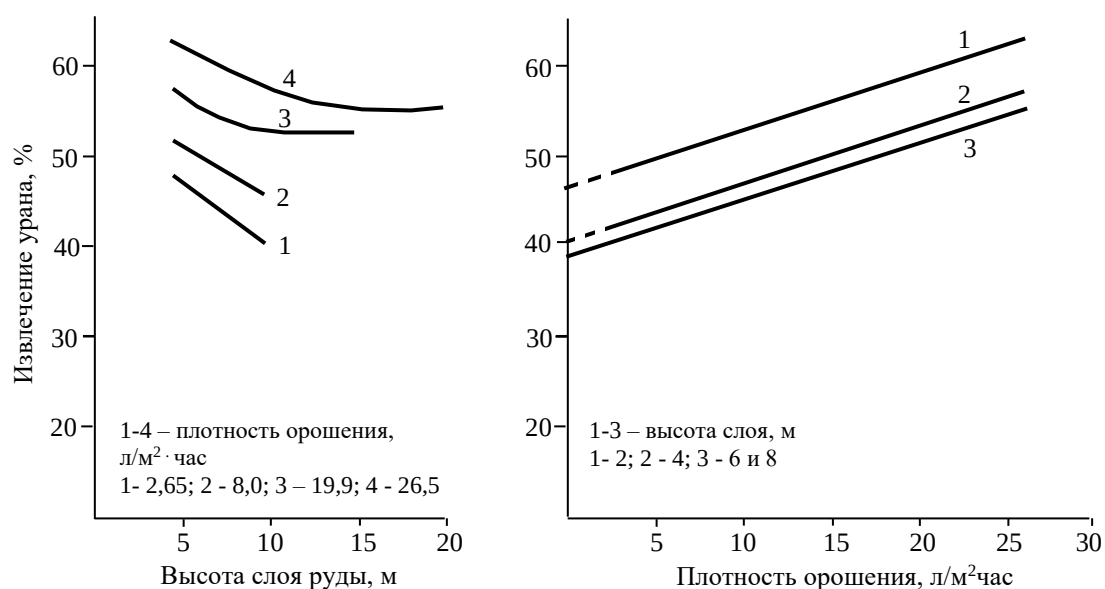


Рис 3.13. Зависимость извлечения урана от плотности орошения и высоты слоя руды.

С увеличением высоты слоя руды при одинаковой плотности орошения наблюдается тенденция снижения общего извлечения урана и повышения его остаточного содержания в «хвостах». При низкой плотности орошения и удельном количестве подаваемых растворов (0,01-0,03 л/кг сут) происходит переосаждение урана в нижнем слое руды, часть которого остается невыщелоченным до конца опыта. С увеличением плотности орошения до 13,2 л/м² час (при высоте слоя руды 4 м) и до 20 л/м² час (при высоте 6 м) переосаждение урана прекращается. При высоких плотностях орошения и отсутствии переосаждения снижение извлечения урана с уве-

личением высоты слоя руды обусловлено снижением средней концентрации соды (при равных исходных концентрациях).

Сравнение результатов опытов, проведенных при одинаковом количестве подаваемых растворов, но с различной продолжительностью орошения в течение суток (8 часов и круглосуточно, рис. 3.12, 3.13 и 3.14) показало, что более интенсивное орошение руды в течение 8 часов с последующей выдержкой руды без орошения способствует повышению извлечения и снижению остаточного содержания урана в «хвостах» только в верхнем слое (0-2 м), а в низлежащих слоях руды наблюдается более интенсивное переосаждение урана и ухудшение его извлечения по сравнению с равномерным режимом орошения. Общее извлечение урана повышается при применении равномерного режима орошения.

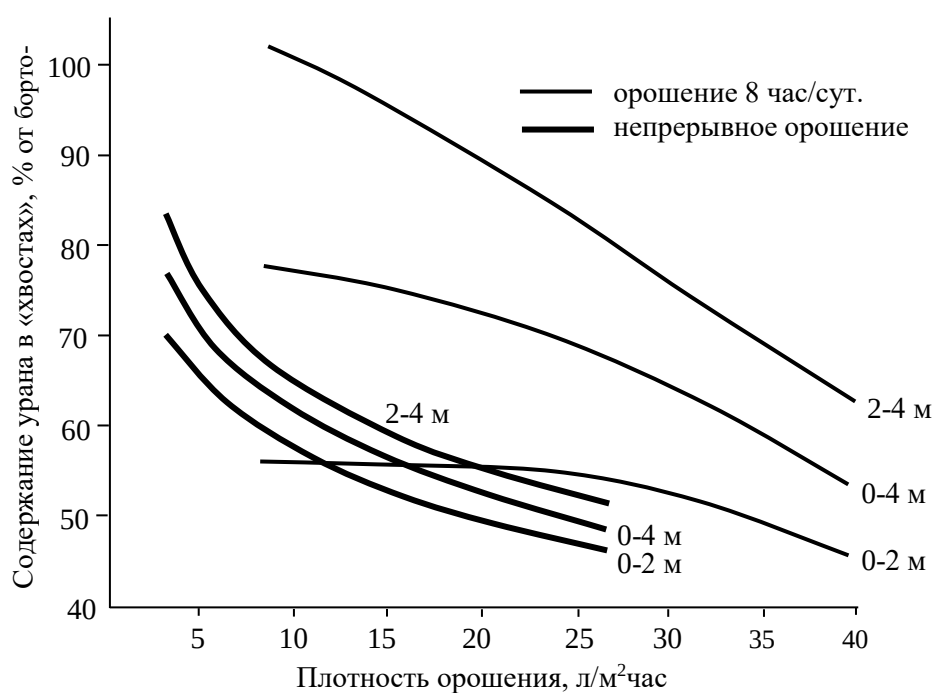


Рис 3.14. Изменение остаточного содержания урана «в хвостах» по высоте отвала при различных режимах орошения.

Анализ влияния плотности орошения на изменение концентрации соды и ее расход (рис. 3.15 и 3.16) показывает, что средняя концентрация соды в дренажных растворах с увеличением высоты слоя руды снижается.

Наибольшее снижение средней концентрации соды (высокий ΔC соды) наблюдалось при низких плотностях орошения. Например, при плотности 2,65 л/м² час средняя концентрация соды после обработки первой колонки составляла 36,5%, а после второй – 6,5% от исходной концентрации.

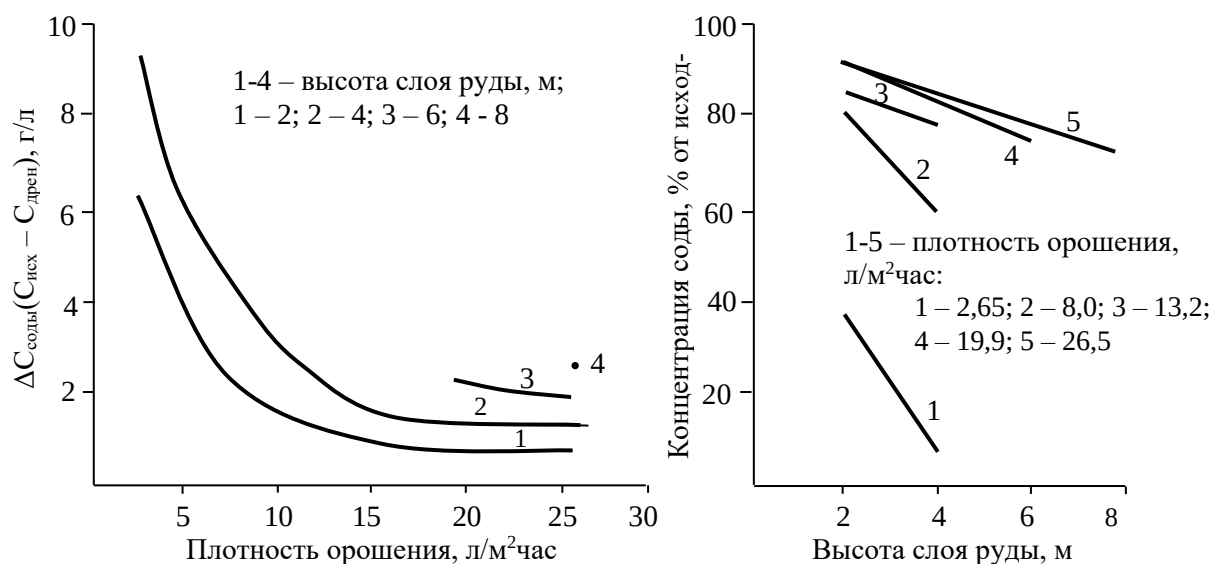


Рис. 3.15. Влияние плотности орошения и высоты слоя руды на изменение концентрации соды в дренажных растворах.

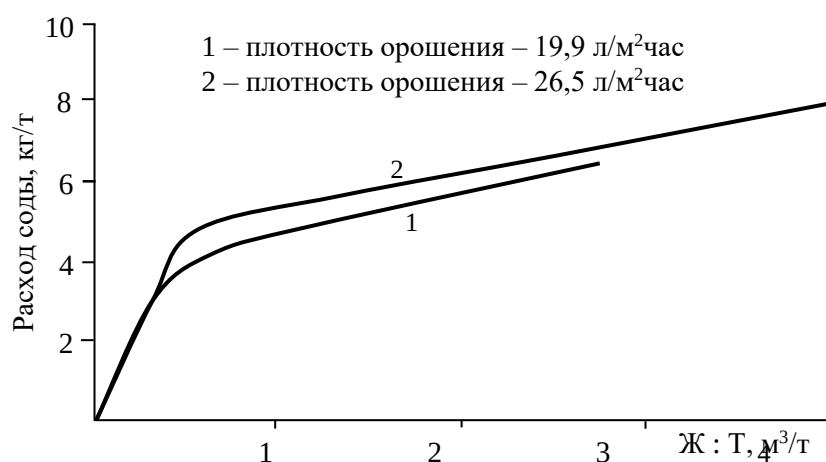


Рис. 3.16. Зависимость расхода соды от отношения Ж:Т при различной плотности орошения.

При плотностях орошения от 13 до 26,5 $\text{л/м}^2\text{час}$ снижение концентрации соды в дренажных растворах составляло 75-80% от исходной концентрации (при высоте слоя руды 4-8 м), что способствовало предотвращению переосаждения урана и его более равномерному извлечению по высоте слоя руды. При плотности орошения от 20 до 26,5 $\text{л/м}^2\text{час}$ снижение концентрации соды для равных по высоте слоев руды было практически одинаковым, что свидетельствует о достижении оптимальной плотности орошения (для исходной концентрации соды ~ 10 г/л и высоте слоя руды до 8 м).

Расход соды с увеличением плотности орошения повышался (например, с увеличением плотности орошения с 2,65 до 26,5 $\text{л/м}^2\text{час}$ и высоте слоя руды 2 м – с 6,2 до 10,8 кг/т). Повышение расхода соды на 25% связа-

но с кинетикой ее взаимодействия с рудой и на 75% – с увеличением Ж : Т. Для одинаковой плотности орошения наблюдается явно выраженная тенденция снижения расхода соды с увеличением высоты слоя руды.

При выщелачивании руд с содержанием урана 113-152% от бортового и крупностью до 40 мм средняя концентрация урана в дренажных растворах возрастает с увеличением слоя руды. Для плотности орошения >20 л/м²час и высоте слоя руды 6-8 м эта зависимость практически линейна.

Средняя концентрация урана в дренажных растворах уменьшается с увеличением плотности орошения и в диапазоне 20-26,5 л/м²час может быть представлена в виде:

$$C_U = \frac{K \cdot H}{\gamma} \text{ (мг/л)},$$

где H – высота слоя руды, м; γ – плотность орошения, л/м²час; K – коэффициент пропорциональности, равный 148.

На основании проведенных исследований была определена и рекомендована оптимальная плотность орошения для содового выщелачивания, которая для смеси руд ГДП Пайтцдорф и Шмирхау и высоты слоя руды 6-8 м, при средней концентрации соды ~ 10 г/л составила ~ 20 л/м час ($\sim 0,5$ м³/м²сут). При этом создаются приемлемые условия для равномерного извлечения урана по высоте слоя руды, предотвращаются процессы переосаждения, достигаются оптимальные величины средней концентрации урана в дренажных растворах и расхода соли.

3.7. Исследования процесса сорбции урана

Лабораторные исследования сорбции урана проводились в статических и динамических условиях. Опыты в статических условиях заключались в перемешивании ионнообменной смолы с исследуемым раствором в течение 6 часов при соотношении смолы к раствору 1:500. Опыты в динамических условиях проводились в стеклянных колонках с диаметром 13 мм. Объем смолы в колонках составлял 20 мл, высота слоя смолы – 15 см, скорость подачи растворов 120 и 240 мл/час. Процесс сорбции продолжался до уравнивания концентрации урана на выходе колонки с исходной концентрацией. При этом достигалась величина полной обменной емкости смолы (ПОЕ). Исследования проводились на смолах: «Вофатит-СБТ» свежей, «Вофатит-СБТ» из промышленного цикла КВ и «Варион». Состав исходных растворов, используемых на различных этапах полупромышленных испытаний по выщелачиванию руд ГДП Пайтцдорф и Шмирхау, приведен в табл. 3.19.

Таблица 3.19

Состав применяемых для выщелачивания растворов

№ раствора	Концентрация U, TW*	Концентрация компонентов, г/л			
		Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	Cl'	SO ₄
1	2,4	5,83	1,26	0,6	3,66
2	0,73	5,83	5,04	0,78	15,32
3	0,33	2,65	4,62	0,43	7,14

Примечание. * - TW = 30 мг/л

Результаты опытов приведены в табл. 3.20 и 3.21.

Таблица 3.20

Результаты опытов по сорбции урана, проведенных в статических условиях (емкость смолы выражена в TW)

№ р-ра	Смола	Время, мин.					Концентрация U в конце опыта, TW
		30	60	120	240	360	
1	СБТ – свежая	4,85	10,27	12,3	13,1	13,02	2,37
	СБТ – регенерированная «Варион»	5,81	8,79	10,47	11,52	11,5	1,43
		5,91	10,39	15,27	19,2	21,12	2,4
2	СБТ – свежая	0,64	0,84	0,88	0,94	0,94	0,7
	СБТ – регенерированная «Варион»	0,54	0,64	0,72	0,74	0,76	0,71
		1	1,66	2,32	2,96	3,4	0,54
3	СБТ – свежая	0,6	0,82	1,08	1,26	1,36	0,25
	СБТ – регенерированная «Варион»	0,46	0,72	0,88	0,98	1,16	0,25
		0,62	1,02	1,58	232	2,4	0,14

Таблица 3.21

Результаты опытов по сорбции урана, проведенных в динамических условиях (емкость смолы выражена в TW)

№ р-ра	V лин., м/час	СБТ – свежая			СБТ – регенерированная			«Варной»		
		U, TW	SO ₃ , %	Cl, %	U, TW	SO ₃ , %	Cl, %	U, TW	SO ₃ , %	Cl, %
1	0,9	13,86	–	–	12,08	–	–	24	–	–
	1,8	13,82	2,98	0,46	11,92	3,57	0,43	23,44	1,42	0,35
2	0,9	0,81	7,16	1,38	0,66	7,69	1,13	4,62	7,17	1,42
	0,9	1,7	–	–	1,3	–	–	7,7	–	–

При исследовании процесса сорбции урана из растворов с различным солевым составом в качестве основного был использован раствор следующего состава: U – 1 TW, хлор-ион – 1 г/л, сульфат-ион – 10 г/л, сода – 10 г/л, бикарбонат натрия – 1 г/л. Изменение концентрации одного из компонентов производилось при постоянстве концентрации других. Сорбция проводилась в колонках с подачей 4-х объемов раствора на объем смолы в час. Результаты опытов приведены в табл. 3.22.

Таблица 3.22

Результаты опытов по сорбции урана из растворов с различным солевым составом

Компонент	Концентрация компонента	Емкость смолы	
		TW	% к исходному составу
Уран	2	3,0	176
	1,53	2,32	136
	1,0	1,7	100
	0,5	0,78	46
Хлор-ион	0,5	2,42	142
	1,0	1,7	100
	3,1	0,94	55
	5,0	0,52	31
Сульфат-ион	5,6	3,2	188
	10,1	1,7	100
	15,1	1,06	62
	20,0	0,7	41
Сода	5,6	2,42	142
	10,1	1,7	100
	15,1	1,3	76
	20,1	0,98	58
Бикарбонат натрия	0,63	1,92	113
	1,05	1,7	100
	3,15	1,26	74
	5,04	1,18	69

Примечание. Концентрация урана в TW (30 мг/л), остальных компонентов – в г/л.

Анализ данных табл. 3.22 показывает, что по депрессирующему воздействию указанные компоненты располагаются в ряд: хлор-ион, бикарбонат натрия, сульфат-ион, карбонат натрия. Особенно большое снижение емкости смолы наблюдается при повышении концентрации хлор-иона > 1 г/л, сульфата > 10 г/л.

Для проведения опытов на пилотной установке была смонтирована система из 4-х последовательно соединенных колонок ($D = 11,3$ см, $H = 110$ см, $S = 100$ см²), насоса и двух емкостей по 1 м³, обеспечивающих точный контроль за количеством пропускаемого раствора.

Колонки заполнялись смолой на высоту 1 м (10 л смолы). При этом общая высота слоя смолы достигала 4 м, что соответствует высоте слоя смолы на промышленной колонне. В качестве исходных растворов были использованы дренажные растворы от полупромышленных испытаний, которые закачивались в резервный бассейн (~ 40 м³). Это позволяло проводить опыты при постоянном исходном солевом составе растворов.

Процесс сорбции проводился при различных скоростях движения растворов и продолжался до появления урана на выходе последней колонны, при этом использовалась смола «Вофатит-СБТ» из промышленного цикла

сорбции и свежая смола «Варион».

По результатам опытных работ для промышленной переработки продуктивных растворов при содовом выщелачивании с целью получения приемлемых величин емкости смолы в широком диапазоне концентраций урана рекомендовано поддерживать следующий солевой состав оборотных растворов: хлор-ион ≤ 1 г/л, бикарбонат натрия 2-5 г/л, сульфат-ион ≤ 10 г/л, остаточная концентрация соды ≤ 5 г/л.

3.8. Результаты укрупненных и полупромышленных испытаний по содовому выщелачиванию руд ГДП Пайтцдорф, Шмирхау и Беервальде

При укрупненных испытаниях выщелачиванию подвергались руды забойной крупности ГДП Ройст (O_{q3}), ГДП Шмирхау (смесь руд O_{q3} и S_2) руда с горизонта – 360 м ГДП Беервальде (O_{q3}) и руда текущей добычи, ГДП Ройст, складированная в отвале 31.

Процесс выщелачивания проводился в двух колоннах с $D = 200$ см и $H = 300$ см, вмещающих 10 т руды. Выщелачивание руды O_{q3} ГДП Ройст проводилось в гидростатическом режиме, а остальных руд – в инфильтрационном режиме. При гидростатическом режиме ежедневно обменивалось 200-240 л раствора, а при инфильтрационном на орошение подавалось 360 л раствора в течение 6 часов в сутки.

При выщелачивании руды из отвала извлечение урана составило $\sim 50\%$ при расходе соды 12-13 кг/г. Высокий расход соды обусловлен наличием пирит-содержащих руд S_1 и S_3 , а также повышенной исходной концентрацией соды и выщелачиванием без оборота растворов. Влияние последнего фактора обусловлено тем, что образующийся бикарбонат натрия, общее количество которого достигло 45-48% от израсходованной соды, не регенерировался с помощью добавок щелочи и поэтому не учитывался.

На основании проведенных исследований рекомендовано использование карбонатных руд ГДП Шмирхау и руд из отвала ГДП Ройст для технологии КВ в промышленных условиях. Подтверждена большая эффективность инфильтрационной схемы.

В период с 1979 по 1981 гг. были проведены три полупромышленных испытания по содовому выщелачиванию.

В 1979 г. выщелачиванию подверглась руда ГДП Пайтцдорф (отвал 78). На пилотной установке было отсыпано 2 отвала весом – 2,5 тыс. т. Для отвала №1 руда была взята с участка отвала со сроком хранения 0,5 года, а руда в отвале №2 – со сроком хранения 1 год.

В 1980 г. выщелачиванию подверглась смесь руд ГДП Пайтцдорф и Шмирхау разного возраста (около 55% позднего ордовика и 45% силура).

В эксперименте 1981 г. использовались смеси руд ГДП Пайтцдорф и Шмирхау в двух отвалах весом по 2,5 тыс. т и высотой по 3,5 м.

Полупромышленные испытания проводились на пилотной установке ГДП Ройст. Отсыпка руды в отвалы производилась без наезда транспортных средств на специально подготовленный дренажный слой высотой 0,2-0,3 м из крупнокусковой карбонатной руды. Для отмывки сульфатов производилось предварительное орошение отвалов водой с последующим выщелачиванием раствором соды. Исходные растворы соды и щелочи приготавливались на пилотной установке. Дренажные растворы поступали для сорбирования металла, а маточные растворы после дополнительной добавки соды возвращались в цикл выщелачивания. Сорбция урана производилась в одной или двух промышленных колоннах на смоле «Вофатит-СБТ» из промышленного (кислотного) цикла КВ. Для перевода регенерированной смолы в карбонатную форму она предварительно промывалась маточным содовым раствором (3-5 об/об смолы), который выводился из процесса с целью исключения загрязнения оборотных растворов хлор-ионом и для выведения сульфатов.

Эксперимент 1979 года проводился с целью определения принципиальной возможности содового выщелачивания смеси карбонатсодержащих руд текущей добычи с хранением на открытом воздухе не более 1 года. В 1980 г. определялась возможность выщелачивания смеси руд ГДП Пайтцдорф и Шмирхау с максимально возможной высотой отсыпки (~ 6 м) и уточнялись показатели сорбционной переработки растворов. В 1981 г. проверялась возможность переработки руд с хранением на открытом воздухе до 4-х лет, и определялось влияние плотности орошения на процесс выщелачивания.

Сводные результаты полупромышленных испытаний приведены в табл. 3.23 и на рис. 3.17-3.20.

Таблица 3.23

Результаты полупромышленных опытов

Параметры и показатели	Ед. изм.	1979 г.		1980 г.	1981 г.	
		Отвал 1	Отвал 2		Отвал 1	Отвал 2
1	2	3	4	5	6	7
Средняя поверхность орошения	м ²	260	260	590	260	260
Исходное содержание U	% от борт.	88	91	105,5	93	86,5
		Водная отмывка				
Время орошения:						
общее	сут	5	5	26	27	27
активное	сут	3	3	16	16	16
Плотность орошения	л/мчас	25,1	25,1	25,6	22,1	22,1
Ж : Т	м ³ /т	0,19	0,19	0,59	0,6	0,64

Продолжение таблицы 3.23

1	2	3	4	5	6	7
Извлечение U	%	1,1	1,3	10,0	5,0	6,4
Средняя концентрация в дренажных растворах	TW	0,39	0,46	1,22	0,56	0,57
Средняя концентрация в маточных растворах	TW	0,05	0,05	0,13	0,05	0,03
Диапазон изменения концентрации сульфатов	г/л	2,69-0,38	2,69-1,68	1,92-0,68	5,2-1,54	7,56-1,54
Количество отмытых сульфатов	% к весу руды	0,017	0,030	0,064	0,079	0,084
		Содовое выщелачивание				
Время выщелачивания: общее	сут	158	158	131	259*	259**
активное	сут	95	94	84	143	140
Количество подаваемых растворов	м³/час	6,5	6,2	12,0	5,0	2,5
Плотность орошения	л/м час	25,1	25,1	20,4	19,2	9,1
Ж : Т (дренаж)	м³/т	4,91	4,88	2,59	5,65	3,02
Диапазон изменения концентрации соды	г/л	20-8	22-8	22,8-4,2	12,4-2,4	11,7-3,7
Средняя концентрация соды в исходном растворе	г/л		9,14	8,94	7,2	9,08
Средняя концентрация соды в дренажном растворе	г/л		6,06	4,60	4,96	4,52
Извлечение U	%	48,9	48,6	37,6	46,5	43,8
Средняя концентрация U в дренажных растворах	TW	0,66	0,68	1,06	0,62	0,96
Средняя концентрация U в маточных растворах	TW	0,08	0,08	0,08	0,10	0,12
		Общие показатели				
Время выщелачивания: общее	сут	163	163	157	286	286
активное	сут	98	97	100	150	156
Ж : Т (дренаж)	м³/т	5Д	5,07	3,18	6,25	3,66
Извлечение U	%	50,0	49,9	47,6	51,5	50,2
Расход соды	кг/т	14,3	14,4	8,45	12,7	13,8
Расход NaOH	кг/т	1,57	1,26	0,89	1,14	1,32
Общее количество выведенных сульфатов	кг			20550	6802	6899
Остаточное содержание U в «хвостах» (расчетное)	% от борт.	44	45,5	55	45	43
		Сорбция				
Соотношение $V_{p-ра}/V_{смоля}$			44,8	60,3		
Коэффициент извлечения U из p-ра	%		88,0	91,3	82,8	87,1

Окончание таблицы 3.23

1	2	3	4	5	6	7
Емкость смолы:						
средняя	TW		0,55	1,54		
максимальная	TW		3,69	5,85		

Примечание. * – из них 56 дней длительных простоев; ** – из них 57 дней длительных простоев.

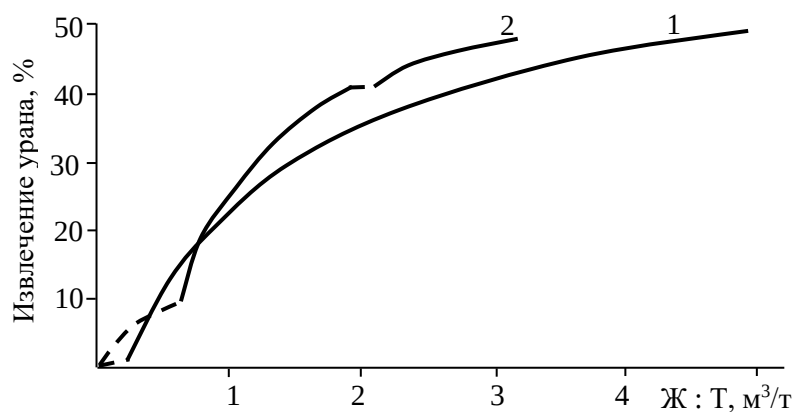


Рис. 3.17. Зависимость извлечения урана от величины отношения Ж : Т при полупромышленных испытаниях 1979-1980 гг:

1 – эксперимент 1979 г.; 2 – эксперимент 1980 г.

— содовое выщелачивание; - - - - водная отмывка.

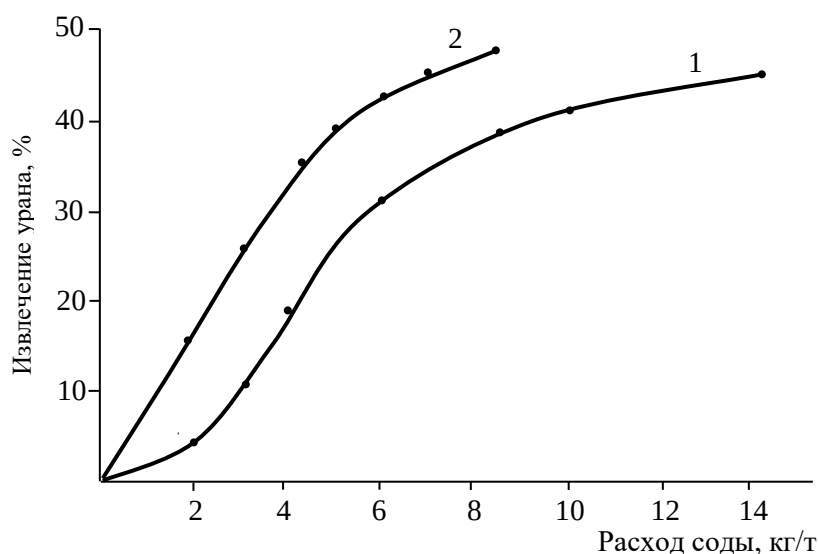


Рис. 3.18. Зависимость извлечения урана от расхода соды при полупромышленных испытаниях:

1 – эксперимент 1979 г.; 2 – эксперимент 1980 г.

В результате полупромышленных испытаний разработана технология переработки исследуемых руд, включающая предварительную водную отмывку и выщелачивание растворами соды. Показано, что величина отношения Ж : Т, средняя концентрация урана, расход соды и эффективность

сорбционной переработки зависят от выбора исходных параметров процесса: плотности орошения, исходной концентрации соды, высоты отвала с контролем солевого состава оборотных растворов.

Проведенные полупромышленные испытания показали технологическую возможность кучного (отвального) выщелачивания карбонатных руд текущей добычи и руд из отвалов со сроком складирования от 0,5 до 4-х лет. Проницаемость отвалов высотой до 6 м, отсыпанных без наезда транспортных средств, в период водной отмывки и содового, выщелачивания была удовлетворительной. Извлечение урана из указанных типов руд с исходным содержанием 85-105% от бортового содержания за период 4,5-6,5 мес. достигало 48-50%. Увеличение длительности выщелачивания с целью дальнейшего повышения извлечения нецелесообразно, т.к. приводит к существенному перерасходу соды и щелочи.

Применение водной отмывки позволяет удалить из руды наиболее легко растворимые сульфаты, проверить проницаемость отвала и провести частичное извлечение урана без расхода реагента. Оптимальная длительность водной отмывки определяется из условия достижения $J : T = 0,6$. При этом отмывка сульфатов составляет 0,064-0,084% от веса руды или 20-30% от количества, выводимого за период выщелачивания. Уровень извлечения металла при высоте отвалов 3,5 и 6 м соответственно составлял ~ 6 и 10%. Применение частичного оборота маточных растворов способствовало стабилизации pH (на уровне 8,1) и концентрации урана в дренажных растворах.

Промышленные испытания подтвердили результаты лабораторных исследований и показали, что с увеличением удельного количества подаваемых растворов и плотности орошения улучшается кинетика извлечения урана и сокращается время необходимое для достижения запланированного уровня извлечения урана. Но при этом происходит увеличение значений $J : T$ и расхода соды и снижение средней концентрации урана. Исходя из полученных данных, а также производственных возможностей рекомендовано проводить выщелачивание в промышленных условиях при подаче растворы $\leq 0,02 \text{ м}^3/\text{т сут}$.

Установлено, что величина расхода соды зависит от состава вмещающих пород, в частности, от содержания нижнесилурийских пород, выбора исходных технологических параметров процесса, исходной концентрации соды, плотности орошения, длительности выщелачивания и высоты отвала. Скорость расхода соды в процессе выщелачивания изменяется. Например, по данным полупромышленных испытаний 1981 г. скорость расхода соды для отвала 1 (плотность орошения $0,04 \text{ м}^3/\text{т сут}$) составила 0,54 кг/тсут до $J : T = 0,4$ и далее 0,1 кг/т сут, а для отвала 2 (плотность орошения $0,022 \text{ м}^3/\text{т сут}$) – 0,15 кг/т сут до $J : T = 0,8$ и далее 0,078 кг/тсут. В связи с неравномерностью расхода соды рекомендовано ступенчатое из-

менение ее концентрации: в начальный период – 10-15 г/л, в середине процесса – 8-10 г/л и на заключительном этапе – 6-8 г/л. Переход от одного режима к другому производится на основании изменения концентрации соды в дренажном растворе, в котором она не должна составлять ≤ 5 г/л.

Для покрытия повышенного расхода соды на начальной стадии опробован и рекомендован метод отсыпки твердой соды на поверхность отвала из расчета 1-2 кг/т.

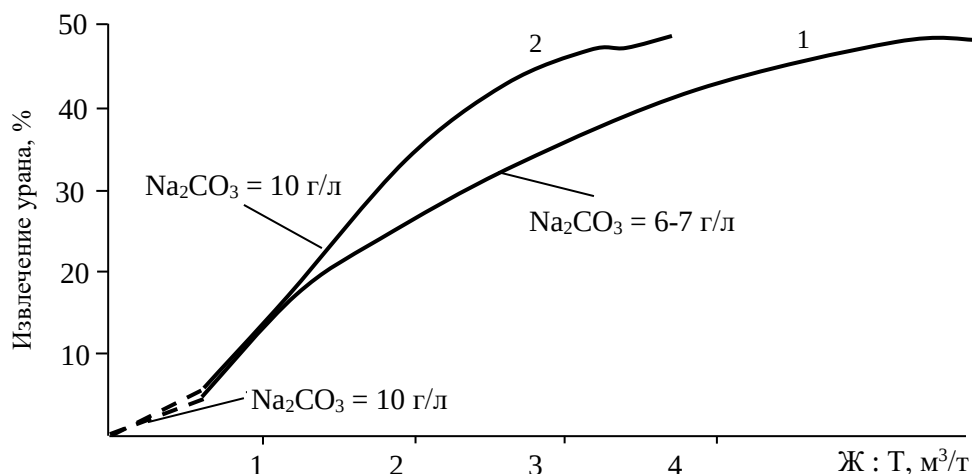


Рис 3.19. Зависимость извлечения урана от величины отношения $Ж : Т$ при полупромышленных испытаниях 1981 г.:
1, 2 – отвалы 1 и 2; - - - - водная отмывка; — — — — содовое выщелачивание.

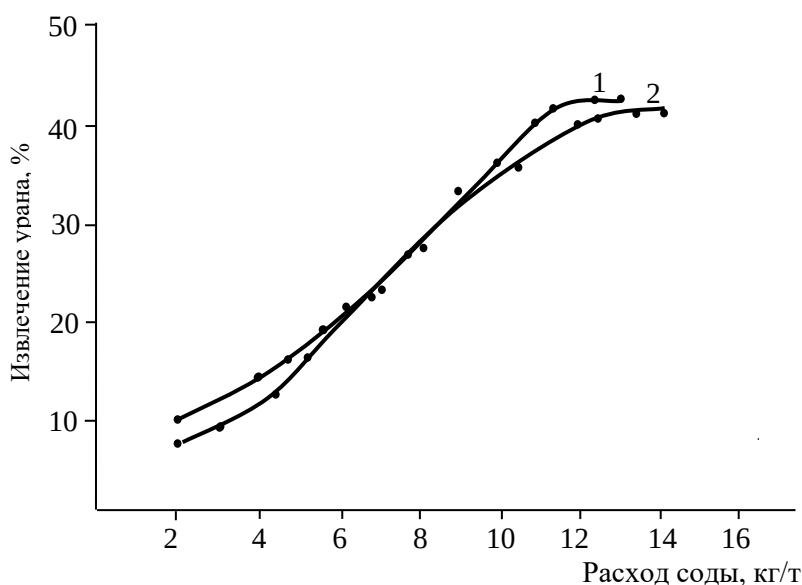


Рис 3.20. Зависимость извлечения урана от расхода соды при полупромышленных испытаниях 1981 г.:
1 – отвал 1; 2 – отвал 2.

Из сравнения результатов полупромышленных испытаний 1979 и 1980 гг. видно, что при близких исходных параметрах выщелачивания от-

валов высотой 3,5 и 6 м было достигнуто близкое по величине извлечение урана. Эффективность процесса выщелачивания с повышением высоты отвала возросла: величина Ж : Т снизилась с 5,1 до 3,2, средняя концентрация урана повысилась с 0,68 до 1,06 ТW, расход соды снизился с 14,4 до 8,45 кг/г. Повышение эффективности процесса выщелачивания с увеличением высоты отвала подтверждается лабораторными исследованиями и объясняется, главным образом, снижением величины Ж : Т (снижение числа оборотов раствора) и средней концентрации соды (при равной исходной концентрации). В связи с этим рекомендовано промышленные испытания провести на отвалах высотой 10-12 м.

Исследовано влияние солевого состава оборотных растворов на эффективность сорбционного извлечения урана из продуктивных растворов. Показано, что для обеспечения плановой емкости смолы (~ 2 ТW) продуктивные растворы должны иметь следующий солевой состав: карбонат натрия ≤ 5 г/л, бикарбонат натрия 2-5 г/л, сульфаты ≤ 10 г/л, хлорид ≤ 1 г/л.

С целью улучшения солевого состава оборотных растворов рекомендовано проведение следующих мероприятий:

- водная отмывка руды перед началом содового выщелачивания (для удаления легкорастворимых сульфатов);
- периодический вывод маточных растворов из процесса выщелачивания (для удаления сульфатов, образующихся в процессе выщелачивания);
- предварительная промывка регенерированной смолы, поступающей с кислотного цикла выщелачивания, содовым или маточным раствором (3-5 об/об. смолы) и вывод их из процесса (для удаления хлор-иона);
- доукрепление оборотных растворов щелочью для перевода избыточного содержания бикарбоната в карбонат натрия.

Технико-экономический расчет, проведенный на основе запасов карбонатных руд, показал экономическую целесообразность переработки их отвальным способом (без вывоза руды после выщелачивания) в содовом режиме на установке, расположенной вблизи предприятий, поставляющих руду.

Глава 4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ ШАХТНОГО И КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗАБАЛАНСОВЫХ И БЕДНЫХ СКАЛЬНЫХ РУД

4.1. Переработка продуктивных растворов

При ШВ и КВ урана из забалансовых и бедных руд скального типа образуются, как правило, сравнительно бедные по урану продуктивные растворы (5-100 мг/л U) с достаточно высоким содержанием солей (10-30 г/л). Это обстоятельство и необходимость повышения рентабельности отработки забалансовых, бедных и частично потерянных балансовых руд определяют целесообразность использования для извлечения урана из продуктивных растворов (ПР) высокоэффективной сорбционной технологии.

Производство сильноосновных гелевых и пористых анионообменных смол АМ, АМП, АМ-п, АМП-п, ВП-1Ап и др. с повышенной селективностью, рабочей емкостью, химической и осмотической стойкостью и механической прочностью обеспечило успешное промышленное применение технологий ШВ и КВ урана из руд. Были синтезированы и апробированы также ионообменные смолы, пригодные для эффективного извлечения из растворов редкоземельных элементов, рения, скандия, молибдена и др. металлов.

Одним из важных условий промышленного использования ШВ и КВ урана из руд было создание высокоэффективных противоточных сорбционных колонн типа СНК большой единичной производительности [23].

Кроме сорбционных методов переработки ПР возможно также использование и комбинированной сорбционно-экстракционной технологии [23, 24]. При этом, как показала практика работы, применение жидкость-жидкостной экстракции в основном для концентрирования и очистки урана позволяет также в определенных случаях интенсифицировать процесс десорбции урана и существенно улучшить технико-экономические показатели в целом технологий ШВ и КВ урана из руд.

Научно-технические и практические достижения в области выщелачивания, сорбции и жидкость-жидкостной экстракции урана и других металлов, разработка и создание высокопроизводительных противоточных сорбционных колонн явились основой эффективного использования ШВ и КВ урана из забалансовых и бедных руд скального типа на всех урановорудных предприятиях бывшего СССР.

Методы ШВ и КВ при определенных условиях могут быть успешно использованы также и для переработки балансовых руд.

Ниже приводится краткая информация о практическом применении технологий ШВ и КВ урана из руд скального типа ряда месторождений.

4.2. Переработка продуктивных сернокислых урансодержащих растворов на Лермонтовском горно-химическом рудоуправлении

Извлечение урана из продуктивных растворов ШВ руд Быкогорского месторождения было начато на Лермонтовском горно-химическом рудоуправлении (ЛГХР) в 1965 г.

Первоначально уран извлекался из продуктивных растворов путем жидкостной экстракции в смесительно-отстойном экстракторе ящичного типа с использованием в качестве экстрагента триалкиламина (ТАА) фракции С₇-С₉ и керосина как его разбавителя. При этом применялся ТАА, производимый непосредственно в ЛГХР. Реэкстракция урана из органической фазы осуществлялась с помощью бикарбоната аммония и соды. Однако недостатки экстракционной технологии переработки сравнительно бедных продуктивных растворов, заключающиеся в повышенных удельных расходах электроэнергии, химреагентов достаточно широкой номенклатуры, в необходимости тонкой очистки продуктивных растворов от шламовых частиц во избежание обильного эмульгирования и соответствующих потерь экстрагента, а также относительная сложность эксплуатации и загрязнение рудничной атмосферы парами керосина обусловили переход на сорбционную переработку продуктивных растворов.

В качестве сорбента использовался сильноосновный анионит АМП. На первом этапе ионообменное извлечение урана производилось в аппаратах колонного типа с коническим днищем, цилиндрическая часть которых имела диаметр 2,2 и высоту 2,4 м (вместимость ~ 8 м³). Конусная часть аппаратов заполнялась гравием, закрепленным (покрытым) сеткой с размером ячеек в свету 0,4 × 0,4 (мм). Продуктивные растворы профильтровывались через слой анионита в нисходящем потоке с линейной скоростью ~ 9,5 м/ч. Для сорбции урана были смонтированы 4 цепочки из трех сорбционных аппаратов каждая. Подача в них продуктивных растворов производилась при давлении 0,3 МПа с помощью центробежных насосов типа ХНЗ.

После насыщения анионита ураном в головном аппарате он выводился из процесса, выгружался и направлялся на десорбцию урана. Затем в этот аппарат загружался регенерированный анионит и включался в «хвост» сорбционной цепочки аппаратов, т.е. ионообменный процесс осуществлялся по схеме «блуждающей» колонны (1-2-3; 2-3-1; 3-1-2 и т.д.).

Производительность одной цепочки сорбционных аппаратов составляла 28-30 м³/ч (~ 700 м³/сут) с учетом простоев на выгрузку и загрузку анионита. Среднемесячная переработка продуктивных растворов достигала 81 тыс. м.

Результаты эксплуатации указанных сорбционных аппаратов и способ

осуществления ионообмена показали ряд недостатков:

- низкую производительность;
- относительно высокую загрузку анионита при его неэффективном использовании;
- сложность обвязки трубопроводами сорбционных аппаратов и наличие 6 и более единиц запорной арматуры на каждом из них;
- сравнительно высокие удельные энергетические затраты;
- потребность в значительных производственных площадях.

В связи с этим для повышения эффективности ионообменного извлечения урана был осуществлен перевод цеха химической переработки продуктивных растворов на использование сорбционных напорных колонн типа СНК, разработанных Ленинабадским горно-химическим комбинатом и ВНИИХТом и успешно апробированных в промышленных условиях скважинного ШВ урана из руд гидрогенного месторождения Северный Букинай (Узбекистан).

Вместе с тем на ЛГХР с целью совершенствования колонны СНК применительно к конкретным условиям производства были разработаны и испытаны различные дренажные устройства для вывода из нее маточных растворов сорбции, а именно:

- плоские кассеты трапециодальной формы с фильтрующей перегородкой из плетеной сетки с размером ячеек в свету $0,03 \times 0,14$ мм;
- цилиндрические фильтры диаметром 310 мм с фильтрующей перегородкой из плетеной сетки с размером ячеек в свету $0,63 \times 0,40$ мм и рабочей площадью $5,5 \text{ м}^2$;
- цилиндрические фильтры диаметром 780 мм с фильтрующей перегородкой из шпальтовой сетки с размером щелей 0,4 мм и рабочей площадью 5 м^2 .

Испытания показали, что плоские кассетные дренажные устройства имеют значительное гидравлическое сопротивление, высокую механическую прочность и являются тредоемкими в обслуживании. Цилиндрические сетчатые фильтры диаметром 380 мм, обладая относительно невысоким гидравлическим сопротивлением, требовали немалых трудовых затрат при замене фильтрующей сетчатой перегородки. Вместе с тем, цилиндрические фильтры из шпальтовой сетки имели сравнительно небольшое гидравлическое сопротивление, высокую механическую прочность и отличались надежностью и простотой в эксплуатации. Это дренажное устройство и было принято для оснащения колонн СНК.

Для предварительных испытаний была использована усовершенствованная опытная сорбционная колонна СНК, имевшая цилиндрическую часть диаметром 2,2 и высотой 3,8 м, оканчивающуюся конусом (высотой $\sim 1,1$ м) для подачи в колонну продуктивных растворов и выгрузки из нее насыщенного анионита. В верхней части колонны с крышкой были установлены 4 упомянутых цилиндрических фильтра диаметром 780 мм со

шпальто-вой сеткой и смонтирован кольцевой растворопри-емник («карман») маточных растворов сорбции урана (рис. 4.1).

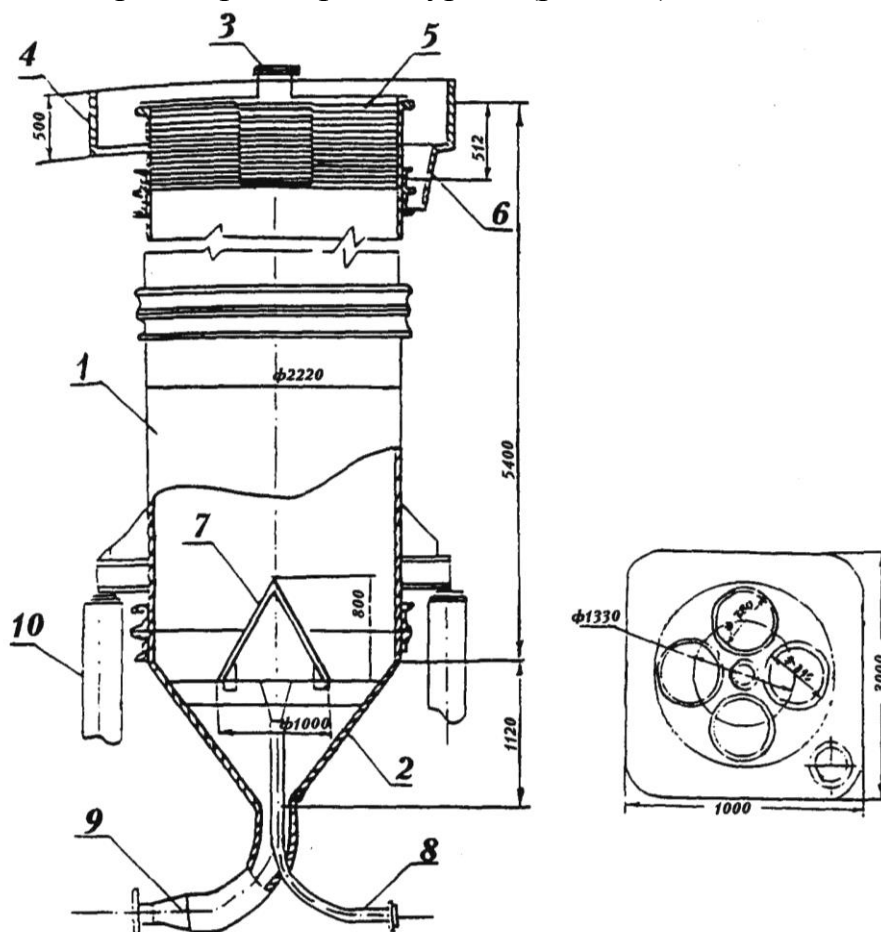


Рис. 4.1. Сорбционная колонна СНК со шпальтовыми дренажными устройствами.

Технические характеристики: общая поверхность дренажа - $9,8 \text{ м}^2$; напор раствора - $1,2 \cdot 10^5 \text{ Па}$; линейная скорость раствора - 25 м/ч ; производительность СНК - $100 \text{ м}^3/\text{ч}$

1 - царга; 2 - коническое основание колонны; 3 - горловина для загрузки ионита;
4 - оголовок; 5 - дренаж цилиндрический из шпальто-вой сетки; 6 - сливной патрубкок;
7 - конус; 8 - трубопровод для подачи исходного раствора; 9 - трубопровод для выгрузки ионита; 10 - опорная стойка

Проведенные в течение года опытно-промышленные испытания усовершенствованной колонны СНК показали, что она позволила не только полностью заменить 4 сорбционные цепочки из 12 аппаратов с нижним гравийным дренажным устройством, но и увеличить при этом производительность по переработке продуктивных растворов на 23%. В целом среднесменная производительность цеха химической переработки последних составила 3010 м^3 , что выше таковой при эксплуатации сорбционных аппаратов с нижним гравийным дренажным устройством.

Использование колонны СНК позволило также повысить насыщение анионита АМП ураном на 11%, увеличить извлечение урана на 2% и в 4 раза сократить единовременную загрузку дорогостоящего анионита и сни-

зитель его потери за счет истирания при перезагрузках. Кроме того, производственная площадь уменьшилась в 6 раз, сократилось количество используемой запорной арматуры с 28 до 2 единиц, значительно упростилась эксплуатация узла сорбции урана.

В дальнейшем высота цилиндрической части сорбционной колонны СНК была увеличена с 3,8 до 5,3 м, при этом полезная вместимость колонны возросла более чем на 25%. Это позволило повысить ее производительность до 3425 м³/сут или на 27% по сравнению с таковой 4 цепочек из 12 сорбционных аппаратов с нижним гравийным дренажным устройством, одновременно снизить концентрацию урана в маточных растворах сорбции более чем на 30% и увеличить насыщение анионита ураном примерно на 20%.

Подача продуктивных растворов в колонну СНК производилась самооттеком из буферной емкости с напором, равным 0,13 МПа; при этом избыточное давление раствора перед шпальтовым дренажным устройством составляло 0,05-0,08 МПа.

Для повышения эффективности ШВ урана и оптимизации ионообменного процесса была организована отдельная переработка относительно богатых и бедных продуктивных растворов, концентрации урана в которых были приняты равными соответственно >12 и 6-12 мг/л. Богатые продуктивные растворы, образующиеся в различных рудных блоках, содержащие в среднем >20 мг/л урана и имеющие рН 1,8-3,0 и $E_h \leq 500-550$ мВ аккумулировались и откачивались для сорбционного извлечения урана в колоннах СНК, смонтированных на основной технологической установке (химцех), расположенной на промышленной площадке рудника. Следует отметить, что, начиная с 1967 г. на сорбцию урана в колоннах СНК хим. цеха поступали также продуктивные растворы с КВ ЛГХР.

Маточные растворы сорбции с концентрацией урана ≤ 1 мг/л после кондиционирования их по содержанию серной кислоты направлялись в оборот, т.е. на ШВ и КВ урана.

Анионит АМП, насыщенный ураном до ~54 кг/т, транспортировался в ГМЗ для десорбции урана, а отрегенированный анионит возвращался в химцех и загружался в колонны СНК.

С целью сокращения эксплуатационных расходов и обеспечения рентабельной переработки бедных (<6-2 мг/л U) продуктивных растворов, образующихся в основном на конечных стадиях выщелачивания урана и при отмывке выщелоченной руды от остаточного урансодержащего раствора, сорбция урана из них производилась непосредственно в подземных условиях. Этим самым исключались значительные затраты электроэнергии на перекачку продуктивных растворов на земную поверхность в химцех.

Первоначально сорбция урана из бедных продуктивных растворов осуществлялась с помощью трех передвижных сорбционных аппаратов (ПСА) вместимостью 2,6 м³ каждый, снабженных дренажем. Они были

смонтированы на базе шахтных вагонеток типа УВГ-1 и устанавливались непосредственно под рудными блоками. Сорбция урана производилась при прокачке растворов через слой анионита в ПСА под давлением 0,20-0,25 МПа с помощью электровакуумных установок. При этом производительность ПСА составляла 20-30 м³/ч. Концентрация урана в маточных растворах сорбции была не более 1,5 мг/л, и они сливались на зеркало естественных трещинных вод, отстоявшее на 200-300 м от блока выщелачиваемой руды. Насыщение анионита ураном достигало 35 кг/т. ПСА с насыщенным ураном анионитом транспортировался к устью штольни №9, где производился обмен насыщенного анионита на регенерированный. После этого ПСА возвращался в шахту для сорбции урана в подземных условиях.

Небольшой объем анионита, невысокое насыщение его ураном и низкая производительность ПСА не позволили вовлекать в сорбционную переработку большие объемы бедных продуктивных растворов. Это в значительной мере снижало эффективность ШВ урана.

В связи с этим для подземной переработки бедных продуктивных растворов вместо ПСА были использованы стационарные колонны СНК диаметром 1,5 и высотой 6,2 м, устанавливаемые в различных местах отрабатываемого месторождения в специальных горных выработках (камерах).

Производительность колонны СНК составляла 60-80 м³/ч при подаче в нее бедных продуктивных растворов с помощью электровакуумных установок.

Насыщенный анионит выгружался из подземных колонн СНК в специально оборудованные вагонетки, которые затем транспортировались на земную поверхность и далее в химцех переработки богатых продуктивных растворов. В химцехе производилось донасыщение ураном анионита, поступившего из шахты до ≥ 50 кг/т, что соответствовало насыщению анионита при сорбции урана из богатых продуктивных растворов.

Насыщенный ураном анионит из химцеха перевозился в специально оборудованной автоцистерне в ГМЗ для десорбции урана. Регенерированный в ГМЗ анионит возвращался затем в той же автоцистерне в химцех, где производилась его загрузка в бункеры колонн СНК и в упомянутые вагонетки, которые направлялись в шахту, где анионит перегружался в подземные колонны СНК.

Сорбция урана в них из бедных продуктивных растворов ШВ позволяла добывать до 15% урана от его суммарной годовой добычи.

Перегрузка анионита из автоцистерн в колонны СНК и шахтные вагонетки в виде водной суспензии производилась вначале с помощью насоса центробежного типа. Это приводило к определенному измельчению зерен анионита. Поэтому в дальнейшем выгрузка анионита осуществлялась путем его вытеснения из автоцистерны исходными продуктивными растворами при соответствующем избыточном давлении. Это позволило снизить

удельный расход анионита за счет механических потерь примерно на 20%.

Полный переход рудоуправления на переработку продуктивных растворов ШВ и КВ урана на усовершенствованных колоннах СНК завершился в 1976 г. К этому времени технологическая установка ионообменного извлечения урана из растворов в химцехе рудника включала 4 колонны СНК диаметром 2,2 и высотой от 5,1 до 6,6 м, суммарная производительность которых по растворам ШВ и КВ составляла 375-400 м³·ч. Среднесуточный объем перерабатываемых продуктивных растворов ШВ урана был равен 10-10,5 тыс. м³, из них с использованием колонн СНК химцеха рудника – 7,1-7,3 и колонн СНК в шахте – 2,9-3,2 тыс. м³. Кроме того, в колоннах СНК химцеха осуществлялась сорбция урана из продуктивных растворов КВ в количестве 1800-2000 м³/сут.

Сорбционная переработка продуктивных растворов с использованием колонн СНК позволила не только значительно увеличить производительность рудника, но существенно снизить энергетические, материальные и трудовые затраты и улучшить условия труда.

В период 1966-1979 гг. по сорбционной технологии было переработано 15,7 млн. м³ продуктивных растворов ШВ урана с его концентрацией в пределах 136-23 мг/л, в том числе в 1968-1974 гг. с концентрацией, соответственно: 59, 64, 76, 68, 33, 55 и 50 мг/л.

Объемы переработанных продуктивных растворов ШВ урана в 1975-1978 гг. и КВ урана в 1972-1978 гг. и концентрации в них урана приведены в табл. 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1

Объемы переработанных в 1975-1978 гг. по сорбционной технологии продуктивных растворов ШВ и концентрации в них урана

Годы	Объем переработанных продуктивных растворов, млн. м ³	Концентрация урана в продуктивных растворах, мг/л
1975	1,51	40,0
1976	1,63	38,0
1977	2,30	27,0
1978	2,72	23,3

Среднее извлечение урана при КВ руды, содержащей 0,012-0,015% урана составило в 1972-1978 гг. 47%, при этом было получено 89,9 т урана. ВТ целом с помощью КВ за период с 1961 г. по 1-е полугодие 1979 г. (до 1965 г. осуществлялось траншейное выщелачивание) было добыто 130,2 т урана. В 1963-1979 гг. в процессе ШВ была получена 701 тонна урана.

Суммарный выпуск урана методами ШВ и КВ (с учетом извлеченных 730 кг при сорбционной очистке шахтных вод) с использованием ионообменной технологии составил примерно 840 т.

Удельный расход анионита АМП был равен в среднем ~ 0,1 кг/кг ура-

на.

Таблица 4.2

Объемы и концентрация урана в переработанных в 1972-1978 гг. по сорбционной технологии продуктивных растворах КВ и степень извлечения из них урана

Годы	Объем переработанных продуктивных растворов, тыс. м ³	Концентрация урана в продуктивных растворах, мг/л	Степень извлечения урана, %
1972	434,7	17,0	52,1
1973	401,8	16,0	71,8
1974	441,3	16,0	46,6
1975	298,0	19,3	41,3
1976	305,0	19,8	32,6
1977	391,2	15,6	40,0
1978	397,2	17,1	44,2

Многолетнее использование сорбционной технологии (анионита АМП и колонн СНК) для извлечения урана из продуктивных растворов ШВ и КВ из руд показало ее надежность и высокую технико-экономическую эффективность.

4.3. Переработка продуктивных сернокислых растворов ШВ урана из забалансовых руд месторождения Табошар (Таджикистан)

Сернокислотное ШВ урана из потерянных балансовых и забалансовых руд месторождения Табошар было начато на Ленинабадском горно-химическом комбинате в 1972 г. после горношахтной отработки в 1957 г. его балансовых руд, вскрытых штольней и стволом шахты №7 и последующей отработки широких ореолов забалансовых руд открытым (карьерным) способом до уровня третьего горизонта с их радиометрическим обогащением и кучным выщелачиванием.

Урановая минерализация руд, представленная сравнительно легко растворимыми в сернокислой среде чернями и слюдками, являлась благоприятным фактором для ШВ урана.

Первоначально для осуществления ШВ приготавливались выщелачивающие растворы на шахтной воде и маточниках сорбции урана с концентрацией серной кислоты 3-10 г/л и закачивались в зону обрушения отработанных запасов руд через ствол шахты №7 и специально пробуренные скважины. По окончании добычи забалансовой руды открытым способом выщелачивающие растворы подавались непосредственно через днище карьера, который был заполнен ими на глубину 5-6 м. Общий объем залитых сернокислых выщелачивающих растворов составлял около 4,5 млн. м³. Профильтрованные сквозь горнорудную массу продуктивные растворы,

содержащие, как правило, 8-10 мг/л урана, улавливались в штольне, расположенной на 5-6 м ниже днища карьера, затем поступали в зумпф ствола шахты и насосами типа АТН откачивались на сорбционно-десорбционную установку извлечения урана. При этом стационарный процесс осуществлялся в режиме циркуляции растворов в количестве $\sim 500 \text{ м}^3/\text{ч}$ с извлечением урана из продуктивных растворов путем сорбции анионитом АМП при pH 2-2,5, последующим кондиционированием маточников сорбции по концентрации серной кислоты и направлением их на ШВ урана.

Сорбция урана производилась непрерывно в четырех параллельно работающих аппаратах колонного типа диаметром 3 и высотой 4 м при линейной скорости восходящего потока растворов $\sim 18 \text{ м/ч}$ с периодической выгрузкой из колонн порций насыщенного анионита. Содержание урана в сорбционных маточниках не превышало обычно 1 мг/л, что соответствовало степени извлечения урана около 90%.

Десорбция урана с насыщенного анионита АМП осуществлялась 5-10%-ными растворами серной кислоты с добавкой 1-5 г/л азотной кислоты при температуре 20-25°C с выводом из процесса порций сравнительно богатого десорбата с концентрацией урана до 10 г/л и порций промежуточных элюатов, используемых для десорбции урана с последующих порций насыщенного анионита. Десорбция урана производилась в двух колоннах диаметром 3 и высотой 5 м каждая, с использованием емкостей-сборников товарного и промежуточных десорбатов с насосным хозяйством.

Из богатого десорбата осаждался уран аммиаком в реакторе с механической мешалкой. Полученные полиуранаты аммония отфильтровывались на фильтрпрессе и растворялись серной кислотой с получением товарного раствора с концентрацией урана не менее 100-150 г/л.

Товарный урансодержащий раствор доставлялся в специальных автоцистернах для экстракционной переработки с получением U_3O_8 на ГМЗ Ленинабадского горно-химического комбината, расположенного в 45 км от сорбционно-десорбционной установки.

В период с 1972 по 1978 гг. было переработано около 14,7 млн. м^3 продуктивных урансодержащих растворов ШВ и произведено более 112 т урана при его себестоимости на 30-40% меньшей, чем себестоимость урана при переработке балансовых руд на ГМЗ.

4.4. Переработка продуктивных растворов сернокислотного ШВ урана из забалансовых руд месторождения Чаркесар-II (Узбекистан)

В 1972 г. на отработанном горношахтным способом руднике Чаркесар-II Ленинабадский горно-химический комбинат начал доработку забалансовых и частично потерянных балансовых руд на месте их залегания методом сернокислотного ШВ после их взрывного дробления.

Урановая минерализация руд была представлена рыхлыми сажистыми налетами черни, образующими скопления по стенкам микротрещин в мелкозернистых гранитах, а также заполняющими мелкие пустоты между отдельными минералами.

Шахтному выщелачиванию подвергались в основном забалансовые руды сначала западного участка (с 1972 г.), а с 1976 г. – центрального и промежуточного участков месторождения, содержание урана в которых составляло соответственно 0,022; 0,022 и 0,019%.

Закисление замагазинированной руды в блоках производилось растворами с концентрацией 30-70 г/л серной кислоты, а ее последующее ШВ – растворами с концентрацией ~ 10 г/л в режиме орошение-выстаивание руды. В начальный период ШВ орошение руды сернокислотными растворами осуществлялось в течение 6 часов в сутки при плотности 60 л/м² ч, после чего руда ежедневно выстаивалась 18 часов. Такой режим ШВ урана продолжался до тех пор, пока концентрация урана в продуктивных растворах не уменьшалась до < 100 мг/л. После этого продолжительность выстаивания руды в блоках значительно увеличивалась и составляла от 2,5 до 10 суток с целью поддержания концентрации урана в продуктивных растворах не ниже 100 мг/л.

Постоянный приток естественных шахтных вод гидрокарбонатно-кальциевого типа (рН 7-8; содержание урана – 3-8 мг/л) в зону выщелачивания в количестве 200-250 м³/сут. приводил к соответствующему разубоживанию продуктивных растворов. С целью обеспечения баланса растворов производился вывод из процесса ШВ 200-250 м³/сут. маточников сорбции урана в хвостохранилище.

В 1972-1978 гг. на западном участке рудника было подвергнуто ШВ 853,7 тыс. т забалансовой руды с содержанием 0,022% урана (количество урана ~ 185 т), при этом объемы исходных выщелачивающих и продуктивных растворов составили соответственно 2,475 и 2,947 млн. м³, а концентрация в них серной кислоты – 8,7-3,3 и 1,10-1,05 г/л (рН 1,4-2,2).

Средние концентрации урана в продуктивных растворах были равны, мг/л: 1972 г. – 93, 1973 г. – 66, 1974 г. – 43, 1975 г. – 37, 1976 г. – 39,5, 1977 г. – 37,4, 1978 г. – 31.

Было добыто 113,1 т урана, в том числе в 1972 г. – 44,1; 1973 г. – 58,6; 1974 г. – 52,4; 1975 г. – 55,8 т, т.е. извлечение урана из руды составило 61%. Удельный расход серной кислоты колебался в пределах 57-74 кг/кг урана.

На центральном участке рудника в период с 1976 г. по 1-е полугодие 1979 г. было выщелочено 433,3 тыс. т. руды с содержанием урана 0,022% (количество урана 94,9 т). Объемы исходных выщелачивающих и продуктивных растворов составили соответственно 1,386 и 1,509 млн. м³. Кислотность выщелачивающих растворов находилась в пределах 5,4-3,3 г/л. Было добыто 67,9 т урана, т.е. достигнуто 71,5%-ное извлечение его из руды.

В этот же период времени на промежуточном участке рудника производилось сернокислотное ШВ урана из 369,7 тыс. т руды с содержанием в ней 0,019% (количество урана – 70,5 т). Объемы исходных выщелачивающих и продуктивных растворов составили соответственно 1,184 и 1,264 млн. м³, концентрация в них серной кислоты – 5,4-3,3 и 1,0-1,1 г/л (рН 1,4-1,9). При этом было добыто ~ 36,7 т урана, что отвечает его 52%-ному извлечению из руды. Концентрация урана в продуктивных растворах находилась в пределах 31-39 мг/л. Удельный расход серной кислоты составил 66-70 кг/кг урана.

В целом с 1972 г. до 1-го полугодия 1979 г. было подвергнуто ШВ ~ 1,658 млн. т забалансовой руды со средним содержанием урана 0,021% (количество урана – 350,6 т). При этом было переработано ~ 5,7 млн. м³ продуктивных растворов и получено в виде готовой продукции 217,9 т урана, т.е. было достигнуто 62%-ное извлечение урана из руды.

Переработка продуктивных растворов ШВ урана на руднике Чаркесар-II производилась на химико-технологической установке (технологическая и аппаратурные схемы приведены на рис. 4.2 и 4.3), расположенной на полуоткрытой площадке в 100 м от ствола шахты №2 и содержавшей:

- сорбционную колонну типа СНК диаметром 2 и высотой 9 м (емкость – 24 м³);
- десорбционную колонну типа КДС диаметром 2 м (емкость – 15 м³);
- экстрактор-реэкстрактор типа смеситель-отстойник 6-ти камерный (емкость – 30 м³);
- емкостное, фильтровальное, насосное и другое вспомогательное оборудование.

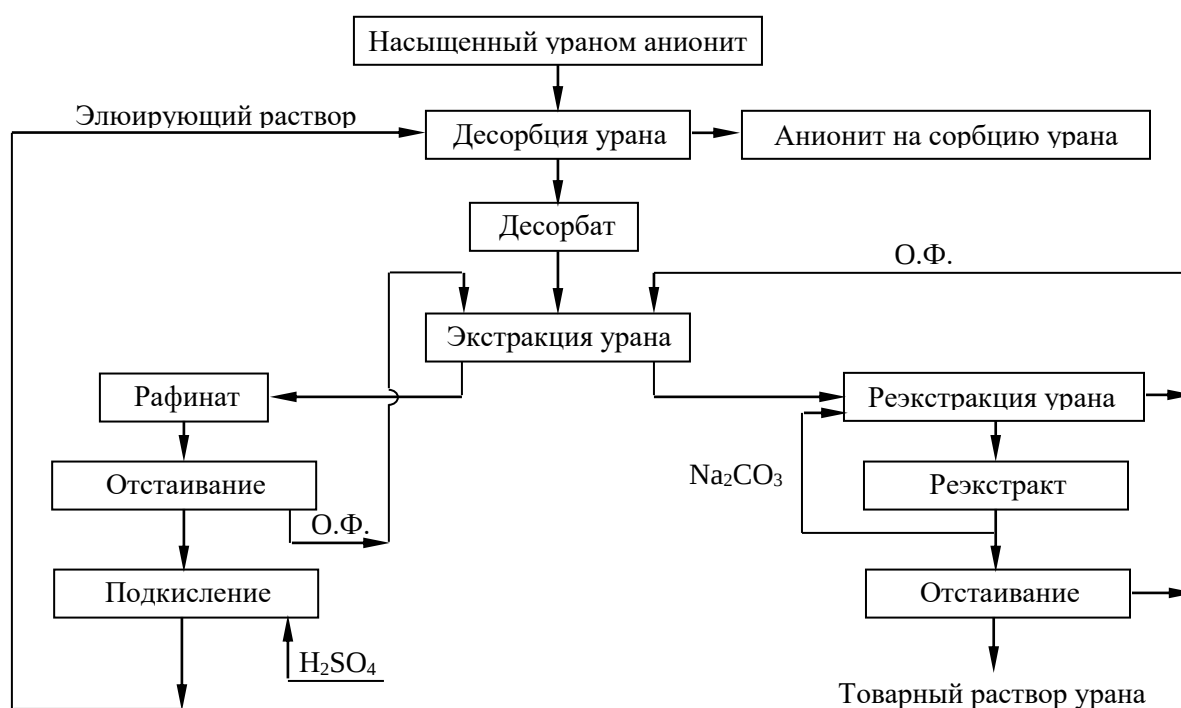


Рис. 4.2. Принципиальная технологическая схема ЭД-процесса.

Кроме того, на химико-технологической установке использовалась десорбционная колонна типа КДС диаметром 2 и высотой ~ 5 м (емкость 15 м³), предназначенная для десорбции урана с насыщенного анионита АМП, доставлявшегося автотранспортом с участков ШВ урана на месторождениях Чаркесар-I и Ризак.

Первоначально (с 1972 г.) десорбция урана осуществлялась азотнокислыми растворами (концентрация NO₃⁻-ионов составляла ~ 100 г/л). Это обусловило постепенное повышение содержания NO₃-ионов до 0,9 г/л в сернокислых растворах, циркулирующих в процессе выщелачивания – сорбция урана, и соответствующее снижение рабочей емкости анионита по урану.

Одновременно заметно возросла концентрация оксидов азота (NO_x) в рудничной атмосфере вследствие протекания редокс-реакций азотной кислоты и азотсодержащих соединений с сульфидными минералами руды.

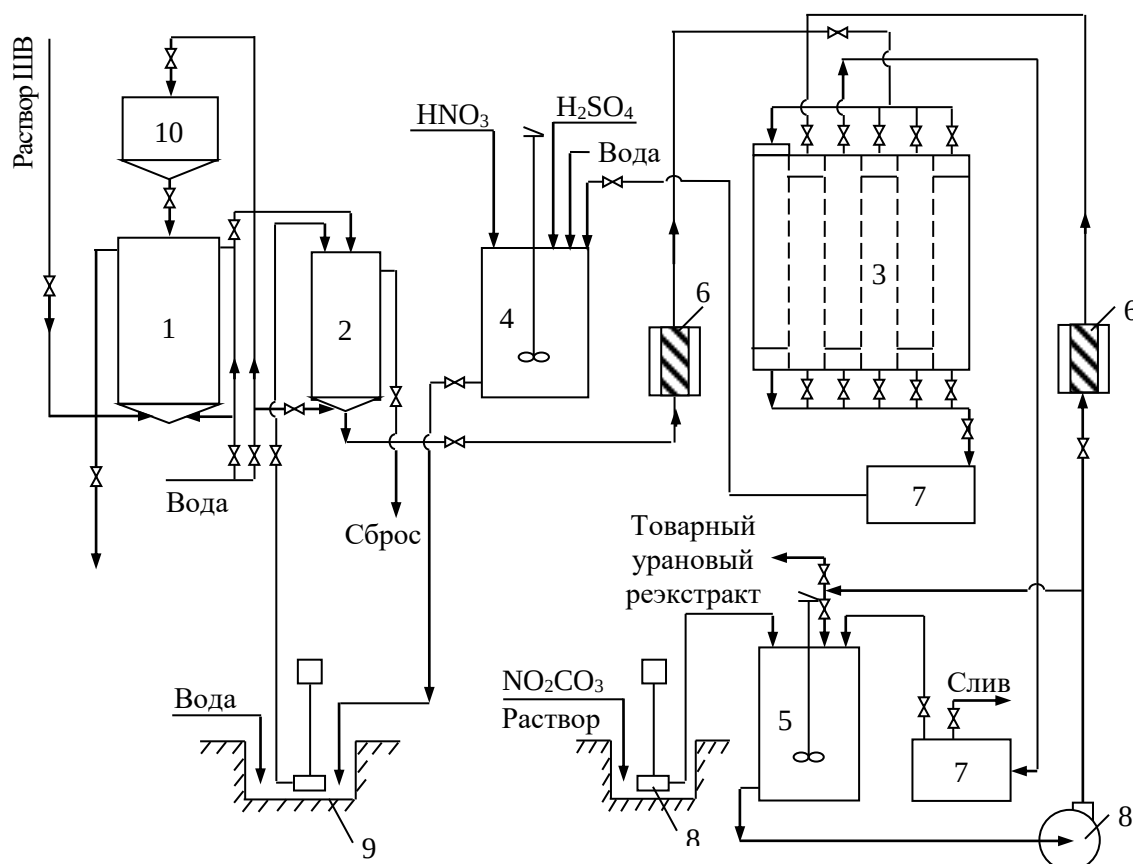


Рис. 4.3. Схема цепи аппаратов ЭД-процесса:

1 - колонна СНК; 2 - колонна КДС (V=15 м³); 3 - экстрактор-реэкстрактор типа смеситель-отстойник; 4 - емкость для приготовления элюирующих растворов (V=20 м³); 5 - емкость для приготовления реэкстрагирующих растворов (V=12 м³); 6 - патронные фильтры; 7 - отстойник (V=2 м³); 8 - насосы; 9 - ЗУМПФ; 10 - бункер для анионита.

Эти недостатки азотнокислой десорбции урана привели к ее замене в 1976 г. на ЭД-процесс, заключающийся в десорбции урана растворами сер-

ной кислоты, в извлечении урана из десорбатов, концентрировании и очистке урана от лимитируемых примесей с использованием жидкостной экстракции и реэкстракции урана.

При реэкстракции урана растворами соды получали сравнительно богатые по урану реэкстракты как товарный продукт. При этом полностью исключался непосредственный контакт анионита с потоком экстрагента. В качестве последнего использовалась смесь 0,05-0,07 М триалкиламина (ТАА), 0,12-0,15 М ди-2этилгексилфосфорной кислоты (ди-2ЭГФК) и 0,05-0,07 М трибутилфосфата (ТБФ) в негорючем разбавителе – перхлорэтилене (ПХЭ).

Десорбция урана с насыщенного им до 35-40 кг/т анионита производилась 10-12%-ными растворами серной кислоты с добавкой ~ 1% азотной кислоты в качестве антикоррозионного пассиватора в режиме их восходящей фильтрации через неподвижный плотный слой насыщенного анионита при сравнительно небольшом объемном соотношении раствор: анионит, равном 0,7-1,0 ч⁻¹ и температуре 25-30°C.

Урансодержащий десорбат в количестве 7-8 м³/ч поступал на жидкостную экстракцию урана при противоточном движении водной и органической фаз в трех камерах вместимостью 5 м³ каждая смесительно-отстойного экстрактора ящичного типа, снабженного мешалками турбинного типа (n = 150-180 об/мин).

Экстракция урана производилась при 25-30°C и изменяющемся во времени соотношении органической и водной фаз, составлявшем 1 : 0,5÷3 в зависимости от концентрации урана в десорбатах.

Циркуляция десорбирующих сернокислых растворов в системе десорбционная колонна-экстрактор осуществлялась обычно до достижения остаточного содержания урана в анионите ≤ 2 кг/т, что соответствовало степени десорбции урана ≥ 96%. При этом продолжительность его десорбции составляла, как правило, 17-18 часов, а объемное соотношение раствор : анионит – 0,6-0,9 ч⁻¹.

Одновременно с десорбцией урана происходила десорбция железа, содержание которого в анионите уменьшалось с 7-10 до 1-1,5 кг/т. Это способствовало повышению эффективности сорбции урана из продуктивных растворов и обеспечению его концентрации в маточниках сорбции не выше 1-2 мг/л.

Анионит после десорбции урана (и железа) промывался водой и гидравлически перегружался (откачивался) на операцию сорбции урана в колонну типа СНК. Аналогично производилась десорбция урана из насыщенного анионита участков ШВ урана на рудниках месторождения Чаркесар-I и Ризак в колонне КДС диаметром 2 м (при загрузке анионита ~ 12 м³). Наибольшая степень десорбции урана – 96-99% достигалась при регенерации анионита с участка ШВ на месторождении Ризак всего лишь за 9-11 часов при объемном соотношении де-сорбирующий раствор : анио-

нит, равном 2-2,5 ч⁻¹.

Экстракт с концентрацией урана обычно 2-8 г/л (максимальное насыщение органической фазы достигало 12 г/л) поступал на реэкстракцию урана 12-14%-ными растворами соды в две камеры объемом 5 м³ каждая упомянутого смесителя-отстойника при противоточном движении водной и органической фаз и их объемном соотношении 1:1 и температуре 25-30°C. При этом содовый раствор-реэкстракт многократно циркулировал и при достижении в нем содержания урана 60-70 г/л выводился из процесса, отстаивался для удаления механически захваченной органической фазы и транспортировался автотранспортом в специальных цистернах вместимостью ~ 13 м³ на ГМЗ, находящийся в 200 км от рудника Чаркесар-II. Взамен товарного реэкстракта приготавливался свежий раствор соды и заливался в камеры реэкстракции смесителя-отстойника.

Остаточная концентрация урана в экстрагенте после его реэкстракции не превышала 0,2 г/л. Органическая фаза после реэкстракции из нее урана отстаивалась в одной камере (объем 5 м³) смесителя-отстойника для отделения от механически захваченного содового раствора и по соединительному трубопроводу подсасывалась турбинной мешалкой в смесительную ячейку головной экстракционной камеры. Этим самым обеспечивалась циркуляция экстрагента между операциями реэкстракции и экстракции урана.

Опыт использования ЭД-процесса показал существенное влияние исходной концентрации урана в десорбирующих растворах (т.е. в рафинате экстракции) на степень десорбции урана с анионита. Так, например, продолжительность десорбции урана с насыщенного анионита АМП ($a = 35$ кг/т U) увеличивается примерно в 1,7 раза (с 11-12 до 18-20 часов) при повышении исходной концентрации урана в сернокислых десорбирующих растворах с 0,10-0,25 до 0,35-0,75 г/л. Это обуславливало поддержание соответствующих соотношений десорбирующий раствор : анионит при десорбции и органическая фаза : водная фаза при экстракции урана, обеспечивающих концентрацию в рафинате в пределах 0,10-0,25 г/л.

Следует отметить, что в начальный период использования ЭД-процесса потери ПХЭ с рафинатом достигали 750 г/м³, причем унос органической фазы с рафинатом не превышал, как правило, 0,05% об.

Однако улавливания ПХЭ из сбросной газовой фазы не производилось, хотя его летучесть с поверхности водной фазы, имевшей органические пленки, составляла ~ 5 кг/м²сут. Поэтому максимальные потери ПХЭ с рафинатом и содовым ре-экстрактом достигали 375 г/кг U. Для снижения его потерь в 1982 г. была введена в эксплуатацию установка адсорбции ПХЭ из сбрасываемой в атмосферу газовой смеси. Адсорбция ПХЭ осуществлялась с помощью активного рекуперационного угля АР-3. Его динамическая емкость по ПХЭ во влажном состоянии (30-33% вес. влаги) при адсорбции из газовой смеси с концентрацией ПХЭ 10-12 г/м³ и

влажностным содержанием $h_b = 0,4-0,5$ достигала 150-190 кг/т. Десорбция ПХЭ с угля АР-3 производилась путем пропускания водяного пара через его слой в адсорбере.

Из парогазовой смеси ПХЭ извлекался методом конденсации при ее охлаждении холодной водой в трубчатом теплообменнике. Образующаяся смесь ПХЭ и воды направлялась в процесс экстракции урана из десорбатов. Это позволило более чем на 50% сократить потери ПХЭ и обеспечить его содержание в атмосфере рабочей зоны и вентиляционных выбросах ниже предельно-допустимой концентрации (ПДК) ($<10 \text{ мг/м}^3$) и предельно-допустимого выброса (ПДВ) ($4,7 \text{ г/м}^3$).

Необходимо отметить, что использование в качестве разбавителя экстрагентов более дешевого керосина (углеводородного сырья) вместо ПХЭ позволит исключить из аппаратного оформления ЭД-процесса установку адсорбции ПХЭ из газовой смеси, но потребует его пожаробезопасного исполнения.

Таким образом, отличительной особенностью ЭД-процесса является отсутствие непосредственного контакта ионообменной смолы с потоком экстрагента. Этот процесс позволяет эффективно производить одновременно десорбцию урана с анионита, его экстракционное концентрирование и очистку от лимитируемых примесей. При этом операции экстракции и реэкстракции урана, отстаивания рафината и экстракта и промывки последнего производились в одном композиционно связанном шестикамерном смесителе-отстойнике при непрерывном противоточном движении водной и органической фаз, перемешивание и внутренняя циркуляция которых в аппарате осуществлялась с помощью турбинных мешалок ($n = 150-180 \text{ об/мин}$).

В течение многих лет использования ЭД-процесса ежемесячно производилась сернокислотная десорбция урана с 280 м^3 насыщенного по урану до 30-40 кг/т анионита и перерабатывалось жидкостной экстракцией примерно 2500 м^3 десорбатов.

4.5. Переработка продуктивных растворов сернокислотного ШВ урана из руд месторождения Чаркесар-I (Узбекистан)

В 1977 г. на Ленинабадском горно-химическом комбинате было начато сернокислотное ШВ урана из забалансовых руд на отработанном руднике месторождения Чаркесар-I (Узбекистан).

Выщелачиванию подвергалось 651,5 тыс. т горной массы с содержанием 0,019% урана. Оно производилось путем фильтрации сернокислых растворов через зону обрушения на глубину 120-180 м от земной поверхности до уровня депрессионной воронки.

Продуктивные растворы поступали в ствол шахты №1 и насосами откачивались в буферную емкость вместимостью 100 м^3 . Часть продуктив-

ных растворов аккумулировалась в зумпфах в штольнях «0» и «1» и затем самотеком направлялась на технологическую установку или в упомянутую буферную емкость.

Первоначально руда закислялась в течение 15 суток до появления продуктивных растворов, при этом исходная концентрация серной кислоты в выщелачивающих растворах равнялась 30 г/л. Продуктивные растворы, имевшие рН 1,5-3 и содержавшие 15-30 мг/л урана, направлялись на расположенную в 100 м от ствола шахты №1 технологическую установку для сорбционного извлечения урана, которая работала в автоматическом режиме.

Сорбция урана производилась в двух параллельно работающих сорбционных колоннах типа СНК диаметром 1 и высотой 6 м в режиме восходящего потока растворов с производительностью ~ 55 м³/ч. Маточные растворы сорбции с концентрацией урана 1-2 мг/л поступали в резервуар-смеситель вместимостью 150 м³, подкислялись до 3-4 г/л H₂SO₄ и направлялись на выщелачивание урана, т.е. осуществлялся рециклинг растворов.

Насыщенный ураном анионит в специально оборудованной автоцистерне вместимостью 3 м³ транспортировался на расположенную в 8 км технологическую установку месторождения Чаркесар-П. После сернокислотной десорбции урана анионит возвращался тем же автотранспортом на технологическую установку месторождения Чаркесар-І.

4.6. Извлечение урана из продуктивных сернокислых растворов при ШВ урана из руд месторождения Ризак (Узбекистан)

Переработка продуктивных растворов осуществлялась на Ленинабадском горно-химическом комбинате путем ионного обмена на анионите АМП в сорбционной колонне типа СНК диаметром 1,6 м, установленной в 30 м от устья штольни №7.

Концентрация урана в продуктивных растворах составляла в основном 30-60 мг/л, а их рН 1,5-2,5.

Сорбция урана производилась при линейной скорости восходящего потока продуктивных растворов 25-30 м/ч. Концентрация урана в сорбционных маточных растворах не превышала 1-2 мг/л, что соответствовало его 95-97%-ному извлечению из продуктивных растворов.

Насыщенный анионит, содержание урана в котором составляло 80-173 кг/т, транспортировался в специально оборудованной автоцистерне вместимостью 3 м³ на технологическую установку по переработке продуктивных растворов сернокислотного ШВ урана из руд месторождения Чаркесар-П, расположенную в 52 км от месторождения Ризак. На этой технологической установке производилась десорбция урана растворами серной кислоты. Отрегенерированный анионит возвращался тем же автотранспортом на месторождение Ризак для загрузки в бункер сорбцион-

ной колонны СНК.

В процесс опытно-промышленного сернокислотного ШВ урана было вовлечено примерно 561 тыс. т руды с содержанием 0,025% U. В течение 1978-1979 гг. переработано ~ 156 тыс. м³ урансодержащих продуктивных растворов. После этого работы были прекращены ввиду трудности эксплуатации участка ШВ в отдаленных горных условиях.

4.7. Переработка продуктивных растворов карбонатного кучного выщелачивания урана из забалансовых руд месторождения Чаркесар-II (Узбекистан)

В 1972-1978 гг. на Ленинабадском горно-химическом комбинате осуществлялось карбонатное кучное выщелачивание урана из лежалых хвостов РОФ и забалансовых руд месторождения Чаркесар-II. В качестве последних использовалась горная масса, образующаяся при проходке (подготовке) компенсационных пространств (щелей) для взрывного дробления в «зажиме» блоков забалансовой руды с целью извлечения из нее урана методом сернокислотного ШВ на месте залегания.

Для КВ урана было заскладировано в виде кучи площадью ~ 4000 м² около 205 тыс. т горной массы (включая 92,7 тыс. т хвостов РОФ), в том числе 42,9; 41,3; 76,1 и 24,4 тыс. т соответственно в 1972, 1973, 1974 и 1975 гг. при среднем содержании урана в руде 0,018%. Количество урана в ней составило 37,9 т.

Учитывая состав урановой минерализации, представленной рыхлыми сажистыми налетами черней, а также предварительное вылеживание хвостов РОФ и определенную степень кислородного окисления в них четырехвалентного урана, было впервые осуществлено КВ урана без использования товарных химических реагентов. При этом в качестве выщелачивающих агентов использовались кислород воздуха и бикарбонаты кальция и магния шахтных вод гидрокарбонатно-кальциевого типа с pH ~ 7,5-8, содержащих 3-8 мг/л урана и 150-250 мг/л HCO₃⁻-ионов.

Выщелачивание урана шахтными водами производилось в течение 3 лет (1972-1974 гг.) в теплый период времени (май-октябрь) путем поочередного орошения частей (зон) рудной кучи площадью каждая до 200 м² с плотностью орошения 15-60 л/м²ч.

Из образующихся продуктивных растворов уран в виде уранилкарбонатных комплексов извлекался сорбцией на анионите АМП в отдельной колонне типа СНК диаметром 2,5 и высотой 9 м при линейной скорости потока растворов 15-20 м/ч. Среднегодовая концентрация урана в продуктивных растворах в 1972, 1973 и 1974 гг. была равной соответственно 74, 73 и 24 мг/л.

Маточные растворы сорбции с концентрацией урана ≤ 1,5 мг/л направлялись в хвостохранилище или после смешения с очищенными от урана до

≤ 1 мг/л шахтными водами на специальной установке из трех последовательно соединенных сорбционных колонн вместимостью 16 м³ каждая и работавшей с производительностью от 250 до 400 м³/сут использовались для полива неплодовых деревьев и кустарника в условиях острого дефицита воды, особенно в летний период.

В дальнейшем КВ урана производилось растворами соды с исходной концентрацией 2-17 г/л. При этом среднегодовая концентрация урана в продуктивных растворах в 1975, 1976, 1977 и 1978 гг. составляла соответственно 16,4; 10,6; 10,6 и 4,7 мг/л. Концентрация урана в маточных растворах сорбции находилась в пределах 0,7-2,3 мг/л, и они использовались в обороте.

Десорбция урана осуществлялась крепкими карбонатными растворами. Десорбат с содержанием урана 5-10 г/л обычно использовался затем при переработке продуктивных сернокислых растворов ШВ урана из забалансовых руд месторождения Чаркесар-II с помощью ЭД-процесса.

Удельный расход соды достигал 75-115 кг/кг урана. Потери растворов в основном за счет испарения и некоторого дренажа составляли 10-15%.

Учитывая незначительные объемы производства урана КВ из сравнительно бедной горной массы, его кучное выщелачивание содовыми растворами в 1978 г. было прекращено.

В процессе КВ урана было переработано примерно 556 тыс. м³ продуктивных растворов и получено 10,1 т урана при его 26,7%-ном извлечении из забалансовой руды.

Себестоимость произведенного урана была не выше таковой при сернокислотном ШВ урана из тех же руд.

4.8. Переработка урансодержащих продуктивных растворов сернокислотного ШВ и КВ забалансовых руд и хвостов РОФ на месторождении Кызыл-Сай (Казахстан)

В 1973-1974 гг. на Киргизском горнорудном комбинате (КГРК) была начата отработка метода сернокислотного ШВ урана из забалансовых руд залежи №1 (~ 308 тыс. т руды с содержанием урана 0,010%) и опытного блока №1 (~ 36 тыс. т руды с содержанием урана 0,027%), а затем и более крупных блоков №2, 3 и 4 с предварительным дроблением руды. Масса руды и содержание в ней урана в блоках №3 и 4 составляли соответственно 173 тыс. т и 0,017% и 63 тыс. т и 0,012%.

В 1975-1978 гг. производилось одновременно ШВ урана и молибдена из потерянных балансовых и оставшихся забалансовых руд в зонах обрушения №1 и 2, отработанных ранее методом слоевого обрушения, а также осуществлялось КВ урана и молибдена из отвалов забалансовых руд и хвостов РОФ массой ~ 740 тыс. т со средним содержанием урана 0,025%.

ШВ производилось в холодное время года (ноябрь-март-апрель), а КВ

– в период с марта (апреля) по октябрь (ноябрь) в режиме циркуляции выщелачивающих растворов. ШВ урана и молибдена осуществлялось растворами H_2SO_4 с концентрацией 3-5% из руд залежи №1 и блоков №2, 3 и 4.

Для КВ урана и молибдена использовались растворы H_2SO_4 с концентрацией 2-3 г/л. Благоприятным фактором для выщелачивания урана являлась приуроченность урановой минерализации в виде настурана и реже коффинита в основном к швам и трещинам при незначительном суммарном содержании (~ 1%) сопутствующих минералов – пирита, молибденита и гематита.

В период ШВ (1975-1979 гг.) было использовано около 1267 тыс. м³ выщелачивающих растворов, в том числе для руд залежи №1, блоков №3 и 4, зон обрушения №1 и 2 соответственно 406, 109, 243, 13 и 496 тыс. м³ и добыто 304 т урана при его 30%-ном извлечении из руд.

Средняя концентрация урана в продуктивных растворах ШВ составила 24 мг/л.

В период КВ (1975-1979 гг.) выщелачиванию было подвергнуто 522 тыс. т руды, содержащей ~ 128 т урана (концентрация урана в руде 0,016-0,030%), и извлечено в продуктивные растворы (1,48 млн. м³) при $T : Ж = 1 : 3$ около 54 т урана. То есть, было достигнуто 42%-ное извлечение урана из руды. Средняя концентрация урана в продуктивных растворах КВ составила ~ 36 мг/л.

Извлечение урана и молибдена из продуктивных растворов ШВ и КВ производилось путем ионообменной сорбции анионитом АМП на технологической установке, включающей:

- две колонны типа КНСПр (диаметр – 3 м; высота – 6 м; вместимость – 25 м³) для сорбции урана;
- колонну (диаметр – 3,2 м; высота – 6,2 м; вместимость – 50 м³) для сорбции молибдена;
- узел приготовления выщелачивающих растворов; склад серной кислоты и другое вспомогательное оборудование.

Десорбция урана и молибдена осуществлялась с использованием растворов бикарбоната аммония и аммиака.

Удельный расход при переработке продуктивных растворов составил:

- анионита АМП: при ШВ – 2,71 и 2,19 и при КВ – 1,66 и 1,44 г/м³ соответственно в 1977 и 1979 гг.
- бикарбоната аммония: при ШВ – 2,27 и 2,79 кг/кг урана соответственно в 1977 и 1979 гг.
- аммиака: при ШВ – 0,62 и 0,52 и при КВ – 1,0 и 0,68 кг/кг урана соответственно в 1977 и 1979 гг.

4.9. Извлечение урана из продуктивных сернокислых растворов при КВ урана из руд месторождения Бота-Бурум (Казахстан)

В 1973-1979 гг. проводились испытания, а затем работы в полупромышленном масштабе по КВ урана и молибдена из отвалов забалансовых руд и хвостов РОФ сернокислыми растворами с концентрацией H_2SO_4 от 3-5 до 20-30 г/л при плотности орошения от 7 до 12 л/м²ч.

В процессе испытаний осуществлялось КВ урана и молибдена из руды массой 300 тыс. т при содержании в ней 0,020% урана, а при КВ в полупромышленном масштабе – из руды массой 1757 тыс. т, содержащей 0,015% урана и 0,01% молибдена.

Извлечение урана и молибдена из продуктивных растворов производилось с помощью анионита ВП-1Ап в сорбционных колоннах напорного типа при восходящем потоке растворов. При испытаниях использовалась сорбционная колонна диаметром 0,5 и высотой 2,5 м (емкость ~ 0,43 м³), расположенная на открытой площадке.

Сорбционное извлечение урана при КВ в полупромышленном масштабе производилось с апреля 1979 г. на технологической установке, включавшей:

- сорбционную колонну типа КНСПР диаметром 1 и высотой 9 м (емкость ~ 6,8 м³);
- сорбционную колонну типа КНСПР диаметром 1 и высотой 8,7 м (емкость ~ 6,5 м) для одновременной сорбции урана и молибдена;
- колонну диаметром 0,5 и высотой 8,7 м (емкость ~ 1,6 м³) для водной отмывки насыщенного анионита от илов;
- колонну диаметром 1 и высотой 8,7 м (емкость ~ 6,5 м³) для десорбции с анионита урана и молибдена;
- колонну диаметром 0,5 и высотой 8,7 м (емкость ~ 1,6 м³) для водной отмывки анионита от десорбирующего раствора.

Производительность технологической установки была равной 100-120 м³/ч.

Содержание урана и молибдена в продуктивных растворах составляло соответственно 20-40 и 10-20 мг/л. Концентрации урана и молибдена в сорбционных маточных растворах не превышали обычно 1-3 мг/л.

Десорбция урана и молибдена с насыщенного и отмытого водой от илов анионита ВП-1Ап производилась растворами бикарбоната аммония с получением кристаллов уранилтрикарбоната аммония $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ и молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Расходы бикарбоната аммония и анионита ВП-1Ап колебались в пределах соответственно 46,5-135 и 0,20-0,62 кг/кг урана. В процессе испытаний КВ урана и молибдена из забалансовых руд и хвостов РОФ регенерация бикарбоната аммония не производилась, что и предопределило его весьма высокий удельный расход.

4.10. Переработка сернокислых продуктивных растворов КВ урана из забалансовых руд месторождения Тулукуй (Россия)

Кучное выщелачивание урана из отвалов забалансовых руд месторождения Тулукуй объемом 3850 тыс. м³ было начато в 1974 г. Забалансовые руды содержали 0,019-0,021% урана, их гранулометрический состав, %: +155 (мм) – 15,5; –50+75(мм) – 17,1; –75+25(мм) – 33,6 и – 25+0(мм) – 33,8.

Выщелачивание урана производилось поблочно циркулирующими растворами серной кислоты при положительных температурах атмосферного воздуха (апрель-октябрь) с чередованием периодов орошения (15-25 суток) и выстаивания (5-15 суток) блоков (участков) руды площадью 1500-2000 м² каждый. Концентрация серной кислоты в растворах на стадии закисления руды и активного выщелачивания урана составляла соответственно 30-40 и 3-7 г/л при плотности орошения 12-15 л/м²ч. Последняя на заключительной стадии выщелачивания уменьшалась до 6-8 л/м²ч.

В течение года отрабатывались 6-8 блоков отвала (кучи) забалансовой руды массой ~ 300 тыс. т, при этом каждый из блоков подвергался двум циклам выщелачивания, включающим стадии закисления-орошения и выстаивания руды при суммарной величине Ж : Т = 2-2,5.

Извлечение урана из продуктивных растворов осуществлялось с помощью анионита ВП-1Ап на технологической установке производительностью 40-170 м³/ч, расположенной вблизи отвала забалансовой руды и включавшей:

- сорбционную колонну типа СНК (диаметр – 2,2 м; высота – 7 м; вместимость – 23,5 м³);
- десорбционную колонну (диаметр – 2,2 м; высота – 7 м; вместимость – 23,5 м³);
- емкости (сборники) выщелачивающих растворов с насосами;
- склад серной кислоты.

Десорбция урана производилась растворами бикарбоната аммония.

Некоторые показатели работы технологической установки приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Показатели работы сорбционной установки в 1975-1978 гг.

Показатели	Годы			
	1975	1976	1977	1978
Объем переработанных растворов, тыс. т	70	217	700	550
Концентрация урана в продуктивных растворах, мг/л				
максимальная	220	360	180	–
минимальная	30	30	20	–
средняя	90	88	100	75
Средняя концентрация урана в маточниках сорбции, мг/л	18	23	30	16
Среднее извлечение урана из продуктивных растворов, %	80	74	70	79
Производительность сорбционной установки, м ³ /ч	40-170	70	170	170
Загрузка анионита ВП-1Ап, м ³	40	40	54	70
Расход анионита ВП-1Ап, г/м ³ продуктивного раствора	2,5	2,5	2,5	2,5
Расход бикарбоната аммония, кг/кг урана	17,0	17,2	23,4	14,6

ми при перемешивании мешалками турбинного типа (150-180 об/мин) и противоточном движении водной и органической фаз. Экстрактор имел два параллельно работающих каскада из трех смесительно-отстойных ступеней каждый с объемами камер смешения и отстаивания фаз соответственно 0,04 и 0,13 м³. Соотношение водной и органической фаз в питании экстрактора – 1÷5 : 1. При производительности экстракционного каскада по сумме объемов водной и органической фаз равной ~ 1,5 м³/ч продолжительность перемешивания и отстаивания фаз составляла соответственно 120-180 и 300-500 с. Объем циркулирующих растворов был равен ~ 5 м³.

В процессе экстракции насыщение ураном органической фазы (экстракта) достигало примерно 10,3 г/л при его концентрации в рафинате 0,05-0,2 г/л. Последний после кондиционирования в нем содержания серной и азотной кислот направлялся в оборот на операцию десорбции урана с анионита ВП-1Ап.

Реэкстракция урана производилась периодически в реакторе (поз. 2) 8-12%-ными растворами Na₂CO₃ при их многократном использовании для реэкстракции урана из свежих порций экстракта.

Выводимый из ЭД-процесса содовый реэкстракт содержал 60-70 г/л урана.

Установлено, что концентрация урана в элюате в процессе его экстракционной десорбции изменялась от 4-6 до 0,2-0,4 г/л (табл. 4.4). После шестичасовой десорбции урана растворами с концентрацией до 0,3-0,5 г/л урана его остаточное содержание в анионите ВП-1 Ап было всего лишь 1-2 кг/т, а концентрация урана в рафинате и экстракте в течение ЭД-процесса соответственно 0,05-0,2 и 5-9 г/л. Содержание урана в органической фазе после ее содовой реэкстракции было не более 0,1-0,2 г/л.

Опытно-промышленные испытания показали, что использование «тяжелого» ПХЭ с плотностью 1,6 г/см³ вместо «легкого» керосина плотностью ~ 0,8 г/см³ в качестве разбавителя экстрагентов дает возможность в 4-5 раз (до 20 м³/м² ч) увеличить удельную нагрузку отстойных камер экстрактора и соответственно его производительность. Унос органической фазы с рафинатом при нагрузке 5 объемов водной фазы на 1 объем камеры отстаивания экстрактора достигал 0,05-0,07% об.

Удельный расход органических реагентов составил (г/кг урана в товарной продукции): ди-2этилгексилфосфорная кислота – 8; триалкиламин – 10; трибутилфосфат – 7, а также ПХЭ – 100-300 г/кг в зависимости от концентрации урана в перерабатываемых элюатах. Содержание ПХЭ в элюирующих и реэкстрагирующих растворах равнялось в среднем 0,14 и 0,08 г/л соответственно. При этом летучесть ПХЭ оценивалась в 8-10 кг/м² в сутки.

Удельные расходы соды, серной и азотной кислот сравнительно невелики и равнялись соответственно 2,3; 2,0 и 2,0 кг/кг урана.

Таблица 4.4

Зависимость концентрации урана в элюате от продолжительности ЭД-процесса

Концентрация урана в водном растворе в ка- мерах экстрактора, г/л	Изменение концентрации урана, г/л					
	часы					
	1	2	3	4	5	6
0	4,51	3,60	2,40	1,10	0,70	0,20
1	1,70	1,43	0,90	0,48	0,22	0,13
2	0,18	0,16	0,10	0,07	0,03	0,09
3	0,04	–	0,03	0,02	0,01	0,05
0	5,74	3,82	2,34	1,27	0,84	0,37
1	2,28	1,38	1,03	0,46	0,34	0,15
2	–	0,18	0,13	0,05	0,24	0,02
3	0,50	0,04	0,04	–	0,05	0,01
0	5,46	7,15	7,15	1,05	0,90	0,40
1	2,17	0,78	0,78	0,42	0,44	0,35
2	0,23	0,21	0,08	0,05	0,38	0,24
3	0,05	0,04	–	0,05	0,04	–
0	4,82	3,60	1,92	0,98	0,92	0,31
1	2,13	1,44	0,77	0,04	0,44	0,32
2	–	0,16	0,54	0,01	0,37	0,02
3	0,08	0,08	–	0,04	0,01	0,04
0	4,52	4,11	2,11	0,86	0,62	0,28
1	1,61	1,48	0,84	0,38	0,28	0,13
2	0,17	0,15	0,10	0,05	0,20	0,02
3	0,03	0,10	–	0,05	0,10	0,03

В период опытно-промышленных испытаний были произведены 35 циклов экстракции-реэкстракции урана, осуществлена десорбция урана из анионита ВП-1Ап объемом 14 м³, проведена экстракционная переработка 8,5 м³ урансодержащих элюатов с получением содовых экстрактов со средним содержанием урана 68,9 г/л.

Установлена высокая эффективность и стабильность экстракционной десорбции (ЭД-процесса) в пожаробезопасном исполнении.

4.12. Сорбционно-экстракционная переработка продуктивных растворов ШВ урана на месторождении Киик-Тал

Извлечение урана из продуктивных сернокислых растворов рудника шахтного выщелачивания на месторождении Киик-Тал осуществлялось путем ионообменной сорбции на ионите ВП-1Ап. Продуктивные растворы содержали в среднем ~ 50 мг/л урана и имели обычно рН в интервале 2-3.

Сорбция урана производилась в двух параллельно работающих колонных аппаратах типа СНК диаметром 1,6 м при линейной скорости восходящего потока растворов равной ~ 30 м/ч. Производительность сорбционной установки по продуктивным растворам составляла ~ 800 тыс. м³/год.

Маточники сорбции, содержащие, как правило, не более 2 мг/л урана,

после подкисления серной кислотой до 5-10 г/л направлялись на выщелачивание урана, т.е. обеспечивался их рецикл.

Десорбция урана осуществлялась в колонне типа КДС 12-15%-ными растворами серной кислоты с добавкой (~ 1%) азотной кислоты в качестве антикоррозионного пассиватора конструкционной нержавеющей стали (1X18H10T) при температуре 25-30°C.

Товарные порции ураносодержащих элюатов (концентрация серной кислоты 12-15%) в количестве ~ 8 м³/ч направлялись на установку экстракционного концентрирования и очистки урана (рис. 4.5) с использованием смеси экстрагентов 0,10-0,12 М ди-2ЭГФК, 0,05-0,07М ТАА и 0,07-0,10 М ТБФ в негорючем разбавителе – перхлорэтилене.

Экстракция урана производилась в трехкамерном экстракторе смесительно-отстойного типа с вертикальной компоновкой ступеней применительно к «тяжелой» органической фазе, содержащей разбавитель (ПХЭ) высокой плотности (~ 1,6 г/см³). Процесс экстракции происходил при температуре 25-30°C, объемном соотношении водной и органической фаз равном 2÷3 : 1 и их противоточном движении. Удельная нагрузка отстойных камер экстрактора составляла 20 м³/м² · ч при обеспечении эффективного перемешивания и последующего четкого разделения фаз, что в 2-4 раза превышает таковую (5-10 м³/м² · ч) для смесительно-отстойных экстракторов ящичного типа. Насыщение органической фазы ураном составляло ~ 5-7,8 г/л. Эффективность работы экстрактора достигала 90-95%.

Реэкстракция урана осуществлялась в двухкамерном смесительно-отстойном реэкстракторе ящичного типа с помощью растворов, содержащих 15-18% смеси карбоната и бикарбоната натрия. При этом обеспечивалось противоточное движение водной и органической фаз, их объемное соотношение соответственно 1 : 2÷3 и температура 25-30°C. Эффективность реэкстракции урана составляла практически 100%. Получаемый реэкстракт с концентрацией 20-35 г/л урана транспортировался в автоцистернах (V = 13 м³) для дальнейшей переработки до товарной закисью-окиси урана на гидрометаллургический завод, расположенный в 17 км от рудника ШВ.

Основные технологические показатели работы установки экстракционного концентрирования урана на примере среднемесячных данных за 1982 г. приведены в табл. 4.5.

Удельные расходы реагентов на установке экстракционного концентрирования урана составили, кг/кг урана: ди-2ЭГФК – 0,008, ТАА – 0,008, ТБФ – 0,015, ПХЭ – 0,3-0,4, в т.ч. летучие потери – 30%, Na₂CO₃ – 3,5.

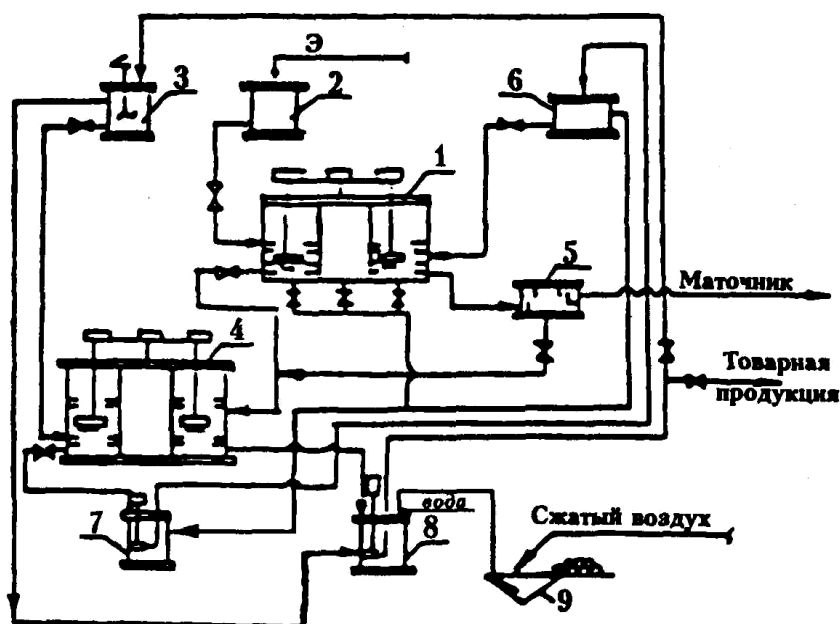


Рис. 4.5. Схема цепи аппаратов экстракционного концентрирования урана на руднике месторождения Киик-Тал:

1 – экстрактор смесительно-отстойный, трехкамерный с вертикальной компоновкой ступеней ($V=4,95 \text{ м}^3$); 2 – напорная емкость для элюатов ($V=15 \text{ м}^3$); 3 – напорная емкость для реэкстрагирующих растворов ($V=2 \text{ м}^3$); 4 – реэкстрактор смесительно-отстойный двухкамерный, ящичный ($V=5 \text{ м}^3$); 5 – отстойник рафинатов ($V=2 \text{ м}^3$); 6 – напорная емкость для органической фазы ($V=2 \text{ м}^3$); 7 – емкость-сборник экстрактов ($V=2 \text{ м}^3$); 8 – емкость-сборник реэкстрактов ($V=5 \text{ м}^3$); 9 – бункер для соды.

Длительная опытно-промышленная эксплуатация установки сорбционно-экстракционной переработки продуктивных растворов рудника ШВ на месторождении Киик-Тал показала ее стабильную и надежную работу при сравнительно высоких технико-экономических показателях.

Таблица 4.5

Среднемесячные технологические показатели работы установки экстракционного концентрирования урана за 1982 г.

Концентрация урана, г/л				
Элюат	Рафинат	Экстракт	Реэкстракт	Исходный экстрагент
2,60	0,055	5,30	26,2	0,320
2,16	0,060	6,22	32,7	0,240
3,37'	0,068	6,10	19,9	0,100
3,40	0,070	6,36	28,2	0,210
3,04	0,130	7,10	36,6	0,250
2,68	0,130	6,04	19,6	0,120
2,71	0,100	5,12	35,1	0,220
2,76	0,260	6,98	12,6	0,146
2,60	0,112	7,78	18,6	0,160
1,80	0,100	7,64	38,7	0,200
1,90	0,086	7,26	11,7	0,090
2,00	0,110	5,65	24,5	0,210

Примечание: Органическая фаза: 0,11М 2ЭГФК + 0,127М ТБФ + 0,038М ТАА + ПХЭ.

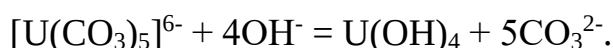
4.13. Электродиализная переработка содовых урансодержащих реэкстрактов на руднике ШВ урана на месторождении Кик-Тал

Известен ряд исследований по электрохимическому восстановлению UO_2^{2+} -ионов в водных карбонат-бикарбонатных растворах, по безреагентной нейтрализации карбонатов в анодной камере и получении щелочи в катодной камере электролизера [25] и электрохимическому осаждению урана в виде диураната (полиуранатов) натрия, диоксида или гидроксида из карбонатных растворов и пульп с использованием в обороте карбоната натрия [26].

Механизм образования гидроксида урана (IV) при восстановлении U (VI) в карбонатных растворах включает первоначальное получение воднорастворимого карбонатного комплекса U(IY)



с последующим его разрушением при повышении pH раствора и выделением в осадок $\text{U}(\text{OH})_4$:



Применительно к ШВ разработан процесс экстракционной десорбции урана с анионитов, включающий собственно десорбцию урана растворами смеси серной и азотной кислот, жидкость-жидкостную экстракцию урана, его реэкстракцию растворами Na_2CO_3 и последующую безреагентную электродиализную переработку содовых реэкстрактов.

Электродиализ реэкстрактов с использованием катионитовой мембраны осуществим как в анодной, так и в катодной камерах электродиализатора. При этом в анодной камере образуются осадки гидратированных соединений урана (и его сернокислых растворов), а также регенерированная щелочь. В катодной камере выпадают осадки соединений урана (IV), легко окисляющиеся кислородом воздуха, и регенерируется раствор соды. Последний может быть использован вновь для реэкстракции урана.

В двухкамерном электродиализаторе (рис. 4.6) в результате электродных реакций, протекающих на катоде (при пропускании постоянного тока) $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ и на аноде $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$, в католите происходит частичное восстановление шестивалентного урана и при повышении pH раствора до ~ 9-11 (величина pH в конце процесса достигает ~ 13) в осадок выпадают 98-99% урана в виде $\text{U}(\text{OH})_4$ и $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (полиуранаты натрия).

Перенос ионов натрия через катионитовую мембрану из анолита в католит приводит к обогащению последнего натрием. При этом выход по току ионов натрия составляет 86%, а степень регенерации соды – $\geq 90\%$, что обеспечивает эффективный рециклинг реэкстрагирующего агента.

Таблица 4.6

**Осадительное концентрирование урана из уран- и карбонат натрийсодержащих
реэкс-трактов едким натром в присутствии сульфата аммония**

рН маточника	Расход NaOH, г/г U в осадке	Расход (NH ₄) ₂ SO ₄		Концентрация в маточнике, г/л		Степень осаждения урана, %
		г/л реэкс-тракта	г/г U в осадке	U	Na	
13,04	1,31	0	0	0,12	60,1	98,4
13,0	1,30	110,0	1,32	0,11	46,1	98,8
13,0	1,30	146,6	1,76	0,10	44,2	99,2

Примечание. Концентрация в реэкс-тракте, г/л: U – 96,4; Na⁺ – 54; CO₃²⁻ – 4,8; HCO₃⁻ – 69,9; SO₄²⁻ – 7,7; NO₃⁻ – 32; t = 25°C.

Использование для концентрирования урана одновременно щелочи и сульфата аммония позволяет достичь высокой степени осаждения урана – 99% при сравнительно небольших их удельных расходах (~ 1,3 кг/кг U) (табл. 4.6). После водной отмывки осадка при Т : Ж = 1 : 10 содержание в нем урана и натрия составляет соответственно 69-72 и 0,8% (отношение Na : U = 0,01). Сернокислотное растворение отмытого осадка дает возможность получать растворы с концентрацией урана 200-300 г/л, которые достаточно пригодны для транспортировки и переработки на ГМЗ до технических оксидов урана.

Промывные воды, содержащие (NH₄)₂SO₄, Na₂CO₃ и NaOH, после упаривания должны быть возвращены на операцию осаждения урана из реэкс-трактов. При этом возможно также частичное упаривание последних.

4.15. Аппараты для сорбции из растворов урана и других металлов и регенерации ионитов

Для осуществления технологических операций, входящих в цикл сорбция-регенерация (донасыщение, десорбция, конверсия, отмывка), используются аппараты как периодического (ионитовые фильтры с неподвижным слоем ионита), так и противоточные колонны непрерывного или полунепрерывного действия (со сплошным движущимся и взвешенным, или псевдооживленным слоем ионита) или с поочередным движением фаз (контактор Хиггинса) [27].

Теоретические и прикладные вопросы использования противоточных сорбционных колонн с плотным движущимся слоем ионита рассмотрены в ряде работ [17, 27-38].

Ионитовые фильтры (рис. 4.7), в которых перерабатываемый раствор фильтруется через неподвижный слой ионита, при простоте и достаточно высокой производительности обладают рядом существенных недостатков: большим объемом аппарата и большой единовременной загрузкой сорбента, значительным расходом реагентов, большим количеством необходимых

подводящих и отводящих коммуникаций с запорной арматурой, сложностью эксплуатации и автоматизации. Все операции проводят в ионитовых фильтрах последовательно, причем десорбирующие, конверсирующие и промывочные растворы (вода) пропускают через слой ионита в направлении, противоположном направлению движения раствора на операции сорбции (рис. 4.7). Периодически загрузку ионитов взрыхляют восходящим потоком воды или воздуха для устранения каналообразования и застойных зон в слое ионита и удаления из него механических загрязнений. Как правило, регенерацию в ионитовых фильтрах проводят при малых скоростях потока раствора (1-5 м/ч), а взрыхление при подаче воды со скоростью 8-10 м/ч.

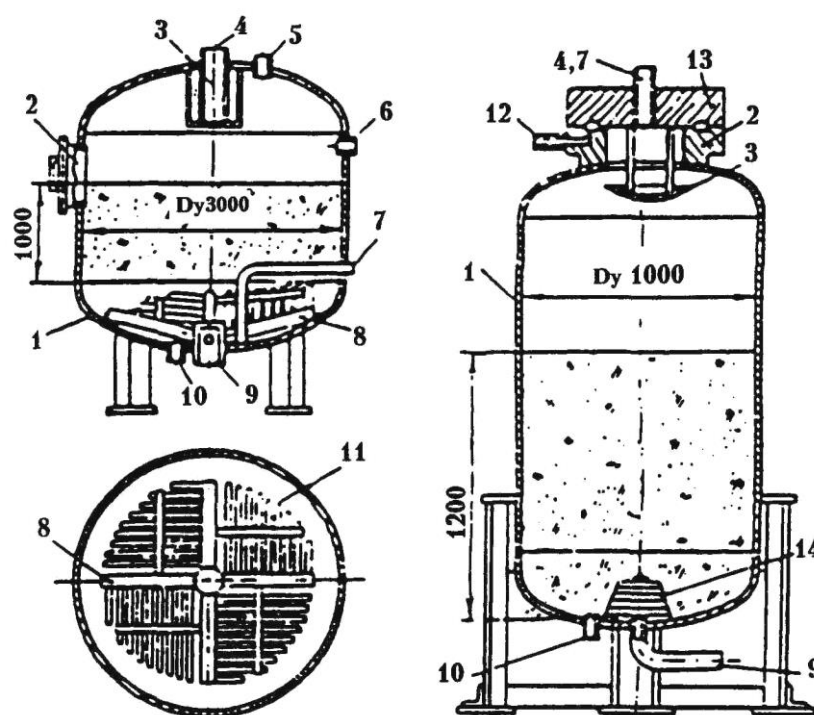


Рис. 4.7. Ионообменные фильтры АФИ-3,0-16(а) и АФИ-1,0-140(б):

1 - корпус; 2 - лаз; 3 - верхнее распределительное устройство; 4 - вход обрабатываемого раствора и выход промывных вод; 5 - сдувка; 6 - гидрозагрузка ионита; 7 - гидровыгрузка ионита; 8 - коллектор распределительного устройства; 9 - выход очищенного раствора и вход промывной воды; 10 - сливной штуцер полного опорожнения; 11 - щелевая труба; 12 - слив протечек; 13 - крышка лаза; 14 - нижнее распределительное устройство.

Наиболее концентрированные десорбаты можно получить при обеспечении максимального насыщения ионита в фильтре. Это достигается в схеме с «блуждающим» фильтром, в которой продуктивный раствор последовательно фильтруется через несколько ионитовых фильтров. При появлении проскока целевого компонента в «хвостовом» ионитовом фильтре в конец цепочки подключается ионитовый фильтр с отрегенированным ионитом, а первый по ходу очищаемого раствора выводится на регенерацию, которая также осуществляется в цепочке из нескольких ионитовых

фильтров. При этом свежий десорбирующий (регенерирующий) раствор подается в первый по ходу цепочки регенерации ионитовый фильтр и последовательно проходит все аппараты цепочки, а товарный десорбат выводится из последнего ионитового фильтра, где находится наиболее насыщенный ионит. После достижения заданной глубины десорбции (регенерации) «хвостовой» ионитовый фильтр подключается на операцию сорбции, а в «голову» процесса десорбции подключается «головной» ионитовый фильтр из сорбционной цепочки, в котором сорбент наиболее насыщен целевым компонентом (ураном).

В ионообменных аппаратах непрерывного действия обе фазы – сорбент и раствор подаются и движутся непрерывно. В аппаратах полунепрерывного действия ионит передвигается внутри аппарата периодически при остановках или реверсировании движения раствора.

Размеры аппаратов непрерывного и полунепрерывного действия подбирают таким образом, чтобы весь объем ионита участвовал в процессе (рис. 4.8 б). Этим они выгодно отличаются от аппаратов периодического действия (рис. 4.8 а), в которых всегда имеются слои свежего 3, работающего 2 и насыщенного 1 ионита, причем толщина слоев 1 и 3 значительно больше, чем толщина слоя 2. В результате этого загрузка ионита в установки непрерывного действия в 2-15 раз меньше, чем в установки периодического действия.

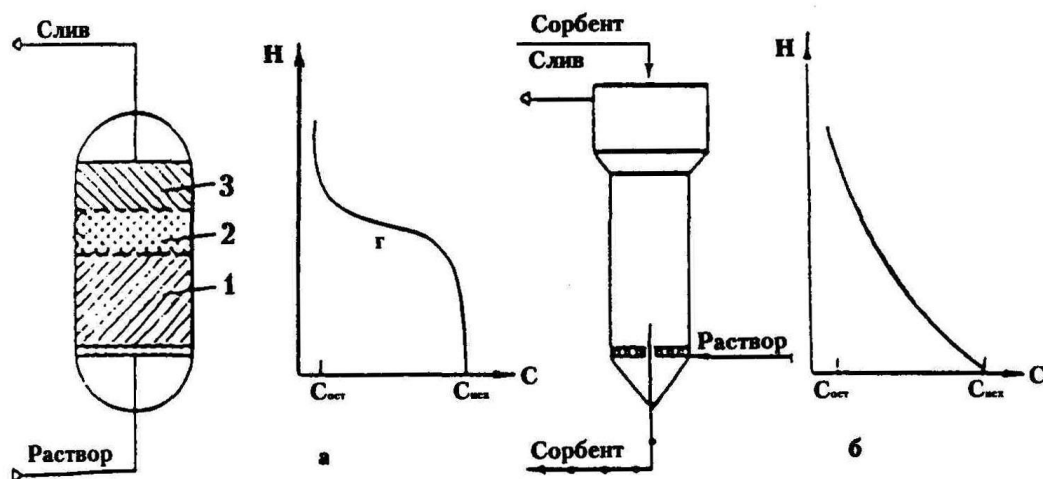


Рис. 4.8. Схема работы ионообменных аппаратов периодического (а) и непрерывного (б) действия:

1 - насыщенный ионит; 2 - зона изменения концентрации сорбируемого компонента в ионите; 3 - регенерированный ионит; $C_{исх}$, $C_{ост}$ - исходная и остаточная концентрация сорбируемого компонента в растворе.

Поскольку каждый процесс (сорбция, десорбция, отмывка, конверсия) осуществляется только в «своем» аппарате, то его тип, конструкция и размеры могут быть выбраны оптимальными.

Преимущества аппаратов непрерывного или полунепрерывного действия обеспечили их широкое распространение в гидрометаллургии урана,

благородных и цветных металлов, водоподготовке, очистке сточных вод в нашей стране и за рубежом. В урановой промышленности эти аппараты и установки эксплуатируются с 1976 г., причем единичная производительность их может достигать 300-500 м³/ч. Рассматриваемые противоточные аппараты, используемые для осуществления как сорбционных, так и регенерационных процессов, подразделяются на аппараты с взвешенным и сплошным движущимся слоем ионита.

Одним из аппаратов (колонок) с взвешенным слоем ионита, применявшимся достаточно длительное время для регенерации и отмывки ионитов в урановой промышленности, является колонна с движущимся слоем (КДС) (рис. 4.9).

КДС в нижней части снабжена штуцерами для подачи раствора и вывода ионита эрлифтами 3; вверху имеется штуцер для подачи ионита и желоб для слива раствора, который защищен контрольной сеткой (дренажем) 4 для предотвращения уноса ионита. Из-за сильного продольного перемешивания и каналообразования в псевдоожиженном слое ионита эта колонна имеет очень низкие показатели: удельную производительность по раствору 1-5 м³/м²ч, ВЭТС до 10 м. Поэтому для проведения технологического процесса необходима установка каскада из нескольких последовательно работающих колонок. К тому же, в каждой колонне необходимо поддерживать постоянный уровень слоя кипящего ионита и управление ими становится очень сложным.

По этим причинам в технологии переработки продуктивных урансодержащих растворов позднее стали применяться ионообменные аппараты со сплошным движущимся слоем ионита, в которых рабочий объем аппарата (колоны) целиком заполнен ионитом. Это обеспечивает большую продолжительность контакта ионита с раствором в сравнении с колонной КДС и большую производительность по растворам. Область применения колонок со сплошным движущимся слоем ионита ограничивается переработкой слабозамутненных растворов, например, продуктивных растворов подземного и кучного выщелачивания урана.

К наиболее часто применяемым в сорбционной технологии аппаратам со сплошным (плотным) движущимся слоем ионита относятся сорбционно-десорбционные колонны полунепрерывного действия с гравитационным противоточным движением ионита, такие как колонна фирмы Асахи,

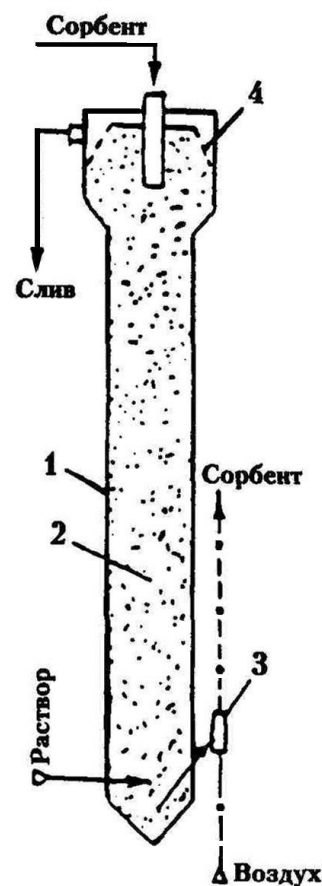


Рис. 4.9. Колонна КДС: 1 - корпус; 2 - псевдоожиженный ионит; 3 - эрлифт; 4 - контрольная сетка.

СНК, КНПДС, ИПК, ПИК, КНСПр, КНСПД (рис. 4.10).

Одной из наиболее удачных конструкций колонн является разработанный фирмой Асахи (Япония) аппарат (рис. 4.10, а). Колонна имеет внизу вспомогательный дренаж 8, распределитель потока раствора 7 и распределительную тарелку 6. Сверху имеется основной дренаж 2 и бункер-дозатор 1, который соединен с реакционной зоной колонны 4 через шаровой обратный клапан 3.

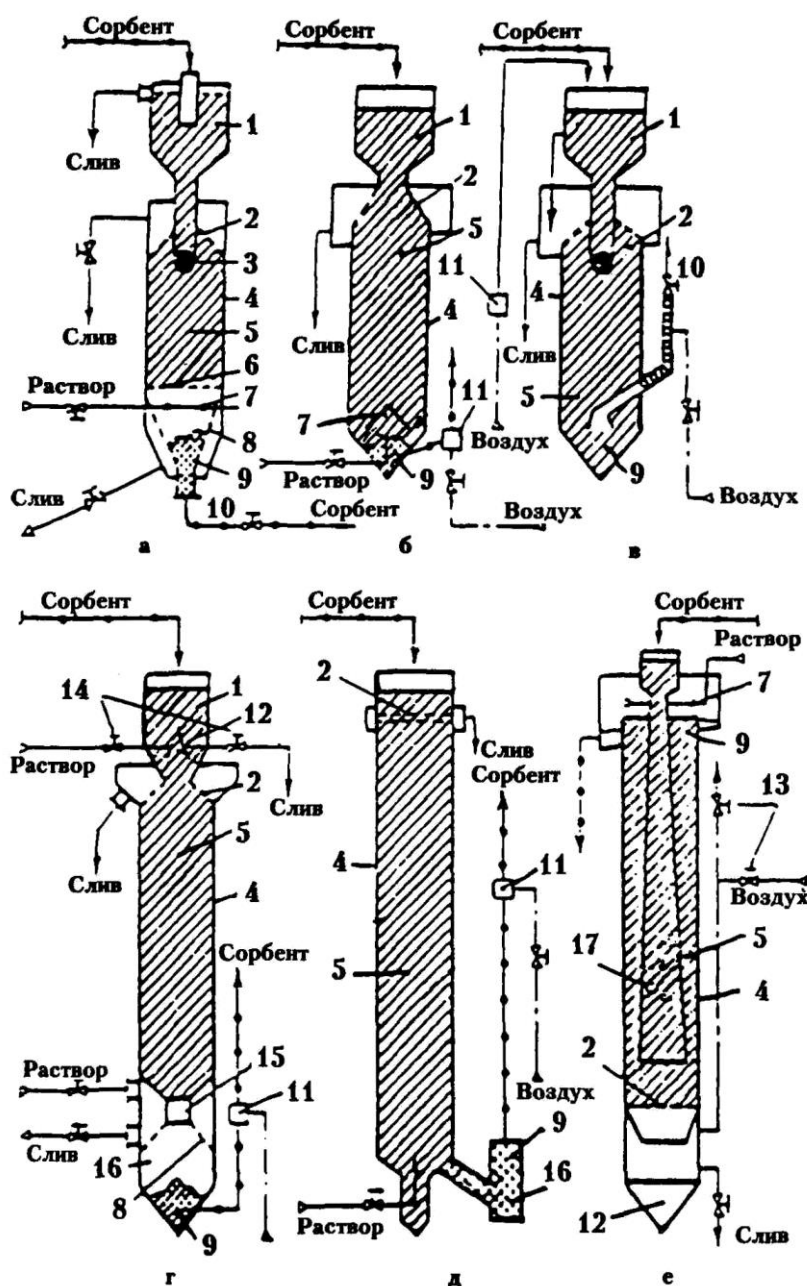


Рис. 4.10. Противоточные аппараты полупрерывного действия со сплошным слоем ионита:

а - аппарат «Асахи»; б - колонна СНК; в - колонна КНПДС; г - колонна ИПК; д - колонна ПИК; е - колонна КНСПр; 1 - бункер со свежим ионитом; 2 - дренаж; 3 - обратный клапан; 4 - корпус; 5 - сплошной слой ионита; 6 - опорная решетка; 7 - распределитель потока жидкости; 8 - нижний дренаж; 9 - насыщенный ионит; 10 - клапан выгрузки; 11 - эрлифт; 12 - пульскамера; 13 - клапаны системы пульсации; 14 - клапаны системы запирания и выгрузки ионита; 15 - горловина; 16 - мерная емкость; 17 - загрузочная труба.

Колонна работает циклически. Во время рабочего периода сорбции, десорбции или промывки раствор подается через распределитель 7 и фильтруется снизу вверх через слой ионита, который прижат к верхнему дренажу 2 гидравлическим напором. Вытеснению ионита в бункер 1 препятствует обратный клапан 3. Для передвижения ионита внутри колонны по-

дачу раствора в нее прекращают и сливают раствор из колонны через дополнительный нижний дренаж 8. При этом клапан 3 открывается и колонна целиком заполняется ионитом из бункера 1. Затем подача раствора возобновляется. Отработанный ионит (насыщенный или отрегенированный), оказавшийся ниже распределителя потока жидкости 7, вытесняется в следующую по ходу технологической цепочки колонну давлением обрабатываемой (или обрабатывающей) жидкости.

Аппараты «Асахи», имеющие диаметр до 2 м и производительность до 240 м³/ч, используются для очистки сбросных вод и для водоподготовки на АЭС [17, 28] и обладают высокими технико-экономическими показателями: линейная скорость раствора – 50-75 м/ч, единовременная загрузка ионита в аппарат в 3 раза меньше, чем в ионитовых фильтрах. Однако существенным недостатком аппарата (как и большинства подобных колонн полунепрерывного действия) является большое число управляющих клапанов, сложность конструкции и схемы управления.

В бывшем СССР был разработан ряд колонн полунепрерывного и непрерывного действия [39-49], работающих по аналогичному принципу, но имеющих более простое устройство. Наиболее простым аппаратом этого типа является, например, сорбционная напорная колонна (СНК) [39] (рис. 4.10, б), которая представляет собой цилиндрическую емкость с нижним конусовидным распределителем раствора, верхним плоским или стаканым (кассетным) дренажем и бункером для ионита.

Раствор фильтруется через слой ионита, заполняющего весь объем колонны, снизу вверх. Периодически подачу раствора прекращают, и часть ионита откачивают снизу эрлифтом; такое же количество ионита передавливается из бункера в верхнюю часть колонны. Затем цикл сорбции или регенерации продолжается. Из-за несовершенства конструкции распределителя раствора высота колонны, необходимая для полного насыщения ионита (или полной десорбции), является весьма значительной (5-10 м), что приводит к ее повышенному гидравлическому сопротивлению. Поэтому удельная производительность аппарата при давлении исходного раствора до 0,3-0,5 МПа не превышает 20-30 м³/ч. Для равномерного передвижения ионита внутри колонны его вынуждены выгружать большими порциями, не менее 0,2-0,3 объема загрузки, что занимает длительное время.

Для регенерации ионита одним из наиболее эффективных аппаратов можно считать противоточную ионообменную колонну (ПИК) [39] (рис. 4.10, д). Она состоит из вертикального цилиндрического корпуса, в котором на определенном расстоянии от верхнего края установлены горизонтальные перфорированные трубы 2, обтянутые сеткой, а снизу имеется выносная дозировочная камера (мерная емкость) 16. Раствор подается в нижнюю часть колонны через распределитель. Дренаж 2 всегда находится в слое ионита, причем выше него столб ионита осушен и своей массой запи-

рает рабочий слой, препятствуя его псевдооживлению. Возможная скорость фильтрации раствора не превышает 20-30 м/ч при диаметре колонны 0,2-0,4 м и 15 м/ч при большем диаметре (до 2 м) во избежание псевдооживления плотного слоя ионита, а также зависания осушенного слоя ионита вследствие образования сводов над дренажным устройством [39].

Чтобы передвинуть ионит внутри колонны, подачу раствора в нее прекращают, и отработавший нижний слой ионита перетекает в дозирочную камеру 16. Одновременно идет подгрузка свежей порции ионита в верхнюю часть колонны. Затем подачу раствора возобновляют, а ионит из дозирочной камеры 16 откачивают эрлифтом.

К недостаткам колонны ПИК можно отнести небольшую удельную производительность по раствору, сравнительно плохое его распределение по сечению колонны, возможность перемешивания ионита, особенно в момент разгрузки колонны, возможность смешения различных технологических растворов при транспортировке ионита из одной колонны в другую.

Близким по конструкции аппаратом является ионообменная противоточная колонная ИПК (рис. 4.10, г) [17], в которой для увеличения удельной производительности бункер 1 соединен с колонной через суженную горловину, над которой установлен специальный дополнительный дренаж 12, препятствующий накоплению раствора в бункере. Нижняя зона колонны сконструирована таким образом, чтобы во время фильтрации раствора через слой ионита его скорость в горловине 15 была больше скорости удаления частиц ионита и они бы не проваливались в нижний бункер (мерную емкость) 16, из которого отработавший ионит откачивается эрлифтом. Для передвижения ионита в колонне подачу раствора в нее прекращают и часть его из нижней зоны колонны сливается в бункер 16 через дренаж 8. Нижний бункер 16 полностью заполняется ионитом, служа мерной емкостью. В это же время происходит подгрузка такой же по объему свежей порции ионита в верхнюю зону колонны из бункера 1.

Другой вариант конструкции рассматриваемой колонны - ионообменная противоточная колонна низконапорная (ИПKN) – предназначен для процесса регенерации ионита и отличается от ИПК наличием разгрузочно-разделительно-транспортного устройства для ионита в виде выносной дозирочной камеры с дренажем, причем рабочий раствор вводится непосредственно в нижнюю часть реакционной зоны колонны [28, 47].

Для процесса регенерации ионита может быть успешно использована КНПДС (рис. 4.10, в), по конструкции близкая к аппарату «Асахи». Она отличается отсутствием распределителя раствора в нижней части реакционной зоны и нижнего дренажа для слива раствора. Подача рабочего раствора и откачка отработанного ионита эрлифтом осуществляется через один патрубок. Эта колонна проще аппарата «Асахи» по конструкции, количеству управляющих вентилей и легче автоматизируется, однако высота рабочего слоя ионита в ней больше, а производительность ниже.

На ином принципе, чем рассмотренные выше аппараты полунепрерывного действия, работает пульсационная колонна с пневмогидравлической разгрузкой КНСПР [28, 39] (рис. 4.10, е). В ней раствор без напора движется сверху вниз в результате свободной фильтрации через поры в слое ионита. Реакционной зоной является кольцевое пространство между корпусом 4 и внутренней трубой 17. Ионит загружается в верхнюю часть этой трубы, а раствор поступает сверху через разбрызгивающее устройство, расположенное над кольцевой зоной в желобе. Слив раствора производится снизу через дренаж 2. Ионит транспортируется внутри колонны при подаче сжатого воздуха в пульскамеру 12. Раствор вытесняется из пульскамеры 12, проходит дренаж 2 и поднимается в реакционной зоне вместе с ионитом. Отработанный ионит вытесняется в желоб и выгружается из аппарата. После окончания пульсационного импульса ионит из внутренней конусовидной трубы перетекает в реакционную зону вследствие разности уровней.

Удельная производительность колонн КНСПР сравнительно небольшая, так как линейная скорость потока раствора ограничена скоростью свободной фильтрации раствора [38]. Широкого распространения эти колонны не получили вследствие сложности управления ими.

В последнее время разработан полунепрерывный аппарат колонного типа для контактирования зернистой (ионит) и жидкой фаз с улучшенными массообменными характеристиками. Учитывая важность и сложность в эксплуатации дренажных устройств, способа транспортировки ионита внутри колонны и его выгрузки из нее, колонна (модуль) ИНПМ со сплошным движущимся слоем ионита (рис. 4.11) снабжена дополнительными устройствами в виде провальной решетки, усовершенствованного распределителя потока раствора с тангенциальными направляющими и выносного разгрузочно-распределительно-транспортного устройства. Принцип действия ИНПМ аналогичен принципу действия аппарата СНК и может быть использован как для сорбционного, так и регенерационного процессов. Единоновременная загрузка ионита в колонну и его расход могут быть сокращены на 15-40%, линейная скорость потока раствора увеличена с 30-40 до 80-100 м³/(м²ч), а необходимая продолжительность контакта ионита с раствором существенно снижена за счет улучшения массообмена (ускорения внешнедиффузионной стадии процесса) вследствие уменьшения толщины гидратных пленок («нернстовского слоя»), покрывающих зерна ионита.

Аппарат состоит из цилиндрического корпуса 1 с днищем 2 и дренажными кассетами 3, в верхней части которого установлен переливной карман 4 с циркулятором 5, соединенный с загрузочным бункером 6, и патрубок 7 для вывода отработанной жидкой фазы из него. Загрузочный бункер 6 соединен с корпусом аппарата 1 через запорное устройство 8.

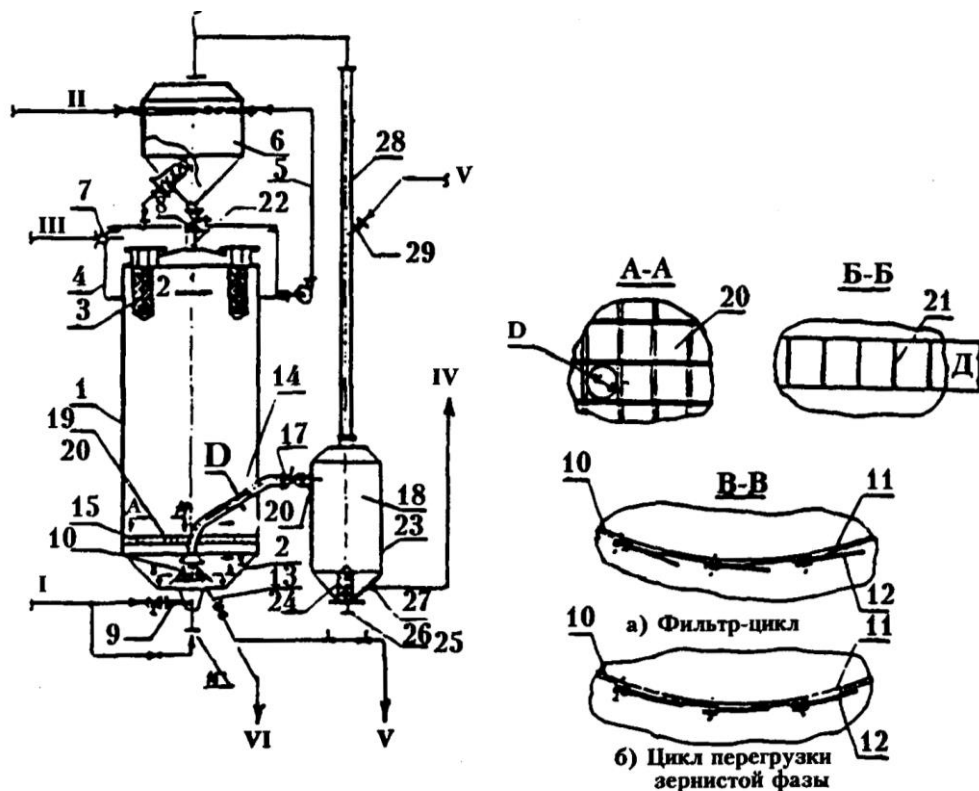


Рис. 4.11. Аппарат колонного типа для противоточного контактирования зернистой и жидкой фаз (модуль ИНПМ):

I - исходная жидкая фаза; II - исходная зернистая фаза; III - отработанная жидкая фаза; IV - отработанная зернистая и транспортная жидкая фаза; V - транспортная жидкая фаза; VI - воздух и исходная жидкая фаза. 1 - корпус; 2 - днище; 3 - дренажные кассеты; 4 - переливной карман; 5 - циркулятор; 6 - загрузочный бункер; 7 - патрубок ввода отработанного раствора; 8 - запорное устройство; 9 - патрубок ввода исходного раствора; 10 - распределитель потока раствора; 11 - отверстия; 12 - тангенциальные направляющие; 13 - газоотводящая труба; 14 - разгрузочная труба; 15 - раструб; 16 - труба для дополнительной подачи раствора; 17 - запорное устройство; 18 - разгрузочно-разделительно-транспортное устройство; 19 - стабилизатор (решетка); 20 - ячейка; 21 - ребро ячейки; 22 - труба ввода ионита; 23 - камера; 24 - дренаж; 25 - патрубок вывода жидкой фазы; 26, 27 - патрубки ввода и вывода ионита; 28 - воздушная труба; 29 - патрубок подачи транспортной жидкости.

К днищу 2 приварен патрубок 9 и распределитель 10 исходной жидкой фазы с отверстиями 11, над которыми установлены подвижные и подпружиненные тангенциальные направляющие 12, а вовнутрь заведена газоотводящая труба 13.

Нижний конец разгрузочной трубы 14 отработанной зернистой фазы заканчивается раструбом 15, в который заведена труба 16 для дополнительной подачи жидкой фазы, который расположен над распределителем 10, а верхний конец разгрузочной трубы 14 выведен наружу корпуса и через запорное устройство 17 соединен с разгрузочно-разделительно-транспортным устройством 18. Над распределителем 10 и выше раструба 15 установлен стабилизатор 19, выполненный в виде решетки с размерами ячеек 20 и высотой ребер 21, равными диаметрам D патрубка ввода 22 и

трубы вывода 14 зернистой фазы. Разгрузочно-разделительно-транспортное устройство 17 содержит камеру 23, дренаж 24 с патрубком вывода жидкости фазы 25, патрубки ввода 26 и вывода 27 зернистой фазы и воздушную трубу 28 с патрубком подачи транспортной жидкой фазы 29.

Аппарат ИНПМ работает следующим образом.

В рабочем положении, в период фильтр-цикла, цилиндрический корпус 1 загружен плотным слоем зернистой фазы. Запорные устройства 8 и 17 закрыты. Исходная жидкая фаза из напорной линии через патрубки 9 и 16 вводится в распределитель 10, а меньшая ее часть – непосредственно в реакционную зону аппарата. Газы, поступающие с исходной жидкой фазой, отводятся из распределителя 10 по трубе 13. Жидкая фаза, пройдя через отверстия 11 распределителя 10, закручивается подвижными и подпружиненными тангенциальными направляющими 12 (рис. 4.11) в горизонтальной плоскости кольцевого пространства между распределителем 10 и днищем 2, а затем, изменив направление движения в стабилизаторе 19 с вращательного на поступательное снизу вверх, равномерно распределяется по сечению корпуса 1 аппарата. Жидкая фаза, пройдя через плотный слой зернистой фазы в аппарате, через дренажные кассеты 3, кольцевой карман 4 и патрубок 7 выводится из аппарата. Так как патрубок 7 расположен выше верхнего уровня дренажных кассет 3, в кольцевом кармане 4 образуется над дренажными кассетами 3 запас отработанной жидкой фазы, который необходим для операций промывки дренажных кассет 3 после фильтр-цикла и загрузки исходной зернистой фазы из бункера 6 в верхнюю зону корпуса 1.

В течение этого цикла исходная зернистая фаза гидравлически транспортируется отработанной жидкой фазой из разгрузочно-разделительно-транспортного устройства предыдущего аппарата в загрузочный бункер 6, а излишек транспортной жидкой фазы через дренажную кассету загрузочного бункера 6 возвращается в кольцевой карман 4.

После отработки очередной порции в лобовом слое зернистой фазы производится открытие запорного устройства 17 и одновременно прекращается подача исходной жидкой фазы в патрубок 9. Прекращение подачи исходной жидкой фазы в распределитель 10 приводит к падению скоростного напора в его отверстиях и, следовательно, к прикрытию подвижных подпружиненных тангенциальных направляющих в направлении наружной поверхности распределителя 10 (рис. 4.11).

В этот момент в корпусе 1 через стабилизатор 19 происходит равномерное и плавное опускание плотного слоя зернистой фазы в направлении раструба 15 разгрузочной трубы 14, по которой отработанная ее порция перегружается в разгрузочно-разделительно-транспортное устройство 18, где происходит отделение зернистой фазы от исходной жидкой фазы с помощью дренажа 24 и вывод ее через патрубок 25. При опускании плотного слоя зернистой фазы при еще закрытом запорном устройстве 8 осуществ-

ляется промывка дренажных кассет 3 объемом отработанной жидкой фазы, запасенным еще во время фильтр-цикла. После промывки кассет 3 открывается запорное устройство 8 и включается в работу циркулятор 5, который обеспечивает в загрузочном бункере 6 постоянный залив исходной зернистой фазы отработанной жидкой фазой, что способствует более равномерной загрузке и распределению зернистой фазы в верхней части корпуса 1. Излишки отработанной жидкой фазы из загрузочного бункера 6 через его дренаж возвращаются в переливной карман 4. По окончании загрузки исходной зернистой фазы из загрузочного бункера 6 в верхнюю часть корпуса 1 запорные устройства 8 и 17 закрываются, и возобновляется подача исходной жидкой фазы в распределитель 10 через патрубок 9. В распределителе 10 возрастает давление, которое открывает подвижные и подпружиненные тангенциальные направляющие 12. Вихревой поток жидкой фазы псевдо-ожижает зернистую фазу, а стабилизирующая решетка 19 упорядочивает формирование ее плотного слоя по высоте и сечению корпуса 1. Затем фильтр-цикл возобновляется.

После отделения зернистой фазы от исходной жидкой фазы в разгрузочно-разделительно-транспортном устройстве 18 патрубок слива 25 закрывается и в его камеру 23 через патрубок 29 и воздушную трубу 28 подается под избыточным давлением транспортная жидкая фаза из слива отработанной жидкой фазы последующего аппарата. Так как верхний срез воздушной трубы 28 находится выше уровня верха загрузочного бункера 6 на величину, немного большую, чем необходимое избыточное давление для гидротранспорта, из нее не происходит излива транспортной жидкой фазы, а весь поток вместе с зернистой фазой из камеры 23 устремляется через патрубок 27 в загрузочный бункер последующего аппарата. В конце цикла гидротранспорта зернистой фазы отключается подача транспортной жидкой фазы в патрубок 29 и открывается выход из патрубка 25 дренажа 24. Транспортная жидкая фаза из разгрузочно-разделительно-транспортного устройства 18 сливается в соответствующую емкость, после чего слив из патрубка 25 перекачивается в исходную емкость жидкой фазы.

Достижению более высоких показателей работы ИНПМ способствует следующее:

1. Установка в корпусе аппарата над распределителем исходной жидкой фазы стабилизатора нисходящего потока зернистой фазы, выполненного в виде решетки, размер ячейки которой сопоставим с диаметрами патрубков для ввода и вывода зернистой фазы в цилиндрический корпус и из него. Это позволяет в период цикла загрузки-выгрузки не только предотвращать обрушение и перекося плотного слоя зернистой фазы, но и организовывать его равномерное продвижение по сечению корпуса аппарата за счет выравнивания поля скоростей нисходящего потока в каналах решетки, размер которых выбран из условия свободного прохождения зернистой фазы и инородных тел, случайно попавших в реакционную зону аппарата.

2. Присоединение к аппарату через запорное устройство разгрузочно-разделительно-транспортного устройства, выполненного в виде камеры с нижним дренажем, патрубками для ввода и вывода зернистой фазы и трубой, соединяющей камеру с атмосферой и снабженной патрубком для подачи транспортной жидкой фазы, позволяющей более точно, даже при отключении автоматики, вручную поддерживать величину потока зернистой фазы и соответственно соотношение потоков зернистой и жидкой фаз по цепочке аналогичных аппаратов, и обеспечивает загрузку зернистой фазы в последующий по цепочке аппарат с помощью жидкой фазы соответствующей технологической операции, что позволяет существенно снизить высоту защитного слоя зернистой фазы в верхней части аппарата за счет отсутствия эффекта разбавления технологического раствора иной транспортной жидкостью, могущего привести к ухудшению массообмена фаз. Это достигается путем периодической разгрузки зернистой фазы с помощью исходной (рабочей) жидкой фазы из корпуса аппарата через запорное устройство в камеру постоянного объема. В камере через дренаж и патрубок отделяется исходный раствор, а затем осушенная зернистая фракция гидравлически транспортируется из камеры через нижний патрубок в загрузочный бункер последующего аппарата отработанной жидкой фазой, выводимой из этого аппарата, после чего камера опустошается. Для предотвращения переливов жидкой и твердой фаз конец трубы камеры разгрузочно-разделительно-транспортного устройства поднят выше уровня верха загрузочного бункера на величину, определяемую расчетным путем, исходя из условия гидродинамического сопротивления жидкой фазы в период транспорта отработанной зернистой фазы из камеры, а патрубок для ввода транспортной жидкой фазы в трубу камеры расположен на уровне излива жидкой фазы из дренажных кассет цилиндрического корпуса аппарата.

3. Выполнение тангенциальных направляющих над отверстиями распределителя исходной жидкой фазы в виде подвижных элементов, подпружиненных в направлении наружной поверхности распределителя, сделанных, например, из резины, армированной упругим материалом, позволяет уменьшить разрушение зернистой фазы благодаря предотвращению многократной циркуляции ее через отверстия распределителя из низа корпуса аппарата во внутреннюю полость распределителя и обратно при циклическом переключении циклов разгрузка-загрузка-фильтрация. Это обеспечивается путем открытия или перекрытия тангенциальных направляющих в зависимости от скоростного напора исходной жидкой фазы, что дает возможность поддерживать на выходе из отверстий распределителя поле скоростей на уровне скорости псевдооживления зернистой фазы, которое препятствует проникновению последней во внутреннюю полость распределителя.

4. Расположение патрубка вывода отработанной жидкой фазы выше верхнего уровня дренажных кассет аппарата в период цикла выгрузки зер-

нистой фазы в разгрузочно-разделительно-транспортное устройство позволяет восстановить фильтрационные свойства дренажных кассет корпуса, что приводит к стабилизации потока жидкой фазы в период фильтр-цикла. Это достигается путем создания дополнительного уровня отработанной жидкой фазы в кольцевом кармане аппарата над дренажными кассетами корпуса в период цикла фильтрации за счет указанного расположения патрубков вывода отработанной жидкой фазы и создания обратного потока в кассетах при цикле перегрузки зернистой фазы из корпуса в разгрузочно-разделительно-транспортное устройство.

Гидродинамические испытания пилотной модели сорбционной колонны ИНПМ показали, что удельное гидравлическое сопротивление плотного слоя промышленного анионита АМП (табл. 4.7) в зависимости от линейной скорости фильтруемого через него восходящего потока воды при 20°C составляет 0,035-0,670 кгс/(м · см²) (табл. 4.8).

Таблица 4.7

Гранулометрическая характеристика порции анионита АМП (класс «А»)

Диаметр зерен анионита, мм	-0,40	0,40+0,63	0,63+0,80	0,80+0,10	1,00+1,60	+1,60
Выход, %	0	3	8	28	57	4

Таблица 4.8

Зависимость удельного гидравлического сопротивления $R_{уд}$ плотного слоя анионита АМП (кл. «А») от линейной скорости $W_{ф}$, потока воды при 20°C

$W_{ф}$, м/ч	10	30	60	70	80	100
$R_{уд}$, кгс/(м · см ²)	0,035	0,150	0,360	0,400	0,490	0,670

Параметры операций загрузки и перегрузки анионита, а также скорости его обезвоживания и опорожнения агрегатов в высокоскоростной сорбционной колонне ИНПМ диаметром 1000 мм представлены в табл. 4.9.

Сорбционная колонна ИНПМ позволяет достичь высоких (до 100 м/ч) линейных скоростей фильтрации продуктивных растворов через плотный слой ионита, их упорядоченного контактирования при противоточном движении, высокой степени обезвоживания анионита и его плавной гидро-транспортровки.

Известны различные виды дренажных устройств для фиксации зернистой фазы в массообменных процессах, например, сетчатые с использованием плетеной или шпальтовой сеток, пластинчатые, насыпные с использованием различных гранулированных материалов. Недостаток этих устройств – сложность их очистки.

Известно также дренажное устройство, включающее корпус с размещенной внутри него спиралью из ленты.

Данное устройство обладает следующим недостатком: не позволяет регулировать величину зазора между витками спирали. Это необходимо в

некоторых сорбционных процессах, так как частицы ионита (твердой зернистой фазы) могут значительно изменять свои размеры в циклах сорбции-десорбции. При этом в цикле сорбции желателен возможный наибольший зазор между витками спирали для увеличения свободного сечения дренажного устройства. При этом необходимо, чтобы частицы сорбента удерживались в аппарате, а более мелкие частицы ила или песка выносились из него.

Таблица 4.9

Параметры операций загрузки и перегрузки анионита в колонне ИНПМ-1000

Операция	Значение параметра, м ³ /ч
Усредненная производительность загрузки анионита АМП кл. «А» из загрузочного бункера в колонну ИНПМ-1000 через клапан D _v 150 (V ₆ = 0,4 м ³)	18,2
Производительность насоса (N = 3 кВт, n = 2820 об/мин, H = 20 м, D _y 45 мм) для орошения загрузочного бункера колонны в период загрузки ионита в реакционную зону аппарата (V _k = 0,7 м ³)	12,5
Усредненная производительность разгрузки анионита из колонны по трубе и клапану D _v 100 в разгрузочно-разделительно-транс-портное устройство (V _{р-ра} = 0,4 м ³)	14,4
Усредненная производительность свободного дренирования раствора из заполненного ионитом и раствором разгрузочно-разделительно-транспортного устройства	3,8
Производительность гидравлического вытеснения (передавливания) порции отработанного ионита и транспортного раствора из разгрузочно-разделительно-транспортного устройства колонны ИНПМ-1000 в загрузочный бункер следующей колонны (операции) по трубе D _v 45 при напоре насоса 20 м (V _{амп} = 0,4 м ³)	6,98
Соотношение объема транспортного раствора к объему гидравлически вытесненного анионита	1,7:1
Усредненная производительность стока раствора через клапан D _y 100 из разгрузочно-разделительно-транспортного устройства после гидравлического вытеснения анионита	12,0

Регулировка межвиткового зазора необходима также в случае периодического использования в одном аппарате ионитов с зернами различного размера.

Очистка такого засоренного дренажного устройства от ила затруднена, так как величина зазора между витками спирали составляет 0,3-0,8 мм, а ширина ленты больше его, по крайней мере, на порядок.

С целью упрощения обслуживания дренажного устройства путем обеспечения регулировки величины зазора между витками спирали и улучшения условий его очистки предложено устройство (рис. 4.12) [50], состоящее из корпуса 1, в котором установлена спираль 2 из тонкой ленты (металлической или пластмассовой) с перфорацией для установления минимального зазора порядка 0,1-0,2 мм, причем начало спирали закреплено

на установленной с возможностью вращения оси 3, имеющей фиксатор 4, а ее конец – на корпусе. При этом целесообразно ленту выполнять с толщиной, меньшей величины зазора между витками спирали.

Дренажное устройство работает следующим образом.

Освобождается фиксатор 4 и вращением оси 3 устанавливается необходимый зазор между витками спирали 2 за счет увеличения или уменьшения длины рабочей части спирали. Затем фиксатор закрепляется, и дренаж готов к работе. Для очистки дренажного устройства с помощью вращения оси устанавливают максимально допустимую величину зазора между витками спирали. После того или иного способа чистки: гидравлического, химического, механического или их комбинации требуемую величину зазора между витками спирали устанавливают путем вращения оси.

Использование вращающейся оси позволяет регулировать величину зазора между витками спирали дренажного устройства; выполнение ленты с толщиной, меньшей, чем величина зазора между витками, приводит к упрощению обслуживания дренажного устройства, улучшению условий очистки дренажа и увеличению площади фильтрации по сравнению с аналогичными дренажными устройствами.

Наибольшее промышленное применение получили дренажные устройства сорбционных колонн в виде «стакана» с фланцем, боковая и донная части которого представляют собой решетку из прутьев (диаметром < 10 мм), покрытую плетеной сеткой с размерами ячеек в свету $0,63 \times 0,42$ мм. Для обеспечения коррозионной стойкости дренажные устройства изготавливаются, как правило, из нержавеющей стали.

Дренажные устройства («стаканы») с помощью фланцев крепятся к крышке сорбционной колонны и, таким образом, при ее работе полностью располагаются в слое ионита. Маточные растворы вытекают из сорбционной колонны через горловину «стаканов» и далее по ее крышке стекают в приемный кольцевой желоб.

В зависимости от размеров и производительности сорбционной колонны и потребной площади фильтрации для маточных растворов диаметр

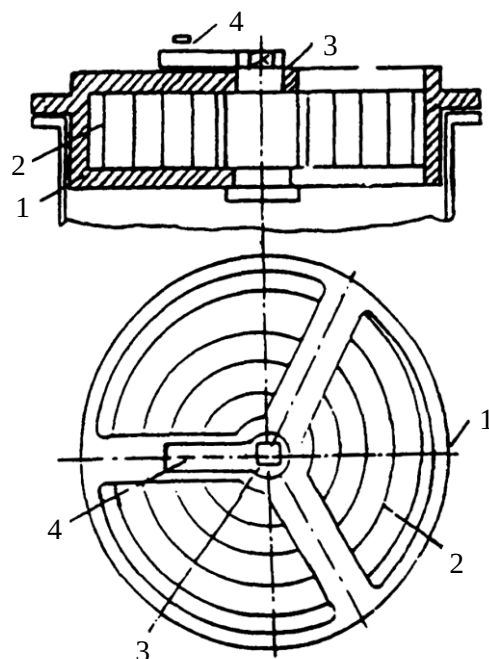


Рис. 4.12. Спиральное дренажное устройство:

1 - корпус; 2 - спираль из тонкой ленты (металлической или пластмассовой); 3 - ось вращения; 4 - фиксатор.

и высота дренажных «стаканов» составляют обычно 250-500 и 500-800 мм соответственно. Идентичными дренажными устройствами оснащаются также десорбционные и отмывочные колонны.

Одним из важнейших условий эффективной работы сорбционных колонн с плотным слоем ионита является высокая степень осветления продуктивных растворов. Механические примеси в них, в частности глинистые (шламистые) частицы и тонкодисперсные (<70 мкм) частицы песка, колюматируют поровое пространство лобового слоя ионита. Это приводит к значительному увеличению его гидравлического сопротивления и к соответствующему снижению производительности сорбционной колонны.

Установлено [44], что при переработке продуктивных растворов подземного скважинного выщелачивания урана, содержащих, например, 40-44 мг/л механических примесей, производительность высокоскоростной сорбционной колонны СНК, эксплуатируемой в режиме восходящей фильтрации растворов через плотный слой анионита АМ-п (класс «А»), падает за 6 часов работы на 30-35% (с 120 до 78-82 м³/м² ч). Для уменьшения отрицательного влияния механических примесей производится осветление продуктивных растворов в отстойниках.

После осветления (отстаивания) продуктивных растворов содержание в них механических взвесей уменьшается до 10-30 мг/л, а размер частиц взвеси составляет обычно $<30-40$ мкм. Поскольку эквивалентный диаметр $d_э$ порозностного слоя ионита равен

$$d_э = \frac{2}{3} d_{ср} \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon},$$

где $d_{ср}$ – средний эффективный диаметр зерна ионита, то для снижения отрицательного влияния твердых механических взвесей на производительность сорбционных колонн необходимо, чтобы размеры частиц взвеси были меньше величины $d_э$.

Для предотвращения значительной колюматации пор слоя ионита производится также дискретная выгрузка из сорбционной колонны такого лобового слоя насыщенного ионита, закупорка порового объема которого механическими взвесями еще не достигла сколько-нибудь значительной величины. При этом объем или частота дискретно выгружаемого ионита определяются, как правило, опытным путем.

Предложено также подачу продуктивных растворов в сорбционную колонну типа СНК производить с помощью дополнительных тангенциально направленных струеформирующих патрубков 4 в нижнюю часть конусного днища-распределителя, а также установить радиальные сопла 6, направленные к днищу колонны (рис. 4.13) [44]. Это позволяет за 6 часов работы сорбционной колонны (при содержании механических примесей в растворах 40-44 мг/л) допустить лишь 10%-ное снижение ее производи-

тельности (с 120 до 110-120 м³/м²ч).

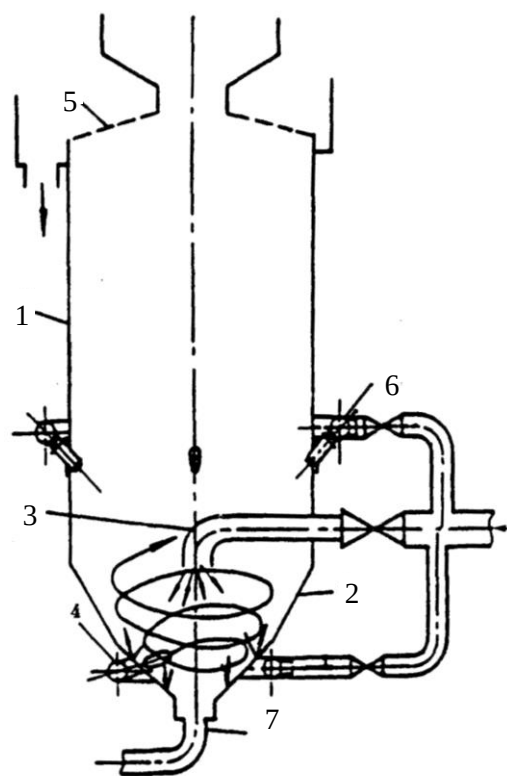
Следует также путем мокрого просеивания (грохочения) и/или гидравлической классификации не допускать накопления в используемом ионите осколков («боя») его зерен крупностью < 0,3-0,4 мм.

4.16. Регенерация ионитов

В процессах ионообменного извлечения урана и других металлов под регенерацией ионитов понимается обычно совокупность операций, обеспечивающих возврат ионита в состояние, предшествующее сорбции целевого компонента и создание, таким образом, замкнутого ионообменного цикла.

Рис. 4.13. Сорбционная колонна СНК с дополнительными тангенциально направленными струеформирующими патрубками для исходного раствора:

1 – цилиндрический корпус; 2 – коническое днище – распределитель; 3 – центральный патрубок для подачи исходного раствора; 4 – дополнительные тангенциальные патрубки для подачи исходного раствора; 5 – дренажное устройство; 6 – радиально установленные сопла; 7 – патрубок для вывода насыщенного сорбента.



К числу регенерационных операций относятся десорбция целевого компонента, водные промывки ионита от механических примесей и десорбирующего раствора, обработка ионита растворами реагентов для перевода его в форму, необходимую для последующей сорбции целевого компонента и др.

Наиболее важной из упомянутых операций является, как правило, десорбция целевого компонента, проводимая при $K_{a,b} < 1$ и характеризующаяся вогнутой изотермой обмена ионов. При этом кинетика десорбции и удельный расход реагентов на ее осуществление являются зачастую факторами, определяющими эффективность не только операции десорбции, но и в целом ионообменного процесса.

Эффективность десорбции (регенерации) μ [51] определяется отноше-

нием практически необходимого расхода десорбирующего реагента M_p к его теоретическому расходу, соответствующему содержанию десорбирующего компонента в данной массе ионита G_n :

$$\mu = \frac{M_p}{G_n E_B}, \quad (4.1)$$

где E_B – емкость ионита по десорбируемому иону.

Для вогнутой изотермы ($K_{a,b} < 1$) имеем:

$$\mu = K_{a,b} + h, \quad (4.2)$$

где h – отношение эквивалентных содержаний ионов в ионите и растворе, содержащемся в межзерновом пространстве слоя ионита и в его зернах, и рассматриваемом как «проницаемый объем» V_o колонны:

$$h = \frac{C_a V_o}{G_n E_B}, \quad (4.3)$$

где C_a концентрация иона А в десорбирующем растворе.

При обмене равнозарядных ионов В и А ($Z_B = Z_a$) объем $V_{\text{дес}}$ десорбирующего раствора будет равен:

$$V_{\text{дес}} = \frac{M_p}{C_a} = \frac{(K_{b,a} + h)G_n E_B}{C} = \frac{K_{b,a} V_o}{h} + V_o = V_o \left(1 + \frac{K_{b,a}}{h} \right). \quad (4.4)$$

При этом величина μ тем меньше, чем меньше величина C_a .

В случае обмена разновалентных ионов, в частности при $Z_B > Z_a$

$$\mu = \frac{K_{b,a}^{Z_B}}{h^{\lambda-1}} + h, \quad (4.5)$$

где $\lambda = Z_B/Z_a$; $k_{b,a}$ – безразмерная константа ионного обмена

$$k_{b,a} = K_{b,a} (V_o / G_n)^{Z_B - Z_a / Z_a Z_B}. \quad (4.6)$$

При $Z_a = Z_B$ имеем $k_{b,a} = K_{b,a}$. Условием минимального расхода десорбирующего реагента (или оптимальной величины h , т.е. $h_{\text{опт}}$) является, исходя из уравнения (4.6),

$$h = \sqrt{(\alpha - 1)k_{b,a}^{Z_B}}. \quad (4.7)$$

Зависимость объема десорбирующего раствора от величины h описывается следующим уравнением:

$$V_{\text{дес}} = V_o \left(1 + \frac{k_{b,a}^{Z_B}}{h^{\lambda}} \right). \quad (4.8)$$

В случае обмена двухзарядного иона на однозарядный оптимальная величина $h_{\text{опт}}$, соответствующая минимальному значению μ , определяется как

$$h_{\text{опт}} = k_{\text{в,а}} C_{\text{а(опт)}} = \frac{k_{\text{в,а}} G_{\text{н}} E_{\text{в}}}{V_0} \mu = 2k_{\text{в,а}},$$

а $V_{\text{дес}} = 2V_0 M_{\text{р}} = 2V_0 C_{\text{а(опт)}} = 2k_{\text{в,а}} G_{\text{н}} E_{\text{в}}$, и в соответствии с (4.6)

$$k_{\text{в,а}} = K_{\text{в,а}} \left(\frac{V_0}{G_{\text{н}}} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Условия и технические показатели процесса десорбции определяются, следовательно, величиной $k_{\text{в,а}}$.

Производственные затраты $Z_{\text{пр}}$ на осуществление десорбции (регенерации) складываются из затрат $Z_{\text{р}}$ на десорбирующий реагент и эксплуатационных затрат $Z_{\text{э}}$, которые равны:

$$Z_{\text{р}} = \Pi_{\text{р}} \cdot M_{\text{р}}; \quad Z_{\text{э}} = \Pi_{\text{э}} \cdot V_{\text{дес}},$$

где $\Pi_{\text{р}}$ – стоимость единицы массы реагента; $\Pi_{\text{э}}$ – эксплуатационные затраты, отнесенные к единице объема десорбирующего раствора. С учетом уравнений (1) и (4) величина $Z_{\text{пр}}$ определяется как

$$Z_{\text{пр}} = \Pi_{\text{р}} (K_{\text{в,а}} + h) G_{\text{н}} E_{\text{в}} + \Pi_{\text{э}} V_0 \left(1 + \frac{K_{\text{в,а}}}{h} \right). \quad (4.9)$$

Тогда соответствующие минимальным производственным затратам $Z_{\text{пр(мин)}}$ значения минимального расхода десорбирующего реагента A ($h_{\text{опт}}$) и его оптимальной концентрации $C_{\text{а(опт)}}$, определяющей необходимый объем десорбирующего раствора, могут быть найдены с помощью выражений

$$h_{\text{опт}} = \sqrt{\frac{\Pi_{\text{э}} V_0 K_{\text{в,а}}}{\Pi_{\text{р}} G_{\text{н}} E_{\text{в}}}}; \quad (4.10)$$

$$C_{\text{а(опт)}} = \sqrt{\frac{\Pi_{\text{э}} G_{\text{н}} E_{\text{в}} K_{\text{в,а}}}{\Pi_{\text{р}} V_0}}. \quad (4.11)$$

Приведенные положения и расчеты являются одним из примеров определения экономической эффективности процесса десорбции целевого компонента и целесообразности использования ионообменной технологии в целом в конкретных условиях извлечения металлов из растворов (и пульп).

Проблемам десорбции урана и других ценных компонентов из насыщенных ими ионитов посвящено значительное число исследований, нашедших отражение в ряде работ [36, 52-54].

При десорбции необходимо практически целиком извлечь уран (или другой ценный компонент) из фазы ионита и выделить его в небольшом объеме десорбата, т.е. максимально сконцентрировать. В процессе десорбции содержание урана в фазе ионита постепенно уменьшается до некоторой требуемой предельной величины (остаточной емкости), составляющей обычно 1-3% от равновесной емкости насыщенного ионита. Это обеспечивает получение на стадии сорбции маточных (отработанных) растворов с минимальным содержанием урана, которое не должно превышать, как правило, 1-2 мг/л.

При фильтрации через фиксированный (неподвижный) слой насыщенного ураном (или другим ценным компонентом) ионита десорбирующего (регенерирующего) раствора получают, десорбаты (регенераты) с переменной концентрацией ценного компонента. Порции десорбата с наиболее высокой концентрацией выводят на дальнейшую переработку в качестве товарной фракции, а остальные фракции с более низкой концентрацией используют в качестве оборотных десорбирующих или регенерирующих растворов.

Процесс десорбции того или иного компонента может быть охарактеризован с помощью дифференциальной выходной кривой, а также интегральной кривой десорбции, показывающей зависимость концентрации целевого компонента в десорбате от его десорбированного количества.

Дифференциальная выходная кривая (рис. 4.14), имеющая вид кривой Гаусса, выражает зависимость концентрации C десорбируемого компонента в десорбате от объема профильтрованного через слой ионита десорбирующего раствора. При этом объемная емкость (насыщение) ионита $E_{об}$ по десорбирующему компоненту численно равна площади, ограниченной дифференциальной кривой десорбции и осью абсцисс.

Величину $E_{об}$ можно определить также расчетным путем:

$$E_{об} = \int_{V_1}^{V_2} C dV, \quad (4.12)$$

где V_1 , V_2 – объемы десорбирующего раствора, соответствующие появлению (V_1) и исчезновению (V_2) в десорбате целевого компонента.

Количество теоретических тарелок N_T необходимых для завершения процесса десорбции, может быть вычислено с помощью упрощенной формулы:

$$N_T = 16(C_{max}/V)^2, \quad (4.13)$$

где C_{max} – максимальная концентрация целевого компонента, например, урана на дифференциальной выходной кривой десорбции; V – ширина пика этой кривой, ограниченная касательными к восходящей и нисходящей ветвям кривой, продленных до абсциссы.

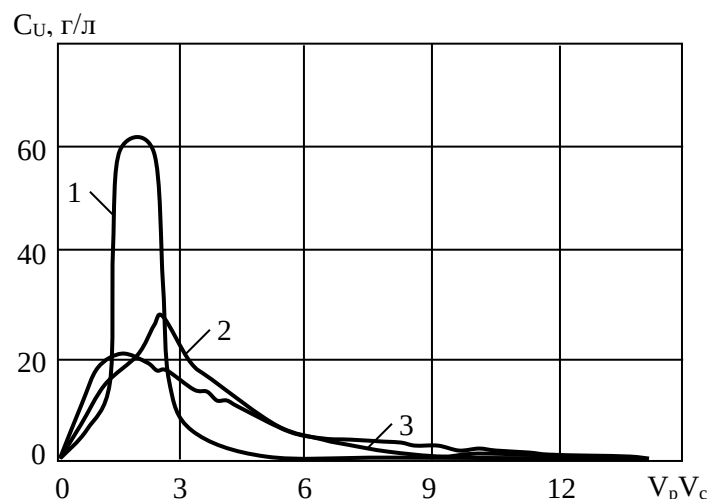


Рис. 4.14. Зависимость концентрации урана в десорбате от состава десорбирующего раствора (V_D , V_C - соответственно объемы десорбирующего раствора и ионита):
1 - 0,9 н NH_4NO_3 + 0,1 н HNO_3 ; 2 - 0,1 н NaCl + 0,15 н H_2SO_4 ; 3 - 2 н H_2SO_4 .

Зная высоту $H_{\text{и}}$ слоя ионита, подвергаемого десорбции, и количество теоретических тарелок, можно определить высоту слоя ионита, эквивалентную теоретической тарелке (ступени) (ВЭТТ):

$$\text{ВЭТТ} = H_{\text{и}} / N_{\text{т}}. \quad (4.14)$$

Величина ВЭТТ, ответственная за весь кинетический характер работы десорбционной колонны, т.е. за все явления, определяющие протяженность и положение в ней ионообменных фронтов, может быть также рассчитана по известной методике определения ширины кривой элюирования (десорбции) [55]. С помощью последней определяется объем ΔV десорбата, в котором концентрация десорбируемого компонента выше, чем $0,37C_{\text{max}}$, где C_{max} - максимальная концентрация десорбируемого иона («пиковая» концентрация).

Количество теоретических тарелок $N_{\text{т}}$ вычисляется по формуле

$$N_{\text{т}} = 3(V_{\text{max}} / \Delta V)^2, \quad (4.15)$$

где V_{max} - объем десорбирующего раствора до появления максимума (пика) на кривой десорбции.

Величина ВЭТТ находится из зависимости (14)

$$\text{ВЭТТ} = H_{\text{и}} / N_{\text{т}}.$$

Для десорбции урана с анионитов можно использовать крепкие растворы серной кислоты (уранилсульфатные комплексные анионы $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ в фазе сорбента замещаются на ионы бисульфата HSO_4^-), подкисленные растворы нитратов или хлоридов натрия (аммония), крепкие растворы углеаммонийных солей. Реакции обмена ионов для сильноосновных анионитов выглядят следующим образом:



Как видно из реакций (4.16-4.19), во всех случаях, кроме реакции (4.16), анионит перед возвратом на операцию сорбции необходимо подвергнуть регенерации, т.е. провести операцию конверсии его в сульфатную форму. Это позволит исключить депрессирующее действие некоторых анионов на сорбцию урана, учитывая их сродство к анионитам [36]:



Наиболее подходящими из перечисленных элюентов для урана являются нитратные соли. Применяя их растворы, подкисленные азотной или серной кислотами, можно в наибольшей степени десорбировать уран [37].

Показатели процесса десорбции, а именно остаточная емкость анионита по урану, выход товарной фракции десорбата, содержание в ней урана определяются не только природой десорбирующего агента (элюента), но и его концентрацией, температурой и физико-химическими характеристиками анионита (табл.4.7).

Повышение температуры десорбции приводит к значительному улучшению ее показателей, особенно в случае использования в качестве элюента для урана растворов серной кислоты. Так, увеличение температуры до 50-60°C не только сокращает необходимую продолжительность контакта анионита с раствором на 20-30%, но и приводит к снижению выхода товарной фракции десорбата и увеличению концентрации в ней урана.

Одним из способов оптимизации десорбции урана является использование приема донасыщения ураном анионита, насыщенного в продуктивных растворах, путем контакта его с частью получаемого товарного десорбата (так называемое «десорбционное концентрирование») [54]. С помощью такого приема удастся добиться не только сокращения выхода товарного десорбата и повышения в нем концентрации урана, но и очистки его от ряда примесей, сорбированных анионитом, за счет их вытеснения ураном при контакте анионита с десорбатом, где концентрация урана на два-три порядка выше, чем в продуктивном растворе. Процесс десорбции может быть совмещен с последующей операцией экстракционного концентрирования урана и очистки его от примесей (экстракционная десорбция). В этом случае для десорбции сорбированного металла используют растворы подходящих экстрагентов для урана (ТБФ, ТАА, ди-2ЭГФК или их смеси) в неводных растворителях, например, керосине, или их смеси (эмульсии) с растворами серной, азотной или соляной кислот [53]. Совмещенный процесс экстракционной десорбции существенно сокращает продолжительность контакта анионита с раствором, необходимую при отдельном

проведении десорбции, требует меньших затрат на реагенты и энергию.

Еще одним примером совмещения процесса десорбции урана с его дальнейшим концентрированием является так называемый процесс твердофазной десорбции (ТФД), когда одновременно идет, например, десорбция урана с анионита крепким раствором углеаммонийных солей ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) с одновременным выделением кристаллов АУТК $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ – уранилтрикарбоната аммония. При этом маточник кристаллизации после отделения кристаллов АУТК, представляющий собой раствор смеси углеаммонийной соли и сульфата аммония, многократно используется после доукрепления углеаммонийными солями для десорбции урана из свежих порций насыщенного анионита.

После десорбции урана конверсию ионита в форму, соответствующую условиям сорбции из продуктивных растворов, осуществляют реагентами, которые используют для выщелачивания урана из руд, т.е. сернокислыми или карбонатными растворами. С целью экономии реагентов могут быть использованы оборотные растворы, получаемые на операциях технологических схем переработки продуктивных растворов, например, маточники сорбции и донасыщения, а также промывы.

Принципиальные технологические схемы регенерации анионитов, насыщенных ураном при извлечении его из продуктивных растворов, представлены на рис. 4.15, 4.16.

Выбор технологической схемы регенерации ионитов определяется в первую очередь экономикой, зависящей от многих факторов, основными из которых являются:

- количество технологических операций;
- количество основной и вспомогательной технологической аппаратуры;
- единовременная загрузка ионита на переделе;
- удельный расход ионита, реагентов и электроэнергии;
- количество обслуживающего персонала.

Одним из важных факторов, определяющих затраты на переделе регенерации ионита, является вид конечной продукции, передаваемой для дальнейшего аффинажа. Так, например, при кажущейся простоте технологической схемы регенерации анионита с использованием сернокислотной десорбции урана (рис. 4.15), которая включает три основные операции (донасыщение ионита ураном, десорбцию урана, отмывку ионита), конечным продуктом является сравнительно бедный по урану сернокислый десорбат, перевозка которого на ГМЗ связана с большими транспортными расходами. Это может привести к необходимости сооружения на наземном перерабатывающем комплексе ШВ экстракционного цеха для концентрирования и перечистки урана из товарных десорбатов, конечным продуктом которого являются некондиционные кристаллы аммонийуранилтрикарбоната или богатые содовые реэкстракты.

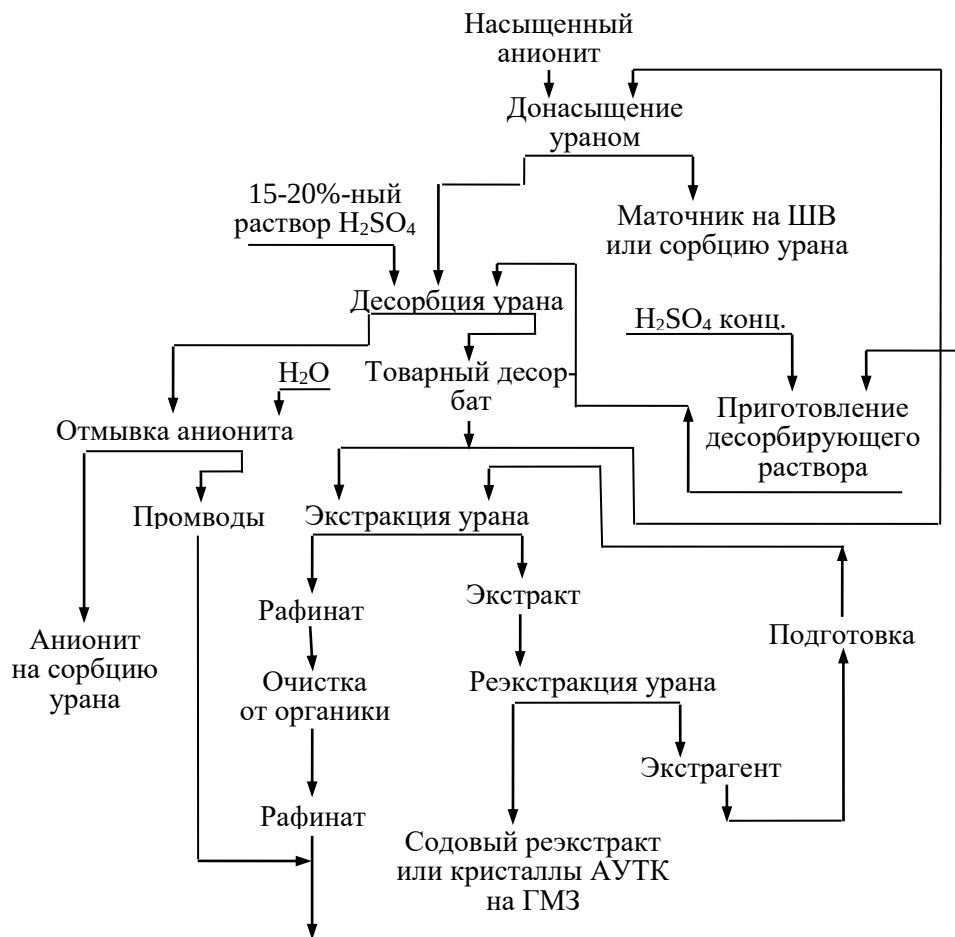


Рис. 4.15. Принципиальная технологическая схема сернокислотной регенерации анионита.

В то же время в схемах регенерации с использованием процессов нитратно-сернокислотной (рис. 4.16) и бикарбонатной (рис. 4.17) десорбции урана, в которых существуют пять основных технологических операций, конечными продуктами являются удобно транспортируемые химические концентраты.

Технико-экономическое сравнение технологических схем регенерации, проведенное для сорбционного перерабатывающего комплекса с условной производительностью 400 т урана в год, расположенного в 150 км от ГМЗ, показало, что как капитальные, так и эксплуатационные затраты по всем рассмотренным схемам практически одинаковы (табл. 4.9). При этом затраты по схеме регенерации с сернокислотной десорбцией урана с анионита (в данном случае АМП) приняты равными 1.

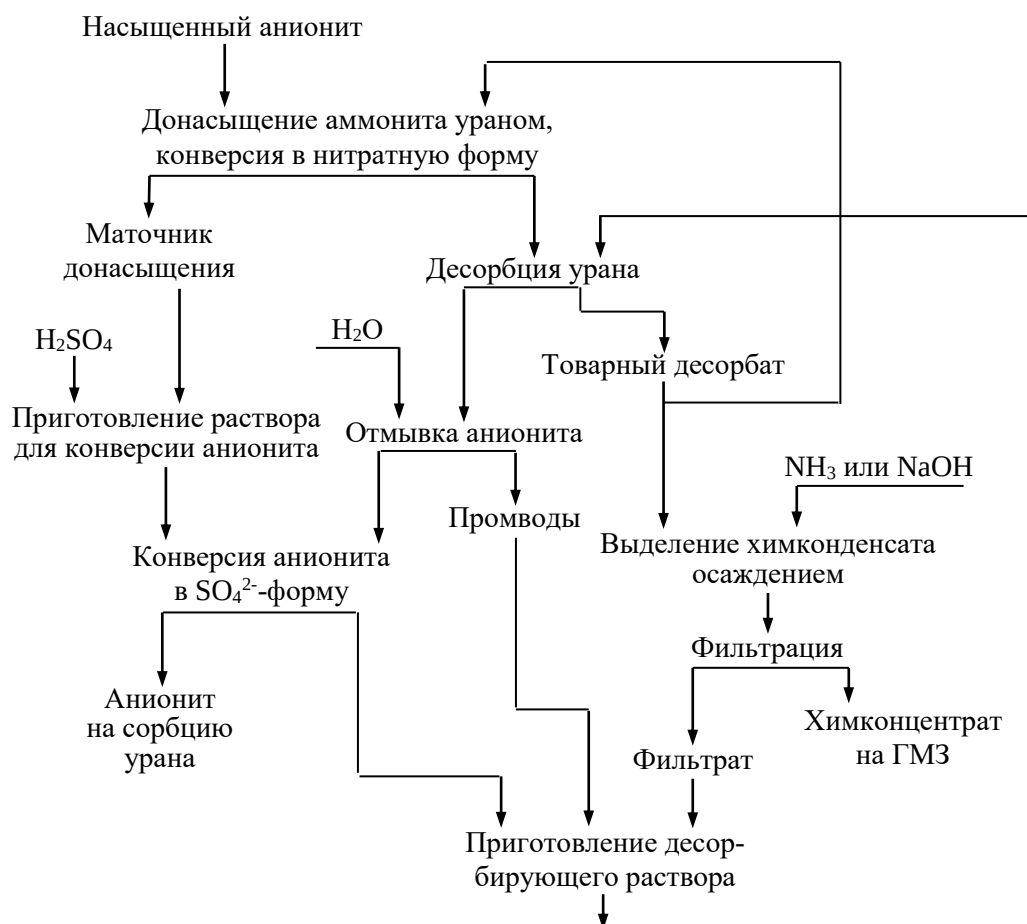


Рис. 4.16. Принципиальная технологическая схема регенерации анионита с использованием нитратно-сернокислотной десорбции урана.

Таблица 4.9

**Технико-экономическое сравнение различных схем регенерации анионита
(рис. 4.15, 4.16 и 4.17)**

Затраты (годовые), усл. ед.	Технологические схемы регенерации		
	с сернокислотной регенерацией урана (рис. 2)	с нитратно-сернокислотной регенерацией урана (рис. 3)	бикарбонатной десорбцией урана (рис. 4)
Капитальные	1,0	1,07	1,04
Эксплуатационные	1,0	1,02	1,07

Исходя из табл. 4.9, выбор технологической схемы регенерации необходимо проводить в каждом конкретном случае с учетом удаленности перерабатывающего комплекса от ГМЗ, наличия на нем аффинажного отделения и других местных факторов.

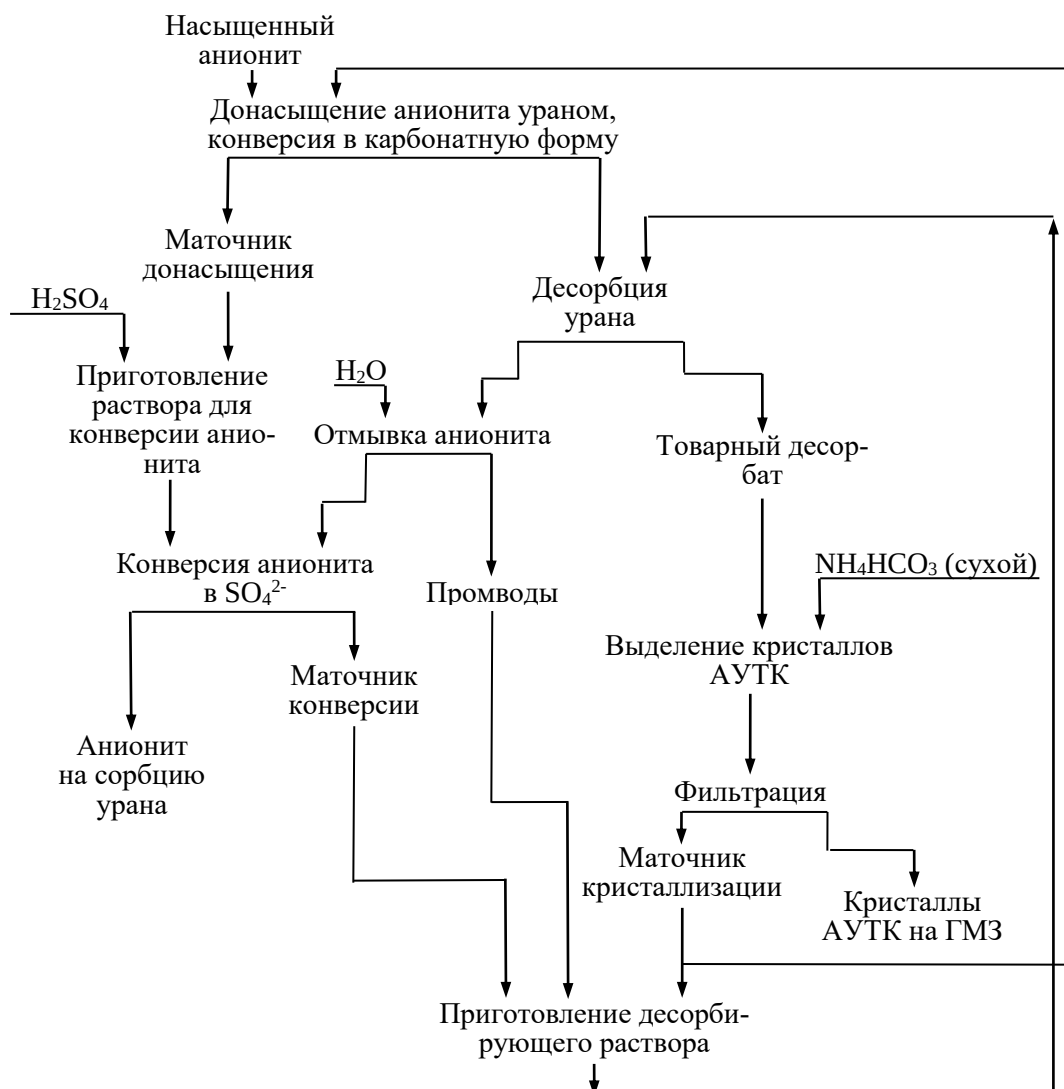


Рис. 4.17. Принципиальная технологическая схема регенерации анионита с использованием бикарбонатной десорбции урана.

Таким образом, после десорбции урана, конверсию ионита в форму, соответствующую условиям сорбции из продуктивных, осуществляют реагентами, которые используют для выщелачивания урана из руд, т.е. сернокислыми или карбонатными растворами. С целью экономии реагентов могут быть использованы оборотные растворы, получаемые на операциях технологических схем переработки продуктивных растворов, например, маточники сорбции и донасыщения, а также промводы.

С учетом технико-экономических сравнений технологических схем регенерации выбор конкретной технологической схемы целесообразно проводить в каждом конкретном случае с учетом удаленности перерабатывающего комплекса от ГМЗ, наличия на нем аффинажного отделения и других местных факторов.

Глава 5. РАДИОАКТИВНЫЕ ПРОДУКТЫ (ИСТОЧНИКИ) И ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ДОБЫЧЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ УРАНОВЫХ РУД

5.1. Основные радиоактивные продукты (источники) урановорудных предприятий

В большинстве случаев радиоактивность урановых руд и отходов их переработки обусловлена содержанием природных радионуклидов уранового ряда. Поэтому их радиоактивность может оцениваться по равновесной концентрации урана-238 или по суммарной α -активности.

В зависимости от периода полураспада радионуклиды делят на короткоживущие (менее года), среднего времени жизни (от года до ста лет) и долгоживущие (более ста лет).

Общая радиоактивность перерабатываемых урановых руд – природных источников излучения – связана с исходной концентрацией в них урана: на каждые 0,1% урана приходится около 174 Бк/г (4775 пКи/г) активности природных (естественных) радионуклидов – дочерних изотопов ряда ^{238}U , характеристика которых приведена в табл. 5.1 [56].

Наиболее опасным из природных радионуклидов является ^{226}Ra в связи с его сравнительно высоким содержанием, большим периодом полураспада (1620 лет) и выделением газообразного радона ^{222}Rn .

Химически инертные радиоактивные газы – радон (^{222}Rn) и торон (^{220}Rn), входящие в радиоактивные цепочки распада урана и радия, путем диффузии поступают в атмосферу из почвы и в особенности из уран- и торийсодержащих руд, концентратов, отвалов и других продуктов (рис. 5.1).

Дочерние продукты распада радона в соответствии с периодом их полураспада подразделяются на короткоживущие ^{218}Po (3,05 мин), ^{214}Pb (26,8 мин), ^{214}Bi (19,7 мин), ^{214}Po (164 мкс) и «долгоживущие» ^{210}Pb (RaD 22,3 г.), ^{210}Bi (RaE 5,01 дня), ^{210}Po (RaF 138,4 дня).

У торона отсутствуют долгоживущие дочерние продукты распада (ДПР), а наиболее важным его ДПР является радионуклид ^{212}Pb (ThV) с периодом полураспада 10,6 ч.

Поток радона и торона в атмосферу обусловлен превышением их концентраций в горной массе (руде) не менее чем в 10^3 - 10^4 раз по сравнению с таковыми в атмосфере. Причем столь высокий градиент концентраций Rn и Th сохраняется вследствие их непрерывной генерации в цепочках радиоактивного распада ^{238}U и ^{232}Th .

Выход Rn в атмосферу из материалов (рис. 5.2), в том числе и из урансодержащих руд определяется двумя процессами:

- эмалированием (выходом Rn из минеральных зерен в поры, содержащие воздух);
- непосредственным переносом Rn из минеральных зерен по порам

в атмосферу.

Доля радона, проникающего в поры, характеризует эманулирующую способность материала.

Таблица 5.1

Радионуклиды в процессах переработки урановой руды

Радионуклид	Период полураспада	Поведение в процессе переработки руды
^{238}U	$4,5 \times 10^9$ лет	~95% извлекается из руды и переходит в урановый концентрат.
^{234}Th	24,1 дня	Следует за материнским радионуклидом; излишнее количество быстро распадается до установления равновесия с оставшимся ^{238}U .
^{234}Pa	71 с	Аналогично ^{234}Th .
^{234}U	$2,48 \times 10^5$ лет	Аналогично ^{238}U .
^{230}Th	$8,0 \times 10^4$ лет	В присутствии макроколичеств тория -95% растворяется при кислотном выщелачивании, осаждается из рафинатов и поступает в отходы.
^{226}Ra	1620 лет	Следует за материнским радионуклидом при карбонатном выщелачивании урана; а при кислотном в раствор переходит обычно не более 5% радия.
^{222}Rn	3,8 дня	Частично уходит в атмосферу при переработке руды, но быстро накапливается.
^{218}Po (RaA)	183 с	Аналогично ^{222}Rn .
^{214}Pb (RaB)	1,608 с	Аналогично ^{218}Po .
^{214}Bi (RaC)	1,182 с	Аналогично ^{214}Pb .
^{214}Po	$1,6 \times 10^{-4}$ с	Аналогично ^{214}Bi .
^{210}Pb	21 год	Следует за материнским радионуклидом.
^{210}Bi	5,0 дней	Следует за материнским радионуклидом.
^{210}Po	138,4 дня	Следует за материнским радионуклидом.
^{206}Pb	Стабилен	Следует за материнским радионуклидом.

Примечание. К короткоживущим природным радионуклидам относятся также дочерние продукты изотопов радона ^{212}Pb (ThB); ^{212}Bi (ThC).

Эманирование включает два процесса: отдачу и диффузию, основным из которых является отдача ввиду малого коэффициента молекулярной диффузии газов в минеральных зернах.

Образующиеся при распаде ^{226}Ra и ^{224}Ra атомы ^{222}Rn и ^{220}Rn приобретают кинетическую энергию 86 и 123 кэВ соответственно (вылет альфа-частицы при распаде, например, ^{218}Po приводит к образованию атома ^{214}Pb с начальной кинетической энергией 117 кэВ). При этом в минеральных зернах (материалах) Rn и Tn могут преодолевать путь соответственно в 0,04...0,06 и ~60 мкм [57].

Коэффициент эманирования, в отличие от температуры, существенно зависит от влажности материала, поскольку длина пробега атома при отдаче Rn в воде меньше, чем в воздухе.

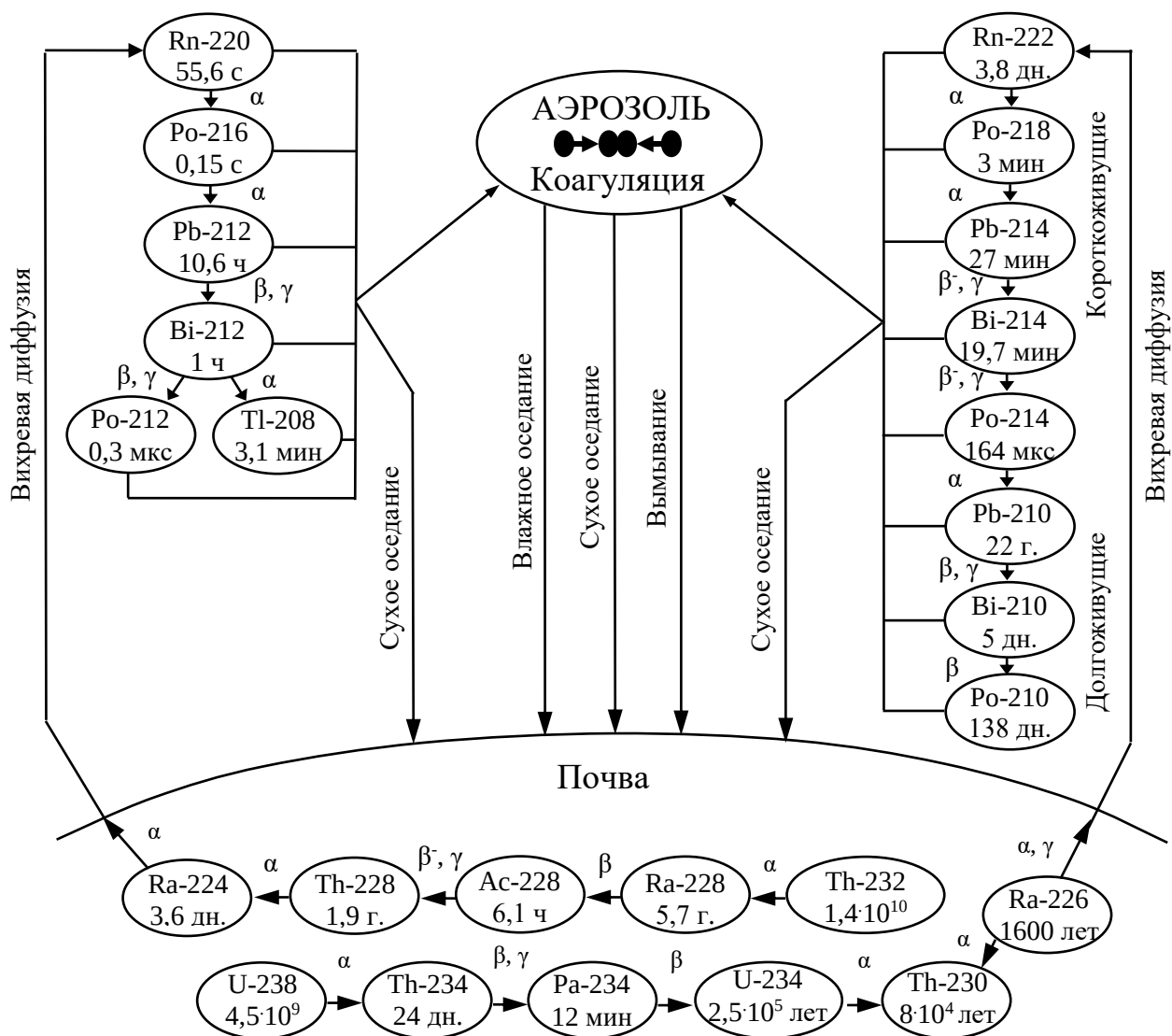


Рис. 5.1. Радон, торон и их дочерние продукты в атмосфере.

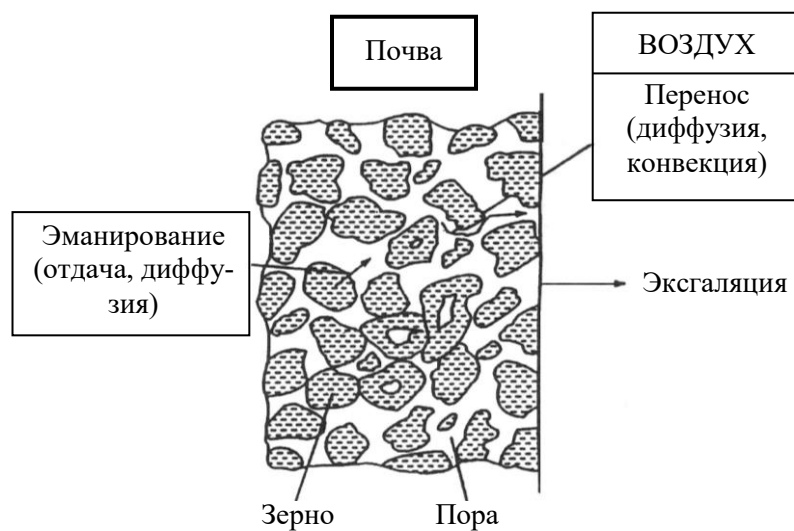


Рис. 5.2. Механизмы эксгальции радона и торона из почвы.

Так, например, по данным, приведенным в работе [57] значительное уменьшение эманирования имело место при дроблении урановой руды с содержанием в ней влаги $> 5\%$ вес.

При изучении эксгаляции Rn и Tn из почвы, например, установлено, что средняя величина коэффициента диффузии в ней $D_v = 5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, диффузионная длина их пробега равна соответственно 1,5 и 0,02 м, а средние скорости эксгаляции – 0,026 и 1 Бк/м² · с [57]. Последние уменьшаются с ростом атмосферного давления, в дождь, снег и при замерзании почвы и повышаются при увеличении температуры и скорости ветра.

Образование в атмосфере аэрозолей Rn и Tn происходит в две стадии [57]. После распада радона и торона «свежий» радионуклид в течение < 1 с взаимодействует с трассерными газами (NO_x , NH_3 , SO_2) или парами с созданием субмикро-дисперсной частицы – кластера («свободного» радионуклида) диаметром от 0,5 до 5 нм (рис. 5.3).

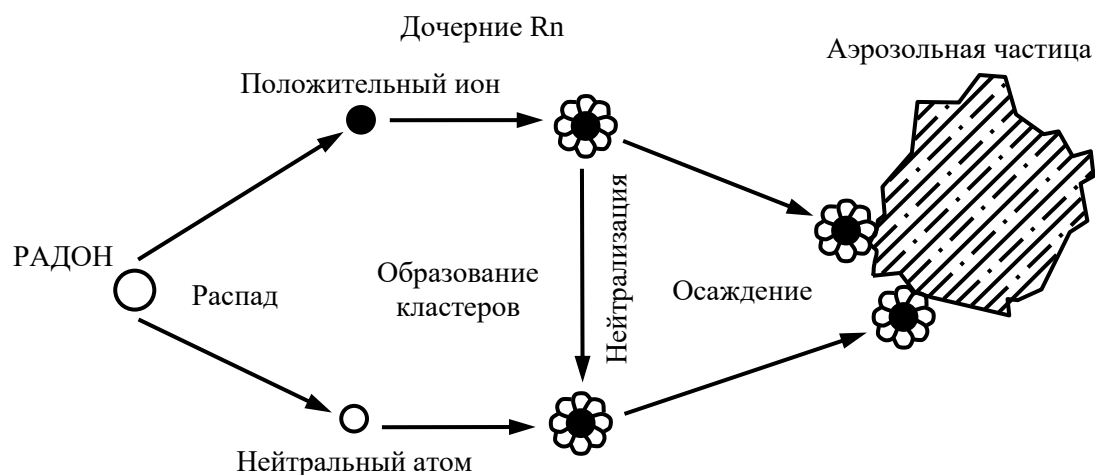


Рис. 5.3. Основные процессы образований аэрозолей дочерних продуктов радона.

Образующиеся при распаде Rn кластеры имеют в основном положительный заряд и обладают высокой подвижностью. Установлено, например, влияние паров воды и трассерных газов на образование и нейтрализацию кластеров радиоактивных ионов полония.

Процесс присоединения (оседания) ДПР на аэрозолях является диффузионным и регулируется в соответствии с электростатическими и газокинетическими закономерностями. Он согласуется с диффузионной моделью (рис. 5.4), предполагающей 100%-ную вероятность осаждения ДПР на поверхностях частиц и может быть описан уравнением [57]

$$\beta(d) = \frac{2\pi D_o d}{8D_o + \frac{d}{dV_o} + \frac{d}{2\delta_o}}, \quad (5.1)$$

где $\beta(d)$ – коэффициент присоединения, выражающий вероятность адсорбции на поверхности частиц как функцию их размера; d – диаметр ча-

стиц, см; D_0 – коэффициент диффузии ($0,068 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$); V_0 – средняя тепловая скорость ($1,72 \cdot 10^4 \text{ см/с}$);

$$\delta_0 = 0,5d + l_0;$$

l_0 – средняя длина свободного пробега неприсоединившихся кластеров дочерних продуктов распада радона ($4,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}$).

Как следует из уравнения (6.1), для больших частиц ($d \geq 10 \text{ мкм}$) присоединение к ним ДПР определяется диффузией

$$\beta(d) \approx 2\pi d D_0, \quad (5.2)$$

а для малых ($d \leq 0,1 \text{ мкм}$) – кинетическими процессами и пропорционально их поверхности

$$\beta(d) \approx 0,25\pi d^2 V_0 \quad (5.3)$$

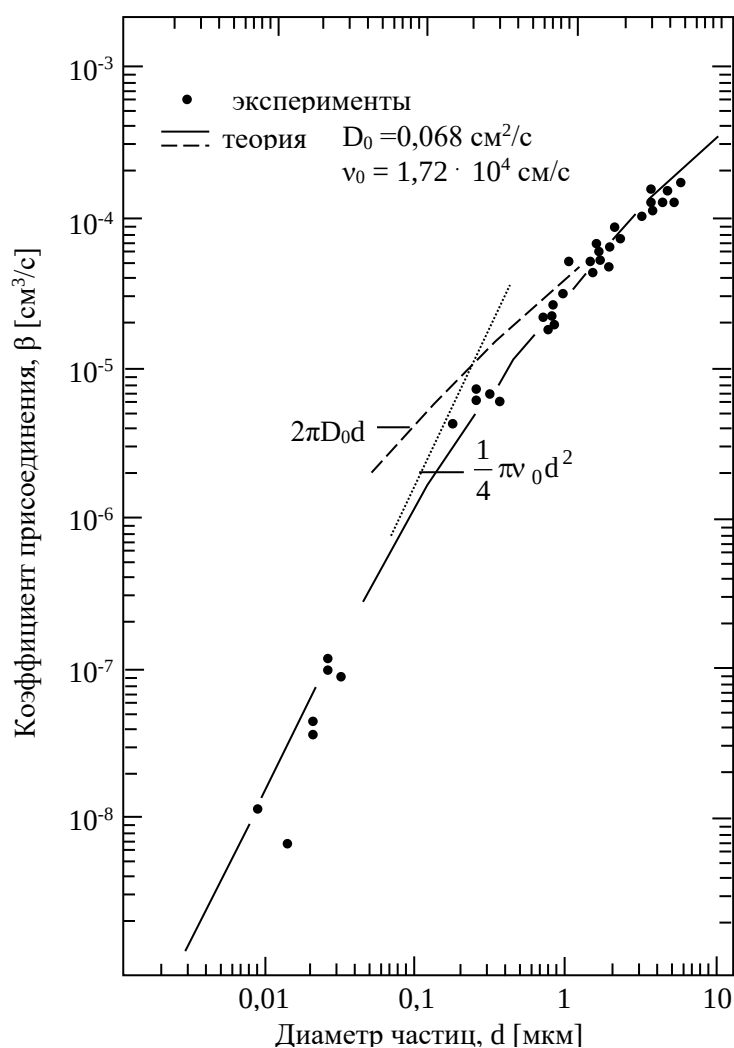


Рис. 5.4. Зависимость коэффициента присоединения дочерних продуктов радона и торона от размера частиц.

Среднее значение коэффициента присоединения (β) дочерних продуктов радона и торона на аэрозолях в свободной атмосфере по данным И. Порстендорфера [57], равно $0,0018 \text{ см}^3/\text{ч}$ (при концентрации частиц $\sim 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$).

Наряду с присоединением радионуклидов к аэрозольным частицам происходит их десорбция, обусловленная приобретением атомами, образовавшимися в результате альфа-распада начальной энергии, значительно превосходящей потенциальную энергию молекул ($\sim 1 \text{ эВ}$), адсорбированных на поверхности частиц.

Вероятность десорбции атома с поверхности частицы после его альфа-распада характеризует коэффициент отдачи R (при распаде величина R незначительна). Так, при распаде ядра ^{218}Po вылет из него альфа-частицы приводит к образованию атома ^{214}Pb и приобретению им начальной энергии, равной 117 кэВ . Вероятность десорбции (отрыва) образующегося атома при отдаче зависит от величины силы межядерного взаимодействия (удержания) в аэрозолях и размера частицы. Для Pb рассчитанная и экспериментальная величины R составляют соответственно $0,81$ и $0,83$ [57].

Распространение в атмосфере (тропосфере) радона, торона и их дочерних продуктов распада происходит в основном путем турбулентного перемешивания, при этом коэффициент их турбулентной диффузии изменяется в зависимости от высотного распределения скорости ветра и стабильности атмосферы.

Турбулентная диффузия радона и торона после их эксгаляции из почвы и строительных материалов, обуславливая, главным образом, распространение этих радионуклидов в атмосфере, ограничивается только радиоактивным распадом.

При постоянной скорости эксгаляции радона объемная активность на одной и той же высоте свободной атмосферы может изменяться на 2 порядка в зависимости от условий вертикального перемешивания воздуха в тропосфере, уменьшаясь с высотой.

Короткоживущие дочерние продукты распада радона находятся в равновесии с материнским веществом, причем с развитием турбулентности отклонение от радиоактивного равновесия имеет минимум вблизи поверхности эксгаляции. При малой турбулентности концентрации короткоживущего (55 с) торона уже на высоте 1 м от земной поверхности весьма низки.

Объемная активность дочерних продуктов торона (^{212}Pb и ^{212}Bi) в атмосферном воздухе на высоте $< 100 \text{ м}$ (пограничный слой) практически постоянна [57].

Концентрация ДПР обусловлена не только скоростью их эксгаляции из строительных материалов и радиоактивным распадом, но и процессами сухого и влажного осаждения аэрозолей.

Сухое их осаждение происходит под действием сил гравитации, инер-

ции, а также вследствие турбулентной и броуновской диффузии и непосредственного сцепления (осаждения) с поверхностью. При этом процесс осаждения аэрозольных частиц зависит от их размера, а также от структуры и шероховатости поверхности.

Основные процессы, влияющие на объемную активность радона внутри помещения, схематически показаны на рис. 6.5. Поступление радона в помещение происходит из почвы и строительных материалов. Непрерывно образующиеся ДПР в виде положительно заряженных атомов быстро оседают на поверхностях или аэрозольных частицах.

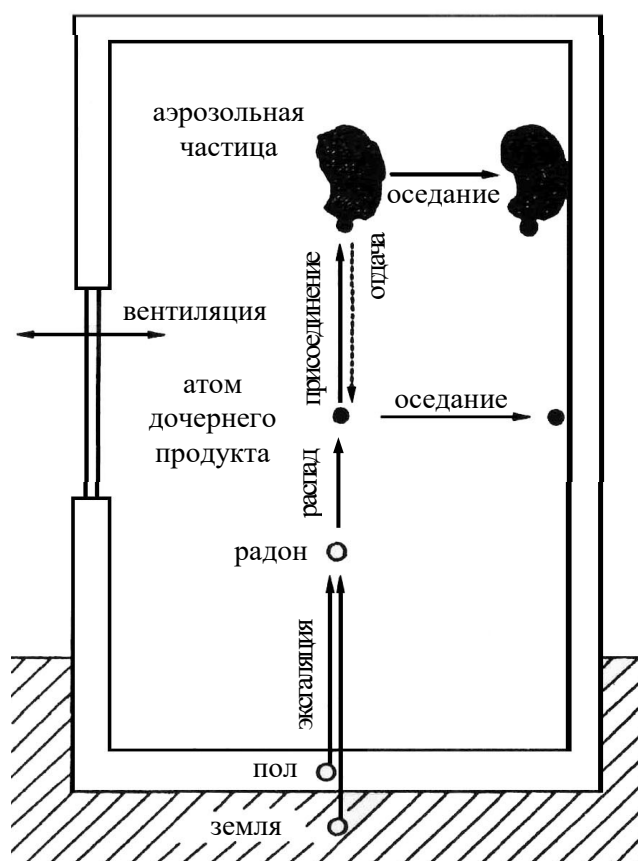


Рис. 5.5. Основные процессы, влияющие на равновесие радона, торона и их дочерних продуктов.

Средняя скорость осаждения V_g^a , например, на поверхность травы ДПР радона и торона, осевших на аэрозольные частицы размером 100....1000 нм, рассчитанная для скорости трения $U = 40$ см/с составляет 0,031 см/с. При этом средняя скорость осаждения V_g^f неприсоединенных кластеров радона и торона размером 0,5...4 нм почти в 100 раз выше (3,2 см/с).

Эффективная концентрация радия однозначно определяет мощность дозы гамма-излучения, создаваемую урановой рудой и отходами ее переработки.

Баланс распределения радия и тория по основным операциям гидрометаллургической переработки урановой руды, включающей кислотное

выщелачивание урана, приведен на рис. 5.6 [58].

Основные источники и характеристика радиоактивного загрязнения окружающей среды при добыче и переработке урановых руд приведены в табл. 5.2. [59].

Таблица 5.2

**Характеристика радиоактивных отходов, образующихся при добыче
и переработке урановых руд**

Агрег. состояние отходов и выбросов	Тип РАО, места их хранения или образования	Удельный объем РАО	Компоненты выбросов (пыль, радионуклиды, аэрозоли)
1	2	3	4
Жидкие отходы	Откачиваемые подземные воды Сточные воды спецрабочих и душевых АБК Жидкая фаза рудной пульпы хвостов ГМЗ Жидкая фаза рудной пульпы хвостов (промывочная вода, верхний слив сгустителей, фильтрат)	До 2000 м ³ /сут и более От 100 до 300 м ³ /сут Переработка 1 т руды на ГМЗ дает более 4 т жидких отходов. Объем воды в хвостах равен по массе твердой их части	Накапливание ЕРН в почвах и донных илах гидрографической сети при сборе неочищенных шахтных вод общей активностью 10-50 Бк/л (ПДК для водоемов 0,111 Бк/л). Радионуклиды ²³⁸ U, ²²⁶ Ra, ²²² Rn, ²³⁰ Th, ²¹⁰ Po, ²¹⁰ Pb. Утечка загрязненных отходов через основания дамб и почву хвостохранилищ
Твердые отходы	Отвалы пустых пород с фоновой активностью. Склады забалансовых урановых руд. Отвалы хвостов радиометрической сортировки руд. Отвалы неиспользуемых попутно добываемых полезных ископаемых. Хранилища хвостов КВ Хранилища хвостов ГМЗ	На 1 т руды на карьерах приходится 8-10 т и более отходов, на рудниках – 0,2-0,3 т и более От 5 до 30% пустых пород (забалансовых руд) из-за разубоживания На 1 т руды образуется от 1,3-1,6 т РАО на рудниках и до 10-15 т и более на карьерах	Рудничная пыль; ²³⁸ U; ²²⁶ Ra; ²³⁰ Th; ²¹⁰ Pb; ²¹⁰ Po Пыление пляжей и дамб хвостохранилищ, ²²² Rn
Газообразные отходы	Вентиляционные выбросы подземных рудников.	Рудник средней производительности с рудами, содержащими десятки доли процента урана, выбрасывает в	Рудничная пыль; ²²² Rn; ²³⁸ U; ²²⁶ Ra; ²³⁰ Th; ²¹⁰ Pb. альфа-активные аэрозоли

Продолжение табл. 5.2

1	2	3	4
	Загрязнение атмосферы на карьерах (добычные и вскрышные работы). Вентиляционные выбросы ГМЗ. Дробильно-обогащительная фабрика, дробильно-сортировочный комплекс, радиометрическая обогащительная фабрика	атмосферу до 8×10 Бк/сут ^{222}Rn и радиоактивную пыль с радиоактивными аэрозолями. Объем выбросов зависит от общерудничного дебита радона, запыленности рудничной атмосферы, проветриваемого объема, производительности рудника по горной массе. Объем радиоактивных вентиляционных выбросов ГМЗ зависит от содержания урана и других ЕРН в руде и от производительности ГМЗ (в среднем $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк/сут). Выброс долгоживущих альфа-активных аэрозолей может достигать до нескольких миллионов Бк/сут.	Пыление отвалов хвостов РОФ и КВ, дамб и пляжей хвостохранилищ ГМЗ, радоновыделение

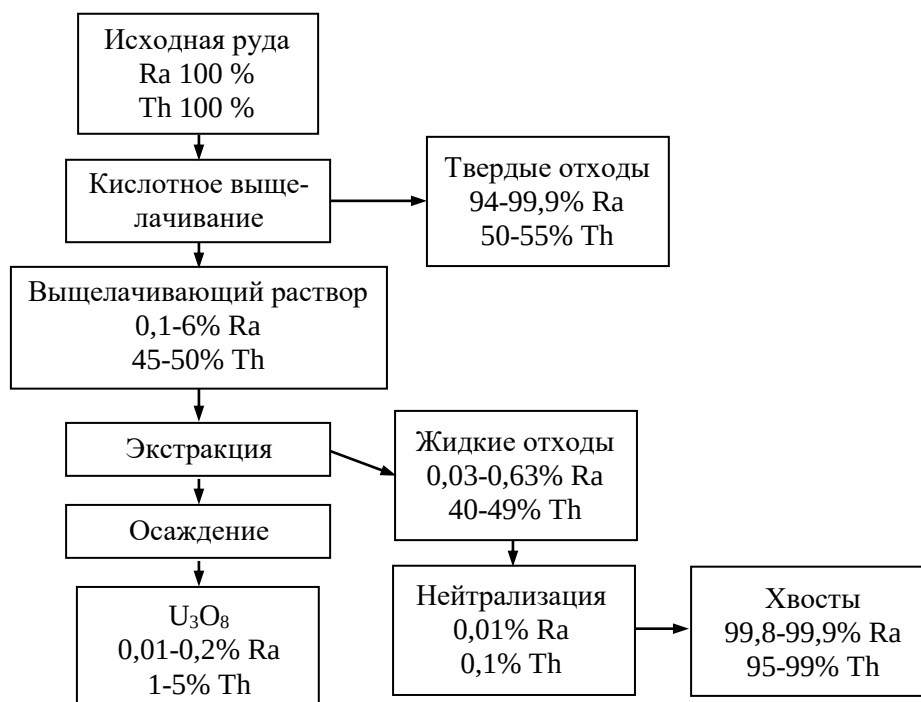


Рис. 5.6. Баланс распределения радия и тория по основным операциям гидрометаллургической переработки урановой руды.

К твердым радиоактивным отходам (РАО) относятся отработавшие свой ресурс радионуклидные источники, не предназначенные для дальнейшего использования материалы, изделия, оборудование, биологические объекты, грунт, а также отвержденные жидкие радионуклидные отходы, в которых удельная активность радионуклидов больше значений, приведенных в НРБУ-97, а при неизвестном радионуклидном составе удельная активность больше:

- 100 кБк/кг – для источников бета-излучения;
- 10 кБк/кг – для источников альфа-излучения;
- 1,0 кБк/кг – для трансурановых радионуклидов.

К газообразным отходам относятся не подлежащие использованию радиоактивные газы и аэрозоли, образующиеся при производственных процессах с объемной активностью, превышающей ДОА, значения которой приведены в НРБУ-97.

При добыче и переработке урановых руд выделяются, как известно, радиоактивные газы:

- радон (^{222}Rn) с периодом полураспада 3,8 дня (продукт ^{238}U);
- торон (^{220}Rn) с периодом полураспада 54,5с (продукт ^{232}Th);
- актинон (^{219}Rn) с периодом полураспада 4 с (продукт ^{235}U).

Поскольку радиационная опасность ДПР радона различна (α -активные ДПР, например, в 20 раз опаснее γ -активных), то нормативами (НРБУ-97) установлены дифференцированные предельно допустимые концентрации радона и торона и их ДПР, зависящие от активности А и составляющие для радона и торона соответственно 310 и 68 Бк/м³, для ДПР радона:

$$0,1 A_{\text{RaA}} + 0,52 A_{\text{RaB}} + 0,38 A_{\text{RaC}} = 1200 \text{ Бк/м}^3$$

и для ДПР торона:

$$0,91 A_{\text{ThB}} + 0,09 A_{\text{ThC}} = 270 \text{ Бк/м}^3.$$

В последние годы разработан ряд пассивных радиометров для определения концентрации изотопов Rn и их ДПР, в частности с открытым детектором или камерой с входным фильтром для геофизических исследований и дозиметром радона в жилых помещениях [60].

Следует отметить трековые детекторы, в которых используются полимерные пленочные материалы (лавсан, нитрат целлюлозы и др.). Метод дозиметрии основан на «повреждении» полимерной пленки α -частицами с образованием микроканалов и кратеров. Увеличение их размеров, например, путем щелочного травления, позволяет производить их наблюдения под микроскопом или с помощью других технических средств.

Известно несколько вариантов трековых детекторов (рис 5.7) [60]:

1. Открытый («голый») детектор, в котором часть каждой конкретной пленки перед началом экспозиции радиометра закрыта для учета ее фона (рис. 5.7-1 б, в).

2. Открытая камера с пленкой, использованная для ограничения пространства или объема воздуха (рис. 5.7, 2а) как источника облучения α -частицами и защиты пленки от находящихся вне этого объема негазообразных α -источников. Точность измерений повышена путем оптимизации объема камеры и геометрии экспонирования пленки (рис. 5.7, 2б). Возможно закрытие пленки тонкой поглощающей фольгой (рис. 5.7, 2в). Путем увеличения длины камеры (рис. 5.7, 2г) снижается регистрация Tn , распадающегося значительно быстрее, чем Rn при диффузии из внешней среды к детектору.

3. Радиометр радона с входным фильтром, в котором детектор защищен от пыли, торона и влаги (рис. 5.7, 3а).

4. Радиометры радона с дополнительными устройствами для повышения точности и чувствительности измерений. Размещение в камере с электропроводящими стенками сетки между детектором и фильтром (рис. 5.7-4а) позволяет избавиться от эффектов электризации и снизить отдачу атомов при α -распаде ДПР, осевших на поверхности детектора.

5. Многофункциональные радиометры для определения нескольких характеристик Rn и его ДПР. Двухкамерные приборы (рис. 5.7, 5г, д) с детекторами CR-39 и LP-115, с фильтрами и без них позволяют регистрировать одним детектором сумму концентраций Rn и Tn , а другим – только концентрацию Rn .

6. Трековый детектор в электрическом поле (рис. 5.7, 6а), собирающий на своей поверхности на порядок больше ДПР, чем в такой же камере, но без электрического поля, вследствие влияния отрицательно заряженной сетки на образующиеся при распаде Rn атомы (Po^+), имеющие положительный заряд.

7. Трековый детектор с угольным сорбентом для увеличения чувствительности определения концентрации Rn на два порядка (рис. 5.7, 7а).

Для непрерывного измерения концентрации Tn в полевых условиях и в помещениях разработан радиометр с трековым детектором, использующий электростатический метод сбора ДПР и Rn и Tn , а для раздельного счета – α -спектроскопию с помощью RIN фотодиода. Поверхность последнего заряжена отрицательно относительно камеры ($V = 2$ л). Для исключения влияния паров воды на заряды ДПР анализируемый воздух перед поступлением в камеру тщательно осушается с помощью холодильника и смеси $CaCl_2$ и $CaSO_4$. Путем создания напряжения между камерой и фотодиодом в 6 кВ обеспечивается полнота осаждения на фотодиоде ^{218}Po и ^{216}Po , первыми образующимися в радиоактивных цепочках радона и торона. Чувствительность прибора – 1,6 импульса от Tn в количестве 1 Бк/м³ч. На фоне высоких концентраций Rn можно регистрировать 2,5 Бк/м³ч Tn .

Для экспрессного измерения концентраций как радона и торона, так и их ДПР в воздухе, в воде, а также эксгаляции радона из различных сред в НИИИТе Минатома России разработаны две модификации радиометра,

основанного на использовании электростатического осаждения ДРП на поверхности чувствительного элемента – поверхностно-барьерного полупроводникового детектора (ППД) (одна из модификаций прибора) или же на поверхности сцинтилляционного детектора [61].

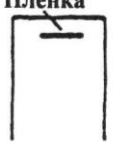
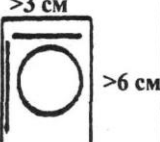
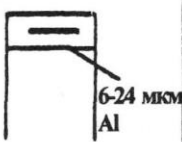
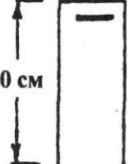
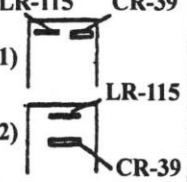
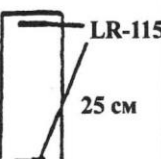
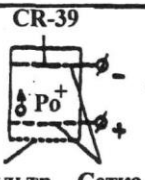
	а	б	в	г	д
1. Открытый детектор					
2. Открытая камера					
3. Радиометр с фильтром					
4. Радиометр с дополнительными устройствами					
5. Многофункциональный радиометр					
6. Детектор в электрическом поле					
7. Детектор с активированным углем					

Рис. 5.7. Схемы приборов для измерения радона с использованием трековых детекторов.

В многофункциональном радиометре ЭКРОН-К в качестве чувствительного элемента используется ППД, расположенный в камере с пробой воздуха, к которой прикладывается высокое напряжение, создавая электростатическое поле между ППД (заземленным) и внешней положительно заряженной поверхностью камеры (градиент напряжения 200 В/см). Образующиеся в последней положительно заряженные α -активные ДПР радона осаждаются на поверхности ППД. По истечении 15 минут устанавливается равновесие ^{222}Rn с RaA (^{218}Po) и по концентрации последнего определяется объемная активность радона в пробе воздуха.

Для определения активности каждого из ДПР радона служит специальная вакуумная камера с размещенным в ней ППД, напротив которого помещают на расстоянии 5 мм фильтр с осажденными из анализируемого воздуха α -активными аэрозолями. С помощью ППД снимается спектр α -частиц ДПР радона и торона.

Радиометр ЭКРОН-К имеет чувствительность по радону и торону не менее $1,5 \cdot 10^{-3}$ имп. $\text{м}^3/\text{расп.}$ и пределы измерения:

- объемная активность радона и торона в воздухе – $1 \cdot 10^5$ Бк/ м^3 ;
- объемная активность радона в жидких средах – $1 \cdot 10^5$ Бк/ м^3 ;
- скорость эксгаляции – $0,1 \cdot 10^3$ Бк/ $\text{м}^2\text{с}$.

Относительная погрешность измерения объемных активностей составляет 30-40%.

В универсальном радиометре (радиометрическом комплексе) ЭКРОН-М (СРПС10) в качестве чувствительного элемента используется детектор оригинальной конструкции, содержащий расположенные в электростатической камере два сцинтиллятора в виде активированных таллием кристаллов иодида цезия (CsI , $h = 4$ мм) и иодида натрия (NaI , $h = 40$ мм), между которыми находится собирающий электрод. NaI (Тl) соединен с фотоэлектронным умножителем. В отличие от ППД NaI (Тl) может работать при $t > 30^\circ\text{C}$.

При подаче на собирающий электрод напряжения отрицательной полярности происходит осаждение на поверхности CsI (Тl) α -активных ДПР радона и их регистрация. Вместе с этим γ -активные ДПР регистрируются на NaI (Тl), тогда как ППД в ЭКРОНе-К регистрирует только α -активные ДПР радона. С помощью сцинтиллятора NaI (Тl) можно измерять γ -излучение на местности и в помещениях.

Для измерения объемной активности каждого из ДПР радона используется один и тот же детектор.

Так как концентрация ДПР радона определяется по их γ -активности, сцинтилляционный детектор дает возможность использовать фильтры с развитой поверхностью для осаждения ДПР и тем самым повысить чувствительность радиометра.

- Радиометр ЭКРОН-М (СРПС10) имеет чувствительность, отсч. $\text{м}^3/\text{Бкс}$:
- к радону – $4,3 \cdot 10^{-4}$;

- к торону – $1,7 \cdot 10^{-4}$;
- к RaA – $4,3 \cdot 10^{-4}$;
- к RaB – $2,4 \cdot 10^{-4}$;
- к RaC – $2,5 \cdot 10^{-4}$;
- к ThB – $4 \cdot 10^{-4}$;
- к ThC – $3,6 \cdot 10^{-5}$.

Дополнительно ЭКРОН-М позволяет измерять:

- объемную активность (содержание) радона, торона и их ДПР в воздухе помещений различного назначения в пределах от 1 до 10^5 Бк/м³;
- объемную активность радона в питьевой, технической и лечебной воде с концентрацией от 0,1 до 10^4 Бк/м³ без использования методов радиохимического анализа;
- скорость эксгаляции радона из стройматериалов, предназначенных и использованных для строительства жилья и других сооружений.

По удельной активности жидкие и твердые радиоактивные отходы подразделяются на 3 категории – низкоактивные, среднеактивные и высокоактивные (табл. 5.3) [62].

Таблица 5.3

Классификация жидких и твердых отходов

Категория отходов	Удельная активность, кБк/кг		
	бета-излучающие радионуклиды	альфа-излучающие радионуклиды (исключая трансурановые)	трансурановые радионуклиды
Низкоактивные	менее 10^3	менее 10^2	менее 10^1
Среднеактивные	от 10^3 до 10^7	от 10^2 до 10^6	от 10^1 до 10^5
Высокоактивные	более 10^7	более 10^6	более 10^5

Следует также отметить, что твердые отходы, относимые к радиоактивным, характеризуются следующей удельной активностью [63, 64]:

- более 74 кБк/кг ($2 \cdot 10^{-6}$ Ки/кг) – для бета-активных веществ;
- более 10^{-7} ГэКв Ра/кг – для гамма-активных веществ;
- более 7,4 кБк/кг ($2 \cdot 10^{-7}$ Ки/кг) – для альфа-активных веществ; для трансурановых радионуклидов больше 0,37 кБк/кг (10^{-8} Ки/кг), а также, если загрязнение поверхностей > 5 альфа-частиц/см²мин или 50 бета-частиц/см²мин, определяемых на площади 100 см².

При этом мощность дозы гамма-излучения на расстоянии 0,1 м от поверхности для низко- и среднеактивных отходов должна быть соответственно $3 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-2} Гр/ч (Дж/кг · ч).

Что касается жидкостей, то они считались радиоактивными при концентрации в них смеси радионуклидов неизвестного состава более $1,1$ кБк/м³ ($3 \cdot 10^{-8}$ Ки/м³) [63, 64].

К жидким радиоактивным отходам относились отходы, имевшие следующую удельную активность [63, 64]:

- низкоактивные – до 370 МБк/м³ (до 10² Ки/м³);
- среднеактивные – от 370 МБк/м³ до 37 ТБк/м³ (от 10⁴ до 1 кКи/м³);
- высокоактивные – 37 ТБк/м³ (1 кКи/м³) и выше.

Жидкие отходы урановых рудников и гидрометаллургических заводов по своему составу зависят от технологии добычи и переработки урановых руд и особенностей последних. В табл. 5.4 приведены основные характеристики жидких отходов, образующихся при добыче и гидрометаллургической переработке урановых руд [59].

Таблица 5.4

Химический состав жидких отходов урановых рудников и ГМЗ

Компонент	Концентрация, мг/л	Компонент	Концентрация, мг/л
Шахтные воды (рН 6,8 ÷ 7,5)			
Уран естественный	0,3-10,0	Железо	0,5-1,0
Радий-226	1,85-3,7 Бк/л	Хлориды	2,0-300
Радон-222	1,85-37,0 Бк/л	Гидрокарбонаты	20-400
Натрий и калий	40-150	Сухой остаток	500-1000
Кальций	100-300		
Магний	10-40		
Сточные воды спецпрачечных и душевых (рН 8,0)			
Уран	0,5-15,0	Нитраты	100-250
Радий-226	0,37-0,52 Бк/л	Сухой остаток	3000
Сульфаты	250-400		
Жидкая фаза рудной пульпы ГМЗ (рН 7,8 +8,0)			
• Уран естественный	0,5-5,0	Диоксид кремния	50-100
Радий-226	9,9-29,6 Бк/л	Оксид марганца	200-400
Полоний-210	1,85-55,5 Бк/л	Натрий и калий	2000-3500
Диоксид железа	Следы	Сульфаты	500-3000
Оксид кальция	700-800	Нитраты	8000-10000
Оксид магния	100-200	Сухой остаток	

Следует отметить, что концентрация радия в шахтных водах перед началом разработки урановых руд составляет всего лишь несколько сотых кБк/м. По мере расширения фронта подземных горных работ содержание радия в водах рудничного водоотлива резко повышается, достигая 0,3-0,5 кБк/м³ при подготовке рудных блоков и 0,9, а иногда и 3,7-5,5 кБк/м³ при полном развитии горных работ [59].

При этом необходимо учитывать, что согласно нормам Международной комиссии по радиационной защите суммарная активность ²²⁶Ra и ²²⁸Ra в рудничных водах, сбрасываемых в естественную гидрографическую сеть, не должна превышать 0,185 кБк/м³, а радиоактивность воды в открытых водоемах должна быть не более 0,1 кБк/м³.

Следует также иметь в виду, что при использовании для полива рудничных вод с концентрацией природных радионуклидов на уровне ПДК

для питьевой воды происходит быстрое накопление радиоактивных веществ в пахотном слое и его радиоактивное загрязнение. Поэтому в этом случае требуется существенное снижение ниже ПДК содержания урана в рудничных водах. Так, при остаточной концентрации урана 0,5 мг/л допустим полив черноземных и каштановых почв в течение 40-50 лет. Снижение же концентрации урана до 0,1 мг/л позволяет практически бесконтрольное использование такой воды без ухудшения радиационно-гигиенической обстановки и накопления урана и других природных радионуклидов в пахотном слое. В настоящее время имеются технологии достаточно глубокой очистки рудничных вод от урана, радия и других радионуклидов.

При добыче и переработке урановых руд кроме жидких фаз основными продуктами (источниками) радиоактивного излучения являются также твердые продукты: заскладированные балансовые и забалансовые руды, хвосты радиометрического обогащения и кучного выщелачивания урана и хвостохранилища ГМЗ. В процессе хранения и гидрометаллургической переработки урановых руд происходит распад значительного количества короткоживущих природных радионуклидов (периоды полураспада ^{234}Ra и ^{234}Th равны соответственно 71 с и 24,1 дня), а в урановых концентратах и рудных остатках, поступающих в хвостохранилища, активность природных радионуклидов составляет соответственно ~15 и ~70% от радиоактивности перерабатываемой руды.

Основной вклад в радиоактивность рудных остатков после сернокислотного выщелачивания урана вносит ^{226}Ra . Причем его активность тем выше, чем выше тонина рудного остатка (табл. 5.5) [59].

Таблица 5.5

Зависимость активности хвостов ГМЗ от их фракционного состава

Крупность, мм	Выход класса, %	Активность ^{226}Ra , Бк/кг	Доля активности, %
+0,15	5,0	407-3000	0,7
-0,15+0,074	30,0	2200-6000	24,7
-0,074+0,043	30,0	3000-9500	31,4
-0,043	35,0	3600-13500	43,8

Удельная альфа-активность рудных остатков (хвостов) гидрометаллургической переработки урановых руд достигает 11,1-18,5 кБк/кг [59].

Важное значение при добыче и переработке урановых руд имеет предотвращение загрязнения воздуха радоном и аэрозолями, несущими осажденные твердые субмикродисперсные радиоактивные продукты его распада.

Газообразные отходы по степени радиоактивности делятся на три группы:

- низкоактивные – до 3,7 Бк/м³;

- среднеактивные – от $3,7 \cdot 10^{-3}$ до 37 кБк/м³;
- высокоактивные – более 37 кБк/м³.

В целом на урановорудных предприятиях основную массу твердых, жидких и газообразных радиоактивных отходов составляют низкоактивные отходы и лишь незначительную – среднеактивные.

Таким образом, на предприятиях по добыче и переработке урановых руд, а также в прилегающих районах их деятельности при определенных условиях возможно негативное радиационное воздействие на окружающую природную среду, производственное облучение и облучение населения, связанные с оперированием урановой рудой, урановыми концентратами и поступлением в окружающую среду жидких, твердых и газообразных радиоактивных отходов, содержащих природные радионуклиды – уран и дочерние продукты его распада.

Наибольшее радиоактивное воздействие оказывают короткоживущие ДПР радона и торона, а именно радиоактивные атомы-изотопы тяжелых металлов RaA(²¹⁸Po), RaB(²¹⁴Pb), RaC(²¹⁴Bi) RaC(²¹⁴Po), достаточно легко и быстро оседающие на атмосферных аэрозольных частицах и попадающие затем в легкие человека.

Важной количественной характеристикой радиационной опасности Rn и Tn является скрытая энергия альфа-распада (E_{pj}). Последняя для любого радионуклида в цепочке распада определяется суммированием энергий альфа-распада радионуклидов, начиная с данного из них вплоть до ²¹⁰Po и ²⁰⁸Tl (табл. 5.6). Для радоновой и тороновой цепочек скрытая энергия альфа-распада равна соответственно 19,2 и 20,9 МэВ [57, 60].

Таблица 5.6

Скрытая энергия альфа-распада короткоживущих дочерних продуктов радона и торона

Радио- нуклид	j	Период полураспада	Скрытая энергия альфа-распада				K _{pj}
			На I атом (E _{pj})		На I Бк (E _{pj} A _j)		
			МэВ	10 ⁻¹² Дж	МэВ	10 ⁻¹⁰ Дж	
²²² Rn(Rn)	0	3,8 дня	19,2	3,07	9,2 · 10 ⁶	1470	-
²¹⁸ Po(RaA)	1	3,05 мин	13,7	2,19	3620	5,79	0,105
²¹⁴ Pb(RaB)	2	26,8 мин	7,7	1,23	17,800	28,6	0,516
²¹⁴ Bi(RaC)	3	19,7 мин	7,7	1,23	13,100	21,0	0,379
²¹⁴ Po(RaC)	4	161 с	7,7	1,23	2 · 10 ⁻³	2,9 · 10 ¹¹	6 · 10 ⁻⁸
²²⁶ Rn(Tn)	0	55,6 с	20,9	3,34	1660	2,65	
²¹⁶ Po(ThA)	1	0,15 с	14,6	2,34	3,32	5,3 · 10 ⁰	7 · 10 ⁻⁶
²¹² Pb(ThB)	2	10,6 ч	7,8	1,25	4,3 · 10 ⁵	691	0,913
²¹² Bi(ThC)	3	60,6 мин	7Д	1,25	4,4 · 10 ⁴	65,6	0,087
²¹² Po(ThC)	4	304 нс	8,8	1,11	3,9 · 10	6,2 · 10 ⁻⁹	8 · 10 ⁻¹²

Примечание. $K_{pj} = \frac{E_{pj}}{\lambda_j} / \sum \frac{E_{pj}}{\lambda_j}$.

Радиоактивные продукты распада радия и радона при попадании в ор-

ганизм человека могут приводить при определенных условиях к онкологическим заболеваниям, в особенности к раку легких.

Согласно данным Научного комитета по действию атомной радиации при ООН (НКДАР ООН), около половины общей дозы облучения населения от природных источников ионизирующего излучения приходится на радон [65].

Следует отметить также и радиационное воздействие торона. Как показывают расчеты, при одинаковых концентрациях Rn и Tn в воздухе доза облучения легких от ДПР торона в несколько раз выше, чем от ДПР радона.

Это необходимо учитывать, в особенности в тех регионах (как это имеет место, например, в западной части Японии), в которых концентрация Tn выше, чем Rn [60].

Близость химических свойств кальция и радия предопределяет возможность последнего поглощаться мягкими тканями и кровью и аккумулироваться в костной ткани.

Общая доза внешнего, а также внутреннего (преимущественно за счет радионуклидов содержащихся в продуктах питания) постоянного облучения человека от естественных и антропогенных источников ионизирующих излучений равна в среднем 1 мЗв/год [66].

Допустимая доза радиоактивного облучения персонала и населения, составлявшая в 1946 г. 600 мЗв/год, в 1996 г. была резко снижена в соответствии с объективными знаниями о биологическом действии радиации и согласно нормам радиационной безопасности (НРБУ-97) установлена равной 20 мЗв/год для персонала и 1 мЗв/год для населения.

Дозы облучения населения от техногенных источников ионизирующих излучений в большинстве случаев относятся к малым, составляющим $< 0,1$ Зв с мощностью дозы $< 0,1$ Зв/год. Как отмечается в работе [66] радиационный риск при облучении в малых дозах ничтожно мал, и есть основания считать, что фоновая радиация была и остается одним из необходимых физических факторов возникновения и эволюции жизни на Земле.

Более того, в различных регионах (Индия, Бразилия, Китай, Иран, Франция, Кавказ и др.) с естественным радиационным фоном, в > 10 раз превышающим среднемировую ($\sim 0,1$ бэр/год), не выявлено нарушений в состоянии здоровья местного населения, в том числе, и по онкологическим показателям по сравнению с регионами со среднеземным уровнем естественного радиационного фона [66].

Эпидемиологические наблюдения, экспериментальные и теоретические исследования позволяют считать, что в процессе эволюции в организме человека под действием постоянной естественной радиации выработалась и генетически закрепились мощная защитная система восстановления и элиминации поврежденных молекул и клеток (репарация повреждений ДНК, мембран, регуляция межклеточных отношений и др.).

Рассматривая воздействие на человека малых доз ионизирующих излучений, нельзя не учитывать одновременное влияние на его здоровье вредных физических, химических и биологических факторов внешней среды, в том числе канцерогенных, опасность которых превосходит негативное действие малых доз радиации.

Тем не менее, проблема радиационной защиты человека остается весьма актуальной. Так, в соответствии с данными Комитета по оценке риска здоровью при облучении радоном Национальной Академии Наук США, от 10 до 14% случаев рака обусловлены облучением населения дочерними продуктами распада радона в жилищах [65].

Средняя концентрация радона в помещениях и удельная объемная скорость его поступления из почвы составляет соответственно $< 50 \text{ Бк/м}^3$ и $\sim 10 \text{ Бк/м}^3 \text{ ч}$. При этом скорости эманирования торона из строительных материалов достигает $70\ldots 150 \text{ Бк/м}^3 \text{ ч}$, а его концентрации в помещениях – $2\ldots 30 \text{ Бк/м}^3$ [57].

Удаление радиоактивных аэрозолей достигается обычно путем их сухого выпадения и вентиляции.

Примечательно, что проведенные в США исследования по влиянию концентрации радона в жилых помещениях, составляющей от 20 до 250 Бк/м^3 , на смертность жителей, с выборкой ~ 200 млн. человек ($\sim 80\%$ населения страны), показали, что у жителей с более низкой концентрацией Rn в помещениях смертность от рака легких была выше. Полагают, что «защита от радона связана со стимуляцией образования соответствующих ферментов репарации ДНК, поврежденных не только радиацией, но и другими вредными агентами, широко распространенными во внешней среде» [66].

Что же касается добычи и переработки урановых руд, то кроме радона, наибольшую опасность для здоровья человека представляют долгоживущие гамма- и альфа-активные твердые субмикро-дисперсные ДПР радона. Поступая вместе с аэрозолями в органы дыхания, они закрепляются на их слизистой оболочке и становятся источником постоянного внутреннего облучения.

Однако проводимые на предприятиях по добыче и переработке урановых руд технические и организационные мероприятия по резкому уменьшению выделения радона, пыли и аэрозолей в горные выработки и производственные помещения (мокрое бурение, торкретирование стенок горных выработок, оптимизация систем вентиляции и пылеулавливания, гидроуборка, герметизация аппаратов, использование средств индивидуальной защиты и др.) позволяют обеспечить радиационную безопасность производства при его допустимом негативном воздействии на персонал, население и окружающую природную среду.

5.2. Воздействие шахтного и кучного выщелачивания урана из руд на окружающую природную среду

Шахтное (рудничное) выщелачивание (ШВ) урана из руд непосредственно в подземных условиях с некоторым его средним содержанием, кучное выщелачивание (КВ) урана из сравнительно бедных и забалансовых руд в сочетании с переработкой богатых руд на ГМЗ позволяют достичь наиболее полного и экономичного использования сырьевых ресурсов урана. При этом упрощаются и удешевляются системы добычи урана и транспортировки руды, существенно уменьшаются энергетические затраты на ее дробление и измельчение, на подогрев рудной пульпы при агитационном выщелачивании урана и откачку отходов в хвостохранилище. Все это обеспечивает снижение объемов дорогостоящих подземных горных и химико-технологических работ и удельных издержек производства.

Известно использование КВ урана как основного метода его выщелачивания в Аргентине, Японии, из сланцев на заводе в Саелис-эль-Чико в Испании, а также для дополнительного извлечения урана в Канаде, Франции и Нигере [67].

Выщелачивание урана из руд производилось в штабелях (кучах), сложенных на гидроизолированных площадках, оснащенных дренажной системой для сбора продуктивных и других технологических растворов или в заглубленных перколяторах при циркуляции сернокислого выщелачивающего раствора (Япония). Известно также шахтное выщелачивание из руд непосредственно под землей в штабелях, осуществленное фирмой Denison Mines (Канада) [68]. Штабель руды длиной 120 и высотой 12 м (масса 73 тыс. т) формировался путем взрывной отбойки руды с использованием сетки размещения скважин $0,9 \times 1,2$ м. Объем отбиваемой руды составлял от 2 до 15 тыс. т при крупности кусков +5-30 см.

Руда орошалась рудничными водами (струйное выщелачивание), применялось также обводнение руды в штабеле, огороженном бетонной стенкой (перегородкой). По перфорированным трубам, расположенным в руде, подавался сжатый воздух. При циркуляции воды через 2-3 штабеля содержание U_3O_8 достигало 0,3 г/л. Продолжительность выщелачивания составляла 6-12 месяцев.

Радоновыделение в рудничную атмосферу уменьшалось путем замкнутой циркуляции воздуха.

В Украине, Российской Федерации и некоторых других странах СНГ также проведен ряд исследований, опытно-промышленных испытаний и осуществлено промышленное шахтное и кучное выщелачивание урана из руд.

5.3. Типовая оценка воздействия на окружающую среду ШВ и КВ

Принципиальная оценка воздействия на окружающую среду (ОВОС) шахтного и кучного выщелачивания урана из балансовых, бедных и забалансовых руд и продуктов их радиометрического обогащения схематически проиллюстрирована на рис. 5.8 [69].

Основными потенциальными источниками экологического воздействия на окружающую среду (ОС) при КВ и ШВ урана являются:

- рабочие площадки и остаточные кучи (штабеля) – источник отчуждения земель и нарушения природного ландшафта (КВ);
- остаточные производственные растворы – источник загрязнения поверхностных (КВ) и подземных (КВ, ШВ) вод, оказывающий косвенное воздействие на загрязнение земной поверхности и донных отложений;
- утечки кислот и производственных растворов – источник загрязнения поверхностных и подземных вод, а также земной поверхности (КВ) и косвенно атмосферного воздуха (КВ);
- свалки и скрап.

Основные виды экологического воздействия следующие:

- просачивание остаточных рабочих растворов в подземные воды (последствия нарушения контроля движения рабочих растворов, неисправностей трубопроводов, нарушения подстилающей штабель экранирующей поверхности);
- разливы кислот и рабочих растворов на земной поверхности и в подземных горных выработках;
- ветровая и водная эрозии штабеля;
- образование свалок.

Объекты техногенного воздействия – это природные и антропогенные объекты ОС, подверженные воздействию техногенных источников.

Индикатор техногенного воздействия – показатель воздействия техногенного источника, характеризующий модель загрязнения, нарушения или изъятия в объекте ОС. Применительно к загрязнению выделяют потенциальные индикаторы природного или технологического происхождения, определяемые соответственно составом руд и спецификой технологии.

Представительные индикаторы загрязнения – индикаторы, отличающиеся повышенной контрастностью и характеризующие максимальные по размерам геохимические показатели ущерба при простоте их определения. Так, при оценке газо-аэрозольного и пылевого воздействия принимается индикатор пылевого воздействия – пылевая компонента, величина которой у источника составляет 100-1000 ПДК. Вещественный состав пыли отражает минеральный состав руд и вмещающих пород, почв.

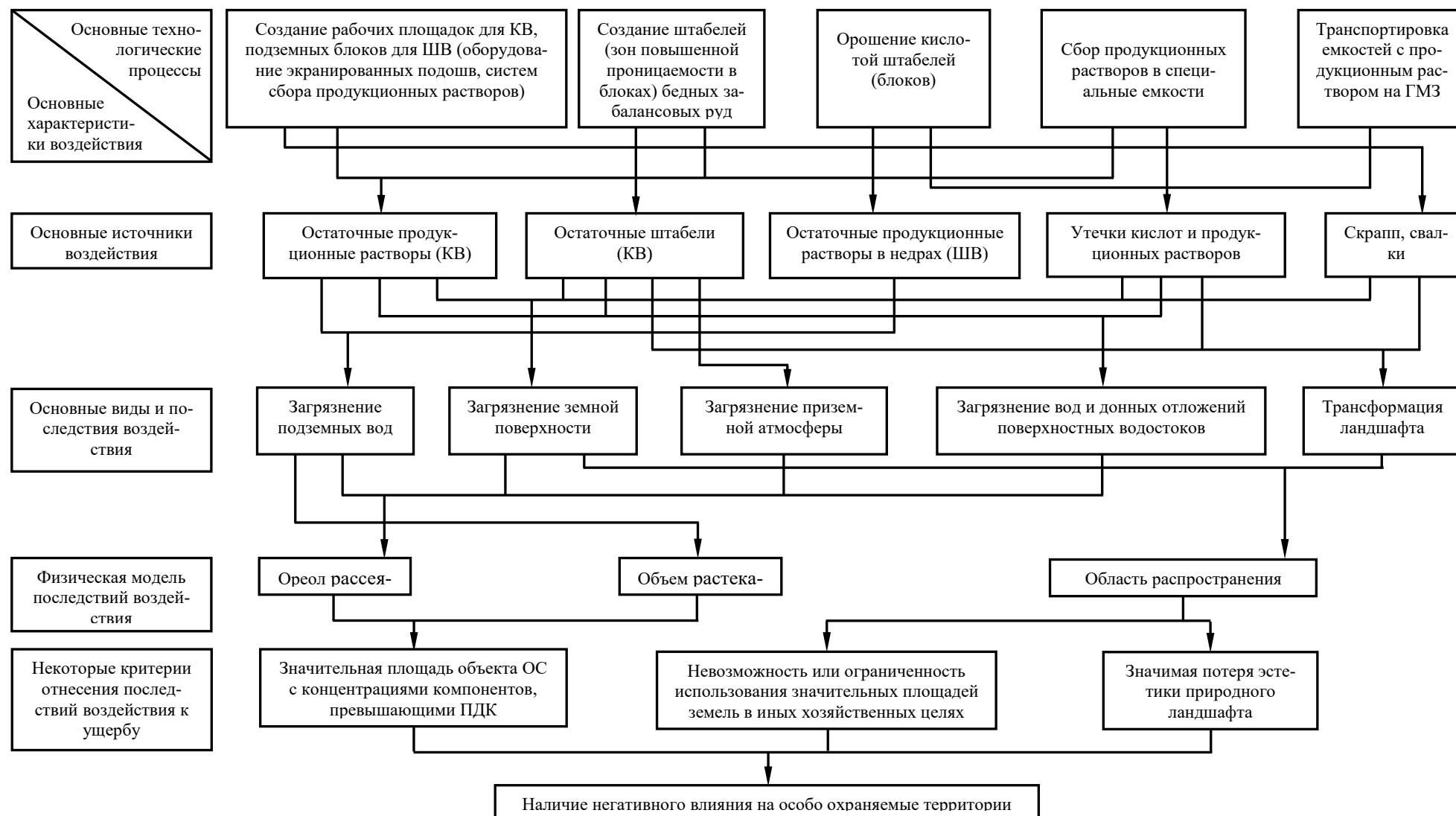


Рис. 5.8. Схема ОВОС при шахтном и кучном выщелачивании урана.

Минеральная компонента аэрозолей, зависящая главным образом от состава исходного минерального сырья, имеет подчиненное индикационное значение для атмосферного воздуха. Установление представительности индикатора требует специального обоснования.

Гидрохимическое воздействие – загрязнение подземных и поверхностных вод. Его производят сбросы промстоков, а также фильтрационные потери отстойников, остаточные растворы ШВ и КВ.

Индикаторами воздействия являются уран, концентрирующиеся в рудах тяжелые металлы, pH, радионуклиды, техногенные компоненты – анионы NO_3^- и SO_4^{2-} .

Радиационное воздействие характеризуется загрязнением природных сред радионуклидами. Источник радиационного воздействия – аэрозольные и пылевые, жидкие и твердые, как правило, низкоактивные отходы (вентиляционные выбросы, фильтрационные потери и пыление, остаточные рабочие растворы ШВ и КВ).

Индикаторы радиационного воздействия – величина активности – Бк (Ки) и удельные активности Бк/кг; Бк/м³ (Ки/кг, Ки/м³).

Отчуждение и изъятие земель. Этот вид воздействия характеризуется невозможностью или ограниченностью последующего использования земель в иных (хозяйственных и др.) целях без применения реабилитационных мер.

Источники отчуждения и изъятия земель связаны со всеми рассматриваемыми комплексами.

Источники изъятия земель – площадь горного отвода, площадки КВ, источник дополнительного изъятия – трубопроводы, ЛЭП, дороги и другие элементы инфраструктуры.

Индикаторы воздействия – размер отчуждаемой и изымаемой площади – га, удельная землеемкость продукции (расход площади земель на единицу продукции – га/т).

Нарушение природного ландшафта. Основные источники воздействия связаны с разного рода механическими нарушениями ОС и размещением отходов, а также прочими воздействиями (химическим, радиационным, газоаэрозольным, пылевым).

Основные экологические последствия:

- загрязнение вод верхних горизонтов, поверхностных водотоков и донных отложений, приземной атмосферы, земной поверхности;
- заиление местных систем естественного дренирования;
- неполнота извлечения металлов;
- трансформация природного ландшафта.

Объекты вероятного ущерба:

- участки верхних водоносных горизонтов, поверхностных водотоков и донных отложений, прилегающие к площадкам КВ;
- рудничные воды на участках ШВ;

- участки приземной атмосферы, прилегающие к остаточным кучам;
- участки земной поверхности и природного ландшафта, вмещающие рабочие площадки;
- местные системы дренирования.

Физические модели последствий воздействия – ореолы рассеяния (загрязнение подземных и приповерхностных вод донных отложений, приобретающее в поверхностных водотоках форму потоков рассеяния), области (ареалы) распространения (загрязнение земной поверхности и трансформация природного ландшафта).

5.4. Воздействие хранилищ отходов переработки урановых руд на окружающую природную среду

Различают два основных пути распространения радионуклидов и токсичных веществ вокруг хранилищ отходов – воздушный и водный, во многом определяемые климатическими и гидрогеологическими условиями и состоянием хранилища. Какой-либо из этих путей может быть доминирующим. Соответственно, в виде последствий может преобладать повышенное выделение радона и загрязнение окружающей среды продуктами его распада и частицами пыли, содержащими радионуклиды, или загрязнение подземных и поверхностных вод за счет утечек и просачивания растворов из хвостохранилищ.

Наиболее опасным из радионуклидов, содержащихся в отходах, является, как уже упоминалось ^{226}Ra , поскольку его содержание в них как изотопа ряда ^{228}U наиболее высокое, он имеет большой период полураспада (1620 лет) и выделяет радиоактивный газообразный радон (^{222}Rn).

Содержание в отходах радионуклида ^{210}Pb ($T_{1/2} = 21$ год) также имеет большое значение вследствие токсичности свинца и высокой подвижности его дочернего радиоизотопа ^{210}Po ($T_{1/2} = 138,4$ дня).

Определенную опасность представляет ветровой перенос обычно малоактивных тонкодисперсных частиц, содержащих радионуклиды тория, распадающиеся с образованием радия. Помимо этого, торий способен к комплексообразованию с органическими соединениями и аккумуляции в костной ткани взамен кальция ввиду близости ионных радиусов Th^{+4} и Ca^{+2} .

Учитывая, что главная опасность заключается в распространении пыли, содержащей радий, и эксгаляция радона, Агентством по охране окружающей среды (ЕРА, США), например, были установлены нормы, ограничивающие содержание этих радионуклидов в почве и атмосфере [70]:

- средняя эмиссия радона – менее 20 пКи/м²с;
- на участках, выделяемых для неконтролируемого использования, содержание ^{226}Ra не должно превышать 5 пКи/г в верхнем 15 сантиметровом слое почвы и 15 пКи/г – в нижележащем 15-сантиметровом слое.

В случае превышения этих норм загрязненные участки должны быть реабилитированы, а поверхность отходов оборудована противоэрозионным и противорадоновым покрытием. При невозможности реабилитации загрязненных участков почва с них должна быть собрана на специальной площадке для окончательного удаления.

5.5. Выделение радона из отходов

Газообразный радон, являющийся продуктом распада радия, выделяется из твердых частиц отходов, диффундирует к поверхности последних и улетучивается в атмосферу. Скорость выделения радона зависит от ряда факторов – коэффициентов испускания и самопоглощения (с помощью минералов и материалов), адсорбции, влажности, атмосферного давления, а также особенностей заполнения и оборудования хвостохранилища – образования многослойных отходов, покрытия, озеленения.

Коэффициент испускания E , представляющий собой долю радона, выделяющегося из твердых частиц, определяется скоростью его диффузии в порах. В зависимости от природы минерала, влажности и размера частиц величина E меняется в широких пределах – от 3 до 50%, составляя для большей части урансодержащих и других исследованных минералов 10-15% (для угля – около 30%, вероятно, из-за слоистой и пористой структуры). Коэффициент испускания радона не зависит от содержания радия в минералах и отходах после переработки руды, что, возможно, свидетельствует о присутствии в них одинаковой формы химического соединения радия.

Коэффициент поглощения ϵ слоя радиоактивных отходов или другого материала определяется как доля радона, достигающего поверхности до его распада. Величина ϵ зависит от эффективной длины слоя материала для ослабления диффузии ($H_{эфф.}$) и толщины слоя материала. $H_{эфф.}$ – толщина слоя материала, необходимого для диффузии радона до полного его распада, является функцией коэффициента диффузии радона в воздухе ($D_A = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ для сухого воздуха), коэффициента извилистости каналов в материале и постоянной распада ($\lambda = 2,06 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$). Если толщина слоя отходов больше $H_{эфф.}$, то происходит самопоглощение радона и ϵ (и соответственно эмиссия радона с поверхности) имеет постоянное значение. Типичное значение $H_{эфф.}$ для отходов равно 1-2 м.

Адсорбция радона твердой фазой зависит от природы минералов или обработки почвы и отходов и может изменять $H_{эфф.}$, т.е. ослаблять процесс выделения радона.

5.6. Распространение радионуклидов из хвостохранилища воздушным путем

Газообразный радон (период полураспада $T_{1/2} = 3,8$ дня) до окончательного своего распада может перемещаться в атмосфере на значительные расстояния, вплоть до нескольких километров.

Одновременно воздушными потоками перемещаются оседающие на аэрозолях твердые продукты распада радона, из которых наиболее опасным является радионуклид ^{210}Pb ($T_{1/2} = 21$ год). Возможен также ветровой унос и рассеяние твердых частиц отходов, содержащих радионуклиды урана, ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb . Сравнительно крупные частицы оседают вблизи хранилища, тогда как микродисперсная твердая фаза может распространяться на многокилометровые расстояния.

Рассеяние радиоактивных частиц за пределами хвостохранилища приводит к расширению зоны радиоактивного загрязнения атмосферного воздуха, почвы и грунтовых вод.

Обычно наиболее значительное облучение возможно в радиусе 0,5 км от хранилища, а с удалением от него оно быстро уменьшается.

Распространение воздушным путем твердых радиоактивных частиц, радона и его дочерних радионуклидов может негативно отразиться на состоянии здоровья людей вследствие их определенного внешнего и внутреннего облучения. Миграция радионуклидов в почве также может приводить как к внешнему, так и внутреннему облучению в случае использования пищевых продуктов. Этот путь радиоактивного воздействия менее прямой, но может вносить существенный вклад в общую дозу облучения.

Кроме радионуклидов необходимо учитывать возможную миграцию нерадиоактивных токсичных веществ, которые могут приводить к хроническим заболеваниям [56].

Критический путь максимального радиоактивного и токсичного воздействия на организм человека и окружающую природную среду определяется для каждого конкретного условия и с его учетом разрабатываются природоохранные и медико-санитарные мероприятия.

5.7. Просачивание радиоактивных растворов из хвостохранилища и возможность их очистки в почвенном слое

Протечки (просачивание) растворов из хвостохранилища могут происходить вследствие нарушения целостности изолирующего слоя днища и других конструктивных элементов. Эти растворы содержат радиоактивные и нерадиоактивные вещества, в том числе токсичные, образующиеся при выщелачивании руды, а также остатки используемых при этом химических реагентов. Объем протечек (растворов) определяется в основном характером нарушений целостности изолирующих покрытий хвостохранилища,

гидрогеологическими свойствами окружающей почвы – проницаемостью, пористостью и плотностью, а также направлением уклонов и уровнем грунтовых вод.

Скорость просачивания растворов пропорциональна гидравлической проницаемости почв, которая изменяется от 10^{-2} для гравия до 10^{-11} м/с для уплотненных тонкодисперсных глин.

Из-за различия физических и химических свойств отходов и окружающего их почвенного слоя на границе их раздела возникают градиенты гидростатического и осмотического давления, концентраций и pH растворов, которые обуславливают миграцию веществ-загрязнителей и осуществление различных физико-химических процессов в почве (табл. 5.7) [71].

Для качественной и количественной оценки миграции веществ-загрязнителей за пределы хвостохранилища и их воздействия на окружающую среду разработан ряд моделей, учитывающих гидрогеологические и геохимические факторы. Количественной характеристикой описания процессов миграции служат скорость движения грунтовых вод и коэффициент удержания какого-либо элемента в слое почвы.

Геохимические процессы включают реакции растворения и осаждения, избирательной адсорбции, ионного обмена, комплексообразования и др., но наиболее существенным среди них является кислотно-щелочное взаимодействие, так как от pH зависит вымывание и содержание вредных веществ в протечках из хранилища отходов и протекание других процессов в почве.

В распространяющемся от хранилища пятне загрязнений можно выделить три зоны (рис. 5.9). В первой и примыкающей к хранилищу кислотной зоне А pH водной фазы близок pH раствора, вытекающего из хранилища отходов. Во второй зоне Б происходит нейтрализация раствора в почве с постепенным повышением pH до 6-7 вследствие взаимодействия раствора с минералами почвы. Ее распространенность зависит от нейтрализующей емкости почв. В процессе нейтрализации кислых растворов в почве растворимые примеси Cd, As, Se, Ag, Cu, Mo, U, ^{210}Pb , ^{226}Ra обычно соосаждаются и их распространение связано именно с этой зоной. В третьей зоне В постепенно устанавливается pH водной фазы почвы, присущей почвам данного района.

В случае преобладания вокруг хранилища щелочных (карбонатных) пород концентрация растворенных металлов-загрязнителей и радионуклидов быстро снижается. Так, например, исследование распределения загрязнений вблизи хранилища отходов Нордик в Канаде показало распространение ионов SO_4^{2-} всего лишь на расстояние до 300 м, а ^{226}Ra – только до 5 м. По расчетам скорость миграции радия составляла около 0,5% от скорости движения грунтовых вод.

Таблица 5.7

Основные геохимические процессы взаимодействия отходов с окружающим почвенным слоем

Причины и условия возникновения геохимических процессов	Геохимические процессы
Смещение водных потоков, различающихся составом, pH, Eh, ионной силой и содержанием электролитов	В зоне раздела: проявление различий химических и физических свойств между отходами и почвенным слоем. Возможность образования осмотической "мембраны" в результате сорбции катионов и анионов. Осаждение аморфных гидроксидов алюминия, железа, марганца, урана и следов переходных металлов. Осаждение малорастворимых сульфатов (бария, радия). Удаление следовых количеств металлов основной массой осадка путем соосаждения, окклюзии и/или адсорбции
Разность концентраций электролита (активность и ионная сила) на поверхности раздела: высокая концентрация со стороны хвостов и низкая концентрация со стороны почвы	Направление движения воды из почвы в хвосты вдоль линий возможных химических градиентов. Растворимость различных твердых веществ меняется от ионной силы
Различие величин pH: низкие в хвостах; высокие в почве	Реакции гидролиза и осаждения. Для почв с хорошей буферной емкостью промежуточная зона относительно узкая (до $p \cdot 10$ см); для почв с невысокой буферной емкостью и высокой гидравлической проницаемостью возможно распространение загрязнений
Различие окислительно-восстановительных потенциалов (Eh): высокий в хвостах, низкий в почве.	В зависимости от природы окислителя/восстановителя может происходить осаждение, однако возможно также и растворение; восстановление урана (VI) приводит к осаждению урана (IV)

Следует отметить, что в процессе сернокислотного выщелачивания урана из руд образуется нейтральный комплекс RaSO_4 , который захватывается твердой фазой, но легко выделяется в раствор при промывке ее, особенно растворами солей. Концентрация растворенного Ra в жидких отходах может составлять от 10 до 200 Бк/л (270-5400 пКи/л). Однако миграция ^{226}Ra с подземными водами ослабляется поглощением его минералами почвы.

Наиболее прочно радий связан с баритом, а также с оксидами железа и марганца и ярозитом. Другие минералы, содержащиеся в почве, сравнительно слабо сорбируют радий [72, 73].

В целом вклад миграционного механизма радия в общую дозу облучения обычно менее существен, чем атмосферное распространение радионуклидов.

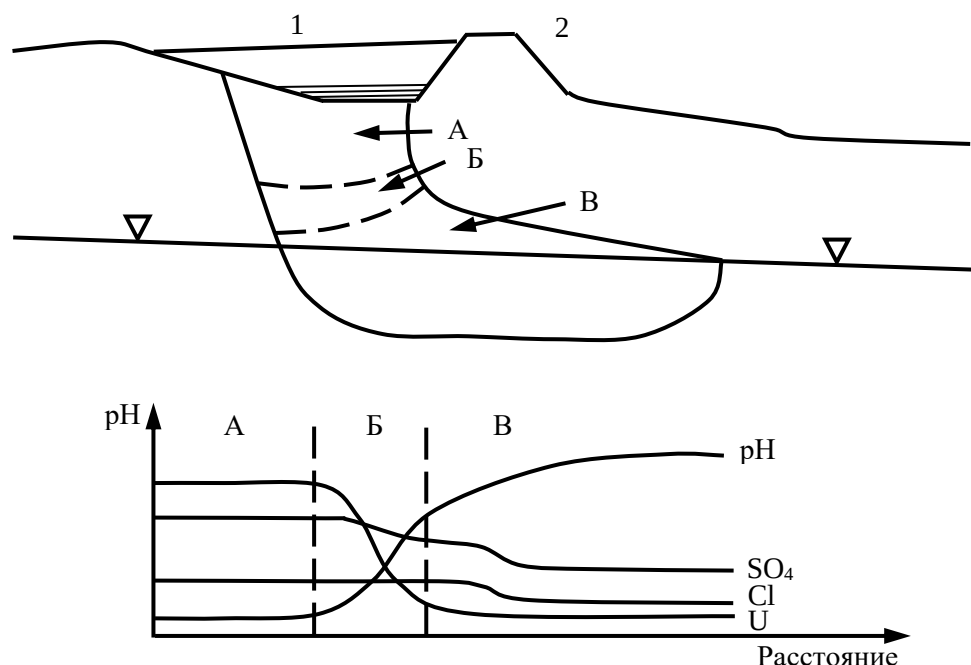


Рис. 5.9. Модель миграции загрязнений из хранилища отходов:
А - кислотная зона; Б - зона нейтрализации; В - зона миграции слабоудерживаемых
компонентов отходов; 1 - пруд; 2 – дамба.

Нейтрализация растворов в почве практически не влияет на содержание хлоридных ионов, т.к. они малореакционноспособны и по их распространению (миграции) можно судить о возникновении утечек растворов. Концентрация SO_4^{2-} -ионов в водной фазе зависит от степени осаждения малорастворимых солей.

Нейтрализующая способность почв зависит, прежде всего, от содержания в них карбонатов (кальцит, доломит, сидерит и др.). В содержащей, например, кальцит (CaCO_3) почве происходит замедление продвижения фронта кислых растворов, что благоприятствует осаждению железа, прежде всего Fe (III) и других металлов в виде гидроксидов и/или основных сернокислых солей и соосаждению с ними радионуклидов. Основные геохимические процессы, протекающие в слое почвы в зоне нейтрализации растворов, приведены в табл. 5.8 [71, 72]. Образование осадков гидроксидов и гипса может также уменьшить пористость и соответственно проницаемость почв.

Осаждение гидроксидов железа на поверхности силикатов уменьшает их сорбционную емкость по радионуклидам и токсичным металлам, однако образование алюмосиликатов, аморфных осадков кремнезема, напротив, повышает сорбционную способность почвы. Нейтрализация кислых растворов в почве приводит, как уже отмечалось, к определенному соосаждению радионуклидов урана, ^{226}Ra , ^{210}Pb , токсичных (As, Cd, Se) и других элементов (Mo, Cu) и ограничению их миграции.

Ослабление миграции радионуклидов и токсичных металлов происходит также вследствие их ионообменной сорбции глинистыми минералами.

Таблица 5.8

Геохимические процессы, протекающие в почвенном слое в зоне нейтрализации

Процесс	Химическая реакция	Примечание
Растворение кальцита	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$	Аналогично растворяется доломит $(\text{CaMg})\text{CO}_3$
Растворение кальцита с замещением	$\text{CaCO}_3 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{Ca}^{2+}$	Сидерит FeCO_3 на воздухе не образуется
Растворение сидерита	$\text{FeCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	Нейтрализует кислоту после полного растворения кальцита
Осаждение гипса	$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Кальций образуется после полного растворения кальцита, доломита
Осаждение гидроксида железа	$\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+$	Ограничено содержанием кислорода в воде
Осаждение гидроксида алюминия	$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	Образуется аморфный гидроксид алюминия
Осаждение алюмосиликата	$2\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+$	Образование гауазита или аналогичных ему минералов
Осаждение алуниита	$\text{K}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$	Имеет ограниченную растворимость при низких pH
Осаждение аморфного кремнезема	$\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{SiO}_2(\text{ам}) + 2\text{H}_2\text{O}$	Растворимость зависит от содержания железа
Катионообменная реакция	$\text{H}^+ + \text{M}^{+}_{(\text{тв.})} \rightarrow \text{M}^{+} + \text{H}^{+}_{(\text{тв.})}$	Ион водорода замещает K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}

Сорбционные свойства минералов в отношении природных радионуклидов значительно различаются. Так, горная масса (почва), содержащая барит, сорбирует до 30-60% растворенного радия. Эффективно извлекают и удерживают радий флюорит, полевой шпат, бентонитовые глины, уголь.

Ярозит и битуминизированные угли наиболее эффективно сорбируют радионуклиды свинца, а также практически полностью извлекают уран из слабокислых растворов (0,002 N).

Торий слабо сорбируется природными минералами, и его распространение будет определяться в основном растворимостью сульфата тория. Вследствие близости ионных радиусов Th и Ca (1,02 и 0,99А, соответственно) торий может замещать кальций в кристаллической решетке гипса, что делает его малоподвижным [73, 74].

Как показывает практика эксплуатации хвостохранилищ, при обычных незначительных протечках из них растворов не требуется восстановления качества подземных вод, так как происходит их самоочистка за счет взаимодействия с минералами почвы.

Учитывая это обстоятельство и неиспользуемость таких подземных вод для питьевых и хозяйственно-бытовых нужд, какая-либо химическая или другая обработка их нецелесообразна как по экономическим, так и по экологическим соображениям.

5.8. Обеспечение радиационной безопасности персонала, населения и окружающей природной среды

Для предотвращения сверхнормативного облучения работников в процессе производственной деятельности, обеспечения радиационной безопасности населения и охраны окружающей природной среды разрабатывается и реализуется комплекс технических, организационных и медицинских мероприятий.

Производственный персонал обеспечивается средствами индивидуальной защиты от внешнего облучения, поступления радиоактивных веществ внутрь организма и радиоактивного загрязнения кожных покровов. В обязательном порядке функционирует санпропускник – «комплекс помещений, предназначенный для смены одежды, обуви, санитарной обработки персонала, контроля радиоактивного загрязнения кожных покровов, средств индивидуальной защиты, специальной и личной одежды персонала».

ГМЗ, радиометрические обогатительные фабрики (РОФ), установки РКС оснащаются устройствами пылеподавления и системами вентиляции и тонкого пыле- и газоулавливания. На рудниках, карьерах и рудных складах также создаются условия, обеспечивающие соблюдение норм запыленности воздуха на рабочих местах в соответствии с Государственным стандартом «Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования» (табл. 5.9) [59].

Таблица 5.9

Предельно допустимые концентрации пыли в воздухе рабочей зоны

Характеристика пыли	Предельно допустимая концентрация, мг/м	Класс опасности
Пыль растворимых соединений урана	0,015	1
Пыль нерастворимых соединений урана	0,075	1
Пыль свинца и его неорганических соединений	0,01	1
Пыль, содержащая более 70% свободного диоксида кремния SiO ₂	1,0	3
Пыль, содержащая от 10 до 70% свободного SiO ₂	2,0	2
Пыль фосфорита, барита, апатита, содержащая менее 10% свободного SiO ₂	5,0	4
Пыль глин, минералов и их смесей, не содержащая свободного SiO ₂	6,0	4
Пыль угольная и угольно-природная, содержащая до 10% свободного SiO ₂	4,0	4
Пыль угольная, не содержащая свободного SiO ₂	10,0	4

По мере необходимости производится дезактивация оборудования, технических средств и металлолома, соответствующая очистка (обработка)

производственных помещений и территорий.

Для предотвращения радоновыделения твердые отходы от переработки урановых руд на ГМЗ и методом кучного выщелачивания покрываются изолирующим слоем, отработавшие хвостохранилища подвергаются консервации и рекультивации. Жидкие радиоактивные отходы и при необходимости рудничные воды очищаются от радиоактивных и других вредных веществ.

Вокруг источников ионизирующего излучений (ГМЗ, РОФ, рудник и др.) создаются санитарно-защитные зоны (СЗЗ) и зоны наблюдения, на которых проводится экологический мониторинг, включая радиационный контроль.

Для персонала и населения, подвергающихся облучению, предусмотрено медицинское обеспечение радиационной безопасности, включающее «медицинское обследование (медосмотр), профилактику заболеваний, а в случае необходимости, лечение и реабилитацию лиц, у которых выявлены отклонения в состоянии здоровья» [62].

Расчеты потенциальных доз облучения критических групп населения, проживающих, например, в зарубежных районах добычи урановой руды и потребляющих местные продукты питания и питьевую воду показывают, что они не превышают допустимых уровней и могут быть сравнимы по величине с природным фоном (~0,1 мЗв/год) (табл. 5.10). Наибольший вклад в суммарную дозу облучения вносит ингаляция радона, а также внутреннее поглощение радия, радиоактивного и токсичного свинца ^{210}Pb ($T_{1/2} = 21$ год) и его дочернего изотопа ^{210}Po ($T_{1/2} = 138,4$ дня).

Таблица 5.10

**Оценка максимальной годовой дозы облучения населения
в районах добычи урана, мЗв/год**

Источник облучения	Эллиот-Лейк, пров. Онтарио, Канада	Северный Сас- качеван, Кана- да	Расчет для модельного завода, США	Рейнджер, Австра- лия
Доза на все тело*	0,26	0,06	0,1	0,01
Дочерние изотопы радона	0,17	0,02	0,4	0,15

Примечание. * - все пути поступления радионуклидов, кроме ингаляции радона.

5.9. Основные природоохранные меры при осуществлении шахтного и кучного выщелачивания урана

Одна из основных природоохранных мер – выбор технологии добычи и переработки руд методами ШВ и КВ с минимизацией негативных экологических последствий.

Типовые рекомендации по ОС включают меры по предупреждению, ограничению и ликвидации ущерба от ШВ и КВ урана.

Меры по ограничению или предотвращению ущерба включают:

- обоснованный выбор площадок под строительство;
- обустройство рабочих площадок КВ антифильтрационным слоем для предупреждения утечек выщелачивающего раствора;
- подготовку рабочих площадок к складированию отходов и при необходимости почвенного слоя в виде специальных буртов; при этом определяется местоположение с учетом технологии производства урана, рельефа местности, неудобий, розы ветров, а также характер водоотводных гидротехнических сооружений;
- раздельное складирование отходов по видам потенциальных техногенных воздействий на ОС;
- захоронение бытовых отходов в процессе эксплуатации объектов ШВ и КВ.

Основание площадок для КВ (и складирования отходов) является обычно многослойным и обладает высокими гидроизолирующими характеристиками. Установлено, что для сохранения целостности гидроизоляции кроме специальных полимерных пленок можно использовать также асфальтирование, бетонирование и природные материалы. Форма штабеля руды или отходов должна обеспечивать его устойчивость и сток дождевой воды. При этом целесообразно оборудовать систему отвода дождевых (ливневых) потоков.

Меры по ликвидации (исключению) ущерба предусматривают:

- водную промывку и нейтрализацию (при необходимости) выщелоченной горной массы (отходов);
- сбор остаточных производственных растворов, их обработку, например, путем сорбции урана, нейтрализации или другими способами, захоронение или утилизацию – дальнейшее использование в техногенных целях;
- изолирующее покрытие штабелей (куч) отходов для требуемого ослабления радоновыделения с противозерозионной засыпкой;
- перемещение (захоронение) при необходимости промытых (и нейтрализованных) отходов штабелей (куч) в отвало- или хвостохранилища или в подземные горные выработки;
- дезактивацию почв промплощадок, загрязненных радионуклидами, до уровней, превышающих фоновые не более чем в небольшое число раз, согласно концепции «разумно достижимых нижних уровней»;
- рекультивацию нарушенных земель промплощадок с восстановлением при необходимости их сельскохозяйственной, рекреационной или (селитебной) ценности, снятие и захоронение или дезактивацию (очистку) загрязненного слоя почвы, замену при необходимости его свежей почвой, выравнивание поверхности рабочих площадок;
- землевание подготовленных остаточных штабелей (куч) отходов;
- захоронение твердых токсичных отходов в специально оборудованных хранилищах.

По завершении выщелачивания урана из замагазинированной в блоках или штабелях руды при ШВ или в штабелях (кучах) при КВ должны быть удалены (или нейтрализованы) остаточные выщелачивающие растворы путем водной промывки отработанной руды с помощью той же системы орошения и сбора растворов. Промывная вода должна подвергаться обработке, сбросу в хвостохранилище или утилизации. Экстрагированные соли подлежат удалению в виде отходов, технология используется и в других странах, имеющая целью изолировать отходы от воздействия атмосферы, предотвратить просачивание подземных вод и атмосферных осадков в толщу отходов, а также ослабить выделение радона из материала отходов. Это достигается путем создания изолирующего покрытия, состоящего обычно из слоя глины или глинистых пород, обеспечивающих низкую проницаемость радона, дренажного песчаного слоя, противозерозионной засыпки гравием, кусками породы или другими материалами. При проведении озеленения требуется разделение почвенного и глинистого слоев во избежание разрушения последнего корневой системой растений и снижения эффективности защитного барьера от выделения радона.

5.10. Мероприятия по охране окружающей природной среды при проектировании, строительстве, эксплуатации и консервации хвостохранилищ – отходов переработки урановых руд

Хвосты переработки урановых руд содержат естественные радионуклиды, удельная активность которых обычно мала по сравнению с другими радиоактивными отходами атомной промышленности и энергетики. Однако, учитывая массу хвостов в хвостохранилище, достигающую нескольких миллионов тонн и способность к миграции радиоактивных веществ, охрана окружающей природной среды и населения от негативного воздействия радиации (и токсикантов) является важнейшей задачей.

Решение об устройстве хвостохранилищ принимается в каждом конкретном случае с учетом всех возможностей, исключающих загрязнение природной среды: воздуха, питьевых и производственных источников воды и окружающих участков земли.

В соответствии с регламентирующими требованиями в отношении сохранения окружающей природной среды, при проектировании, строительстве, эксплуатации и консервации хвостохранилищ разрабатывается и выполняется комплекс инженерных мероприятий, обеспечивающих ее защиту.

Этот комплекс инженерных мероприятий основан на изучении механизмов изменения и стабилизации химического состояния хвостов, возможных путей и скорости миграции загрязнителей, способов удержания последних в пределах хвостохранилища, на использовании различных материалов для предотвращения просачивания растворов и эксгаляции радо-

на, конструкций защитных дамб и формирования поверхности закрытого хранилища, снижения эрозии и размывания.

Защита подземных вод предусматривает решение основного вопроса — предупреждение фильтрации проток через сооружение и его основание, а также перехват фильтрационного потока на водооборот или очистку.

Защита воздушного бассейна предусматривает разработку противоэрозионных мероприятий, направленных на закрепление тем или иным способом пылящей поверхности пляжей и откосов ограждающих дамб.

Инженерная защита подземных вод от загрязнения. При проектировании хвостохранилищ возникает ряд сложных вопросов, связанных с защитой подземных вод и водоемов от загрязнения фильтрующимися из хвостохранилищ промышленными стоками. Наиболее радикальными средствами, применяемыми для такой защиты, являются экранирование ложа хвостохранилища и перехват профильтровавшихся стоков дренажом, для осуществления которых предусмотрены противофильтрационные устройства ложа хвостохранилища и ограждающего сооружения.

Противофильтрационные устройства могут располагаться в теле и основании, в береговых примыканиях и в нижнем бьефе ограждающих сооружений.

Противофильтрационные устройства в теле и основании ограждающих дамб обычно возводятся до начала складирования хвостов на полную проектную высоту хвостохранилища наливного типа путем отсыпки тела из однородного слабопроницаемого грунта. Указанные противофильтрационные устройства могут выполняться из грунтовых (торф, суглинков, глина) и негрунтовых (полимерные пленки, асфальтобитум) материалов.

При проектировании хвостохранилищ особые требования предъявляются к выбору почв и пород, слагающих основание. При этом учитывается проседание основания под тяжестью заполняющих масс, геологические и геоморфические особенности местности и возможные подвижки приповерхностных слоев пород при землетрясениях, взаимодействие с окружающими слоями пород, включая материал дамб. Основание должно иметь низкую проницаемость. Это качество присуще глинистым породам, признанным наиболее подходящим геохимическим барьером. Для отвода излишней воды при уплотнении хвостов хранилище должно быть оборудовано дренажной системой для сбора загрязненной воды и ее оборота или очистки. В необходимых случаях устанавливается сопутствующий дренаж.

Дренажные устройства играют исключительно важную роль в обеспечении надежной работы хвостохранилищ и защите окружающей среды от загрязнения фильтрующимися стоками. Помимо технологических задач (ускорение консолидации намывных хвостов, снижение кривой депрессии в теле ограждающего сооружения, защита грунтов дамбы и основания от возникновения опасных фильтрационных деформаций и суффозии), дренаж позволяет перехватить загрязненные воды, фильтрующиеся из хвосто-

хранилища, повторно их использовать и обеспечить необходимые санитарные условия на окружающей территории. Различают дренажные устройства, выполняемые в теле ограждающей дамбы, перехватывающие дренажи и дренажи ложа хвостохранилища.

Для защиты подземных вод от загрязнения часто оказывается необходимым перехватывающий дренаж, который устраивается в нижнем бьефе, с насосной станцией для перекачки дренажной воды обратно в отстойный прудок хвостохранилища или в систему оборотного водоснабжения. Перехватывающий дренаж располагают на пути движения фильтрационного потока и в зависимости от конкретных гидрогеологических условий выполняют либо в виде фронтальной дрены, либо в виде двух береговых дрен.

Закрепление пылящей поверхности хвостохранилищ. Поверхность намывных пляжей и дамб часто становится источником повышенного загрязнения окружающей среды. Проблема закрепления пылящей поверхности имеет несколько аспектов. Во-первых, необходимость абсолютного закрепления с максимальной длительностью действия отработанных хвостохранилищ. Наиболее полно этим требованиям отвечает биологическое закрепление, которое сводится, с одной стороны, к поиску тех видов растительности, которые смогут прижиться, развиваться, расселяться на хвостах данного состава, а с другой, – к поиску обеспечения жизненных условий для данного типа растительности.

Вторым аспектом общей проблемы является закрепление хвостов действующих хвостохранилищ. Пляжи и верховые откосы ограждающих дамб в этом случае должны закрепляться химическим способом, а наружные откосы – биологическим. Кроме этих двух способов закрепления существуют и другие: аэродинамический, гидротехнический, технологический и механический.

Аэродинамический способ закрепления предполагает изменение аэродинамического режима хвостохранилища таким образом, чтобы скорость ветрового потока не смогла вызвать перехода частиц в аэрозольное состояние, например, устройством лесозащитных полос и др. Следует отметить, что аэродинамический способ борьбы с пылением малоперспективен для крупных хвостохранилищ с высотой более 20-30 м, которая превышает высоту крон деревьев.

Сущность гидротехнического способа сводится к постоянному увлажнению поверхности пляжа оросительными установками или дождевальными машинами с использованием воды из прудка-отстойника либо за счет изменения технологической схемы сброса пульпы. На период консервации защиту хвостов от пыления можно обеспечивать поддержанием постоянного уровня воды в хвостохранилище, при котором происходит затопление большей части поверхности пляжа. Этот прием применяется в основном при допустимости поддержания заданной отметки воды по сани-

тарным соображениям, учитывая возможность фильтрации загрязненной воды из хвостохранилища.

Технологическое закрепление предполагает добавление в пульпу какого-либо реагента, способного связывать твердые частицы после их отложения. Применение технологического способа в чистом виде затруднительно, так как большая доза закрепителя неизбежно остается в отстойном пруде. Это приводит, во-первых, к завышенным расходам закрепителя и, во-вторых, к закреплению всего объема хвостов. Последнее может существенным образом затруднить дальнейшее использование складироваемых отходов.

Механический способ защиты откосов и гребня ограждающих сооружений, возведенных из отходов обогащения, а также всей намытой поверхности хвостов, заключается в отсыпке по всей защищаемой площади слоя щебня или гравия толщиной 0,15-0,20 м. Этот способ является предпочтительным в условиях сухого, а также сурового климата, где невозможно или трудно обеспечить постоянное поддержание растительного покрова.

Результаты и эффективность биологического закрепления отходов обогащения путем посева многолетних трав и кустарника с использованием или без использования слоя растительного грунта на защищаемой поверхности находятся в прямой зависимости от климатических условий, содержания токсичных веществ в хвостохранилище и гранулометрического состава складироваемого материала.

Наличие тонкодисперсной субколлоидной фракции благоприятно сказывается на агрономических свойствах грунтов: снижается фильтрация, повышается влагоемкость и поглощательная способность.

В отдельных случаях применяется гидропосев трав, рекомендуемый для закладки откосов каналов, насыпей и дамб. Рабочая смесь обычно состоит из воды, минеральных удобрений, семян многолетних трав, торфокрошки или опилок и пленкообразователей (латекса или битума). Широко применяется гидропосев в США для рекультивации хвостохранилищ обогатительных фабрик; стоимость гидрокультивации 1 га с использованием стабилизатора поверхности «кохерекс» составляет 500-1130 долларов [75].

Сущность химической стабилизации заключается в направленном изменении свойств поверхностного слоя намытого материала путем создания противозэрозионного покрытия из материала дамбы, обработанного химическими вяжущими веществами. Выбор вяжущих средств в каждом конкретном случае определяется гранулометрическим, химическим и минеральным составами хвостовых отложений и необходимой периодичностью работ. Созданное покрытие должно обеспечить в последующем нормальную эксплуатацию намытого сооружения, не оказывать отрицательного влияния на его водный режим и обеспечить структурную сохранность за-

крепленных хвостов под нагрузкой.

В мировой и отечественной практике для закрепления хвостохранилищ испытано сравнительно немного вяжущих реагентов. Среди них выделяется химико-мелиоративный препарат «кохерекс» – водная эмульсия нефтяных масел и смол. Перед нанесением на пылящую поверхность хвостохранилища структурообразователь «кохерекс» разбавлялся осветленной водой прудка в соотношении 1 : 9.

Недостатком «кохерекса» является избыточное содержание вяжущих масляных фракций, которые при ливневых дождях, замыве пульпой и других условиях могут ухудшить качество поверхностных и подземных вод. По аналогичной причине ограничена область применения других широко известных эмульсий, таких как универсин и нэрозин. Универсин разработан Казмеханобром с участием Уфимского института нефти и газа и представляет собой экстракт селективной очистки масляных фракций нефтеперерабатывающего завода с добавлением крегинг-остатка, гудрона и асфальта сернистой нефти.

Нэрозин – сланцевая смола полукоксования кукурсита, представляющая собой смесь средней и тяжелой фракций генераторного сланцевого масла, получаемых при термическом разложении горючих сланцев.

Удачный опыт предотвращения пыления поверхности и появления растительности на откосе накоплен на хвостохранилище Золотушинского рудоуправления. Покрытие из битумно-сланцевой эмульсии 15%-ной концентрации сохранялось более 10 лет.

Среди искусственных структурообразователей для закрепления пылящих поверхностей применялись полиакриламид, латекс и различные полиамиды.

Недостатком этих способов стабилизации следует признать неустойчивость водно-физических свойств противозерозионных покрытий в силу гидрофильности ингредиентов вяжущих составов. Введение в структурообразователь гидрофобизирующих добавок позволяет повысить надежность способа стабилизации материала хвостохранилищ при климатических колебаниях. Казмеханобром предложены битумно-бардяные эмульсии и сульфитно-спиртовая барда.

Битумно-бардяные эмульсии характеризуются низкой вязкостью, хорошей инфильтрацией в хвостовые отложения (10 л/м² за 1,6-2,2 мин.) и обеспечивают получение довольно мощного (около 3 см) покрытия на эрозируемой поверхности, прочность которого в воздушно-сухом состоянии достигает 1,3-1,8 МПа. После обработки хвостовых отложений 10%-ной битумно-бардяной эмульсией и формирования покрытия водопроницаемость последнего составляет 1,5 м/сут. Эффективность битумно-бардяных эмульсий была проверена в условиях действующих хвостохранилищ Джекказганского горнометаллургического и Текелийского свинцово-цинкового комбинатов, а также на наружном откосе хвостохранилища Бе-

резовской обогатительной фабрики.

5.11. Меры по снижению уноса радиоактивной пыли и эксгаляции радона

Влажность твердой фазы – наиболее важный фактор ослабления выделения радона. Увеличение влажности приводит к тому, что:

- изменяется коэффициент испускания (в ту или другую сторону в зависимости от природы минерала);
- снижается адсорбция радона в твердой фазе и интенсифицируются процессы абсорбции-десорбции радона (обмен между жидкостью и газом), что приводит к снижению коэффициента диффузии;
- повышается коэффициент извилистости твердой фазы, особенно если имеются слои тонкодисперсных частиц, которые насыщаются водой и становятся менее проницаемыми;
- увеличивается набухание глинистых почв и снижается их проницаемость.

На практике влажность отходов мало влияет на коэффициент испускания, но в значительной степени снижает скорость диффузии радона и, следовательно, скорость его выделения из радиоактивных отходов.

Изменения атмосферного давления приводят к временным флуктуациям эмиссии радона вследствие изменения давления в каналах и порах верхнего слоя почвы.

Наиболее распространенным и надежным методом ослабления эксгаляции радона в атмосферу в процессе эксплуатации хвостохранилища является покрытие отходов водой: 1-метровый слой воды поглощает 98% радона, что свидетельствует о высокой эффективности пруда на поверхности хвостохранилища для предотвращения радоновыделения.

Для снижения ветрового пылезагрязнения атмосферы в районе хвостохранилища до нормального уровня используется также увлажнение его пляжа, природные и искусственные противозерозионные покрытия сухих участков радиоактивных отходов [76], озеленение, ограждение.

В результате в атмосферу выделяется лишь небольшая часть образующегося в отходах радона, поскольку для основной его массы короткий период полураспада (3,8 дня) становится меньше, чем продолжительность диффузии в порах толщи отходов и, следовательно, в отходах успевает произойти распад радона с осаждением в них твердых продуктов его распада.

5.12. Консервация хвостохранилищ и охрана окружающей природной среды

Консервация хвостохранилищ. Хвостохранилище после заполнения

проектной емкости и прекращения складирования хвостов подлежит консервации. Под консервацией понимают комплекс технических, физико-химических, биологических и инженерных мероприятий, способствующих сохранению отходов в безаварийном состоянии. Хвостохранилища в течение многих лет могут оставаться потенциальными источниками загрязнения окружающей среды.

Проект консервации хвостохранилищ должен составляться обычно одновременно с проектом его сооружения на основе исследований с учетом климатических, инженерно-геологических и гидрогеологических условий района расположения и должен предусматривать решение ряда технических вопросов, включая комплекс мероприятий по защите природной окружающей среды от загрязнения с учетом НРБУ-ОСПУ.

В ходе планирования закрытия хвостохранилищ ставятся следующие задачи:

- выделение в окружающую среду радиоактивных и нерадиоактивных загрязнений во время и после закрытия не должно превышать установленные пределы и должно быть минимальным при разумных затратах с учетом экономических и социальных факторов;
- использование долговременного активного институционального контроля должно быть минимальным;
- предпочтительно использование пассивных защитных барьеров, природных и искусственных;
- защитная конструкция должна быть спроектирована так, чтобы выделение загрязнений при ее деградации происходило постепенно, но не внезапно;
- потребности в техобслуживании защитной конструкции должны быть минимальными.

К числу основных природоохранных мероприятий относятся защита подземных вод, атмосферного воздуха и рекультивация хвостохранилищ.

В большинстве случаев хвостохранилища должны быть покрыты для предотвращения выделения радона, инфильтрации атмосферных осадков, защиты, от гамма-излучения, окисления, эрозии и проникновения человека, растений и животных в глубь хранилища. Покрытие может быть выполнено из бетона или асфальта в сочетании с природными материалами, однако оно недостаточно долговечно и наибольшие трудности вызывает предотвращение растрескивания. Поэтому защиту от выделения радона в атмосферу обеспечивают, как правило, многослойные покрытия отходов, содержащие глинистые материалы.

Коэффициент диффузии радона в почве зависит от влажности и пористости, вследствие чего глинистые материалы являются наиболее эффективными. Глины хорошо удерживают воду (9-12%), во влажном состоянии сохраняют высокую плотность и не растрескиваются. Поэтому глинистый слой в свою очередь должен быть защищен слоем породы или почвы («ка-

пиллярный барьер») для сохранения влаги и предотвращения промерзания. Если в таком комбинированном многослойном покрытии влагосодержание глины близко к насыщению, то выделение радона может быть снижено на 99,9%.

Слой полупоглощения радона для глины, в частности для бентонита, составляет 10-15 см и, следовательно, глинистое покрытие с толщиной слоя 0,5 и 1 м ослабляет выделение радона соответственно более чем на 95 и 99%. Так, например, защитный слой глины толщиной 0,46 м и влажностью 21,5% позволяет снизить выделение радона с 10,36 до $< 0,74$ Бк/м²с (с 280 до < 20 пКи/м\), т.е. до безопасного уровня [56].

Следует учитывать, что при нанесении почвенного слоя непосредственно на глинистое покрытие выделение радона увеличивается в 6-18 раз по сравнению с покрытием, не содержащим глины. Это явление объясняется переносом радона в растворенном состоянии растениями, поглощающими влагу из почвы и испаряющими ее в атмосферу. Кроме того, корни растений могут разрыхлять глинистый слой. Эффект проявляется не сразу после сооружения покрытия, а в течение нескольких лет [77].

При использовании глинистого покрытия рекомендуется увеличивать глубину захоронения отходов или толщину слоя перекрывающих пород, а также использовать добавки, повышающие плотность слоя. 40-сантиметровый слой почвы, содержащий известняк и алюмосиликаты, задерживают 93 и 96% радона, соответственно.

Для предотвращения выветривания почвы и воспрепятствования при этом повышенного выделения в атмосферу радона защитный почвенный слой может быть обработан полимерными эмульсиями типа латекса, винилацетата, акриловых соединений, создающими поверхностную защитную пленку, либо образующими при взаимодействии с почвой корку или агломераты.

Использование в качестве изолирующего материала, например, асфальтобетона с толщиной слоя 10 см обеспечивает снижение средней проницаемости выщелачивающих растворов через отходы до $7 \cdot 10^{-8}$ см/с.

Возможно также применение 10%-ного раствора полиакриламида и 15%-ного раствора силиката натрия, позволяющих снизить проницаемость отходов с $3,8 \cdot 10^{-3}$ до $\leq 2,6 \cdot 10^{-7}$ и $7 \cdot 10^{-7}$ см/с, соответственно. Введение в отходы связующих типа цементного раствора также уменьшает их проницаемость до 10^{-5} - 10^{-7} см/с [78].

Дополнительными условиями при консервации хвостохранилища являются полное исключение возможного поступления в хвостохранилище поверхностного стока с вышерасположенной водосборной площади, а также сбор и отвод атмосферных осадков, выпадающих непосредственно на площади хвостохранилища. Это осуществляется устройством на всей площади хранилища противофильтрационного экрана (из глинистого грунта или полимерной пленки) и сети водоотводных канав.

Рекультивация хвостохранилищ. В соответствии с земельным законодательством, предусматривается обязательное проведение рекультивации хвостохранилищ, затраты на которую должны быть учтены в проектно-сметной документации на их строительство и консервацию.

Проблемы защиты подземных вод и воздушного бассейна решаются в течение всего периода эксплуатации и консервации хвостохранилища, а проблема рекультивации остро ставится в завершающий период работы хвостохранилища – при его консервации.

В зависимости от вида нарушенных земель, экологических, климатических и ряда других условий выбирается направление рекультивации, которое может быть сельскохозяйственным, рекреационным, санитарно-гигиеническим или строительным.

При рекультивации хвостохранилищ, связанных с добычей и переработкой угля, железосодержащих и других нерадиоактивных руд и строительных материалов, обычно выделяют два этапа: технический (горнотехнический) и биологический. Целесообразно выделять также подготовительный этап, когда проводятся предпроектные исследования, определяются направления рекультивации, составляются технико-экономические обоснования и проекты по рекультивации.

Технический этап рекультивации включает в себя подготовку хвостохранилища для последующего целевого использования. К нему относятся: планировка, формирование откосов, снятие, транспортировка и нанесение почв и плодородных пород на поверхность хвостохранилища, строительство дорог и др.

Биологический этап рекультивации хвостохранилищ включает мероприятия по восстановлению (приобретению) плодородия отходов, осуществляемые после технической рекультивации. Он предполагает комплекс агротехнических и фитомелиоративных мероприятий, направленных на возобновление флоры и фауны, восстановление продуктивности рекультивируемых площадей.

Сельскохозяйственную рекультивацию целесообразно проводить на крупных хвостохранилищах площадью более 20 га, расположенных на территории, удобной для использования в сельском хозяйстве. Конечной ее целью является создание плодородного почвенного слоя, обеспечивающего получение урожаев сельскохозяйственных культур не ниже, чем на зональных почвах.

Основным направлением рекультивации хвостохранилищ при добыче и переработке урансодержащих руд является санитарно-гигиеническое, что отвечает требованиям предотвращения сверхнормативного воздействия радиоактивных веществ на население и окружающую природную среду.

Как уже упоминалось, защитой от радона может служить слой уплотненной глины, одновременно препятствующий проникновению атмосферных осадков в глубь массы отходов. Слой бентонита (коллоидной глины)

толщиной около 1 м может задерживать до 99,9% потока радона. Сохранению влажности защитного слоя способствует покрытие его легкопроницаемым «фильтрующим» слоем, например песчаным, служащим также для отвода воды. В свою очередь фильтрующий слой перекрывается слоями гравия, крупнокускового материала, пустой породы.

Поверхность хранилища отходов может быть покрыта слоем плодородной почвы для посадки растений с целью снижения пылеобразования и эрозии. Озеленение является общепринятым способом стабилизации поверхности отходов против ветровой и ливневой эрозии. Однако оно имеет существенный недостаток – может увеличивать выделение радона. Корни растений, проникая в глубь слоя отходов или защитного глинистого покрытия, разрыхляют его и снижают влажность, вследствие чего диффузия радона увеличивается. Кроме того, выделение радона в атмосферу происходит при испарении влаги наземной частью растений. Установлено, что, несмотря на снижение выделения радона до уровня природного фона с поверхности 1 м² слоя отходов с активностью 5990±1295 Бк/кг, перекрытых двумя слоями – глины и почвы толщиной соответственно 30 и 20 см – в результате роста растений и кустарников эмиссия радона увеличивается в 18 раз (рис. 5.10) [77]. Поэтому необходимо использовать растения с неглубокой корневой системой во избежание разрушения нижележащих слоев покрытия. Другим вариантом является каменная засыпка.

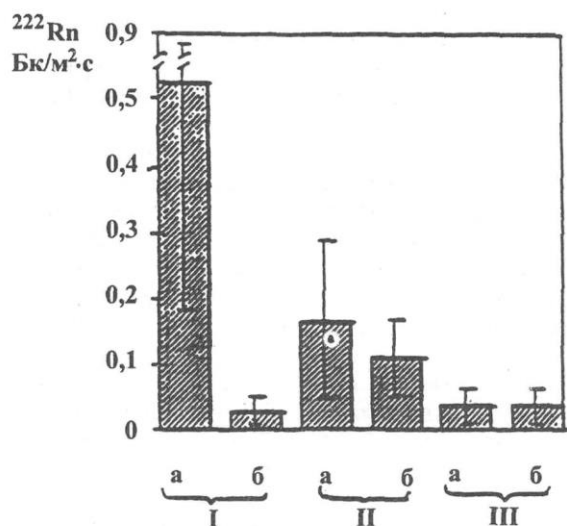


Рис. 5.10. Средняя эмиссия ^{222}Rn на различных участках (а – с озеленением, б – без озеленения): I – отходы, покрытые 30-см слоем глины и 20-см слоем почвы; II – отходы, покрытые 20-см слоем почвы; III – участки, не содержащие отходов.

На рис. 5.11 показан пример одного из многослойных покрытий. В качестве материалов покрытия могут использоваться природные материалы – почва, горная порода, глина и др. и искусственные – полимеры, асфальт, цементно-бетонная смесь, применяемые с различной целью, а также вода. Предпочтительнее и дешевле использовать материалы природного происхождения.

Многослойные покрытия могут служить в качестве окончательного покрытия поверхности хранилища радиоактивных отходов.

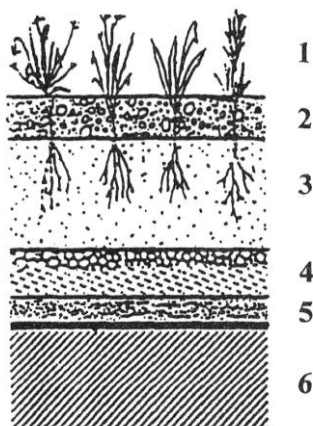


Рис. 5.11. Схема многослойного покрытия хвостохранилищ:

1 – растительный слой; 2 – мульчирующая порода (0-30 см); 3 – питательный почвенный слой, защищающий от промерзания (90 см); 4 – биобарьер-булыжник для защиты от проникновения корней растений (30 см); 5 – дренажный слой – чистый песок для отвода инфильтрата (15 см); 6 – радоновый барьер – глина/ил (30 см).

5.13. О консервации одного из хвостохранилищ гидрометаллургической переработки урановых руд

В качестве примера консервации хвостохранилищ для снижения их воздействия на природную среду и здоровье населения может служить хранилище первого в СССР опытного завода по сернокислотной гидрометаллургической переработке урансодержащих руд, находившееся в эксплуатации в 1945-1954 гг. [79]. Оно занимает сравнительно небольшую площадь – около 4 га – и содержит более 250 тыс. м³ (более 400 тыс. т) тонко измельченных (> 50% класса -74 мкм) хвостов – выщелоченного остатка.

Основным радиоактивным веществом в хвостах является практически невыщелоченный при сернокислотной обработке руды ²²⁶Ra в количестве 160-185 Ки при содержании радия $(3,96-4,62) \cdot 10^{-10}$ г/г хвостов. В 1964 г. хвостохранилище было покрыто слоем инертного грунта, включая слой гравия, толщиной 1 м.

Регулярные эманационные (радоновые) съемки показали, что эксгаляция радона на отдельных участках поверхности хвостохранилища варьирует в пределах 0,14-15,9 Бк/м²с, составляя в среднем около 5 при фоновых значениях 0,009-0,018 Бк/м²с.

Максимальное радоновыделение (11,5-15 Бк/м²с) в некоторых точках поверхности хвостохранилища более чем на порядок превышало предельно допустимую дозу эксгаляции радона (0,74 Бк/м²с), принятую в США [80-82].

О повышенной эксгаляции радона свидетельствовали также альфа-съемка вдоль осей хвостохранилища с шагом 10 м и измерения активности аэрозолей по скрытой энергии излучения (энергии, выделяющейся при полном распаде короткоживущих дочерних продуктов распада радона – от ²²²Ra до ²¹⁰Pb) на высоте 1 м от поверхности хвостохранилища. Было уста-

новлено наличие аномалий альфа-активности с интенсивностью 0,5-0,9 частиц/см²мин, а также аномалий полей скрытой энергии излучения, достигавшей 5459-23556 МэВ/л [83-85]. Причем повышенная диффузия радона к поверхности хвостохранилища и выход его в атмосферу наблюдались на участках с преимущественно гравийным покрытием и с его сравнительно маломощным слоем.

Однако годовое радоновыделение в атмосферу оценивалось в 57-88 Ки, что объективно не является сколько-нибудь заметной величиной [85].

Концентрация радона непосредственно за пределами хвостохранилища не превышала уровня ДК_Б, «скрытая энергия» излучения у периметра хвостохранилища составляла 400-1100 МэВ/л при ДК_Б 1300 МэВ/л.

Гамма-съемка поверхности хвостохранилища по сети 10×10 м показала наличие аномалий гамма-активности на 60-70% поверхности, ограниченной изолиниями 30 и 50 мкР/ч.

Значение 30 мкР/ч соответствует сумме величин фона гамма-активности (17 мкР/ч) и утроенного стандартного отклонения (11 мкР/ч), а значение 50 мкР/ч близко к утроенному значению естественного фона. Максимальная гамма-активность в отдельных точках поверхности хвостохранилища достигала 400 мкР/ч и более.

Характер зонального распределения урана и радия в хвостах по данным гамма-каротажа радия, а также лабораторных анализов проб на уран и радий и значения коэффициентов радиоактивного равновесия K_{pp} ($K_{pp} = U/Ra$) представлены в табл. 5.11.

Таблица 5.11

Содержание урана и радия в хвостах по зонам хвостохранилища и значения K_{pp}

№ скважин	Зона хвостохранилища							
	Верхняя (0-2,5 м)				Средняя и нижняя (2,5-10 м)			
	U, %	Ra, % эквивалента уранового равновесия		K_{pp}	U, %	Ra, % эквивалента уранового равновесия		K_{pp}
		Анализ штучной пробы	Гамма-каротаж			Анализ штучной пробы	Гамма-каротаж	
X-3	0,015	0,112	0,132	0,13	0,007	0,055	0,035	0,14
X-4	0,008	0,491	0,275	0,02	0,009	0,088	0,064	0,10
X-5	0,022	0,288	0,327	0,07	0,009	0,082	0,099	0,11
X-6	0,045	0,517	0,327	0,14	0,008	0,106	0,107	0,08
X-8	0,014	0,315	0,298	0,04	0,012	0,116	0,100	0,10
X-9	0,016	0,348	0,168	0,05	0,008	0,055	0,042	0,15
X-10	—	—	—	—	0,005	0,027	0,042	0,18
Среднее значение	0,019	0,340	0,269	0,06	0,009	0,079	0,076	0,11

Примечание. Прочерк – нет данных.

Гамма-каротаж восьми скважин на всю мощность хвостохранилища

(10 м) по профилю вдоль его длинной оси с шагом 20 м показал четко выраженную неоднородность распределения радия в хвостах.

Верхняя зона хвостохранилища (мощностью 2,5 м) в интервале до 1,0 м сложена практически нерадиоактивными галечниками и имеет на глубине до 1,5 м максимумы гамма-активности 4000-12000 мкР/ч (до 1 % в эквивалентных единицах равновесного урана). На устьях скважин гамма-активность снижается

По данным скважинного гамма-каротажа, среднее содержание радия в хвостах верхней зоны хвостохранилища колеблется в пределах 0,132-0,364% эквивалента равновесного урана.

Средняя зона хвостохранилища (интервал глубины 2,5-9 м) представлена в основном глинистыми тонкодисперсными илами с влажностью в естественном состоянии 0,2-0,4 и плотностью 1,84-1,91 г/см. Радиоактивность илов средней зоны практически одинакова по вертикали и возрастает от 500-600 мкР/ч на краевых участках до 2000 мкР/ч в центральной части хвостохранилища.

Содержание радия в хвостах на глубине 2,5-10 м изменяется в пределах 0,035-0,118% эквивалента уранового равновесия.

Среднее содержание радия по результатам гамма-каротажа для всей массы хвостов (около 400 тыс. т) составляет 0,116% эквивалента уранового равновесия или $3,96 \cdot 10^{-10}$ г/г хвостов (около 160 Ки радия).

В то же время средние содержания урана и радия в хвостах по данным анализа штучного материала шнекового бурения скважин оказались равными соответственно 0,112 и 0,136% эквивалента уранового равновесия ($4,62 \cdot 10^{-10}$ г/г хвостов).

Коэффициент радиоактивного равновесия K_{pp} составил 0,06-0,11.

Коэффициент эманирования K_B сухих проб в порошкообразном состоянии по результатам определения радия практически одинаков для всех зон хвостохранилища и равен 0,21.

Некоторое расхождение в результатах лабораторного опробования и гамма-каротажа (по радию) имеется только для верхней зоны хвостохранилища. Это объясняется тем, что для лабораторного анализа было отобрано по одной штучной пробе из каждой скважины с глубины 2 м, а также неоднородностью материала по глубине.

Вместе с тем, гамма-каротаж позволяет получить более представительную интегральную характеристику массы хвостов во всем исследуемом интервале глубин, хотя средние содержания радия в хвостах верхней зоны несколько ниже таковых по результатам лабораторных анализов штучных проб с глубины 2 м за счет включения в интервал интерпретации гамма-каротажа практически нерадиоактивного гравийного слоя.

Основной причиной площадной аномалии гамма-поля является недостаточная мощность покрытия (1 м) поверхности хвостохранилища, не обеспечивающего необходимого экранирования проникающего гамма-

излучения.

Гамма-активность ДПР радона в приповерхностном слое также обуславливает в определенной степени площадные гамма-аномалии [86]. Однако результаты систематических измерений свидетельствовали о том, что непосредственно за пределами хвостохранилища мощность экспозиционной дозы гамма-излучения была близка к фоновым значениям (15 мкР/ч).

Таким образом, контроль величин МЭД гамма-излучения радона дает основания заключить, что вредное радиационное воздействие хвостохранилища на окружающую среду незначительно при условии предотвращения доступа на его территорию людей, а также животных и исключения использования хвостов для дорожного и жилищно-производственного строительства [87-89].

Вместе с тем, необходимо было учитывать исторически сложившуюся ситуацию, при которой хвостохранилище оказалось внутри городской застройки без наличия СЗЗ.

Нахождение хвостохранилища в городской черте не исключает возможности радиоактивного загрязнения прилегающей к нему территории, создает для населения психологический дискомфорт и социальную напряженность в регионе. Эти обстоятельства, а также выступления средств массовой информации и общественности привели к необходимости решения вопроса о передислокации хвостохранилища или о его дополнительном покрытии соответствующими инертными материалами [84, 85].

Анализ радиационной обстановки и технико-экономические расчеты показали, что передислокация хвостохранилища за пределы города потребует не только значительных финансовых затрат, но и приведет к загрязнению территории и дополнительным дозовым нагрузкам для населения [82].

Вскрытие хвостохранилища увеличит радоновыделение до 2000 Ки/год, кроме того, возникла бы реальная опасность попадания радиоактивной пыли в прилегающий жилой район, а также его загрязнения при перевозке хвостов [14].

Интересы радиационной безопасности при вскрытии и передислокации хвостохранилища потребовали бы организации в жилом массиве временной СЗЗ шириной 400-700 м и переселения проживающего в ней населения в безопасные районы.

Учитывая изложенное и предложения специалистов предприятия, экологов, медиков было принято решение о дополнительном защитном покрытии хвостохранилища. Исходя из реальных возможностей, для испытаний в качестве материалов для защитного покрытия были выбраны песок, бетон, асфальт, суглинок, лессовидный суглинок, глина, рыхлая кора выветривания и гравий.

При выборе материалов для дополнительной консервации хвостохранилища учитывали коэффициенты диффузии радона в слое материалов, их

стоимость и доступность, долговременность сохранения свойств, технологичность при производстве защитных покрытий и др.

Коэффициент диффузии радона для консервирующих материалов определялся на модели с массовой долей радия около $4 \cdot 10^{-10}$ г/г. После установления диффузионного равновесия с помощью эманометра определялась концентрация радона в точках отбора проб, и вычислялся кажущийся коэффициент диффузии радона D^* [84, 90]:

$$D^* = \frac{\lambda(X_2 - X_1)^2}{(\ln N_1 - \ln N_2)^2},$$

где $\lambda = 2,097 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ – постоянная распада радона; $N_{1,2}$ – концентрация радона (Ки/л) на глубинах соответственно X_1 и X_2 см. Истинный коэффициент диффузии радона D определяется как:

$$D = \eta \cdot D^*,$$

где η – пористость исследуемого материала, а толщина слоя материала R (см), через который происходит диффузия радона для обеспечения n -кратного ослабления плотности его потока (для полубесконечного эманурующего слоя), рассчитывалась по формуле:

$$R = 2,3 \sqrt{D^* / \lambda \cdot \lg n}.$$

Величины D^* и R (для обеспечения 100-кратного уменьшения плотности потока радона для различных материалов) даны в табл. 5.12. Проведенные натурные испытания указанных консервирующих покрытий путем их укладки на опытных площадках непосредственно на поверхности хвостохранилища показали малую эффективность многих из них. Так, например, имеются значительные технологические трудности при укладке бетона, наблюдается его растрескивание. Полимерные пленки и пленкообразующие покрытия механически малопрочны и сравнительно быстро изменяют свои свойства (стареют), асфальт оказался неэффективным для снижения радоновыделения, а глины в значительной степени изменяли свои свойства в зависимости от погодных (сезонных) условий, что приводило к растрескиванию глинистых покрытий. Поэтому на основании лабораторных и натурных исследований было признано целесообразным использовать для дополнительного консервирующего покрытия поверхности хвостохранилища доступный, недорогой и находящийся поблизости лессовидный суглинок, представляющий собой тонкозернистый однородный природный материал со сравнительно высоким (24-90%) содержанием кварца и алюмосиликатов, отличающийся сравнительно малым значением D^* , хорошей пористостью и влагопроницаемостью и относительно небольшой деформацией при увлажнении.

При этом для предотвращения вскрытия норами грызунов первого консервирующего слоя хвостохранилища вплоть до радиоактивных хво-

стов (что ранее наблюдалось постоянно) и исключения соответствующей эксгаляции радона признана целесообразной предварительная укладка слоя гальки или гравия (преимущественно класса +30 мм).

Радиологические характеристики лессового суглинка и гравия, выбранных для отсыпки консервирующего слоя хвостохранилища (табл. 6.13), соответствуют нормативным требованиям, поскольку их эффективная активность $A_{эфф.}$, рассчитанная по формуле [14, 84, 91-93]:

$$A_{эфф.} = 1,31 A_{ш} + 0,085 A_{к},$$

где $A_{га}$, $A_{л}$ – соответственно удельная активность ^{226}Ra и ^{232}Th , находящихся в равновесии с остальными членами уранового и ториевого семейства, Бк/кг; $A_{к}$ – удельная активность К-40, Бк/кг, значительно меньше величин удельной активности материалов, применяемых не только в строительстве дорог (740 Бк/кг), но и жилых и общественных зданий, для которых удельная активность ЕРН не должна превышать следующих величин:

^{226}Ra - 10 пКи/г (0,37 Бк/г),

^{232}Th - 7 пКи/г (0,259 Бк/г),

К-40-130 пКи/г(43,1 Бк/г).

Весьма важно отметить также роль уплотнения лессовых суглинков при их укладке на поверхности хвостохранилища.

Таблица 5.12

Значения кажущихся коэффициентов диффузии радона D^* для различных материалов и толщины их слоя R для обеспечения 100-кратного ослабления плотности потока радона

Материал	D^* , см ² /с	R , см
Песок	0,05	
Суглинок, рыхлая кора выветривания	0,01-0,005	708
Суглинок лессовидный (уплотненный)	0,015	318-224
Глина влажная	0,001-0,0005	100-71
Бетон	0,0002	44

Значения D^* для каждого из слоев лессового суглинка оказались различными: для среднего (20-40 см) более рыхлого слоя D^* равен 0,0154 см²/с, а для хорошо уплотненного слоя (0-20 см) – 0,00152 см²/с, т.е. на порядок ниже.

Таблица 5.13

Удельная активность естественных радионуклидов в консервирующих материалах

Материал	Активность радионуклидов, Бк/кг			Удельная эффективная активность, Бк/кг
	^{226}Ra	^{232}Th	К-40	
Гравий	32	17	206	72
Лессовый суглинок	56	28	362	124

При таких коэффициентах диффузии радона D^* для обеспечения 100-кратного ослабления его эксгаляции потребуется покрытие хвостохранилища слоем, лессового суглинка R соответственно 394 и 124 см, т.е., хорошее уплотнение лессового суглинка позволяет в три раза уменьшить толщину его консервирующего слоя для достижения 100-кратного снижения эксгаляции радона.

При среднем значении D^* , равном $0,0041 \text{ см}^2/\text{с}$, для не менее чем 100-кратного ослабления радоновыделения необходимо покрытие поверхности хвостохранилища слоем лессового суглинка толщиной более 200 см.

Для проверки результатов модельных испытаний был проведен натурный эксперимент по покрытию трех участков поверхности хвостохранилища лессовидным суглинком. Причем, лесс на двух участках подвергался уплотнению.

Натурные испытания (табл. 5.14) подтвердили не только результаты модельных экспериментов и выводы о высокой эффективности лессового суглинка для снижения радоновыделения, но и исключительно важное значение его уплотнения.

Таблица 5.14

Зависимость эксгаляции радона с поверхности хвостохранилища от толщины его покрытия лессовым суглинком и уплотнения

№ участ- ков	Толщина покрытия, м	Эксгаляция радона, Бк /м с		Кратность уменьшения эксгаляции радона	Уплотнение лесса
		до покры- тия	после покрытия		
1	1,0	3,6	0,011	327	уплотненный
2	1,5	7,1	0,001	7100	уплотненный
3	2,5	10,7	0,070	153	без уплотнения

Спустя месяц после укрытия верхней площадки хвостохранилища лессовым суглинком ее радоновая съемка по сети $10 \times 10 \text{ м}$ показала, что плотность потока радона находится в пределах $0,09\text{--}0,49 \text{ Бк}/\text{м}^2\text{с}$, что в несколько раз меньше нормативного значения. Выделялись отдельные расположенные по периметру хвостохранилища участки (точки) с эксгаляцией радона $0,6\text{--}0,7 \text{ Бк}/\text{м}\cdot\text{с}$, превышающей фоновые значения ($0,02 \text{ Бк}/\text{м}^2\text{с}$).

Результаты контрольных измерений (табл. 5.15) свидетельствовали, что эти участки имеют недостаточное уплотнение слоя лессового суглинка, тогда как на участках с уплотненным грунтом эксгаляция радона составляет $0,02\text{--}0,09 \text{ Бк}/\text{м}^2\text{с}$.

Отсыпка дополнительного консервирующего грунта, его полив и уплотнение на отдельных некондиционных участках (точках) поверхности хвостохранилища позволяет довести радоновыделение до значений близких к фоновым.

Таким образом, покрытие поверхности хвостохранилища слоем лессового суглинка позволяет снизить мощность экспозиционной дозы гамма-

излучения и эксгаляцию радона практически до фоновых значений.

Таблица 5.15

Величины эксгаляции радона на участках хвостохранилища с различным состоянием консервирующего грунта

№ контрольных участков хвостохранилища	Вид и состояние консервирующего грунта	Эксгаляция радона, Бк/м ² с
1	гравий	1,50
2	-"	0,20
3	рыхлый лессовый суглинок	0,20
4	-"	0,06
5	-"	0,17
6	-"	0,90
7	уплотненный лессовый суглинок	0,02
8	-"	0,09
9	-"	0,02

Следует отметить, что в районе хвостохранилища был организован систематический контроль чистоты подземных вод, уровень которых находится на глубине 14 м от земной поверхности. Для этих целей были сооружены специальные скважины глубиной около 30 м.

Анализ проб подземной воды показал, что содержание в ней ЕРН, в том числе и урана, значительно ниже допустимых концентраций. При этом солесодержание подземной воды не отличается от фоновых концентраций.

Таким образом, был сделан вывод об отсутствии негативного влияния хвостохранилища на подземные воды.

Для резкого уменьшения пылеуноса из консервирующего слоя лессового суглинка предложено произвести на поверхности хвостохранилища посев многолетних трав и посадку кустарников с неглубокой корневой системой с их капельным или дождевальным поливом (орошением). Кроме того, вокруг хвостохранилища целесообразно было бы создание лесозащитной полосы шириной 20-50 м.

Поскольку мероприятия по консервации хвостохранилища позволили исключить его сверхнормативное радиационное воздействие на население и окружающую природную среду, СЗЗ вокруг хвостохранилища возможно не устанавливать и всю территорию микрорайона рассматривать как зону наблюдения.

За состоянием хвостохранилища установлен долговременный радиационный контроль, предусматривающий определение прямого ионизирующего излучения, выбросы радона и радиоактивной пыли в атмосферу, а также загрязнения радиоактивными веществами подземных вод.

5.14. Об извлечении радия из отходов переработки урановых руд

Жидкие отходы в производстве природного урана – возможный ис-

точник загрязнения окружающей среды изотопом ^{226}Ra , являющимся наиболее опасным природным радионуклидом. Причем облучение населения вследствие загрязнения водной среды зависит в основном от содержания радионуклида ^{226}Ra в питьевой воде и пищевых продуктах, включая молоко.

Концентрация растворенного ^{226}Ra в жидких отходах может составлять от 10 до 200 кБк/м³ (270-5400 нКи/м³).

Для обработки жидких отходов обычно используются наиболее дешевые и доступные реагенты – известь (известковое молоко), известняк или их сочетание. Двухступенчатая нейтрализация – сначала известняком, а затем известью для создания pH~8 рекомендуется при обработке отходов, содержащих двухвалентное железо, что способствует его окислению кислородом воздуха и, кроме того, удалению тяжелых металлов, адсорбции радионуклидов тория, свинца и большей части растворенного радия.

Технологические схемы обработки жидких отходов на некоторых зарубежных урановых заводах включают процессы нейтрализации кислоты и удаление радия и других радионуклидов, токсичных соединений из растворов, сбрасываемых в окружающую среду (табл. 5.16) [56].

Таблица 5.16

Обработка и обезвреживание жидких отходов на некоторых зарубежных урановых заводах

Методы обработки и используемые реагенты	Цель обработки	Результаты обработки
Нейтрализация известняком и известью (расход до 8,3 кг/т руды, pH 7-10)	Нейтрализация кислых растворов, осаждение тяжелых металлов, частично – радионуклидов	Извлечение токсичных примесей – до 90% из сбросных растворов, 75-99% из хвостовой пульпы
Обработка хлоридом бария (расход 15-150 г/л, в Канаде – 10-30 мг/л)	Удаление растворенного радия соосаждением с Ba(Ra)SO_4	Извлекается 90-97% радия
Осветление растворов с добавлением хлорида железа (30 мг/л) и флокулянта (1 мг/л), (Австралия)	Удаление взвешенных радийсодержащих частиц	Остаточное содержание растворенного радия 0,25-0,5 кБк/м ³ (5,4-13,5 нКи/м ³) и взвешенного 0,5-1,0 кБк/м ³ (13,5-27 нКи/м ³)
Фильтрация на двухслойных песчано-угольных фильтрах (высота каждого слоя 0,5 м), (Канада)	Удаление взвешенных радийсодержащих частиц	Остаточное содержание радия: 370 Бк/м ³ (10нКи/м ³) (в Стенли стоки направляются в хвостохранилище); 74 Бк/м ³ (2нКи/м ³) - Ки-Лейк; 8,9 Бк/м ³ (0,24 нКи/м ³) - Рэббит-Лейк

Традиционной технологией обработки жидких отходов, принятой на ряде зарубежных урановых заводах, является соосаждение сульфата бария-радия, преимуществами которой являются высокая эффективность и про-

стое оборудование.

Извлечение радия из сбросных растворов достигает при этом 99%, а остаточная активность составляет $< 74 \text{ Бк/м}^3$ ($< 10 \text{ нКи/м}^3$). Так, например, на заводе Рэббит-Лейк (Канада) была принята обработка сточных вод до соответствия их активности природному фону – $8,9 \text{ Бк/м}^3$ ($0,25 \text{ нКи/м}^3$).

Обезвреживание отходов сернокислотного выщелачивания урановых руд включает операции нейтрализации твердых и жидких отходов и обработки стоков хлоридом бария для соосаждения сульфата бария-радия с последующим отстаиванием и осаждением шлама в хвостохранилище.

Использование хлорида бария для снижения концентрации радия в жидких стоках введено в 60-е годы XX столетия. В Канаде добавление $0,85\text{--}1,3 \text{ г/л BaCl}_2$ к хвостам на действующих и неэксплуатируемых хвостохранилищах приводило к соосаждению сульфата бария-радия и снижению уровня активности стоков, от 37 кБк/м^3 (1 мКи/м^3) до $11\text{--}370 \text{ Бк/м}^3$ ($3\text{--}10 \text{ нКи/м}^3$). Хлоридом бария обрабатывались рудничные и дренажные воды. При этом температура и pH среды не оказывают значительного влияния на осаждение Ba(Ra)SO_4 . Однако в процессе нейтрализации концентрация радия в растворе сначала снижается за счет осаждения RaSO_4 , а в конце несколько повышается вследствие преимущественного осаждения CaSO_4 в условиях недостатка сульфат-ионов. Образующиеся кристаллы сульфата имеют средний размер – 12 мкм (минимальный 4 мкм).

Для ускорения осаждения твердой фазы добавляются коагулянты – хлорид железа или сульфат алюминия и флокулянты.

На заводе Нейбарлек (Австралия) при добавлении 175 мг/л BaCl_2 в нейтрализованную до pH 8,5 пульпу с активностью 320 кБк/м^3 ($8,7 \text{ мКи/м}^3$) содержание ^{226}Ra в растворе снижалось на 98% в течение 9 дней. Без обработки 97%-ное удаление ^{226}Ra достигалось за 30 дней вследствие медленного взаимодействия с известью. Воды, декантируемые из хвостохранилища для использования в производстве, также обрабатывались BaCl_2 , независимо от его концентрации в интервале $50\text{--}150 \text{ мг/л}$ эффективность очистки составляла 98%. Время осаждения твердой фазы в смесителе – 2 мин. при скорости потока $50 \text{ м}^3/\text{ч}$. Отделение осветленного раствора осуществляли в высокоскоростном осветлителе диаметром 6 м. Активность радия, составлявшая $74\text{--}99,9 \text{ кБк/м}^3$ ($2\text{--}2,7 \text{ мКи/м}^3$) растворенного и ($34\text{--}540 \text{ нКи/м}^3$) взвешенного ^{226}Ra , снижалась в стоках (очищенном растворе) до $0,25\text{--}0,5 \text{ кБк/м}^3$ ($5,4\text{--}13,5 \text{ нКи/л}$) растворенного и $0,5\text{--}1,0 \text{ кБк/м}^3$ ($13,5\text{--}27 \text{ нКи/м}^3$) взвешенного ^{226}Ra .

Для удаления радия из жидких отходов (растворов) могут использоваться, кроме соосаждения Ba(Ra)SO_4 , и другие методы: соосаждение на природных минералах, включая цеолиты, соосаждение в виде $\text{PbRa(NO}_3)_6$, обратный осмос, адсорбция микроорганизмами, пенная флотация, осаждение в псевдооживленном слое, экстракция органическими растворителями, адсорбция или ионный обмен. Эти методы нашли промышленное приме-

нение или опробованы на экспериментальных стендах и пилотных установках.

Для извлечения радия из растворов исследован ряд адсорбентов и ионообменных смол, таких как гидроксид железа, диоксид марганца, соединения циркония, иониты типа Dowex и Amberlite, цеолиты и др. Однако большинство из них имеют невысокую эффективность – извлекается около 50% радия. Некоторые высокоэффективные адсорбенты, как, например, природные и синтетические цеолиты, применяются для очистки питьевой воды до очень низкого остаточного содержания радия – менее 111 Бк/м³ (3 нКи/м³). В промышленном масштабе метод опробован только на заводе Ки-Лейк (Канада) в качестве одной из стадий обработки стоков. Эффективность извлечения радия на ионообменной смоле Dowex XFS составляет 90-95% при скорости потока до 200 м³/ч. Остаточное содержание радия – менее 250 Бк/м³ (6,75 нКи/м³). Затраты на очистку стоков сопоставимы с затратами на обработку хлоридом бария с последующей фильтрацией.

Радий может образовывать водорастворимые комплексы с органическими комплексообразователями в присутствии сульфат-ионов. Одним из наиболее эффективных реагентов является этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), которая используется для удаления радия из растворов. При обработке хвостов раствором ЭДТА (0,04 моль/л) при pH ~10, соотношении жидкость : твердое = 2 : 1 и комнатной температуре в течение 1 часа извлекается 80-90% радия. Реакция протекает в присутствии восстановителя – тиосульфата натрия (Na₂S₂O₃), предназначенного для перевода некоторых металлов (особенно Fe³⁺) в низшую степень окисления и увеличения растворимости их соединений (гидроксидов), удерживающих радий.

Традиционные технологии кислотного выщелачивания урана из руд обуславливают практически полное выведение долгоживущих изотопов тория и радия в отходы, хранение которых в природных условиях потребовало бы значительных затрат.

При этом необходимо учитывать, что радий, содержащийся в отходах (и шламах) прудов-отстойников, наиболее прочно связан с баритом (BaSO₄), а также оксидами железа и марганца и ярозитом MeFe₃(SO₄)₂(OH)₆. В процессе выщелачивания образуется нейтральный комплекс RaSO₄, который захватывается твердой фазой, но легко выделяется в раствор при промывании осадка, особенно растворами солей. Другие минералы, содержащиеся в урановых рудах, слабо сорбируют радий [58].

Растворимость сульфата радия-бария не зависит от pH раствора в области от 2 до 10.

Частичное растворение шламов BaRaSO₄ может происходить под действием бактерий типа *Desulfo-vibrio vulgaris*, восстанавливающих сульфаты до сульфидов. Для предотвращения выделения радия требуются поддержание оптимальной концентрации сульфат-ионов, окислительная среда

и изоляция отходов от контакта с органическими веществами.

В целях получения экологически безопасных отходов с активностью 0,7 кБк/кг (20 нКи/кг) разработаны (в основном в Канаде) альтернативные технологии совместного извлечения урана, радия и тория. Из исследованных методов хлоридное выщелачивание с применением соляной кислоты и ее солей может быть использовано как основная технология производства уранового концентрата, так и в качестве дополнительной операции обработки руды и отходов. Выщелачивание канадских урановых руд раствором хлорида кальция (калия) и соляной кислоты может обеспечить извлечение 95-99% урана и 90-99% радия, но содержание радия остается на уровне 2,2-3,7 кБк/кг (60-100 нКи/кг).

Для выделения радия из хвостов кислотного (а, возможно, и карбонатного) выщелачивания урана из руд предложена технологическая схема (рис. 6.12), согласно которой хвосты вместо обычной частичной нейтрализации известью фильтруют и промывают в целях выделения растворенного урана, осадок обрабатывают смесью ЭДТА и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ для отделения радия. Из твердого остатка флотацией выделяют пиритный концентрат (7% общей массы), который обжигают для получения гипосульфита и сульфата калия и натрия. Жидкую фазу обрабатывают хлоридом бария. 92% основного реагента – ЭДТА регенерируется добавлением серной кислоты (рН 1,8). По расчетам расход реагентов составляет примерно 0,6 кг ЭДТА, 3,5 кг $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и ~3,2 кг H_2SO_4 на 1000 кг хвостов в сутки. Недостатком метода является невозможность рециклирования других реагентов и довольно высокое остаточное содержание радия – 3-4,4 кБк/кг (80-120 нКи/кг).

5.15. Очистка земельных участков (территорий), загрязненных радиоактивными и другими вредными веществами

Промышленные площадки предприятий, добывающих и перерабатывающих природный уран, а также прилегающие к ним территории и сооружения могут быть загрязнены радиоактивными и другими веществами.

Радиационная загрязненность обусловлена переносом естественных радионуклидов воздушным или водным путем, а также возможным несанкционированным использованием радиоактивных отходов и отвалов при строительстве дорог, мостов, зданий и других объектов. При этом наибольшую опасность представляют нарушения требований того, что удельная активность естественных радионуклидов в материалах, используемых для строительства жилых и общественных зданий, не должна превышать следующие величины:

^{226}Ra – 10 пКи/г (0,37 Бк/г),

^{232}Th – 7 пКи/г (0,259 Бк/г),

^{40}K – 130 пКи/г (43,1 Бк/г).

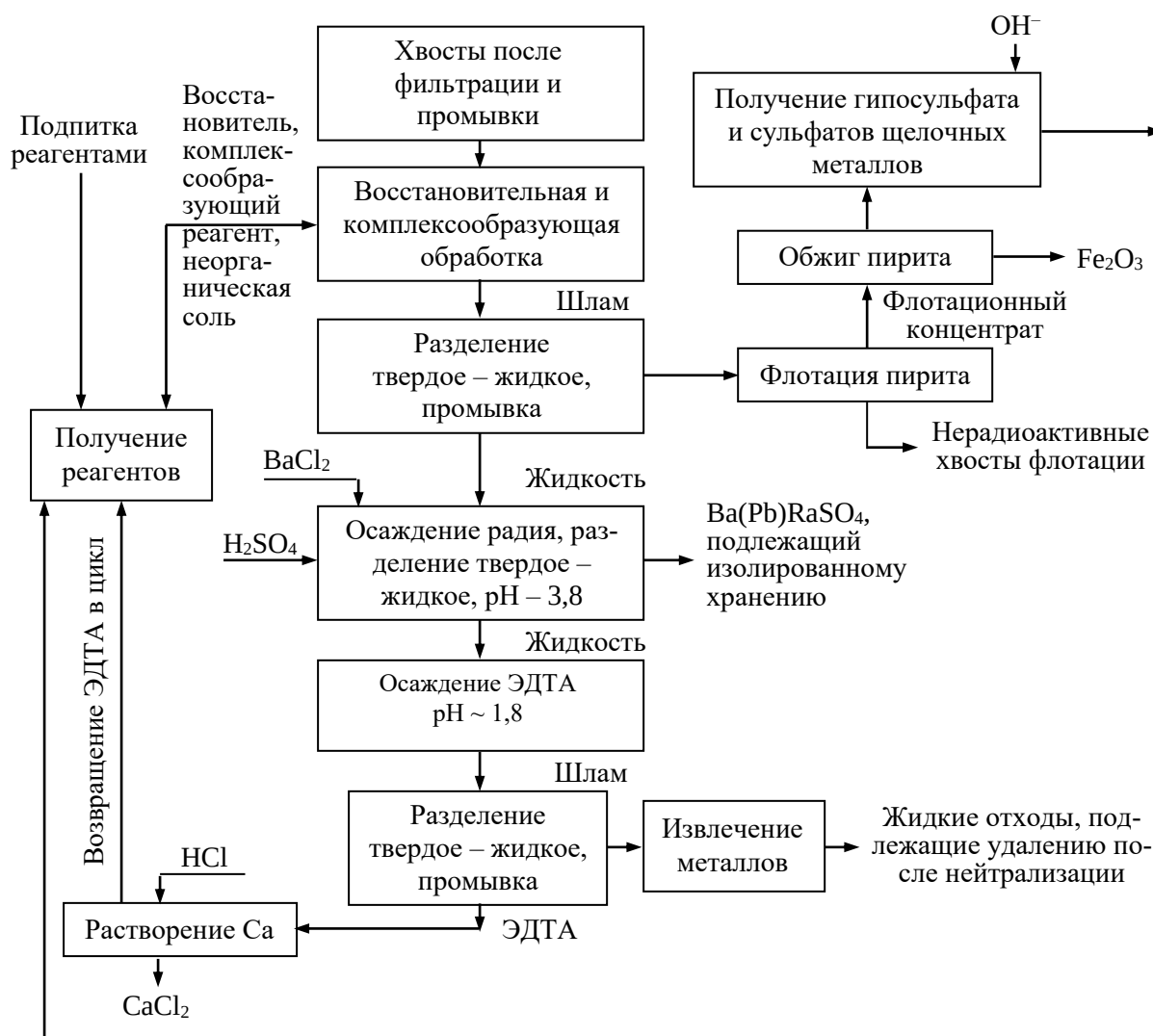


Рис. 5.12. Предполагаемая технологическая схема выделения радия из хвостов урановых заводов.

Поэтому реабилитация (очистка, восстановление) территорий, загрязненных радионуклидами (и другими вредными веществами) в результате добычи, радиометрического обогащения, кучного, подземного (в рудничных условиях) выщелачивания урана, традиционной гидрометаллургической переработки руд и транспортировки последних, а также хранения отходов и отходов, является важнейшей задачей по защите от радиоактивного и других негативных воздействий окружающей природной среды и населения.

Радиоактивные отходы это «не предназначенные для дальнейшего использования вещества в любом агрегатном состоянии, в которых содержание радионуклидов превышает минимальные значения, установленные действующим законодательством».

Дезактивация – это удаление или снижение радиоактивного загрязнения для уменьшения уровня остаточной активности в окружающей среде и может происходить как в результате природных процессов, так и в резуль-

тате деятельности человека. Стабилизация – фиксирование радиоактивности или другого загрязнения так, чтобы ограничить его проникновение или дальнейшее распространение в окружающей среде, например, путем включения радионуклидов в малорастворимые соединения. Радиоактивное загрязнение можно также изолировать путем покрытия загрязненного участка слоем чистого материала (почвы, бетона и т.п.) или глубокой вспашкой, при которой происходит перенос загрязнения из верхнего слоя почвы на глубину 1 м.

Очистка загрязненных радионуклидами территорий и сооружений выполняется в соответствии с установленными нормами и по плану, включающему обычно:

- проведение радиометрического обследования, в том числе измерение уровня радиоактивности и глубины проникновения радионуклидов для выявления загрязненных территорий, сооружений, материалов и водных систем;

- выявление материалов, пригодных для неограниченного использования (вывода из-под контроля) до и после дезактивации; при этом следует руководствоваться п.п. 5.3.4 НРБУ/ОСПУ, а также [62, п. 3.11.5], согласно которым «не вводится никаких ограничений на использование в хозяйственной деятельности любых твердых материалов, сырья и изделий при удельной активности радионуклидов в них менее 0,3 кБк/кг». Вместе с тем, возможно использование в хозяйственной деятельности материалов и изделий с низкими уровнями содержания в них радионуклидов, если ожидаемая индивидуальная годовая эффективная доза облучения при планируемом виде их использования не будет превышать 10 мкЗв, а годовая коллективная доза будет не более 1 чел.-Зв. [62, п. 3.11.1]. Строительные материалы, незначительно и не глубоко загрязненные радионуклидами, могут быть от них отмыты;

- мероприятия радиационной защиты работников и населения во время очистки территории и сооружений;

- перечень средств контроля несанкционированного изъятия радиоактивных отходов и распространения радионуклидов с уранового объекта на прилегающие территории и сооружения.

Задачи очистки от радионуклидов и других загрязнителей конкретной территории различаются в зависимости от истории предприятия, технологии добычи, обогащения и гидрометаллургической переработки урановой руды, особенностей природной среды и др.

Главными мероприятиями по реабилитации, (восстановлению) территорий, загрязненных радиоактивными и другими вредными веществами, являются:

- очистка подземных горных выработок от веществ, загрязняющих грунтовые воды;

- заполнение выработанных пространств для предотвращения рас-

пространения загрязнителей почвы и грунтовых вод;

- затопление сети подземных выработок, шахт; консервация путем затопления предполагает проведение различных мероприятий по защите от просачивания загрязненных вод и смешивания их с грунтовыми;

- демонтаж и уничтожение загрязненных установок, сооружений, очистка загрязненных площадок путем выемки грунта и его дезактивации;

- стабилизация отвалов; в зависимости от степени угрозы загрязнения откосы отвалов должны быть сформированы, покрыты инертным материалом и укреплены растительным слоем;

- консервация карьера (например, под Роннебургом, Германия) методом заполнения грунтом или материалом отвалов с целью уменьшения воздействия на окружающую среду (воздух и вода);

- концентрирование вредных веществ на ограниченной территории;

- консервация на месте отстойников радиоактивного шлама перерабатывающих предприятий, при этом производится осушка и уплотнение радиоактивного шлама с последующим сооружением покрытий, обеспечивающих гидроизоляцию и препятствующих загрязнению окружающей среды;

- озеленение очищенных территорий, а также частичное или полное использование их для промышленного строительства и землепользования;

- организация мониторинга окружающей среды.

В качестве примера планомерной эффективной реабилитации радиационно-загрязненных территорий и сооружений может служить комплекс СГАО «Висмут», располагавшийся на территории бывшей ГДР (Саксония, Тюрингия). Он являлся одним из крупнейших в мире предприятий по добыче урана. За 45 лет работы предприятия было получено ~220 тыс. т урана, что соответствовало ~13% его мировой добычи [95]. В 1990 г. эксплуатация комплекса была прекращена, а в 1991 г. были начаты работы по реабилитации рудников, карьера, штабелей отвалов, прудов-отстойников и других объектов комплекса. Очистке от радионуклидов подлежало – 37 км² загрязненной площади.

Следует отметить сравнительно высокое содержание радионуклидов во вскрышных породах.

Удельная активность (по ²²⁶Ra) отвалов урановых рудников составляла в среднем 0,6-0,9 и 0,3-3,0 Бк/г соответственно в западных и восточных районах.

Для решения вопроса о методах обращения с отходами на территории комплекса СГАО «Висмут» была принята программа исследования радиационного воздействия. Из-за большого объема и распространения отходов для выявления потенциальных источников загрязнения и облучения и исключения участков, не представляющих опасности, применялась многоступенчатая методика с постоянным увеличением тщательности обследования на каждой последующей стадии. В 480 точках в течение полугода

проводились измерения концентраций радона. В качестве уровней, превышение которых требовало вмешательства, установлены следующие: концентрация радона в атмосфере помещений – 250 Бк/м^3 , на открытом воздухе – 80 Бк/м^3 .

В качестве критериев чистоты почвы и воды были установлены следующие уровни [96]:

- удельная активность ^{226}Ra в поверхностном слое почвы, материалов, сооружений: $< 0,2 \text{ Бк/г}$ – неограниченное использование; $0,2-1 \text{ Бк/г}$ – ограниченное использование (мощность дозы γ -излучения должна быть $< 0,3 \text{ мЗв/ч}$); $> 1 \text{ Бк/г}$ – необходимо проведение дополнительных исследований каждого объекта;

- справочные уровни концентрации радионуклидов в воде, используемой в качестве питьевой: $\text{U} < 7 \text{ Бк/л}$; $^{226}\text{Ra} < 0,7 \text{ Бк/л}$; $^{210}\text{Pb} < 0,4 \text{ Бк/л}$; $^{210}\text{Po} < 0,6 \text{ Бк/л}$; $^{228}\text{Ra} < 0,7 \text{ Бк/л}$; $^{224}\text{Ra} < 2 \text{ Бк/л}$;

- общая доза должна быть меньше 1 мЗв/год .

В результате предварительной оценки 57% объектов было отнесено к неопасным.

Установлено, что существенные загрязнения носили локальный характер и были сосредоточены вблизи ураноперерабатывающих предприятий и мест утилизации отходов. Общая площадь территории с поверхностным уровнем γ -излучения составляет – 170 км^2 .

Восстановительные мероприятия были предусмотрены на всех без исключения хвостохранилищах, имеющих открытую поверхность и нестабилизированное состояние, а также на штабелях отходов от переработки руд. Значительные загрязнения присущи таким объектам, как фундаменты сооружений, использовавшихся первоначально на урановых предприятиях, а затем поступивших для дальнейшего использования без тщательной очистки, автомобильные и железные дороги, по которым транспортировалась урановая руда или отходы, все места, где использовались низкоактивные отходы добычи руды. В этих местах расчетная доза была более 1 мЗв/год . Уровень радона на большинстве участков превышал 80 Бк/м^3 , за исключением больших штабелей бедных пород и хвостохранилищ.

На территории проведено восстановление или формирование ландшафта и озеленение.

В соответствии с регулирующими требованиями в течение ряда лет после снятия с эксплуатации и закрытия урановых заводов организация, проводившая восстановительные работы, продолжает нести ответственность за соответствие состояния окружающей среды установленным нормам. Для этого была разработана программа мониторинга и надзора, включающая контроль водной среды, воздушной атмосферы, биологической среды, целостности защитных сооружений. Восстановительные работы намечалось выполнить таким образом, чтобы последующее обслуживание территории комплекса было минимальным. Надзор осуществляется специ-

альными государственными и региональными органами. Надзор может быть активным и пассивным: первый включает периодическое измерение установленных параметров (например, радиационного фона, уровня выделения радона, концентрации определенных примесей в водной среде) и обследование технических сооружений (хранилищ отходов); пассивный контроль предполагает ограничение землепользования.

Аналогичные природоохранные работы проведены также на ряде уранодобывающих и перерабатывающих предприятий в странах СНГ.

Для очистки почвы участков территорий, загрязненных радионуклидами и другими опасными веществами, применяются, как правило, традиционные методы, включающие главным образом механические или/и физико-химические способы обработки почвы.

В последние годы разработаны также новые технологии очистки почв, в том числе и микробиологические.

5.16. Традиционные методы очистки территорий, загрязненных радионуклидами и другими опасными веществами

Уровень загрязнения почв зависит от химического состояния и концентрации радионуклидов, их доступности для усвоения корневыми системами растений, а также типов почв. Поведение и скорость миграции радионуклидов в почве определяются ее физико-химическими свойствами: емкостью поглощения, кислотностью, содержанием гумуса, илистых фракций, минерального состава песка, водопроницаемостью и др. По сравнению с бедными песчаными грунтами плодородные почвы активнее поглощают радионуклиды и задерживают их на более длительный срок [97]. Подвижность каждого радионуклида в почве обусловлена растворимостью его химических соединений (например, с фульво- или гуминовыми кислотами) в воде и сорбционной способностью почвы по отношению к этому радионуклиду. Проведенные оценки масштабов и скорости перемещения радионуклидов показывают, что их основное количество поглощается, как правило, в 5-10 см слое почвы [98].

Очистка загрязненных участков промышленной территории до установленного уровня может проводиться как путем удаления загрязненной почвы (и материалов) в специально оборудованное разрешенное место, так и путем соответствующей обработки почвы.

С санкции компетентных органов вместо удаления загрязненной почвы возможно также ее соответствующее изолирующее покрытие.

Небезынтересно отметить, что в США в соответствии со стандартами, приведенными в Федеральном своде законов США (раздел 40 CFR Part 192) [99, 100], контроль состояния отходов должен быть гарантирован в течение 1000 лет в разумно достижимой степени или, в любом случае, по крайней мере, в течение 200 лет. Выделение ^{226}Ra в атмосферу из остаточ-

ных радиоактивных материалов не должно превышать средней интенсивности $0,74 \text{ Бк/м}^2\text{с}$ ($20 \text{ пКи/м}^2\text{с}$) или не должно увеличивать среднегодовую концентрацию его в атмосфере около или выше любого места за пределами хранилища отходов более чем на $0,02 \text{ Бк/л}$ ($0,5 \text{ пКи/л}$).

Стандартами на очистку территорий и сооружений, загрязненных остаточными радиоактивными материалами с недействующих ураноперерабатывающих объектов, установлено, что восстановительные работы должны быть проведены так, чтобы: 1) концентрация ^{220}Rn в среднем на площади 100 м^2 не превышала естественный фон более чем на $0,18 \text{ Бк/г}$ (5 пКи/г) в верхнем 15-ти сантиметровом слое почвы и более чем на $0,55 \text{ Бк/г}$ (15 пКи/г) в следующем слое, толщиной 15 см; 2) в любых производственных (и жилых) помещениях среднегодовая концентрация продуктов распада радона, включающая естественный фон и достижимая при разумных затратах, не должна превышать $0,02 \text{ РУ}$ (рабочих уровня) и в любом случае не должна превышать $0,03 \text{ РУ}$; 3) уровень γ -излучения не должен превышать естественный фон более чем на 20 мкР/ч .

В США комиссией NRC (орган надзора за выполнением стандартов ЕРА – агентства по охране окружающей среды) установлены уровни остаточного загрязнения почвы и оборудования, допускающие освобождение их из-под контроля. В качестве критерия очистки почвы принято, что содержание урана и тория природного состава, находящихся в равновесии с дочерними продуктами, не должно превышать $0,4 \text{ Бк/г}$ (10 пКи/г) [101].

Согласно украинским нормативам [102, п. 11.3], не имеется никаких ограничений на использование в хозяйственной деятельности любых твердых материалов, а значит и почвы при удельной активности радионуклидов в них менее $0,3 \text{ кБк/кг}$.

Для очистки почвы от радионуклидов и других опасных веществ могут быть использованы такие традиционные методы, как ее механическая или физико-химическая обработка.

Механические методы включают как агромелиоративные технологии, в частности вспашку, так и снятие загрязненного слоя почвы (или растительного покрова) с последующим его захоронением или захоронение без обработки.

Физико-химические методы очистки основаны на использовании веществ, улучшающих структуру почвы, а также гербицидов, стабилизаторов (масел, асфальта, пенообразователей) и др. [98, 103].

Следует отметить, что основной эффект вспашки почвы, заключается в снижении уровня внешнего облучения на земной поверхности. Влияние вспашки на усвоение растениями радионуклидов зависит от типа почвы, глубин ее вспашки и распространения корневой системы растительности.

Обычная или глубокая вспашка является достаточно простым и доступным методом очистки радиационно-загрязненной почвы на сравнительно больших участках. Обычная вспашка на глубину 20-30 см позволя-

ет предотвратить выделение радионуклидов с земной поверхности в атмосферу и уменьшить их усвоение корнями растений.

Глубокая (0,4-1 м) отвальная вспашка является более эффективной по сравнению с обычной вспашкой и обеспечивает захоронение верхнего загрязненного 10 см слоя почвы в подпахотном горизонте, расположенном ниже горизонта обычной вспашки и корневой системы многих растительных культур.

Эффект дезактивации почвы при ее глубокой вспашке может быть повышен путем систематического внесения в пахотный слой почвы минеральных удобрений. Так, известкование кислых почв снижает обменную концентрацию в почве ^{90}Sr вследствие повышения концентрации кальция, как неизотопного химического аналога стронция. Это позволяет уменьшить на 10-30% накопление ^{90}Sr растениями. Повышение в почве соотношения калия к цезию приводит к снижению усвоения растениями ^{137}Cs , а внесение в почву фосфатов (4-12 т/га) позволяет на 90% понизить усвояемость ^{90}Sr растительными культурами.

Как известно, удаление загрязненного слоя почвы (5-15 см) является одним из распространенных способов ее дезактивации на сравнительно больших участках территории. При этом достигается уменьшение уровня β -, γ -активности и предотвращение миграции радионуклидов вглубь почвы. Этот способ наиболее эффективен для дезактивации почвы с однородной, мелкозернистой структурой. В случае же крупнозернистой почвы (например, гравийной) происходит миграция радионуклидов на большую глубину и метод снятия поверхностного слоя почвы становится малопригодным [103].

Традиционный способ очистки почвы от радиоактивных веществ, включающий ее выемку, обработку и повторное захоронение загрязненной почвы является эффективным, но дорогостоящим. Так, например, стоимость очистки 1000 м² территории от радионуклидов, включая удаление сравнительно больших масс радиационно-загрязненной почвы отходами переработки урановых руд в США, может достигать 1150-1960 долл. (табл. 5.17) [98].

Оценка стоимости и производительности различных методов очистки загрязненной радионуклидами поверхности сельскохозяйственных полей, газонов и пустующих земель (табл. 5.18) [98] показала, что самым простым и менее затратным является водное выщелачивание радиоактивных веществ путем разбрызгивания воды, в частности из автоцистерн, позволяющее переместить последние в более глубокие слои почвы. Но данному методу присущ серьезный недостаток – возможность радиоактивного загрязнения подземных вод и усвоения радионуклидов растениями с глубокой корневой системой.

Эффективность выщелачивания радиоактивных веществ может быть повышена за счет использования в качестве их растворителей хлорида же-

леза (III) и ЭДТА, однако это в несколько раз удорожает процесс очистки почвы.

Таблица 5.17

Стоимость очистки больших площадей, загрязненных отходами от переработки урановых руд (США)

Вид деятельности	Затраты в расчете на 1000 м ² , долл. (по курсу 1987 г.)
Установление границ и характера загрязнения	80-175
Удаление (выемка) загрязненного материала	500
Контрольное измерение радиоактивности на очищенной площадке	70-285
Дозиметрический контроль	500-1000
Всего	1150-1960*

Примечание. * - первое значение отражает снижение затрат при очистке территории большей площади

Высокие затраты требуются также при очистке территорий со сравнительно небольшой загрязненностью методом стабилизации поверхности с помощью битумной эмульсии, масел, бионосителей и других веществ, например, стабилизатора Coherex.

Метод промывки загрязненной почвы

Почва, загрязненная вследствие добычи и переработки урановых руд, содержит уран и другие вредные вещества в форме устойчивых химических соединений, а также радионуклиды (²²⁶Ra, изотопы урана и тория), сорбированные обладающими катионообменными свойствами глинистыми частицами. При этом сорбированные радионуклиды могут быть покрыты органическим веществом – своеобразным гидрофобным экраном. Эти обстоятельства определяют необходимость учета характера радиоактивного загрязнения, особенностей состава почвы и форм связей с ней радионуклидов.

Промывка почвы имеет целью концентрирование загрязняющих веществ в небольшой массе с одновременным получением промытой «чистой» почвы. Последняя должна отвечать требуемым критериям (нормам) очистки и возможностям практического использования, включая земледелие.

В основе метода промывки загрязненной почвы лежат физические процессы и оборудование, широко используемое в черной и цветной металлургии, угольной, химической и других отраслях промышленности.

Согласно общей схеме промывки почвы (рис. 5.13) [98], на первой стадии производится отделение от нее, как правило, малозагрязненной фракции (куски породы, галька и др.) главным образом путем сухой сортировки (грохочения).

Таблица 5.18

Оценка стоимости и производительности различных методов очистки загрязненной поверхности сельскохозяйственных полей, газонов и пустующих земель

Метод очистки	Производительность, м /ч	Стоимость, долл./м ² (по курсу 1982 г.)			
		общая	рабочей силы	оборудования	материалов
Выщелачивание водой:					
-сельскохозяйственные поля	2149	0,0219	0,092	0,0127	—
-газоны	1302	0,014	0,013	0,001	—
-пустующие земли	1951	0,024	0,010	0,014	—
Выщелачивание FeCl ₃ :					
-сельскохозяйственные поля	1814	0,052	0,0109	0,0151	0,026
-газоны	6400	0,07	0,022	0,022	0,026
-пустующие земли	1171	0,066	0,017	0,023	0,026
Стабилизация (Cohereх):					
-сельскохозяйственные поля	2922	0,2061	0,0068	0,0094	0,19
-газоны	3545	0,365	0,017	0,038	0,31
-пустующие земли	2192	0,2115	0,0090	0,0125	0,19
Снятие растительного покрова:					
-сельскохозяйственные поля	543	0,026	0,009	0,017	—
-пустующие земли	52	0,51	0,34	0,17	—
Снятие поверхностного слоя почвы:					
-сельскохозяйственные поля	875	0,31	0,13	0,18	—
-пустующие земли	656	0,41	0,18	0,23	—
Вспашка (30-36 см):					
-сельскохозяйственные поля	8500	0,004	0,001	0,002	—
-пустующие земли	1770	0,028	0,007	0,015	—
Глубокая вспашка:					
-сельскохозяйственные поля	5000	0,06	0,005	0,055	—
-пустующие земли	4000	0,10	0,006	0,094	—
Покрывание слоем чистой почвы:					
-сельскохозяйственные поля	549	0,371	0,106	0,265	—
-пустующие земли	549	0,371	0,106	0,265	—

Примечание. Прочерк – нет данных.

Возможно использование также и других методов разделения, таких как механическая и гидравлическая классификация, разделение по плотности, магнитная сепарация и флотация. Для их осуществления может применяться стандартное оборудование: механические и гидравлические классификаторы, отсадочные машины, концентрационные столы, желоба и шлюзы, магнитные сепараторы и флотационные машины. Кроме того, при определенных условиях могут использоваться методы селективного разделения фракций (< 20 мкм), а именно диэлектрический метод, а также без-

водные процессы, например, электростатический способ разделения.

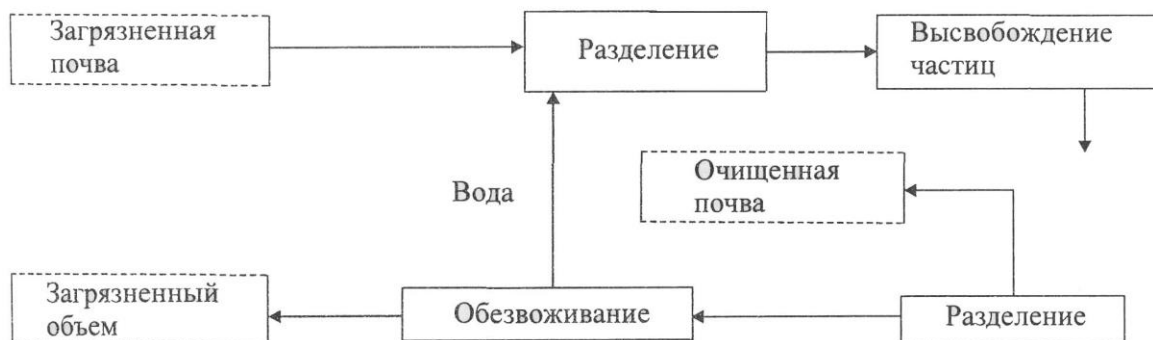


Рис. 5.13. Общая схема процесса промывки почвы.

Другая группа методов основана на разрушении связей между агрегированными частицами почвы. Это приводит к высвобождению из агрегатов тонкодисперсных глинистых (илистых) частиц размером < 20 мкм, обволакивающих более крупные зерна и содержащих обычно основную долю радионуклидов. Последующее механическое отделение загрязненной тонкодисперсной фракции позволяет обеспечить необходимую степень очистки остальной, большей массы почвы от радиоактивных и других вредных веществ.

Для разрушения связей между частицами почвы могут быть использованы такие методы, как промывка, скруббирование, истирание, дробление и измельчение, а также разрыв поверхностных связей с помощью поверхностно-активных веществ.

Для осуществления этих процессов применяются промывочные барабаны, шнековые классификаторы, барабанные грохоты, истиратели, мельницы и дробилки.

Обезвоживание загрязненной и чистой фракций почвы осуществляется путем фильтрования, центрифугирования, седиментации с использованием барабанных, дисковых и ленточных вакуум-фильтров, рамных, камерных или листовых фильтрпрессов, центрифуг, сгустителей и баковых отстойников.

5.17. Очистка почвы по программе VORCE

Осуществление программы VORCE по изучению и практическому применению физико-химических методов очистки почв, радиационно-загрязненных низкоактивными веществами, было начато в 1989 г. агентством по охране окружающей среды США (EPA) [98].

Программа VORCE включает изучение свойств почв и характеристик загрязненных промышленных площадок и разработку на этой основе специфичных процессов уменьшения объема почв, загрязненных радионуклидами, с целью снижения массы радиоактивных отходов, подлежащих захо-

Из исходной загрязненной почвы (40 пКи/г), прежде всего, отделялись на грохоте камни размером > 5 см ($> 2''$), имеющие активность < 15 пКи/г. Подрешетная часть почвы с помощью шнекового конвейера подавалась со скоростью 1-5 т/ч в промывочный барабан, в котором производилось ее скруббирование, промывка струями воды под давлением и разделение на барабанном сите на две фракции.

Фракция $-5+0,6$ см, промытая струей воды, поступала в барабан-сборник чистой почвы. Остальная часть почвы (фракция $-0,6$ см) направлялась в первичный спиральный классификатор, в котором отделялись частицы размером > 250 мкм (> 60 меш) и поступали затем во фрикционную мельницу и далее во вторичный спиральный классификатор. Из последнего частицы почвы крупностью $0,6-0,105$ см (60 меш) (песковая фракция) и с активностью < 15 пКи/г направлялись в барабан-сборник чистой почвы. Сливы первичного и вторичного спиральных классификаторов с размером частиц почвы соответственно < 250 мкм (-60 меш) и < 105 мкм (-140 меш) поступали в отстойник. Сгущенная пульпа из отстойника подавалась в гидроциклон, верхний слив которого с частицами почвы крупностью < 74 мкм (-200 меш) возвращался в отстойник, а нижний слив ($+200$ меш) поступал на виброгрохот. Надрешетный продукт ($-60+200$ меш) с активностью < 15 пКи/г направлялся в барабан-сборник чистой почвы, а подрешетная часть почвы (-200 меш) объединялась с осветленной водой отстойника (его верхний слив), обрабатывалась флокулянтom и подавалась в аппарат-очиститель (осветлитель) воды. Осветленная вода использовалась затем в обороте для промывки почвы в промывочном барабане. Осажденные в аппарате-очистителе частицы почвы с активностью > 40 пКи/г в виде пульпы направлялись в фильтр-пресс, из которого загрязненный радионуклидами кек (почва) поступал в барабан-сборник для последующего захоронения.

В результате опытно-промышленных испытаний по обработке почвы с средней удельной активностью 40 пКи/г были выделены пять фракций, почвы с требуемой степенью радиационной чистоты: камни ($+5$ см), крупный гравий ($-5+0,6$ см), песок ($-0,6+0,01$ см) и надрешетный продукт ($-0,025+0,074$ мм), суммарный выход которых составил 54% от массы обработанной почвы, а средняя удельная активность (по ^{226}Ra) в высушенном состоянии была около 12 пКи/г.

Как показали расчеты, для обработки ~ 153 тыс. м³ загрязненной почвы (с 50%-ным сокращением ее объема) на установке производительностью 20 т/ч потребуется 23 месяца при затратах в 27 долл./м³. По сравнению с вариантом прямого захоронения загрязненной почвы ее предварительная обработка по технологии VORCE позволяет уменьшить расходы на 50 млн. долларов.

5.18. Процесс TRUclean

Процесс TRUclean – процесс очистки почв, загрязненных ураном и трансурановыми радионуклидами был предложен в 1985 г. фирмой AWC Inc (США) [98].

Концепция TRUclean представляет комплексный подход к решению проблемы дезактивации почв и в наиболее полном варианте включает следующие процессы (рис. 5.15):

- промывку почв;
- их классификацию;
- физическое разделение;
- химическую экстракцию;
- обезвоживание;
- обработку жидких отходов.

Первые успешные испытания процесса TRUclean были проведены в 1985-1986 гг. по очистке почвы от ^{239}Pu на опытной установке на атолле Джонстон.

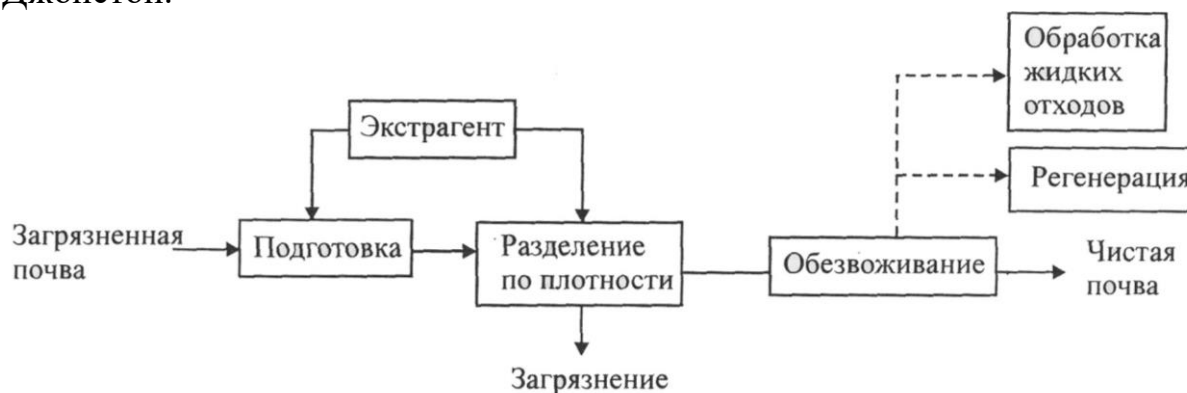


Рис. 5.15. Схема процесса TRUclean.

Вместе с тем, процесс TRUclean может быть при определенных условиях использован и при очистке почвы от других радионуклидов. Так, в 1988 г. на площадках Монтклэр и Глен-Ридж (шт. Нью-Джерси) и Денвер (шт. Колорадо), загрязненных вследствие переработки урановых руд, была проведена очистка почвы от радия и достигнуто 80%-ное уменьшение объема загрязненной почвы.

5.19. Новые технологии очистки грунтов (почв) и природных вод, загрязненных радионуклидами

В последние годы отечественными и зарубежными исследователями выполнен ряд работ по созданию новых восстановительных, природоохранных технологий очистки природных вод и грунтов от радионуклидов применительно к добыче и переработке урансодержащих руд и деятельности других радиационно-опасных объектов.

К их числу могут быть отнесены, например, электрокинетические, микробиологические и комбинированные (осадительно-ионообменные) технологии.

Электрокинетические методы очистки радиационно-загрязненной почвы (грунта)

Электрокинетические методы очистки грунтов от радионуклидов и тяжелых металлов основаны на переводе их в мобильные простые или комплексные ионы и последующем направленном переносе грунта (in situ) под воздействием электрического поля к соответствующим противоположно заряженным электродам (электромиграция и электрофорез), а воды (электроосмос) – к катоду (рис. 5.16) [81, 98].

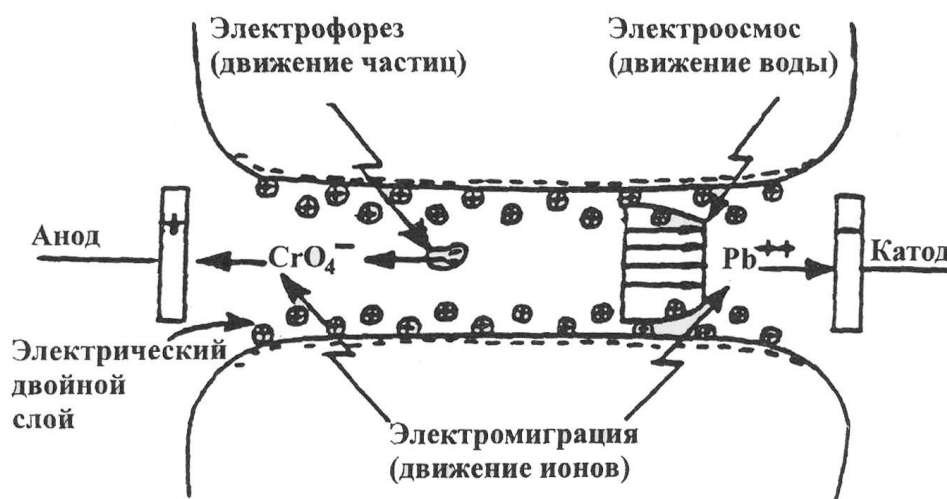


Рис. 5.16. Процессы, происходящие в почве при очистке электрокинетическим методом.

При этом происходят десорбция, перенос и концентрирование веществ – загрязнителей почвы в приэлектродном пространстве. Затем они могут быть выделены из почвы электроосаждением, осаждением или соосаждением на электродах, с помощью ионообменной сорбции, а также путем откачки из почвы приэлектродной водной среды.

Для реализации электрокинетических методов очистки почвы выполняются следующие операции:

- бурение рабочих и контрольных скважин на всю глубину загрязненной почвы с отбором ее проб и проведение радиометрического каротажа;
- подача (при необходимости) реагента в почву;
- установка электродов в рабочие скважины и подключение их к источнику электропитания постоянного тока.

В процессе электрокинетической очистки периодически производится контроль ее динамики путем радиометрического каротажа контрольных скважин, а также отбор и анализ проб, и радиометрический каротаж всех скважин.

Движение ионов и молекул определяется характером и концентрацией загрязняющего вещества, типом и структурой почвы, поведением загрязнителя на границе раздела твердой и жидкой фаз и параметрами последней в порах почвы.

В МосНПО «Радон» разработаны три технологии электрокинетической очистки грунтов от радионуклидов и тяжелых металлов [81]:

- электросорбционная (для случая залегания глинистых отложений ниже очищаемого слоя почвы);
- электромиграционная (при отсутствии вблизи очищаемого слоя почвы глинистых отложений);
- электроосадительная (практически применимая в любых геологических условиях).

Очистка почвы по электроосадительной технологии предусматривает установку электродов непосредственно в слое загрязненной почвы. Причем электроды – катоды и аноды – оснащаются камерами, заполняемыми буферными растворами для сбора (концентрирования) в них соответственно катионов и анионов-загрязнителей. Растворы с накопившимися в них загрязнителями периодически удаляются из камер и направляются на захоронение радионуклидов и других вредных веществ.

При осуществлении очистки почвы важным является выбор оптимальных расстояний между электродами, плотности электрического тока и напряженности электрического поля, а также выбор реагента для перевода загрязняющего вещества в подвижную (подвижную) форму. Так, например, из изученных 18 реагентов наиболее высокие показатели по переводу урана в подвижное состояние обеспечивают нитраты калия и натрия. Их использование дает возможность достичь 100%-ного перевода урана в подвижное состояние и ~90%-ной степени очистки почвы.

Весьма важным является и гидравлическая проницаемость почвы. Показано, что наиболее высокая, 90%-ная степень выделения *in situ* тяжелых металлов достигнута из глинистых почв, что на 25% выше, чем при очистке пористых грунтов. Высокая эффективность электрокинетической технологии установлена также и при выделении радионуклидов (урана и тория) из тонких фракций почвы [98].

Проведены эксперименты по использованию электроосмотического метода для извлечения *in situ* из загрязненной глинистой почвы органических веществ (фенол, ацетаты и др.) при следующих условиях: плотность электрического тока – до 4 мА/см²; напряженность электрического поля – до 2 В/см; удельные энергозатраты составили 100-400 кВт·ч/м. Предложена схема полевой установки электроосмотической очистки почвы *in situ* (рис. 5.17) [104].

Теоретические исследования, лабораторные и полевые эксперименты показали возможность использования электрокинетической технологии для очистки мелкозернистых почв от неорганических ионов, органических

соединений и некоторых радионуклидов, в особенности для очистки локальных участков территорий с высокими уровнями загрязнения [81, 98].

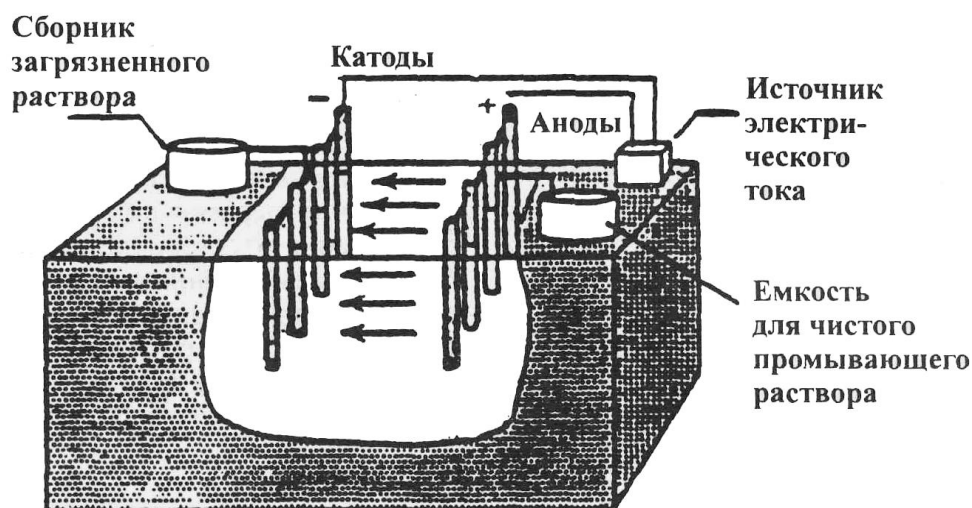


Рис. 5.17. Схема установки электроосмотической очистки почвы.

Комбинированный метод очистки грунтов, грунтовых и сточных вод от радионуклидов

Лаборатория в Чок-Ривере канадской фирмы Atomic Energy of Canada разработала и испытала в лабораторных, стендовых и опытно-промышленных условиях, а затем опробовала в полевых условиях новую комбинированную технологию глубокой очистки грунтов, грунтовых и сточных вод от радиоактивных и токсичных веществ, показав, что «за счет изменения окислительно-восстановительного потенциала, корректировки pH раствора, использования таких присутствующих в природной среде металлов, как железо, и добавок порошкообразных сорбентов создаются условия для осаждения радиоактивных и токсичных элементов на месте» [105].

Для осуществления комбинированной технологии используются традиционная фильтрация и микрофильтрация, обработка химическими реагентами, сорбция загрязнителей, цементация радиоактивного шлама и другие операции.

При этом решается главная задача — максимальное извлечение чистого материала при минимальном выходе вторичных отходов.

Микробиологическая очистка грунтов и вод от радионуклидов

В Центре ядерных исследований в Кадараше (Франция) изучались механизмы взаимодействия микроорганизмов с минеральными компонентами фунтов и связанные с ним растворимость и подвижность радионуклидов в грунтах [105]. При этом процессы комплексообразования, окисления-восстановления, растворения-осаждения, адсорбции-десорбции, влияющие на скорость миграции и химическое состояние радионуклидов и других загрязняющих веществ, могут быть определяющими в выборе стратегии тех-

нологии очистки грунтов и вод.

Был предложен ряд процессов, основанных на использовании воздействий микроорганизмов на перенос радионуклидов и металлов-загрязнителей в грунте:

- иммобилизация радионуклидов (и других веществ) вследствие поглощения или внедрения их в поверхностный слой мобильных микроорганизмов; причем загрязнители остаются иммобилизованными, если они фиксируются в поверхностном слое микроорганизма или остаются внутри погибшей клетки;
- модификация редокс-процесса и кислотноосновных (рН) условий среды, влияющая на химический состав, растворимость, подвижность и поглощение элементов переменной валентности;
- метаболизация (обменный процесс) металлов, которая может привести к образованию комплексов, например, биометилатов, а также к улетучиванию (испарению) и изменению валентности металлов;
- образование хелатных соединений элементов-загрязнителей с побочными органическими продуктами жизнедеятельности микроорганизмов; природные и искусственные хелатные реагенты могут увеличивать подвижность радионуклидов.

5.20. Дезактивация радиоактивно загрязненного оборудования, материалов и изделий

В случае сверхнормативного загрязнения эксплуатируемых оборудования, приборов и технических средств долгоживущими радионуклидами (ураном и его дочерними продуктами распада) проводится их дезактивация, демонтаж.

Согласно НРБУ/ОСПУ предназначенные для дальнейшего использования материалы и изделия подлежат дезактивации, если их удельная бета-активность превышает 100 кБк/кг, или удельная альфа-активность более 10 кБк/кг, или содержание в них трансурановых радионуклидов $> 1,0$ кБк/кг (п. 3.11.4). Причем «дезактивацию следует проводить в тех случаях, когда уровень загрязненности материалов и изделий может быть снижен до допустимых значений, обеспечивающих их дальнейшее применение» (п. 3.11.6) [102].

В случае невозможности или нецелесообразности дальнейшего использования материалов и изделий, содержащих радионуклиды выше нормативных значений (3.11.4), с ними необходимо обращаться как с радиоактивными отходами (3.11.12).

Организация, проводящая дезактивационные работы, должна иметь санитарно-эпидемиологическое заключение и соответствующую лицензию.

Если после проведения дезактивации оборудования последнее имеет

остаточное сверхнормативное загрязнение, то возможно следующее:

- проведение дополнительной дезактивации наиболее ценного оборудования с целью его повторного использования;
- захоронение радиоактивного загрязненного оборудования в хвостохранилищах, горных выработках (рудниках, карьерах) или специально отведенных местах.

Методы дезактивации включают скруббирование, водную обработку под давлением, обработку паром с применением моющих средств (например, щавелевой кислоты или других комплексообразователей), пескоструйную очистку, вакуумную или электрохимическую обработку и другие операции.

Слабозагрязненные электродвигатели, приборы, инструменты и ценные технические устройства могут найти ограниченное использование.

Жидкие радиоактивные отходы, образующиеся при дезактивации, могут быть направлены в хвостохранилище непосредственно или в определенных случаях в виде шламов после упаривания, реагентного осаждения или цементирования.

5.21. Радиационный контроль и рекультивация загрязненного металлолома

Важной проблемой является организация радиационного контроля и рекультивации радиоактивно загрязненного металлолома, образующегося в процессе работы и снятия с эксплуатации объектов добычи и переработки урановых руд. Актуальность этой проблемы обусловлена тем, что металлы являются одним из видов продукции, наиболее широко циркулируемой в хозяйственной деятельности. Неконтролируемое радиационное загрязнение лома может привести к накоплению радиоактивных веществ и повышению уровня радиоактивного загрязнения большой массы металла, в особенности на металлургических предприятиях. Необходимо также учитывать, что Россия ежегодно экспортирует несколько млн. т металлолома.

Действующие нормы, регламентирующие содержание радионуклидов в металлах, существенно различаются принятыми характеристиками и значениями радиоактивности. Для радиационной характеристики лома используются удельная активность металла, Бк/г, поверхностная активность α -, β -, γ -нуклидов, Бк/см², мощность эквивалентной дозы, мкЗв/ч.

Экспертами ЕС рекомендованы следующие допустимые значения радиоактивности лома [106]: удельная β - и γ -активность не более 1 Бк/г при общей массе лома не более 1 тыс. т, не более 10 Бк/г в любом отдельном фрагменте лома; поверхностная β - и γ -активность не более 0,4 Бк/см² для нефиксированного α -активного загрязнения.

В Англии и Японии безопасными уровнями радиоактивности лома являются соответственно 0,4 и 0,5 Бк/г. Наиболее жесткая норма на неогра-

ниченное использование радиоактивно загрязненного лома установлена в ФРГ, составляющая всего лишь 0,1 Бк/г. Вместе с тем, ограниченное использование лома допускается при его удельной активности от 0,1 до 1 Бк/г.

В ряде случаев радиоактивность лома оценивается по мощности дозы излучения, которая считается допустимой, если ее превышения над естественным фоном находятся в пределах 0,2-0,5 мкЗв/ч.

В Российской Федерации принят норматив, допускающий неограниченное использование в хозяйственной деятельности любых твердых материалов, сырья и изделий при удельной активности радионуклидов в них менее 0,3 кБк/кг [62].

Допустимые удельные активности основных долгоживущих радионуклидов для неограниченного использования приведены в табл. 5.19 [62].

Таблица 5.19

Допустимые удельные активности основных долгоживущих радионуклидов для неограниченного использования металлов

Радионуклиды	Период полураспада	Допустимая удельная активность отдельного i-го радионуклида $ДК_i$, кБк/кг
^{54}Mn	312 сут	1,1
^{60}Co	5,3 год	0,3
^{65}Zn	244 сут	1,0
^{94}Nb	$2,0 \cdot 10^4$ лет	0,4
$^{106}\text{Ru} + ^{106\text{m}}\text{Rh}$	368 сут	4,0
^{110}Ag	250 сут	0,3
$^{125}\text{Sb} + ^{125\text{m}}\text{Te}$	2,8 год	1,6
^{134}Cs	2,1 год	0,5
$^{137}\text{Cs} + ^{137\text{m}}\text{Ba}$	30,2 год	1,0
^{152}Eu	13,3 год	0,5
^{154}Eu	8,8 год	0,5
$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$	29,1 год	10,0
^{226}Ra	$1,6 \cdot 10^3$ лет	0,4
^{232}Th	$1 \cdot 10^{10}$ лет	0,3

Примечание. При наличии в металле смеси п радионуклидов значения удельных активностей отдельных радионуклидов Q_i должны удовлетворять соотношению $ZQ / ДК_i < 1$.

Измерения радиоактивности металлолома производятся с помощью разнообразных приборов и специализированных устройств.

Для контроля радиоактивности металлолома Exploranium (США, Канада), Bicron (США), Eberline (ФРГ) и Strahlenschuts (ФРГ), АТОМТЕХ (Беларусь), «Позитрон» (Украина), АСПЕКТ, НПП «Доза» и другие фирмы производят различные приборы и специализированные средства по цене от нескольких сотен до 170 тыс. долларов США. В ГНЦ РФ ЦНИИчермет разработана высокочувствительная стационарная установка для входного контроля металлолома со значительно меньшей стоимостью ~12 тыс. дол-

ларов США [106].

Контроль и обследование находящихся на складах, базах и т.п. партий лома осуществляется с помощью переносных дозиметрических и радиометрических приборов, например, дозиметров-радиометров МКС-1117 (АТОМТЕХ), RM 522 GS Dosimetr (GHS), ДСК-96В (НПП «Доза») и др., имеющих следующие характеристики [106]:

- диапазон энергий регистрируемого γ -излучения 0,05-3,0 МэВ;
- порог срабатывания сигнализации 10-20% уровня естественного поля;
- продолжительность одного измерения 1-3 с;
- рабочий диапазон значений температуры – 40°C и 40°C.

Поточный массовый контроль металлолома, загруженного в большегрузные транспортные средства (вагоны, автосамосвалы и др.), производится с помощью высокочувствительных автоматизированных стационарных установок. Так, например, на многих предприятиях и в организациях Северной Америки и Европы используются такие установки, содержащие, как правило, два крупногабаритных ($500 \times 330 \times 50$ мм) пластмассовых сцинтилляционных детектора, устанавливаемых с противоположных сторон пути движения транспортных средств с ломом, а также блоки регистрации, компьютер, сигнализатор [106]. Для уменьшения влияния фонового излучения сцинтилляторы помещаются между свинцовыми экранами. Установка обеспечивает возможность регистрации квантов в энергетическом диапазоне 50 кэВ-3,0 МэВ и быстрых нейтронов. Предусмотренная компьютерная обработка флуктуации мгновенных значений скоростей счета импульсов детекторов позволяет снизить порог обнаружения до 5 нЗв/ч.

Известен ряд эффективных технологий очистки от радиоактивных загрязнений как поверхности, так и всего объема металлолома. Так, например, для дезактивации поверхностей оборудования из нержавеющей стали, в частности из аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т, предложена их электрохимическая обработка переменным током промышленной частоты плотностью 0,6-0,7 А/см² с длительностью положительного и отрицательного импульсов и паузы между ними 0,25 периода с использованием выносного электрода. В качестве электролита служит 0,2-0,3N раствор азотной кислоты [107].

В качестве примера можно привести также термодиффузионный способ дезактивации поверхности радиационно-загрязненного лома конструкционно-стойкой стали и цветных сплавов [106]. Он заключается в нанесении на очищаемую поверхность фрагментов металлолома водных растворов специальных смесей веществ (0,1 кг/м²) путем напыления или погружения и последующем отжиге при относительно низкой температуре (500-700°C). Это приводит к образованию хорошо отделяемых от лома радиоактивных продуктов реакции в виде окарины.

Разрабатываются также новые эффективные способы дезактивации лома, позволяющие с помощью регулирования процессов раскисления, рафинирования и шлакообразования при его переплавке обеспечить необходимую степень очистки от радионуклидов при минимальном количестве шлака – вторичного радиоактивного отхода в твердом состоянии, удобного для транспортировки и захоронения.

Следует учитывать, что переплавка металлических отходов, загрязненных радионуклидами, может быть экономически оправданной в ряде случаев. Наиболее экономически выгодной является переплавка лома нержавеющей сталей для их повторного использования непосредственно на радиационных объектах. При этом предпочтительно применение технологий, позволяющих сохранить состав и свойства переплавляемых сталей.

Согласно Основным санитарным правилам..., п. 3.11.8 [62] «предназначенное для отправки на перерабатывающие предприятия загрязненное металлическое сырье после его дезактивации подлежит предварительной переплавке или иной переработке на радиационных объектах, исключающей образование вторичных радиоактивных отходов при любых вариантах дальнейшего использования переплавленного металла».

На промышленной площадке Ленинградской атомной электростанции создан первый российский комплекс по переработке низкоактивных (в основном до 30 мР/ч) металлических радиоактивных отходов (МРО) – низкоактивного металлического лома, образующегося, главным образом, на АЭС, предприятиях ядерно-топливного цикла и заводах по ремонту судов с ядерными энергетическими установками [108].

Проектная мощность комплекса составляет около 8500 т металла в год при переработке МРО в виде хромоникелевых, хромистых и углеродистых сталей и сплавов цветных металлов.

Для переработки МРО принята разработанная ЗАО «Экомет-С» природоохранная и ресурсосберегающая технология, включающая:

- разделку и фрагментацию МРО;
- глубинную дезактивацию (при необходимости, в зависимости от состава и уровня радиоактивного загрязнения, особенно если последний > 10 Бк/г по Co^{60} , > 100 Бк/г по Ru^{106});
- переплавку скрапа (лома) под слоем рафинирующего флюса (время плавления 1-2 ч) в контролируемом режиме.

Основные условия переплавки в индукционной печи позволяют осуществлять процесс непрерывно с добавкой флюса и снятием шлака.

Используемая трехступенчатая система сухой газоочистки обеспечивает уровни выбросов радиоактивных и вредных химических веществ не выше 0,01 % от их предельно допустимых значений.

Выход «очищенного» металла составляет > 90 %, а вторичных радиоактивных отходов – не более 5% в удобной и безопасной для транспортировки и захоронения форме.

Получаемые слитки «очищенного» металла после радиационного контроля направляются для неограниченного промышленного использования в качестве подшихтовочного материала при выплавке металлов.

Издержки при переработке МРО в 3-4 раза ниже, чем при их захоронении (хранении) в спецхранилище.

Окупаемость капитальных затрат – 2-4 года.

При снятии с эксплуатации объектов по переработке урановых руд оборудование после демонтажа и дезактивации может быть повторно использовано.

Одним из методов разделки металлолома кроме механической и электро-газорезки может служить технология взрывной резки, позволяющая при высокой мобильности повысить производительность труда в 10-15 раз, уменьшить себестоимость разделки в 1,2-1,3 раза и снизить степень облучения персонала [106].

В США, Канаде и других странах установлены критерии освобождения от контроля материалов, оборудования, разрешающие их неограниченное использование. Материалы, не предназначенные для использования или требующие дорогостоящей дезактивации, перемещались в выработанные карьеры и хвостохранилища вместе с отходами и отвалами.

Однако следует отметить, что существующая нормативная база не в полной мере соответствует требованиям радиационного контроля лома [109]. В связи с этим для уменьшения вероятности регионального и транс-континентального распространения лома и товарного металла с повышенной радиоактивностью необходимо создание единой международной правовой и нормативной базы, стандартизация, унификация методик и измерительных (приборных) средств, унификация в определении (выборе) критериев радиационной чистоты для неограниченного, подконтрольного и ограниченного использования радиоактивного лома, его сбора, обезвреживания, и вывоза на полигоны промышленных отходов, захоронения, переработки с дезактивацией и др.

5.22. Мероприятия по защите и восстановлению окружающей природной среды на предприятиях, связанных с добычей и переработкой урановых руд

Приаргунское производственное горно-химическое объединение

АООТ «Приаргунское производственное горно-химическое объединение» является сложным многофункциональным производством, в состав которого входят:

- урановые рудники, обеспечивающие добычу урановой руды;
- гидрометаллургический и сернокислотный заводы;
- уртуйское управление, обеспечивающее добычу угля для нужд Краснокаменской теплоэлектростанция (ТЭЦ) и марганцевой руды для

технологического процесса переработки урана;

- краснокаменная ТЭЦ;
- ремонтно-механический завод (РМЗ);
- сопутствующие производства.

Вследствие производственной деятельности выделено значительное количество твёрдых, жидких и газообразных отходов, особенностью которых, как правило, является радиоактивность и химическая токсичность.

Добыча урана проводилась с 1968 г. двумя карьерами (оба отработаны) и тремя подземными рудниками. Переработка руд производится с 1974 г. на гидрометаллургическом заводе методом сернокислотного выщелачивания с извлечением урана по сорбционно-экстракционной схеме. С начала 90-х годов XX-го века бедные руды перерабатываются также методами шахтного и кучного выщелачивания [110].

Производство урана. Основная часть производства обеспечивается традиционной подземной добычей с переработкой руды на ГМЗ. Главный объект добычи в последнее время – относительно богатые руды (содержание урана свыше 0,3%) рудника 1 (месторождения Антей в гранитах и Стрельцовское в трахидацитах).

Состояние окружающей среды. Общая характеристика отходов приведена в табл. 5.20 [4].

Таблица 5.20

Отходы производства

Тип отходов	Площадь, га	Кол-во, млн. т	Содержание U, %	Радиоактивность, $\text{п} \cdot 10^{-9} \text{ Ки/кг}$	Эманация радона, $\text{п} \cdot 10^{-3} \text{ Ки/м}^2$ в год
Хвостохранилище ГМЗ	600	40,0	0,009	30-750	0,93-23,2
Хвостохранилище СКЗ	320	5,6	Следы	30-250	–
Хвосты радиометрической сортировки	48	8,0	0,012	27-350	0,84-11,0
Площадка КВ	270	28,0	0,009	27-350	0,84-11,0
Отвалы пород	80	28,0	0,002	27-80	0,84-2,50
Вскрышные породы карьеров	275	190,0	0,001	27-80	0,84-2,50

Общая площадь радиоактивного загрязнения составляет 842 га: 723 га в промышленной зоне с уровнем радиоактивности 60-240 мкР/час и 119 га в СЗЗ и зоне наблюдения с активностью до 60 мкР/час [4].

Анализ и оценка техногенных воздействий предприятия за двадцатипятилетний период его деятельности устанавливает две главные опасности для окружающей среды:

- накопление твердых и жидких радиоактивных отходов;
- загрязнение природной гидрографической и гидрогеологической сети, создающее потенциальную угрозу для водоснабжения.

Одним из основных объектов, вызывающих загрязнение подземных

вод, являются хвостохранилища промплощадок гидрометаллургического и сернокислотного заводов общим объемом 300 млн. м³ и активностью 9000 Ки.

Горные отвалы. При проведении горных работ происходят:

- газо-аэрозольные выбросы в атмосферу вредных химических и радиоактивных веществ при проветривании подземных горных выработок и проведении взрывных работ;
- излив загрязненных шахтных вод;
- накопление отвалов бедных руд и пустых пород.

Отработка руд в настоящее время осуществляется только подземным способом. На каждую тонну добываемой руды приходится 0,2-0,4 тонны пород и забалансовых руд. За время деятельности предприятия на 30 отвалах накоплено более 200 млн. тонн породы и более 2,7 млн. тонн забалансовых руд. На штабелях КВ размещено более 5,6 млн. тонн забалансовых руд. В целом отходами данной группы занято более 340 гектаров земель [111].

Основная часть пустых пород не попадает в категорию радиоактивных отходов. Тем не менее, она может явиться источником загрязнения атмосферы, почвы и воды. Следует отметить, что объёмные концентрации радона и долгоживущих альфа-нуклидов на расстоянии 100-250 м от отвалов приближаются к фоновым значениям. Мощность экспозиционной дозы гамма-излучения уменьшается от 50-100 кР/ч на отвале, до 20-25 мкР/ч на расстоянии 200-250 м. Таким образом, устанавливаемая вокруг отвалов СЗЗ шириной не менее 500 м позволяет обеспечить необходимые санитарно-гигиенические нормативы в воздухе и в почве.

Шахтные воды. Шахтные воды радиоактивны, бактериально заражены и имеют высокую степень минерализации, их общий объём превышает 8,5 млн. м³/год. С 1993 года на предприятии полностью прекращен сброс неочищенных шахтных вод на земную поверхность. Для этой цели спроектирована и введена в эксплуатацию установка очистки шахтных вод и водоснабжения цеха рудоподготовки производительностью 1000 м³/час, работающая по осадительной схеме с применением следующих химвеществ – извести, полиакриламида и железного купороса. Установка предназначена для очистки от взвешенных веществ, радионуклидов уранового ряда, тяжелых металлов, марганца и урана. Эффективность очистки от урана, марганца и радионуклидов более 90%.

Около 5,4 млн. м³ очищенной шахтной воды ежегодно используется для нужд гидрометаллургического завода, а остальные 2,6 млн. м³ сбрасываются в систему Умыкейских озер. Закладочная смесь для заполнения подземных горных выработок приготавливается с её использованием. В других направлениях (сельское и коммунальное хозяйство и др.) очищенная шахтная вода в настоящее время использоваться не может. В связи с этим, на предприятии проводятся работы, направленные на совершенство-

вание работы установки очистки шахтных вод и повышения эффективности их очистки.

Гидрометаллургический завод. При извлечении урана на гидрометаллургическом заводе в окружающую среду переходит значительное количество твердых, жидких и газообразных отходов. Это связано не только со значительными объемами переработки урансодержащих руд (до 3500 тонн руды в сутки), но и с потреблением значительного количества воды, применяемой для технологии (до 3-4 м³ на тонну выщелачиваемой руды). В производственном цикле используется только очищенная шахтная вода.

Концентрация газо-аэрозольных выбросов долгоживущих альфануклидов, выбросов радона и продуктов его распада, рудной пыли невысока. Чаще всего содержащиеся в выбросах нерадиоактивные вредные химические вещества (ВХВ) могут в гораздо большей мере осложнить экологическую обстановку. В связи с этим, применительно к гидрометаллургическому заводу установлены предельно допустимые нормы выбросов ВХВ для каждого источника загрязнения.

Хвостохранилища. Хвостовое хозяйство ГМЗ располагает двумя хвостохранилищами: Верхним и Средним. Они занимают площадь 3766 тыс. м² и вмещают около 50 млн м³ отходов. Содержание урана в твердой фазе хвостовой пульпы составляет 0,01%. В последние годы сброс хвостовой пульпы ГМЗ осуществляется только в Верхнее хвостохранилище. В хвостохранилище Среднее поступала хвостовая пульпа во время ремонтных работ на пульповоде. В табл. 5.21 приводятся общие характеристики хвостохранилищ, а в табл. 5.22 и 5.23 – химический состав жидких и твердых отходов, а также подземных вод в скважинах водоперехвата [112].

Таблица 5.21

Объемы заполнения хвостохранилищ

Показатели	Хвостохранилище Верхнее	Хвостохранилище Среднее	Огаркохрани- лище СКЗ
Отметки гребня дамбы, м	706	660	648,8
Отметка уровня воды, м	697,8	656,7	642,3
Разрешенная отметка, м	698	658	646,1
Отметка укладки краин, м	699	659	347,7
Объем заполнения, тыс. м	46055	3377	6179
Площадь заполнения, тыс. м ²	3025	741	1251
Площадь зеркала, тыс. м	1775	384	1021

Обращение с отходами. Система охраны окружающей среды АООТ ППГХО включает в себя [111]:

- отдел охраны окружающей среды, координирующий деятельность всех служб и подразделений в данном направлении;
- соответствующие службы подразделений, решающие вопросы контроля атмосферы в производственных помещениях и горных выработ-

ках, контроля вредных химических веществ в образующихся жидких отходах;

- службу радиационной безопасности, радиэкологии, контроля промышленных отходов
- в атмосфере, почве, в поверхностных и подземных водах ВХВ.

Таблица 5.22

Химический состав поверхностных вод хвостохранилищ (х/х) и вод скважин водоперехватов, мг/л (радионуклиды в Ки/л 10^{-11})

Компонент	Сбросная вода ГМЗ	Осветленная вода х/х Среднее	Х/х Верхнее		Огаркохранилище		Подземная вода пади Широндукуй
			оборотная вода	скважины водоперехвата	скважины водоперехвата	сбросная вода	
pH	5,7	6,9	5,9	6,6	7,4	3,0	7,0
NH ₄	401	49	92	17,4	7,5	14,5	7,4
SO ₄	9110	5760	8841	4100	70	4376	2462
NO ₃	333	571	492	161	20	328	205
F	136	27	152	1,61	3,4	32	1,16
Fe	80	5	18	0,1	3,4	229	20,4
Pb	0,23	0,2	0,24	<0,2	0,07	0,75	0,28
Cu	0,2	0,2	<0,2	<0,2	0,1	67,0	0,5
Zn	13	0,43	14	<0,2	0,17	173	0,2
U	1,68	0,25	0,9	0,14	0,05	0,39	0,35
Mn	1256	370	1270	8,0	0,6	90	0,13
As	0,6	0,55	0,56	–	–	5,5	<0,5
²²⁶ Ra	2,66	0,63	2,28	0,33	1,21	0,91	0,27
²³⁰ Th,	9,13	3,88	6,29	–	5,12	2,79	–
²¹⁰ Po	4,37	1,35	2,66	–	1,11	1,18	–
²¹⁰ Pb	4,7	1,58	3,1	–	1,31	1,26	–

Примечание. Прочерк - компонент отсутствует.

Таблица 5.23

Химический состав твердых отходов ГМЗ и СКЗ (1999 г.)

Компонент, % (Бк/кг для радионуклидов)	Хвосты ГМЗ	Огарки СКЗ
SiO ₂	62.6	11.18
Al ₂ O ₃	11.8	3.48
CaO	7.4	2.5
CaF ₂	1.06	0.35
Fe ₂ O ₃	4.13	75.8
S. общ.	2.86	4.02
Zn	0.016	0.21
Cu	0.005	0.37
²²⁶ Ra	5180	55
²³⁰ Th,	35431	1066
²¹⁰ Po	40774	736
²¹⁰ Pb	32449	1058

Плановые годовые лимиты размещения твердых отходов и водоотвода для предприятия составляют: забалансовые руды – 150 тыс. тонн, пустые породы – 300 тыс. тонн, сброс очищенных шахтных вод – 2 800 тыс. м³, общий сброс сточных вод – 22 500 тыс. м³.

С целью снижения отрицательного воздействия горных отвалов на окружающую среду проводятся следующие мероприятия:

- орошение пылящих поверхностей отвалов и подъездных дорог;
- рекультивация отработанных отвалов;
- утилизация безрудных отвалов для внутри производственной деятельности (для сооружения дамб, для дорожного и гидротехнического строительства);
- развитие системы кучного выщелачивания забалансовых «бедных» руд.

Проблема утилизации пустой породы уранового производства и рекультивации отвалов является актуальной для предприятия, требующей своего решения в ближайшее время. Утвержден проект рекультивации карьеров Тулукуй и Красный Камень – первых отработанных месторождений Стрельцовского района. Однако его реализация затруднена по экономическим и технологическим соображениям.

Одной из главных проблем предприятия является водопользование и водоотдача. В настоящее время все источники воды (хозбытовые стоки, промстоки ТЭЦ, очищенные шахтные воды) отводятся в систему сточных озер Умыкейской системы; 69% откачиваемых из шахт вод используется в технологическом процессе гидрометаллургического завода, а остальные 31% после очистки отводятся в Умыкейские озёра. Дальнейшее совершенствование и модернизация систем оборотного и повторного водоснабжения, а также очистки технических и шахтных вод позволит полностью отказаться от технического водоснабжения из реки Аргунь и законсервировать водохранилище, вернуть избыток очищенных хозбытовых стоков в реку Аргунь, а также сократить объемы сточных озер Умыкейской системы.

Хвостохранилище предприятия потенциально наиболее опасно среди рассмотренных объектов в связи с большими объемами отходов и переполнением секций. На предприятии ведутся работы по:

- укреплению тела дамб хвостохранилищ, повышению гребня, повышению отметок экранирования ложа дамб;
- строительству защитной дамбы перед водозаборами питьевой воды;
- строительству скважин водоперехвата ниже дамбы хвостохранилища;
- разработке системы гидрогеологического мониторинга [111].

В 1997 г. удалось остановить продвижение фронта загрязненных вод (по сульфат-иону) в пади Широндукуй за счет ввода в эксплуатацию новых

и увеличения мощности водопонижающих скважин.

Снижению концентрации радионуклидов способствуют следующие мероприятия:

- а) ограничение количества источников выбросов за счет перекрытия недействующих шахтных стволов, шурфов и вентиляционных скважин;
- б) перекрытие недействующих шахтных выработок специальными перемычками и покрытие горных выработок торкретбетоном;
- в) полное влагонасыщение «хвостов» и поверхностей пляжей хвостоогарко-золохранилищ для предотвращения пыления;
- г) повышение КПД электрофильтров ТЭЦ с целью сокращения выбросов золы в атмосферу.

Мониторинг. Экологический мониторинг на АОТ ППГХО осуществляется лабораторией радиационной безопасности и лабораторией контроля промышленных отходов и радиохимии.

Атмосфера. В настоящее время организован ряд постоянных пунктов для мониторинга атмосферы. На них проводится регулярное определение концентраций наиболее токсичных химических элементов – ^{222}Rn , долгоживущих альфа-нуклидов урана природного, ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{210}Po и ^{210}Pb .

Экологическая обстановка по радиационному фактору и общетоксичным химическим веществам в настоящее время соответствует санитарным нормам и требованиям экологической безопасности. Отдельные превышения норм не связаны напрямую с урановым производством.

Анализ около 500 проб воздуха в год в г. Краснокаменске показывает, что лишь в отдельных случаях отмечаются незначительные превышения в нем концентраций аммиака и диоксида серы.

Ведется также контроль за содержанием вредных веществ (пыль, NO_x , NH_3 , SO_2) в зонах кучного выщелачивания, хвосто- и огаркохранилищ. Отмечаются эпизодические превышения ПДК по пыли. Максимальные выбросы оксида азота и диоксида серы относятся к ТЭЦ и СКЗ.

Техногенные дозы облучения населения, обусловленные деятельностью объединения, не превышают 1 мЗв/год. Уровни вредных факторов на рабочих местах рудников и ГМЗ определяются отдельно для каждого вида работ. Отмечаются незначительные превышения по скрытой энергии излучения и долгоживущим радионуклидам для очистных, камерных и транспортных работ; по мощности дозы излучения – для очистных работ [111].

Водные ресурсы. Осуществляется контроль и оценка воздействия объектов на уровень и химический состав подземных вод. Общее количество наблюдательных скважин – 111. В целом уровень загрязнения подземных вод определяется влиянием атмосферных осадков и фильтрационными потерями из хвостохранилищ. В 1998 г., например, было отобрано 326 водных проб и сделано 7800 элементоопределений.

Качество питьевой воды соответствует санитарным требованиям за исключением ионов фтора, присутствующих изначально в повышенных

концентрациях.

Твердые отходы и охрана земель. Для предотвращения загрязнения земель проводится мониторинг в СЗЗ хвостохранилища ГМЗ с СКЗ (42 пикета) и ТЭЦ (8 пикетов). Исследования включают систематический контроль состава и физических характеристик отходов, оценку объемов и площадей хвостохранилищ и т.д.

С 1999 г. осуществляется почвенно-растительный мониторинг в СЗЗ хвостохранилищ ГМЗ.

Затраты на природоохранные мероприятия. Приаргунское объединение, являясь многофункциональным производством, включает урановые (рудники, ГМЗ, хвостохранилище) и неурановые вспомогательные подразделения (ТЭЦ, угольный и марганцевый карьеры, СКЗ и т.д.), каждое из которых требует проведения определенных природоохранных мероприятий. Некоторые из них приведены в табл. 5.24 [4].

Следует отметить, что затраты, непосредственно относящиеся к урановому производству, составили около трети от общих экологических затрат в 1999 г. Основные расходы относятся к переработке отходов, совершенствованию производственных мощностей и восстановлению территорий в пределах ГМЗ, хвостохранилищ, отвалов и рудников.

Лермонтовское рудоуправление. Первой организацией по добыче урана методом ШВ было Лермонтовское рудоуправление. Оно расположено в 1,5 км от г. Лермонтова, Ставропольского края. Район включает два отработанных месторождения жильного типа – Бештау и Бык. Они обрабатывались с 1950 г. двумя рудниками. Рудник 1 (Бештау) был закрыт в 1975 г., а рудник 2 (Бык) в 1990 г. Руды перерабатывались с 1954 г. на местном гидрометаллургическом заводе методом сернокислотного выщелачивания, а с 1965 по 1989 гг. также методами шахтного и кучного выщелачивания. Хвостохранилище состоит из нескольких секций, занимает площадь 118 га и вмещает 17 млн. тонн отходов.

Таблица 5.24

**Затраты на природоохранные мероприятия в 1999 г. и план на 2000 г.
(тыс. рублей)**

Мероприятия	1999 г.	2000 г.
Охрана атмосферного воздуха	13142	7743
в т.ч. относящиеся к урану	48	978
Охрана водных ресурсов	2948	44656
в т.ч. относящиеся к урану	1712	1128
Охрана земельных ресурсов и обращение с отходами	9257	35673
в т.ч. относящиеся к урану	3704	25970
Мониторинг	563	1064
ВСЕГО	25347	89648
в т.ч. относящиеся к урану	6027	29140

Состояние окружающей среды. Площадь радиоактивного загрязнения составляет 134 га, из них 79,7 га хвостохранилище ГМЗ и 54,4 га шахтные отвалы (табл. 5.25).

Таблица 5.25

Площади и объемы радиоактивного загрязнения

Отходы	Площадь, га	Количество, тыс. т	Альфа-активность, Ки	Бета-активность, Ки
Хвостохранилище	79,7	14 047*	26 998	18 624
Отвалы рудника 1	36,0	4 425	1 353	2 343
Отвалы рудника 2	18,4	3 961	830	586
ВСЕГО	134,1	22 433		

Главным источником радиоактивного загрязнения является эманация радона-222 из хвостохранилища и миграция вод, загрязненных радионуклидами в гидрографическую сеть (табл. 5.26).

Таблица 5.26

Содержание радона-222 и объем его поступления в воздушную среду

Участок	Радиация, мкР/час	Содержание радона-222		Поступление радона, Ки/год
		Бк/л	Ки/л $\times 10^{-10}$	
Хвостохранилище Отвалы рудника 2 (Бык)	120-230	2,7-12,0	0,7-3,2	125
	40-100	2,0-7,0	0,5-1,9	35

Загрязнение грунтовых вод имело место в связи с просачиванием отходов из хвостохранилища в первый от поверхности водоносный горизонт, особенно в первые годы работы завода. Среднее годовое содержание урана в водоносном горизонте, приуроченном к мергелям эоцена, составило $30 \cdot 10^{-6} + 94 \cdot 10^{-6}$, достигая $170 \cdot 10^{-6}$ г/л в некоторых наблюдательных скважинах (против естественного фона от $7 \cdot 10^{-6}$ до $25 \cdot 10^{-6}$ г/л). В настоящее время состав грунтовых вод восстановился до первоначального состояния [113].

Обращение с отходами. Рудник 1 (Бештау). Частичная рекультивация отвалов проведена в 1993-1994 гг. Установка по очистке шахтных вод, установленная в 1993 г., в настоящее время не работает (шахтные воды содержат $< 2,2$ мг/л урана).

Рудник 2 (Бык). Рекультивация отвалов проведена примерно на 30%. Завершена рекультивация отвалов после кучного выщелачивания.

ГМЗ. Проведена дезактивация оборудования и помещений ГМЗ, используемых при переработке апатита.

Хвостохранилище. Главные положения проекта реабилитации и закрытия хвостохранилища:

- организация специальной экологической службы;
- укладка 1,5 м слоя фосфогипса и последующего дренажного слоя;

- расширение сети наблюдений и реконструкция системы мониторинга;
- разработка системы отвода ливневых вод.

Мониторинг. Состояние атмосферы и различных водных источников (грунтовые, ливневые, шахтные воды, воды хвостохранилища и ГМЗ) регулярно контролируются на содержание радионуклидов экологической лабораторией предприятия (табл. 5.27).

Таблица 5.27

Содержание радона-222 в приповерхностном слое воздуха

Участок	Экспозиционная доза, мкР/час	Концентрация радона-222, Бк/м ³
Хвостохранилище, дамба 4		
Северный угол	130-210	2700-3000
Различные участки	200-230	4000-12000
Рудник 2 и ГМЗ		
Устье штольни	40	17 000
Участки шахты (штольни)	15-100	2000-71 000
Рекультивированные отвалы	46	3000
Нерекультивированные отвалы	95	3000
Рекультивированный рудный склад	38	–
Нерекультивированный рудный склад	620	800

Краткий перечень мероприятий, которые планируется осуществить на предприятии:

1. Сбор и оценка аналитических данных по поверхностным и подземным водам, полученным за последние три года по промзоне и районам месторождений.
2. Всесторонняя оценка данных по гражданскому водоснабжению и источникам минеральных вод в районе.
3. Отбор и анализ проб поверхностных и подземных вод с использованием новейших технологий в пределах промплощадки и прилегающей территории, хвостохранилища и районов месторождений, включая пробы самоизливающихся шахтных вод, очищенных с помощью сорбционных колонн.
4. Гамма-спектрометрические исследования на промплощадке и на прилегающей территории.
5. Дозиметрические исследования для радиоэкологического контроля промплощадки, а также поверхности хвостохранилища.

5.23. Влияние ШВ на качество подземных вод

В качестве примера может служить влияние деятельности рудника №3 месторождения Киик-Тал (период опытных работ и эксплуатации 1973-

1987 гг.), расположенного в южных предгорьях северо-восточного замыкания хр. Моголтау (правобережье реки Сырдарьи близ г. Худжанда, Таджикистан), на качество подземных вод.

По действующим природоохранному и водному законодательствам контроль состояния водной среды, подвергшейся техногенным воздействиям, обеспечение ее рационального использования и проведение необходимых рекультивационных мероприятий возлагается на предприятия, осуществляющие указанные действия и водопользование.

В соответствии с этим в 1973-1993 гг. в ПО «Востокредмет» проводились гидрогеохимические исследования качества подземных вод на территории, прилегающей к руднику №3.

Краткая геолого-гидрогеохимическая характеристика участка

В строении предгорного осадочного шлейфа, на котором гипсометрически ниже рудника №3 расположена правобережная часть г. Худжанда, принимают участие валунно-галечные, гравийно-галечные, гравийно-щебнистые отложения изверженных, метаморфических и осадочных пород с суглинистым или супесчаным заполнителем, песчаники и глины плиоцендревнечетвертичного и средневерхнечетвертичного возраста. Названные аллювиально-пролювиальные рыхлые образования, с угловым и стратиграфическим несогласием перекрывая палеозойские гранитоиды кристаллического фундамента, под разными углами падают в южном направлении в сторону современного русла реки Сырдарьи.

В пределах района выделяются два водоносных комплекса:

1. Водоносный комплекс четвертичных отложений. Глубина залегания подземных вод изменяется от 3,0-11,0 до 68,0 м. Дебит скважин составляет 4-7 л/сек. По мере приближения к реке Сырдарье дебит возрастает до 12-30 л/с. Удельный дебит – 5-7 л/с. Кф = 10 м/сут. По химическому составу воды гидрокарбонатно-кальциевые (у реки), на большей части территории – сульфатно-натриевые, в северной части участка – хлоридно-сульфатно-кальциевые и сульфатно-натриевые или кальциевые.

2. Воды палеозойских отложений. Распространены непосредственно на площади уранового месторождения Киик-Тал и сопредельных территориях; отмечены в естественных родниках, горных выработках, а также в наблюдательных скважинах. По морфогенетической принадлежности эти воды относятся к типу трещинных и трещинно-жильных. Главным и единственным источником питания этих вод являются атмосферные осадки (средненоголетняя величина – 163 мм).

Неизмененные подземные воды рассматриваемого комплекса имеют достаточно высокую степень минерализации – величина сухого остатка изменяется в пределах 0,9-1,8 г/л.

Своеобразие химического состава подземных вод обусловлено петрографическими особенностями гранитоидного массива, слагающего основную часть хр. Моголтау, а также значительным количеством наложенных

на него минерализованных зон, рудопроявлений и месторождений редких и радиоактивных элементов, к которым относится и месторождение Киик-Тал. На данной территории трещинные подземные воды хр. Моголтау (особенно его южного склона) значительно обогащены редкими и радиоактивными элементами, в частности, ураном. По данным опробования геологоразведочных скважин и горных выработок уранового месторождения Киик-Тал до начала его разработки (1969-1973 гг.), концентрация урана в трещинных водах массива, вмещающего месторождение, составила от $4 \cdot 10^{-3}$ до $1,8 \cdot 10^{-2}$ г/л (4-18 мг/л), а непосредственно в рудных телах до 70-80 мг/л и более. В то же время за пределами массива гранитоидов, содержащих урановую минерализацию, содержание урана в водах рудников не превышало $(1,0-2,8) \cdot 10^{-5}$ г/л. Содержание радия в природных водах южного склона несколько повышено (от $5 \cdot 10^{-13}$ до $1,2 \cdot 10^{-12}$ г/л) по сравнению с его концентрацией за пределами этой территории. Для трещинных вод южного склона хр. Моголтау характерны также повышенная минерализация (до 2 г/л), содержание SO_4^{2-} (до 900 мг/л), Cl^- (до 350 мг/л), NO_3^- (до 60 мг/л) и общая жесткость (до 15 мг-экв./л) (табл. 5.28).

Краткие сведения о технологии ШВ на руднике МвЗ месторождения Киик-Тал

Одним из источников дополнительного поступления загрязняющих компонентов в подземные воды являлся рудник №3, где использовался метод сернокислотного ШВ урановых руд.

При подготовке рудных блоков к отработке бурились закачные скважины глубиной 70-200 м с промывкой. В качестве промывочной жидкости использовалась техническая вода, соляной раствор с удельным весом 1,5-1,7 г/см³ (глинистый раствор с добавкой КМЦ – карбоксиметилцеллюлозы).

В процессе эксплуатации периодически проводилась чистка скважин 10-15% HCl с добавками полифосфата натрия. Активную макрооснову выщелачивающего раствора представляла серная кислота, среднее содержание которой составляло 4,6 г/л.

Продуктивные растворы собирались на штольневых горизонтах и подавались для переработки на сорбционные установки, где при десорбции использовалась азотная кислота.

Спорадическое и незначительное по концентрациям, как правило, не превышающее ПДК, присутствие в ореольных водах таких химических компонентов, как марганец, фтор, свинец, не участвующих в технологическом цикле, объясняется выщелачиванием их из околожильных рудовмещающих пород вследствие активации последних сернокислыми растворами.

Таблица 5.28

Химический состав трещинных вод (по данным опробования в горных выработках) и технологических растворов ШВ на месторождении Киик-Тал

Объекты и сроки опробования	Минерализация, г/л	pH	SO ₄ ⁻² , г/л	Cl ⁻ , г/л	NO ₃ ⁻ , г/л	Жесткость общая, мг/л	U ²³⁸ , мг · экв/л	Ra ²²⁶ , г/л
Устье шт. №1, 1972 г.	1,33	8,1	0,664	0,079	0,058	12	0,17-3,6	5 · 10 ⁻¹³
Устье шт. 203 п.н.3, 1972 г.	1,57	7,7	0,865	0,103	0,011	14	8-16	1,2 · 10 ⁻¹²
Блок 1штр,203А, п.н.8 и 9, 1973 г.	1,66	6,8	0,899	0,083	0,007	15	10-18	1,2 · 10 ⁻¹²
Блок, кв.203,п.н.10, 1973 г.	1,54	8,1	0,839	0,102	0,007	10	10-18	1,2 · 10 ⁻¹²
Шт.1, п.н.1 ср. из проб, 1973 г. (до ШВ)	1,78	7,5	0,795	0,346	0,048	10,9	4-6	1,2 · 10 ⁻¹²
Технологические растворы (среднее за период работы 1973-1987 гг.)	4,968	6,8	2,984	0,213	0,051	55,6	33	1,2 · 10 ⁻¹²
Устье шт.2 до сорбционной колонны (1988-1992 гг.)	1,0-4,2	—	1,200	0,214	0,118	—	14-32	(0,4-3,7) · 10 ⁻¹¹
Сброс в ФИП (фильтрационно-испарительные прудки) после сорбционной колонны (1988-1992 гг.)	1,0-2,4	—	1,200	0,214	0,128	—	0,1-4,0	(0,1-2,9) · 10 ⁻¹¹
ПДК	1,0(1,5)	5,0-9,0	0,500	0,350	0,045	7,0(10,0)	1,8	5,4 · 10 ⁻¹¹

Примечание. Прочерк – нет данных.

За период опытных работ и промышленной отработки месторождения Киик-Тал с 1973 г. по 1987 г. в недра эксплуатационных блоков было закачано порядка 8600 тыс. м³ рабочих растворов со средним содержанием серной кислоты около 4,6 г/л и переработано на сорбционной установке 11625 тыс. м³ продуктивных растворов и обогащенных ураном природных (шахтных) вод со средним содержанием урана 33 мг/л и другой минерализацией, представленной в табл. 5.29.

Таблица 5.29

**Характеристика природных вод и технологических растворов ШВ рудника №3
месторождения Киик-Тал**

Параметры и компоненты	Природные воды	Технологические растворы
Жесткость общая	10,9	55,6
Жесткость карбонатная	3,4	12,9
pH	7,5	6,8
Хлориды	346,3	260,0
Сульфаты	794,6	2371,2
Ca ⁺²	180,8	838,6
Mg ⁺²	18,4	163,2
Нитраты	47,8	179,3
Аммиак	0,3	4,4
Сухой остаток	1780	5036
CO ₃ ²⁻	9,0	4,5
HCO ₃ ⁻	180,8	780,8
Fe	1,10	1,25
Na ⁺	200	840
Ka ⁺	3,0	6,0
Cu, Al, Pb	очень мало или следы	очень мало или следы

Примечание. Жесткость в мгэкв/л, остальные компоненты в мг/л

Переработанные растворы доукреплялись серной кислотой и возвращались в недра эксплуатационных блоков. Избыток растворов, образующийся за счет притока шахтных вод, с расходом 15-40 м³/час в период опытных работ и эксплуатации месторождения Киик-Тал, сбрасывался в специальные отстойники и фильтрационно-испарительные прудки (ФИП). Характеристика сбросных вод представлена в табл. 5.30.

Таблица 5.30

Динамика и характеристика химического состава шахтных вод после сорбции

Годы	Объем сбросных вод, тыс. м	Минерализация, мг/л (т)	Сульфаты, мг/л (т)	Хлориды, мг/л (т)	Нитраты, мг/л (т)	Примечания
1	2	3	4	5	6	7
1973-1975	82,6	3094 (255,6)	1433(118,4)	185,(15,3)	145(12,0)	Обобщенные данные за период опытных работ
1976	32,6	9683(315,7)	5192(169,3)	137(4,5)	114(3,7)	
1977	124,4	5399(671,5)	2998 (372,9)	180(22,4)	251 (31,2)	
1973-1977	239,6	5187* (1242,8)	2757* (660,6)	176* (42,2)	196* (46,9)	
1978	237,9	4784(1138,2)	2684 (638,5)	164 (39,0)	95 (22,6)	
1979	301,8	5916(1785,7)	3956(1194,1)	116(35,)	20 (6,0)	
1980	281,2	5782(1625,6)	3207(901,6)	116 (32,6)	43(12,1)	
1981	318,8	6438(2052,1)	4747(1513,1)	160(51,0)	31 (9,9)	
1982	301,1	6243 (1879,5)	4095(1232,8)	220(66,2)	68 (20,5)	

Продолжение табл. 5.30

1	2	3	4	5	6	7
1983	361,7	6408(2317,9)	3572 (1292,0)	254(91,9)	10(3,6)	Переработка растворов осуществлялась без сброса вод
1984	370,8	3467(1285,6)	2022 (749,8)	294(109,0)	43 (15,9)	
1985	637,8	2865 (1827,3)	1446 (922,2)	336(214,3)	28 (17,9)	
1986	—	—	—	—	—	
1987	—	—	—	—	—	Обобщенные данные за период промышленной отработки
1978-1987	2811,1	4949* (13911,8)	3004* (8444,1)	216* (606,4)	39* (108,5)	
1973-1987	3050,6	4968*(15154,6)	2984*(9104,7)	213*(648,6)	51* (155,4)	Обобщенные данные за весь период работы рудника
1988	132,2	1700(224,7)	837(110,7)	261 (34,5)	84(11,1)	В расчет объемов приняты максимальные расходы шахтных вод
1989	131,4	1700(223,4)	670 (88,0)	159(20,9)	60(7,9)	Обобщенные данные за период после ликвидации рудника
1990	131,4	1350(177,4)	623 (81,9)	117(15,4)	50(6,6)	
1991-1993	394,2	1200(315,4)	680(268,1)	113(44,4)	39(15,3)	
1988-1993	789,2	1488* (1098,6)	703* (548,6)	163*(115,2)	58* (40,9)	
1973-1993	3839,8	4456*(16253,2)	2649*(9653,3)	205*(763,8)	52* (196,3)	Обобщенные данные за весь период от начала опытных работ до конца 1993 г.

Примечание: * - средневзвешенные значения

После закрытия рудника в 1987 г. шахтные воды подавались в сорбционную колонну, где очищались от урана, а затем сбрасывались в ФИП, заполненные известковым щебнем, где эти воды нейтрализовались и частично очищались от избыточной минерализации, после чего через днище и плотину фильтровались в водоносный горизонт четвертичных отложений правобережья реки Сырдарьи. В процессе фильтрации происходило дальнейшее снижение минерализации за счет реакции сульфатов с вмещающими породами и дополнительного разбавления шахтных вод природными водами в процессе поступательного движения их в шлейфе четвертичных отложений к области основной разгрузки.

Результаты гидрогеохимических исследований

Рудник №3 был источником возможных загрязнений (минерализация, сульфат-ион) подземных вод с 1973 г. по 1987 г. Он и являлся основным объектом исследований экологической службы ПО «Востокредмет» на протяжении двух десятилетий (1973-1993 гг.). За этот период была создана специальная сеть нагнетательных скважин; проведены регулярные режимные наблюдения и систематический анализ получаемых гидрогеохимических данных; а также анализ технологических особенностей и динамики эксплуатации рудника; выявлены основные источники загрязнения, не связанные с деятельностью рудника (предприятия местной промышленности, коммунальные и агрохимические объекты); выполнено математическое моделирование фильтрации подземных вод и пр.

В результате проведенного комплекса исследований установлено, что за период опытных работ и эксплуатации месторождения Киик-Тал в ФИП было сброшено – 3050 тыс. м³ шахтных вод и растворов ШВ со средним расходом 24,8 м³/ч, средней минерализацией порядка 5 г/л и средними содержаниями (мг/л): сульфатов – 3000, хлоридов – 213, нитратов – 51.

После прекращения добычных работ дебит шахтных вод снизился до 12-15 м³/час. В период 1988-1993 гг. в водоносный комплекс дополнительно поступило – 790 тыс. м³ шахтных вод со средней минерализацией порядка 1,5 г/л и средними содержаниями (мг/л): сульфатов – 700, хлоридов – 163, нитратов – 58.

Таким образом, по состоянию на конец 1993 г. общий объем поступивших из месторождения загрязненных подземных вод составил – 3840 тыс. м³, а дополнительная масса солей превысила 16 тыс. т, в том числе сульфатов – 9650 т, хлоридов – 763 т, нитратов – 196 т (табл. 5.30).

Основная масса солей, вынесенных в подземные воды (93%), пришла на период опытных работ и эксплуатации рудника. После прекращения добычных работ, наряду с резким уменьшением объема сбросовых вод весьма существенно упал и уровень их минерализации – с 5 до 1,2 г/л, что практически соответствует фоновым значениям для трещинных вод месторождения Киик-Тал (табл. 5.28 и 5.30). Объем рудничных вод повышенной (против фоновой) минерализации по отношению к общему объему подземных вод в данной области фильтрации не превысил 4%.

Проникновение загрязненных растворами ШВ рудничных вод в четвертичный комплекс привело к увеличению средних значений общей минерализации и содержаний основных макрокомпонентов подземных вод. Расчет результатов смешения шахтных вод рудника №3 с природными водами четвертичного комплекса представлен в табл. 5.31.

В результате сопоставления расчетных значений минерализации и содержаний основных макрокомпонентов (табл. 5.31) с фактическими значениями этих компонентов, была оценена доля участия рудничных вод в формировании гидрохимического состава четвертичного водоносного

комплекса, %:

- по общей минерализации – 12;
- по сульфатам – 18,7;
- по хлоридам – 1,7;
- по нитратам – 2.

Таблица 5.31

Результаты смешения шахтных вод рудника №3 с природными водами четвертичного комплекса

Объекты	Объемы, тыс. м	Ми- не- рали- зация, г/л	Сум- марная масса солей, т	Сульфаты		Хлориды		Нитраты	
				со- дер- жа- ние, мг/л	масс са, т	со- дер- жа- ние, мг/л	масс са, т	со- дер- жа- ние, мг/л	масс са, т
Природные воды *									
(1973-1979 гг. и 1993 г.)	90000	0,7	63000	300	27000	100	9000	31	2790
Шахтные воды:									
1) в период эксплуатации рудника (1973-1987 гг.)	3050,6	5,0	15155	2984	9105	213	649	51	155
2) после ликвидации рудника (1988-1993 гг.)	789,2	1,5	1098,6	703	548,6	163	115,2	58	40,9
3) всего за период 1973-1993 гг.	3839,8		16253,1		9653,3		763,8		196,3
Смешанные воды (природные с шахтными)**	93836,8	0,84	79253	389	36653	104	9763,8	32	2986,3
Приращение содержания за счет деятельности рудника		0,14		89		4		1	

Примечание. * - по результатам опробования наблюдательных скважин; ** - показатели в графах 3, 5, 7, 9 получены делением показателей граф 4, 6, 8, 10 на показатели графы 2.

Основным источником поступления в подземные воды сульфатов являются ФИП ликвидированного рудника №3. Использование хлоридов в технологическом процессе на руднике было весьма ограничено. Содержание хлорид-иона в сбрасываемых в ФИП водах колебалось, преимущественно, в пределах 100-200 мг/л, практически никогда не достигая ПДК (350 мг/л). Среднее содержание хлорид-иона за весь период эксплуатации рудника составило 216 мг/л.

Содержание урана и продуктов его распада – Ra^{226} , Po^{210} и Th^{230} в фильтрующихся из прудков водах, превышающее ПДК, на протяжении пе-

риода наблюдений 1989-1993 гг. не отмечалось ни разу (табл. 5.32).

Таблица 5.32

Содержания урана, радия и тория в подземных водах четвертичного комплекса и водах реки Сырдарьи (предельные значения) в период 1989-1991 гг. и в 1993 г.

Наименование водопункта	Опробование в 1989-1991 гг.			Опробование в 1993 г.	
	Уран, $\text{п} \cdot 10^{-4}$, г/л	Радий, $\text{п} \cdot 10^{-12}$, Ки/л	Торий, $\text{п} \cdot 10^{-12}$, Ки/л	Уран, $\text{п} \cdot 10^{-4}$, г/л	Радий, $\text{п} \cdot 10^{-12}$, Ки/л
Скважина 1	0,9-12	0,84	22	0,22	—
Скважина 1р	1,9	0,32	0-6,7	0,33	—
Скважина 2	0,4-11	0,34-3,1	4,9-10	0,02-0,06	0,54-0,86
Скважина 3	0,01-1,1	0,43-1,5	6,0	0,02-0,06	0,27-0,46
Скважина 4	0,02-1,3	0,15-2,8	2,0-3,2	0,018-0,08	0,16-0,76
Скважина 5	0,01-0,2	0,28-1,4	0	0,009-0,08	0,13-0,25
Скважина 6	0,02-0,9	0,33-1,8	2,7	0,08	0,1
Скважина 8	—	0,37	—	0,02-0,08	—
Скважина 9	0,5-1,1	0,25-0,67	0-2,0	0,02-0,08	—
Скважина 10	0,01-0,6	0-0,55	3,2	0,036-0,08	0,16-0,38
Скважина 11р	0,7-2,6	0,4-5,3	0	—	—
Скважина 12мк	0,4-1,0	0,3-0,6	—	0,02-0,04	0,32
Скважина 11	0,07-1,1	0,2-0,3	0-2,7	0,02-0,08	0,24-0,66
Скважина 12	0-0,5	0-0,9	2,0-2,2	0,02-0,04	0,32
Скважина 13	0,3	0,04-0,65	0-2,0	0,03-0,08	0,1-0,17
Скважина 14	0-0,5	0,01-1,2	4,0-4,3	0,09	0,16-0,74
Скважина 14р	0,3	1,3-1,5	—	—	—
Скважина 15	0-0,5	0,1-1,3	—	0,018-0,08	0,2-0,32
Скважина 16	0,01-0,7	0,14-0,87	—	0,05-0,08	0,25-0,26
Скважина 17	0,01-0,6	0,05-0,87	—	0,018-0,08	0,25-0,29
Скважина 18	0	48-0,88	—	—	—
Скважина 19	0-0,5	0,1-0,89	—	—	—
Скважина 24	0-0,8	0,01-0,6	0	0,018-0,08	0,19-0,51
Скважина 25	0,01-0,9	0,29-0,57	2,2	0,04-0,08	0,23-0,42
Скважина 26	0-0,5	0,14-1,4	0	—	—
Скважина 27	0,03-0,6	0,3-0,9	—	0,02-0,027	0,16-0,26
Скважина 28	0,02-6,7	0,27-1,7	2-16	—	—
Скважина 29	0,01-2,6	0,31	18	0,088-0,09	0,76
Скважина 30	0,4	0,36	—	—	—
Скважина 31	1,3	54	0	0,7-1,12	0,27-0,76
ПДК	1,8	0,31	22	1,8	0,31
Река Сырдарья	0,4	—	до 7,2	0,03-0,08	0,2

Примечание. Прочерк - компонент не обнаружен.

Приведенные данные подтверждают, что гидрогеодинамическая обстановка в пределах рассматриваемой территории стабилизировалась.

Определенное влияние на гидродинамическую ситуацию в четвертичном водоносном комплексе на рассматриваемой территории оказывает водозабор, обеспечивающий хозяйственной водой группу микрорайонов на правобережье реки Сырдарьи. Проведенное в 1992 г. математическое мо-

делирование фильтрации подземных вод в осадочных отложениях предгорного шлейфа хр. Моголтау показало, что проникновение к водозабору загрязнений, связанных с эксплуатацией ликвидированного рудника ПВ, гидродинамически весьма маловероятно, а учитывая физико-химическое взаимодействие рудничных вод с породами и смешение их с природными водами по пути фильтрации, данное проникновение практически невозможно.

Проведенное в 1995 г. гидрогеологическое исследование показало, что анализы воды, поступающей в ФИП после очистки, по всем показателям, включая тяжелые металлы, уран, радий, удовлетворяет требованиям ГОС-Та для питьевой воды. Заключение экспертной комиссии подтвердило, что, учитывая значительное расстояние от водозабора и незначительное количество сточных вод, а также то, что их качество не хуже, чем в реке Сырдарье, можно считать, что сточные воды ликвидированного рудника № 3 не влияют на качество воды по водозабору городских районов.

5.24. О возможности использования природных цеолитов для повышения экологической безопасности на урановорудных предприятиях

Природные цеолиты

Природные цеолиты – каркасные водные алюмосиликаты общего состава $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_x(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_y \cdot (\text{Al}_{x+2y} \text{Si}_z \text{O}_{2x+4y+2z})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ – выделены в самостоятельную группу минералов в 1856 г.

Основные характеристики природных цеолитов приведены в табл. 5.33.

Каркас природных цеолитов образован сочленением через общие вершины алюмо- и кремнекислородных тетраэдров AlO_4 и SiO_4 . Их каркасы отличаются строго регулярной структурой каналов и сообщающихся между собой полостей, в которых заключены молекулы воды и катионы щелочных и щелочноземельных металлов. В качестве примера на рис. 5.18 приведены фрагменты каркасов: а) морденита и б) клиноптилолита. Катионы, компенсирующие избыточный заряд анионной части алюмосиликатного скелета цеолита, обладают достаточной подвижностью и могут замещаться на другие катионы. Следует отметить, что не все цеолиты являются термоустойчивыми: некоторые после дегидратации оказываются пронизаны системой очень узких, не сообщающихся между собой каналов, диффузия по которым затруднена из-за структурных нарушений, у других – при дегидратации она становится необратимой.

Таблица 5.33

Характеристика основных минеральных фаз цеолитов

Минерал	Структурная формула	Плотность, г/см ³	Ионообменная емкость, (мг · экв/г)*		Объем внутрикристаллического пространства, см ³ /см ³	Основные сорбируемые молекулы, δ, нм**
			теоретическая	измеренная		
Морденит	Na ₈ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀] · 24H ₂ O Na > Ca > K, Si/Al = 4,4-5,5	2,08-2,16	2,6	1,8	0,27-0,32	C ₂ H ₄ = 0,39
Клиноптилолит	Na ₆ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₃₀] · 24H ₂ O Na > K > Ca, Si/Al = 4,0-5,4	2,11-2,20	2,7	2,0	0,28-0,34	O ₂ = 0,35
Эрионит	(Na ₂ K ₂ Ca)Al ₂ Si ₈ O ₁₂ · 27H ₂ O Na > K > Ca, Si/Al = 3,0-4,0	2,02	3,0	1,8	0,36	HC ₄ H ₁₀ = 0,43
Шабазит	Ca ₂ [(AlO ₂) ₄ (SiO ₂) ₈] · 13H ₂ O Ca > Na, Si/Al = 1,4-2,9	2,05-2,16	3,9	2,3	0,47	HC ₄ H ₁₀ = 0,43
Филлипсит	(K, Na) ₁₀ [(AlO ₂) ₁₀ (SiO ₂) ₆] · 20H ₂ O K ~ Ca > Na, Si/Al = 1,7-2,4	2,15-2,19	3,6	2,1	0,31	H ₂ O = 0,26

Примечание. * – ионообменная емкость гидратированного цеолита; ** – кинетический диаметр.

Современные представления о силикатных структурах основаны на развитых Л. Полингом принципах, определяющих структуры сложных ионных кристаллов. Первичная единица в таких кристаллах — тетраэдрический комплекс, состоящий из небольшого катиона, такого, как Si⁴⁺, тетраэдрически координированного с четырьмя ионами кислорода. Замещение кремния на алюминий приводит к появлению избыточного отрицательного заряда, который должен быть нейтрализован дополнительным ионом, расположенным внутри кристаллических полостей структуры. Если тетраэдры SiO₄ или AlO₄ соединяются общими ионами кислорода в трехмерную решетку, образуются каркасные структуры. Число тетраэдров SiO₄ от общего числа тетраэдров может характеризоваться соотношением $R = \text{Si}/(\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe})$. Величина R в природных цеолитах всегда выше 50% ($0,50 < R < 0,87$).

По отношению Si/Al можно выделить три группы цеолитов: высококремнистые (3) – ферьерит, морденит, клиноптилолит, гейландит; промежуточные (3-2) – филлипсит, оффретит, фожазит, шабазит; высокоалюминиевые (< 2) – томсонит, натролит, скалецит, мезолит, гоннардит.

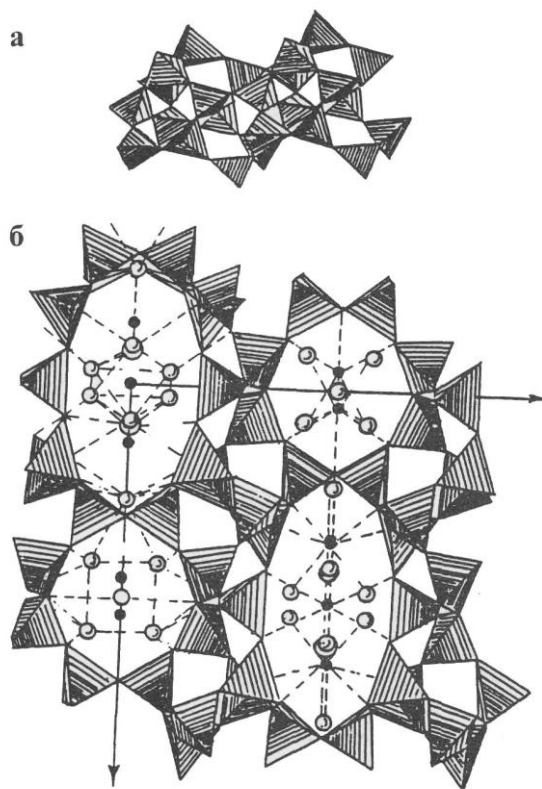


Рис. 5.18. Фрагменты каркасов природных цеолитов:
а – морденита; б – клиноптилолита.

С возрастанием содержания алюминия в цеолитном каркасе увеличивается обменная емкость. Однако, как правило, одновременно понижается химическая и термическая устойчивости, а зачастую и эффективный диаметр входных окон. В практическом отношении наибольший интерес представляют высококремнистые и промежуточные цеолиты.

Адсорбционные свойства цеолитов определяются эффективным диаметром входных окон и внутрикристаллическим объемом, занятым молекулами воды.

По величине эффективного диаметра (в нм) входных окон выделены три класса цеолитов: широкопористые ($> 0,5$) – фожазит, оффретит; среднепористые ($0,43-0,35$) – шабазит, эрионит, морденит, клиноптилолит; узкопористые ($0,26$) – анальцим, филлипсит, ломонтит, натролит, томсонит, стильбит.

Различия в эффективном диаметре входных окон имеют важное практическое значение для адсорбции газов и жидкостей и молекулярно-ситового разделения смесей [114, 115].

Число молекул цеолитной воды, а также других молекул, которые могут быть адсорбированы дегидратированным цеолитом, определяется объемом свободного внутрикристаллического пространства.

По свободному объему цеолиты классифицируют следующим образом: рыхлые ($> 40\%$) – полингит, фожазит, шабазит, гмелинит; средние ($40-30\%$) – гейландит, клиноптилолит, эрионит, ломонтит; плотные

(< 30%) – анальцит, натролит.

Особо рыхлые цеолиты, как правило, широкопористы, в то время как плотные цеолиты обычно содержат большое количество алюминия, что определяет высокую заселенность внутрикристаллического пространства катионами. Величина свободного внутрикристаллического пространства наряду с размером входных окон – важная характеристика адсорбционных свойств цеолитов. Классификация природных цеолитов в зависимости от соотношения $Si : Al$, размера входных окон и объема свободного внутрикристаллического пространства определяет возможные области использования цеолитов в качестве ионитов и адсорбентов.

По морфологии кристаллов природные цеолиты делятся на волокнистые, образованные цепями тетраэдров, слабосвязанных между собой в продольном направлении, как в натролите и сколеците; пластинчатые, образованные тетраэдрами, сильно связанными в одной плоскости и слабо в перпендикулярном направлении, как в гейландите и клиноптилолите; и трехмерные каркасные структуры типа филлипсита и шабазита.

Более современная и полная классификация цеолитов основана на топологии каркаса. Каждый каркас изображается в виде отдельных структурных единиц, таких как кольцо тетраэдров или других мотивов. Далее эти конструкции группируются так, чтобы образовать легко идентифицируемые полиэдры или "блоки" структуры. Идентификация того или иного типа мотива в структуре цеолитов дает также одновременно информацию о некоторых физических свойствах.

Генетическая классификация цеолитов показывает, что эти минералы могут образовываться в широком диапазоне природных условий – от магматических до поверхностных, диагенетических.

Области применения цеолитов

Открытые более двухсот лет назад, цеолиты используются в настоящее время в различных сферах человеческой деятельности. Применение природных цеолитов в Канаде, США, Болгарии, Венгрии и других странах началось еще в начале 60-х годов, а в Японии – в 1949 г. и показало их высокую эффективность в промышленности и в сельском хозяйстве.

Цеолиты могут применяться в следующих промышленных технологиях:

- газоочистка и осушка газов;
- очистка питьевой воды;
- очистка сточных и промышленных вод;
- дезактивация и рекультивация почв;
- поглощение выхлопных газов автомашин;
- дезактивация водных источников, радиоактивных вод на АЭС;
- на кораблях с атомными силовыми установками, как дезактивирующий агент;
- изготовление стройматериалов (кислотоупорный бетон, цемент,

кирпич и др.);

- изготовление бумаги и картона;
- изготовление фильтрующих материалов;
- наполнение пластмасс;
- в качестве катализаторов в химическом производстве.

Перечень областей применения цеолитов не исчерпывает всех их возможностей. Использование этой группы минералов может дать не только значительный экономический, но и социальный эффект (для восстановления природного равновесия в районах экологического бедствия, а также как поглотитель метана и углекислого газа, источниками которых служат мусорные свалки, угольные шахты и терриконы).

Как уже отмечалось, особенностью структуры цеолитов является их пористое внутреннее строение. Внутрикристаллическое пространство минералов пронизано микрополостями и каналами, в которых располагаются обменные катионы и молекулы воды. Пористая структура, содержащая активные обменные катионы, определяет уникальные адсорбционные, катионообменные и каталитические свойства этих минералов, которые одновременно обладают высокой кислотоустойчивостью и термостабильностью. Обезвоженные при нагревании (или в вакууме) цеолиты способны сорбировать молекулы различных веществ при условии, что размеры молекул не превышают диаметр входных каналов («окон»). Молекулы большего размера «отсекаются» цеолитовыми фильтрами на входе в каналы. Именно на этом основан молекулярно-ситовый эффект цеолитов, который используется для разделения компонентов воздуха, для сушки хладоагентов, для очистки углеводородного сырья от серы, выделения ферментов, разделения изотопов водорода, удаления примесей, загрязняющих атмосферу, и во многих других областях.

В растворах цеолиты достаточно легко и быстро обменивают свои катионы (K, Na, Ca, Mg, Ba и др.) на подходящие катионы из раствора. Это свойство используют в процессах очистки питьевых и технических вод от примесей, для выделения и очистки парафиновых углеводородов, извлечения радиоактивных изотопов из жидких отходов атомной промышленности, получения носителей для катализаторов процессов вулканизации резины и пластмасс, крекинга нефти, органического и неорганического синтеза и пр.

Путем обработки растворами щелочей, кислот или прокаливанием можно регенерировать (восстановить) «отработанные» цеолиты, а также модифицировать их свойства в зависимости от поставленной задачи. Так, например, в цеолиты можно вводить поливалентные ионы (редкоземельные катионы), замещать кремний на германий и фосфор, алюминий на галлий и т.п.

Основные цеолитовые месторождения России

Из более сорока природных разновидностей цеолитов только некото-

рые удовлетворяют существующим требованиям для использования их в практике, т.е. образуют крупные, почти мономинеральные концентрации (месторождения) и характеризуются определенными полезными свойствами (адсорбционной способностью, каталитической активностью, термостойкостью, кислотостойкостью и др.).

Несмотря на широкую распространенность и разнообразие минеральных видов природных цеолитов в России, практическую ценность и крупные скопления в настоящее время имеют: клиноптилолит, морденит, гейландит, шабазит.

В России известны 15 основных месторождений с содержанием цеолитов в недрах 50-70%. Эти месторождения располагаются в различных регионах страны (Сибирь, Забайкалье, Приморье, Сахалин, Якутия-Саха и др.), характеризуются различными запасами и качеством сырья и в целом представляют неограниченные возможности для дешевой добычи и применения в промышленности, сельском хозяйстве и при охране окружающей среды.

Промышленные залежи цеолитов формируются в процессе диагенетического или метасоматического изменений вулканического стекла, как правило, туфов, туффитов, перлитов кислого и среднего состава моложе девонского возраста. Возможно также образование цеолитизированных толщ в процессе преобразования опалового вещества раковин мелкой морской фауны. Решающим фактором образования богатых цеолитовых месторождений является активная вулканическая деятельность, сопровождающаяся накоплением в водном бассейне пеплового материала, либо поствулканическая деятельность.

В таблице 5.34 приведены характеристики цеолитовых месторождений России, имеющих промышленное значение.

Все эти месторождения подразделяются на два типа: вулканогенно-осадочные и гидротермально-метасоматические.

Вулканогенно-осадочный тип представлен крупными и средними по масштабам месторождениями; протяженность рудных зон колеблется от нескольких до десятков километров. Главные минералы: клиноптилолит, нередко с морденитом, гейландитом.

Гидротермально-метасоматический тип представлен средними по масштабам месторождениями; минеральный тип – клиноптилолитовый с морденитом.

Сведения о распространении цеолитов в России приведены в работе [4].

Получение обогащенного кислородом воздуха как экологически чистого окислителя с помощью природных цеолитов

Промышленное получение азота и кислорода в больших количествах осуществляется из воздуха методом низкотемпературной ректификации, который является энергетически наиболее совершенным.

Таблица 5.34

Характеристика цеолитовых месторождений России

Регион	Месторождение	Основной минерал	Содержание, %	Количество пластов	Мощность, м	Запасы цеолитов, млн. т
Кузбасс	Пегасское*	Гейландит	45-80	4	1,6-6	220
Байкальский	Иркутское	Гейландит	35	6	12-18	100
	Мухор-Тала	Клиноптилолит	60			100
	Притрактовое	Гейландит	7-32	4	1-15	200
	Субуктуй	Шабазит, левинит	15-65	1	20-30	200
	Холинское*	Клиноптилолит	45-70	1	1-46	150
	Шевыртуйское*	Клиноптилолит	54-80	5	1-25	600
Якутия	Хонгуруу*	Клиноптилолит	70-95	4	5-16	45
Приморье	Суворовское	Клиноптилолит	60-70	3	5-30	120
	Милоградовское	Клиноптилолит	60-80	2	5-10	130
	Чугуевское*	Морденит	54-95	3-4	10	70
Сахалин	Лютюгское*	Клиноптилолит	60-80	11	1-2	50
	Корсаковское	Клиноптилолит	40-60	7	1-40	30
Охотско-Чукотский	Леоанадырское	Клиноптилолит	65-75	4	3-4	50
Камчатка	Гейзерное	Клиноптилолит	60-90	5	30-80	250

Примечание. * – месторождения, которые в настоящее время обрабатываются.

В отечественной промышленности освоены установки с производительностью технологического кислорода до 70 тыс. м³/ч. Для получения продуктов разделения в меньших количествах (<1000 м³/ч) энергетические требования к установкам уступают место таким факторам как технологическая простота установки, быстрый выход на рабочий режим, автономность. Развитие адсорбционной технологии и освоение промышленного производства адсорбентов (типа цеолитов) предопределило создание адсорбционных воздухоразделительных установок (АВРУ).

Принцип работы АВРУ основан на селективной преимущественной адсорбции азота (или кислорода) из потока воздуха слоем сорбента, в качестве которого используют молекулярные сита-цеолиты (синтетические и природные) и молекулярно-ситовые угли. Адсорбция является полностью обратимым процессом, поэтому для непрерывного получения продукта разделения (азота или кислорода) необходимо, чтобы слой адсорбента работал в двух последовательных режимах – адсорбции и десорбции. Принципиально возможны два варианта реализации процесса разделения воздуха в слое адсорбента: адсорбция целевого компонента и получение его в виде продукта в режиме регенерации (десорбции) и адсорбция нецелевых компонентов, при этом продукт получают также в режиме адсорбции на выходе из слоя. Первый вариант не нашел широкого применения, т.к. не позволяет получить достаточно чистый продукт из-за наличия в десорбате как азота, так и кислорода.

Процесс физической адсорбции в общем случае является результатом проявления межмолекулярных сил: выделяющаяся в процессе адсорбции теплота качественно показывает на совершение работы этими силами и выделение ее в окружающую среду. Поэтому с точки зрения энергетического баланса для последовательного осуществления обратного процесса – десорбции и возвращения системы адсорбент-адсорбат (вещество, находящееся в адсорбированном состоянии) в первоначальное положение необходимо подвести энергию в виде тепла или работы.

Схема АВРУ представлена на рис. 5.19. Работа установки осуществляется следующим образом: воздух, сжатый до 0,5-0,6 МПа, через электромагнитный клапан 1 поступает в адсорбер I, заполненный цеолитом, где происходит селективное поглощение азота и обогащение газовой фазы кислородом.

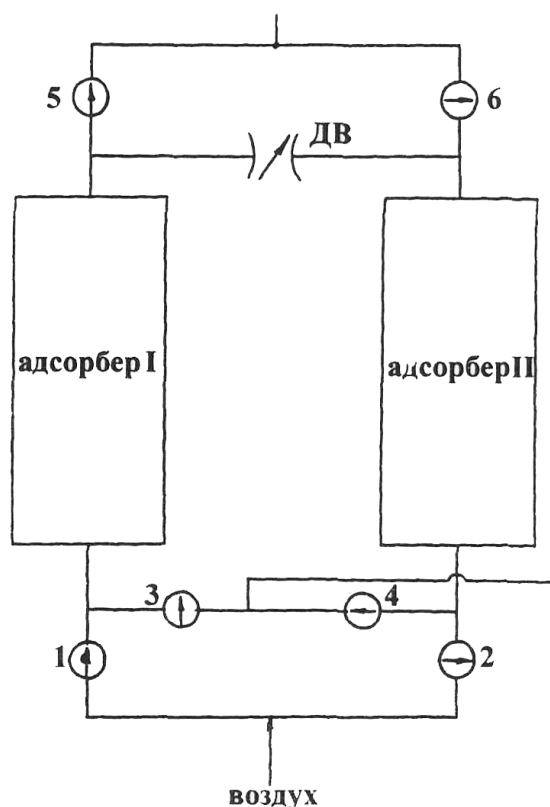


Рис. 5.19. Схема адсорбционной воздухоразделительной установки:
1-6 – электромагнитные клапаны; ДВ – дроссельный вентиль.

Газ, выходящий из адсорбера 1 через клапан 5, поступает к потребителю. Во время работы адсорбера 1 в продуцирующем режиме адсорбент адсорбера II подвергается регенерации (десорбции), которая может состоять из нескольких стадий: понижения давления над адсорбентом до атмосферного, продувки частью продуктивного газа через дроссельный вентиль тонкой регулировки (ДВ), повышения давления в адсорбере продуктовым газом. Применение цеолитов в качестве адсорбентов базируется на их способности после дегидратации сорбировать во внутрикристаллических по-

лостях молекулы различных веществ. Адсорбированные молекулы равномерно распределяются в полостях дегидратированных кристаллов, часто сохраняя значительную подвижность, т.е. как бы образуют с цеолитом раствор внедрения. Трехмерные решетки термически стабильных цеолитов способны адсорбировать газ в объемах, эквивалентных содержанию молекулярной воды.

Результаты работ по изучению адсорбции газов на цеолитах, в том числе, и на природных, показали, что процессы разделения обусловлены не только селективностью цеолитов по отношению к полярным молекулам (диполям и квадрупольям), но и молекулярно-ситовым эффектом, объясняемым структурными особенностями этих минералов: в адсорбционные полости могут проникнуть только те молекулы, критический диаметр которых меньше размера «входных окон».

Цеолиты проявляют определенную избирательность по отношению к различным молекулам, причем молекулярно-ситовое действие может быть выражено в разной степени. В случае проявления полного молекулярно-ситового эффекта одни молекулы диффундируют в глубь кристалла, тогда как диффузия других молекул исключена. При частичном молекулярно-ситовом эффекте диффузия отдельных компонентов бинарной смеси протекает с различными скоростями в зависимости от условий адсорбции. В некоторых случаях значительный интерес представляет активированная диффузия различных молекул внутрь кристаллов. По мере того как размер диффундирующей молекулы приближается к диаметру пор цеолитов, возрастает энергия взаимодействия между молекулами адсорбата и атомами, образующими входные окна. Если диаметр входных окон значительно меньше размера диффундирующих молекул, преобладающее влияние приобретают силы отталкивания, и для того, чтобы молекула могла проникнуть через это окно, требуется дополнительная энергия активации (давление, температура).

С целью оценки перспективы применения цеолитсодержащих туфов Холинского месторождения в технике воздухоразделения были проведены исследования адсорбционных свойств этих пород по отношению к азоту, кислороду и аргону газохроматическим методом. Метод газoadсорбционной хроматографии (ГАХ) характеризуется достаточной точностью и быстротой измерений, возможностью использования стандартной аппаратуры, а также позволяет работать в широком интервале температур.

Для испытаний был взят исходный цеолитовый туф Холинского месторождения (фракция 0,2-0,4 мм), содержащий по данным дифрактометрии 50% клиноптилолита и 15% морденита, два образца, модифицированных катионами калия и бария, и синтетический цеолит СаА (табл. 5.35).

Таблица 5.35

Химический состав исходного образца цеолита и его катионзамещенных форм

Форма цеолита	Компоненты									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO
Исходная форма	67,26	12,19	следы	2,39	0,11	0,68	1,32	2,50	3,19	–
К-форма	66,14	9,8	следы	1,17	0,10	0,20	0,88	2,20	6,90	–
Ва-форма	59,17	10,3	следы	1,08	следы	0,14	0,73	2,12	2,87	4,82

Модификация проводилась при комнатной температуре 10%-ными растворами KCl и BaCl₂ при соотношении Ж : Т = 5 : 1, в течение 24 часов без перемешивания. Целью ионообменного модифицирования было получение монокатионной формы цеолита с упорядоченными размерами адсорбционных полостей и каналов, поскольку именно природа катиона, входящего в состав элементарной ячейки кристаллов, определяет параметры входного окна. Эксперименты производились на хроматографе «СНРОМ 5» в следующих условиях: длина колонки – 1 м; внутренний диаметр – 3 мм; газ-носитель – гелий; скорость газа-носителя – 60 мл/мин; детектор – катарометр (по теплопроводности); зернение сорбента – 0,2-0,4 мм; температура колонки – 20°C. Цеолиты активировались в колонках в потоке сухого гелия при температуре 400°C в течение 4 часов. После снижения температуры колонок до 20°C осуществлялся ввод пробы атмосферного воздуха (1 мл) с помощью крана-дозатора. Хроматограмма анализируемой воздушной смеси фиксировалась на диаграммной ленте самописца, а время выхода и площадь пиков на интеграторе хроматографа.

Для пояснения хроматограмм следует сказать, что, согласно диффузионно-массообменной теории (теории эффективной диффузии), причина размывания хроматографических пиков обусловлена диффузией в газе и в порах сорбента, а также массообменом между газом и неподвижной фазой.

Сама диффузия имеет сложный характер. В реальной хроматографической колонке могут наблюдаться следующие виды диффузии:

- молекулярная диффузия, обусловленная тепловым движением молекул;
- вихревая диффузия, вызываемая переменностью локальных продольных скоростей;
- внешняя диффузия, или внешнедиффузионная массопередача (из газовой фазы к поверхности твердого адсорбента);
- внутренняя диффузия, или внутридиффузионная массопередача (миграция молекул адсорбированного вещества с поверхности неподвижной фазы внутрь неподвижной фазы).

Внешняя и внутренняя диффузия направлена поперек потока газаносителя. Замедление ее приводит к усилению размывания хроматографических пиков. Помимо этого, замедление внешней и внутренней диффузии отрицательно сказывается на процессе разделения воздуха в динамических

условиях – в АВРУ. Так как установка работает в циклическом режиме, то время адсорбции и десорбции компонентов газовой смеси (каждого в отдельности) должно быть примерно равным.

Из хроматограммы разделения воздуха на синтетическом цеолите СаА (рис. 5.20) видно, что пики азота и кислорода почти симметричны относительно своих вершин. Это показывает, что скорости внешнедиффузионного и внутридиффузионного массообмена при адсорбции и десорбции, как кислорода, так и азота близки по значению. Поэтому этот адсорбент с успехом применяется в технике воздуха разделения.

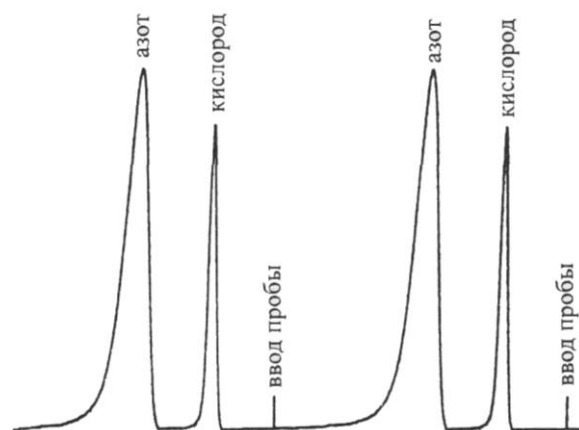


Рис. 5.20. Хроматограмма разделения воздуха на синтетическом цеолите СаА.

На исходном образце природного цеолита полного разделения воздуха не происходит (рис. 5.21), однако кроме азота и кислорода выделяется пик аргона. В этом направлении следует провести дополнительные исследования, поскольку разделение смеси кислород-аргон является актуальной задачей.

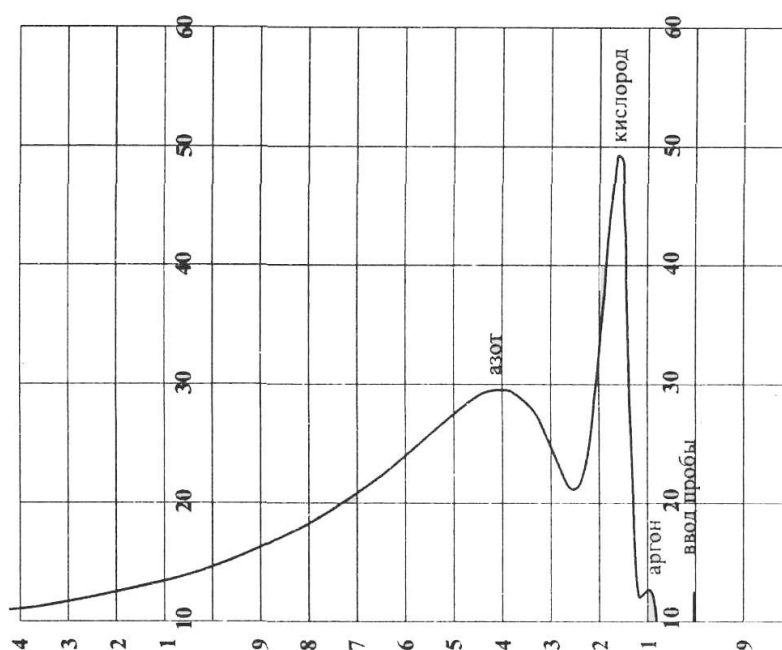


Рис 5.21. Хроматограмма разделения воздуха на природном цеолите Холинского месторождения (исходный образец).

На катионмодифицированных формах цеолита Холинского месторождения получено полное разделение атмосферного воздуха на азот и кислород, причем К-форма (рис. 5.22) практически ничем не уступает искусственному цеолиту СаА, тогда как на Ва-форме (рис. 5.23) происходит значительное замедление десорбции азота (длинный «хвост» задней стороны пика).

Помимо качественной характеристики хроматограмм, важным критерием оценки пригодности сорбента для техники воздухоразделения является коэффициент разделения K_p , который определяется из хроматограмм по отношению величины удельных удерживаемых объемов разделяемых компонентов (рассчитывается по площади пика) или по времени удерживания (время, соответствующее выходу максимальной концентрации – от ввода пробы до вершин пика):

$$K_p = \frac{V_{y\partial} N_2}{V_{y\partial} O_2} = \frac{N_2 \cdot t_{y\partial}}{O_2 \cdot t_{y\partial}}.$$

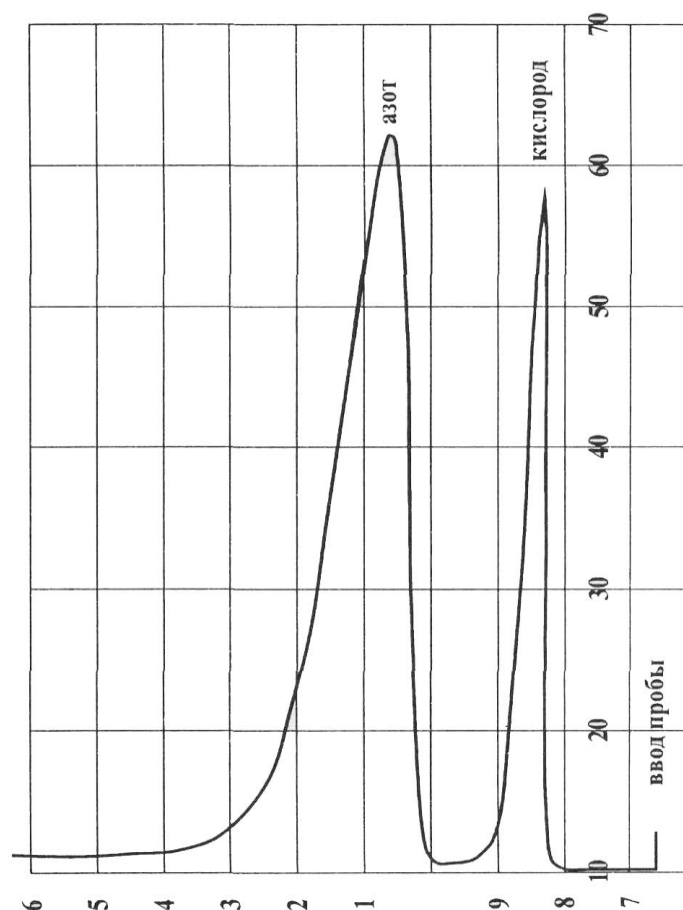


Рис. 5.22. Хроматограмма разделения воздуха на природном К-цеолите Холинского месторождения.

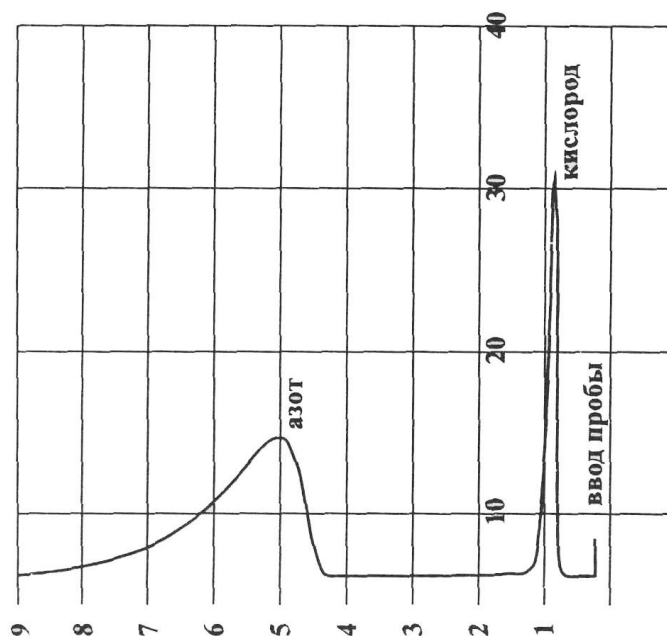


Рис. 5.23. Хроматограмма разделения воздуха на природном Ва-цеолите Холинского месторождения.

Коэффициенты разделения для СаА, К-формы и Ва-формы цеолитов Холинского месторождения соответственно равны 2,15; 2,15; 6,5 (для исходного образца K_p не определялся, так как разделение неполное), что свидетельствует о хорошей разделительной способности К- и Ва-форм природного цеолита по отношению к смеси азот-кислород. В результате проведенных газохроматографических исследований выявлен адсорбент, который может использоваться в АВРУ вместо синтетических цеолитов – это калиевая форма клиноптилолит-мordenитового туфа Холинского месторождения.

Учитывая дешевизну природных цеолитов и практическую неограниченность их запасов в России, подобная технология адсорбционного разделения воздуха позволяет решить вопрос получения недорогого и технологически удобного окислителя для выщелачивания урана.

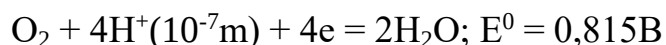
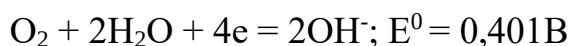
Применение обогащенного кислородом воздуха

В качестве окислителей могут применяться соли калия – перманганат, перексосульфат, ферроцианид, соли трехвалентного железа, азот- и хлорсодержащие окислители, пиролюзит, пероксид водорода, кислород и др. Наиболее предпочтительным окислителем представляется кислород. Это обусловливается его сравнительной дешевизной, простотой доставки непосредственно в недра, довольно сильным окислительным действием и высокой экологической чистотой. Получают кислород обычно на стационарных станциях, откуда при необходимости в баллонах автотранспортом доставляют на участки шахтного и кучного выщелачивания. Возможно также использование передвижных цистерн-хранилищ жидкого кислорода с испарителем. Однако эти способы нельзя считать оптимальными для це-

лей шахтного и кучного выщелачивания. Централизация производства кислорода приводит к тому, что на случай аварии или технологических простоев на станции необходимо иметь аварийный запас кислорода для обеспечения бесперебойного снабжения окислителем участков шахтного и кучного выщелачивания.

В настоящее время накоплен определенный опыт адсорбционного разделения воздуха на кислород и азот методом короткоциклового адсорбции. Получение кислорода-окислителя на автономных установках избавляет от необходимости его транспортировки в кислородных баллонах или цистернах-хранилищах, что существенно упрощает технологию подачи окислителя в блоки выщелачивания. На рис. 5.24 представлена конструкция компактного адсорбционного аппарата. Разделяемая смесь газов (воздуха) подается через входной патрубок 4, проходит по слою сорбента до крышки 2 и поворачивает во внутреннюю трубу 3, также заполненную адсорбентом, и далее поступает к потребителю через патрубок 5.

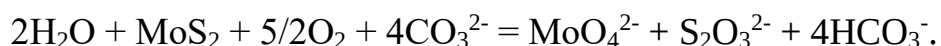
Мерой окислительной активности кислорода в водных растворах служит окислительный потенциал:



Стоимость жидкого кислорода составляет примерно 0,11-0,16 долл./кг (1 кг – 0,7 м³ газообразного кислорода при 1 атм. и 25°C).

Несмотря на его низкую стоимость затраты на кислород в общей структуре себестоимости могут быть значительны, так как он может расходоваться не только на окисление урана, но также и на окисление сульфидов железа, молибдена, органических веществ и др.

При выщелачивании урановой руды, содержащей уранинит (в основном UO_2), марказит, пирит и молибденит, кислород расходуется следующим образом (исходный раствор – насыщенный кислородом, 25 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$):



По стехиометрии на 1 кг Мо расходуется 0,834 кг O_2 .

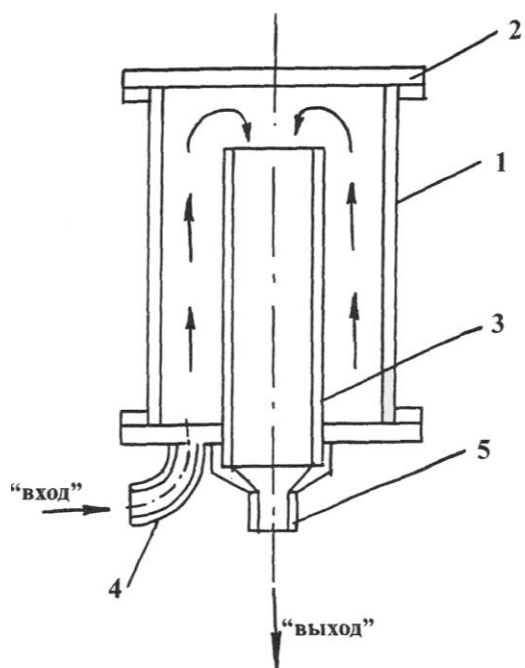
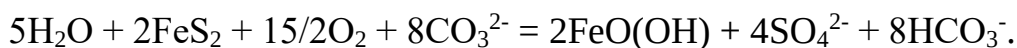


Рис. 5.24. Схема компактного адсорбционного аппарата.

- 1 - корпус; 2 - крышка;
- 3 - внутренняя труба;
- 4 - входной патрубок;
- 5 - выпускной патрубок.



По стехиометрии на 1 кг U_3O_8 расходуется 0,057 кг O_2 .



По стехиометрии на 1 кг серы расходуется 1,87 кг O_2 .

Таким образом, скорость выщелачивания полезных компонентов определяются содержанием кислорода в технологических растворах. В связи с быстрым истощением содержания кислорода, особенно в начальный период эксплуатации, рекомендуется перед выщелачиванием вводить в массив газообразный кислород. Далее дается время для окисления восстановителей и, в зависимости от значения pH воды и состава газов в откачных скважинах, решается вопрос о необходимости дополнительной закачки кислорода.

После чего переходят собственно к технологии выщелачивания.

Технические средства для введения газообразного окислителя в горный массив

Первые предложения по техническим средствам для введения газообразного кислорода (или кислородсодержащей смеси) в пласт приходятся на 70-е годы. Это, главным образом, американские патенты и статьи, что связано с происходящей в эти годы заменой пероксида водорода на кислород при организации участков выщелачивание урана. В качестве примера можно привести метод, предложенный Б. Холмсом и Дж. Гроффордом [116]. Конструкция устройства приведена на рис. 5.25.

Скважина 10 оборудуется стандартным путем с установкой обсадной трубы 11 из поливинилхлорида. Перфорация 12 обеспечивает поступление растворов выщелачивания в рудный слой 13. Труба 14 связана линией 15 с источником кислорода и опущена с поверхности до точки, находящейся немного выше перфорации 12. Смесительная аппаратура 16 укрепляется на нижнем конце трубы 14. Она состоит из прочной круглой пластины 17 диаметром немного меньше диаметра обсадной трубы 11. Пластина 17 имеет центральное отверстие 18, соединенное с нижним концом трубы 14, и множество дополнительных сквозных отверстий 19, окружающих центральное отверстие. На пластине 17 с помощью винтов 21 крепится резиновый сальник 20, имеющий диаметр, равный диаметру обсадной трубы 11. Сальник 20 имеет отверстия 18а и 19а, которые находятся в створе отверстий 18 и 19, имеющих в пластине 17.

Смесительный аппарат 16, образуемый пластиной 17 и сальником 20, с помощью трубы 14 легко поднимается из скважины и опускается в нее. Выщелачивающий раствор закачивается насосом 25 через линию 26 в кольцевое отверстие скважины и поступает в зону смешения 31 через отверстия 19а в сальнике 20 и отверстия 19 в пластине 17; при этом происходит резкое увеличение скорости потока растворителя в отверстиях.

Одновременно кислород поступает через трубу 14 в зону смешения 31

и выходит в форме пузырьков через отверстия 18 в слой жидкости, заполнившей пространство ниже пластины 17. Благодаря увеличению скорости потока растворителя в момент прохождения им отверстий 19 возрастает давление на газовые пузырьки, стремящиеся подняться в жидкости вверх. Совместно эти эффекты предотвращают выход пузырьков через отверстия 19 в пластине 17. Изоляция между пластиной 17 и обсадной колонной 11, обеспечиваемая сальником 20, исключает возможность прохода пузырьков кислорода по периметру пластины 17, так что практически весь кислород в виде газового мешка 30 скапливается в зоне смешения 31 ниже пластины 17.

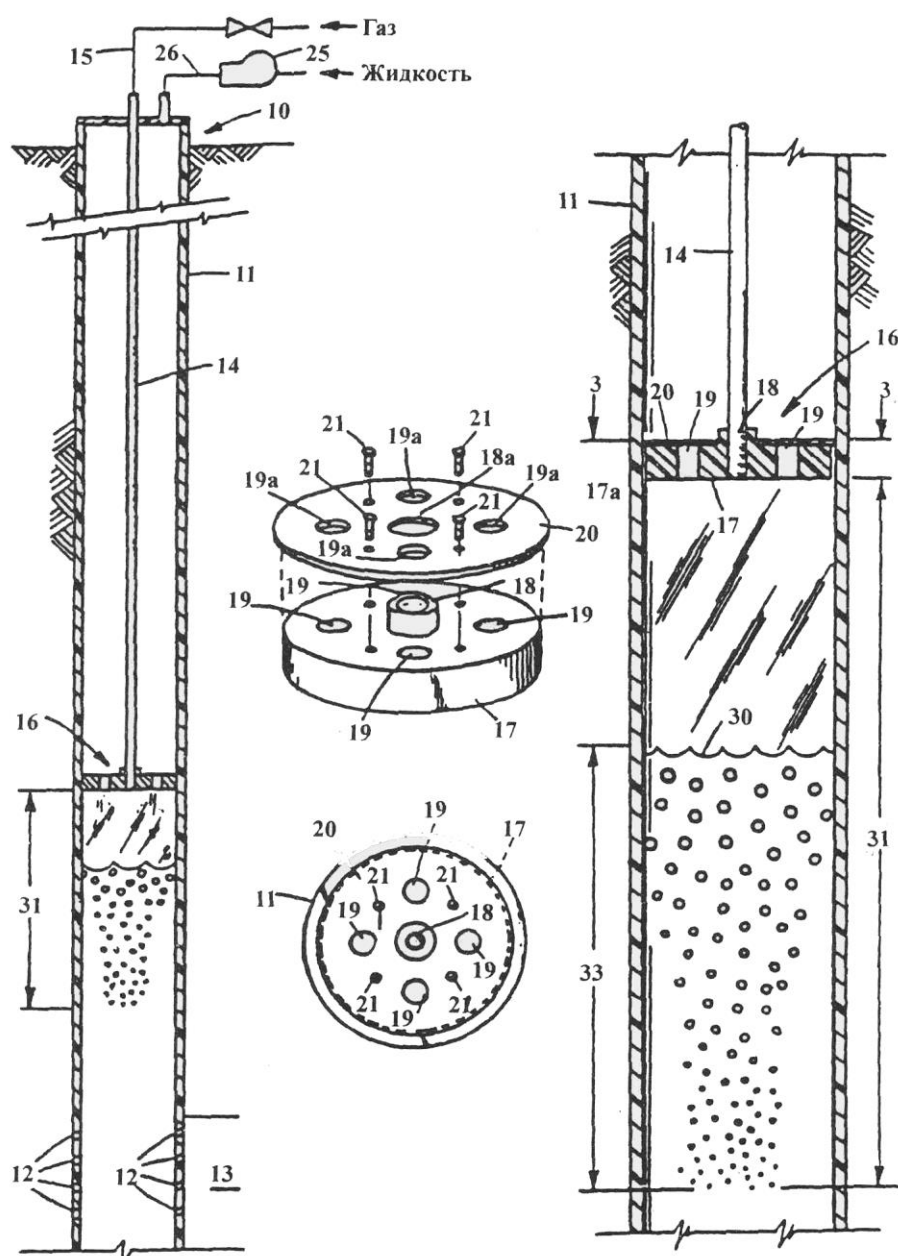


Рис. 5.25. Устройство для получения растворителя с газообразным окислителем непосредственно в скважине (по Холмсу и Гроффорду).

Растворитель проходит вниз через отверстия 19 в пластине 17 и далее через газовый мешок 30 в форме «водопада» с большой скоростью устремляется вниз струями, захватывая газовые пузырьки. По мере образования пузырьков часть газа растворяется в жидкости, а оставшийся газ в жидкости уносится «водопадом» и покидает газовый «мешок» 30.

За счет падающей сверху жидкости на поверхность растворителя ниже газового «мешка» 30 образуется слой пены 33, создавая область чрезвычайно высокой поверхности контакта газа и жидкости и турбулентности жидкой фазы, что способствует массопередаче газа и жидкости с полным насыщением последней окислителем.

Предложенный аппарат, как отмечают авторы, надежен, прост в изготовлении и обслуживании, дешев, легко может быть установлен в скважине и удален из нее.

Есть также много отечественных предложений по технике подачи газообразного окислителя. Так, например, насыщение выщелачивающих растворов кислородом предлагается проводить по схеме, предложенной И.Г. Абдульмановым с соавторами [117] (рис. 5.26).

В нагнетательной скважине размещают внешнюю эксплуатационную колонну 1 с фильтровым интервалом 2, который располагают в пределах продуктивного пласта. Во внешнюю колонну 1 вводят внутреннюю колонну 3, нижний конец которой располагают у нижней границы фильтрового интервала 2. В качестве колонны 3 может быть использован полиэтиленовый высоконапорный рукав, например, с внутренним диаметром 58 мм. В колонне 3 размещают газовод 4 с форсункой 5, при этом форсунку 5 размещают на уровне, расположенном между нижним концом колонны 3 и верхней границей на расстоянии 15–30 см от нижнего торца внутренней колонны 3.

На уровне, расположенном выше верхней границы фильтрового интервала 2, но ниже уровня раствора во внешней колонне 1 при его нагнетании, колонну 3 сообщают с зазором между внешней колонной 1 и внутренней колонной 3 с помощью отверстий 6. Эти отверстия выполнены в днище уширения 7 колонны 3, при этом между уширением 7 и колонной 1 остается кольцевой зазор для прохода раствора. Газовод 4 сообщен на

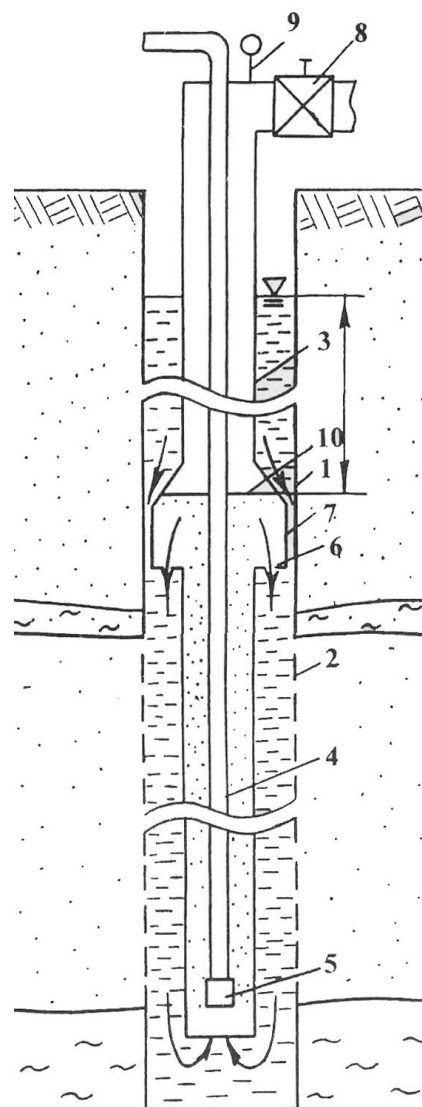


Рис. 5.26. Способ насыщения кислородом растворов выщелачивания.

поверхности с источником сжатого воздуха, а на выводе внутренней колонны 3 на поверхности устанавливают регулировочный вентиль 8 и манометр 9.

Раствор во внешнюю колонну 1 подают преимущественно методом свободного налива, при этом в колонне 1 при эксплуатации формируется уровень раствора в колонне 1 при нагнетании. Одновременно с подачей раствора по зазору между колоннами 1 и 3 от источника сжатого воздуха по газоводу 4 под давлением к форсунке 5 подают сжатый газ, например, воздух или кислород. При подаче газа между уровнем ввода (всаса) раствора в колонну 3 и верхней границей фильтрового интервала 2 в нижней части колонны 3 возникает эрлифтный эффект, и раствор из нижней части фильтрового интервала начинает засасываться в нижнюю часть колонны 3 и подниматься к уширению 7. При подъеме раствора по этой части колонны 3 происходит активное смешение раствора с газом, т.е. активный массообмен. При этом значительная часть газа переходит в растворенное состояние благодаря наличию значительной площади контакта газа с раствором и также относительно большому (по сравнению с известными способами) времени контакта.

В верхней части колонны 3 за счет временного накопления избыточного газа формируют раздел 10 газ-раствор, уровень которого располагают выше вывода, обогащенного газом раствора из колонны 3 через окна 6 в зазор между колоннами 1 и 3, но ниже уровня раствора во внешней колонне 1. Желательно поддерживать уровень 10 указанного раздела в верхней части уширения 7. Поддержание уровня при эксплуатации осуществляют регулируемым выпуском газа из верхней части колонны 3 с помощью вентиля 8. Зная высоту H гидростатического столба раствора от его уровня в скважине до необходимого уровня раздела 10, регулируют выпуск, сверяя давление по манометру 9. К примеру, если давление раствора на уровне, на котором необходимо поддерживать раздел 10, равно 8 кг/см^2 , то и давление газа в колонне 3 должно быть также равным 8 кг/см^2 . Излишки газа из колонны 3 постоянно выпускают.

Необходимость создания раздела 10 газ-раствор в колонне 3 объясняется следующим. Если бы не было этого раздела, то колонна 3 по всей своей высоте работала бы как эрлифтная, и был бы возможен подсос раствора не только через нижний конец колонны 3, но и через отверстия 6 с выходом части раствора на поверхность по колонне 3, что в нашем способе недопустимо.

В рассматриваемом способе благодаря наличию раздела 10 над отверстиями 6 весь обогащенный газом раствор выходит через отверстия 6 из колонны 3 в зазор между колоннами 1 и 3 и, смешиваясь с поступающим сверху раствором, выходит в фильтровый интервал 2 и далее в рудовмещающий массив. При этом благодаря наличию уширения 7 крупные газовые пузырьки выходят на уровень раздела 10, и газ из этих пузырьков вы-

ходит в верхнюю часть колонны 3, т.е. уширение 7 является своеобразным сепаратором, отделяющим излишки газа от насыщенного газом раствора, который и выходит через отверстия. Большая часть раствора, обогащенного кислородом, выходит через фильтр в породы продуктивного пласта, а часть раствора снова вовлекается в циркуляцию: всас колонны 3 – газонасыщение в нижней части этой колонны – выход через отверстия 6 сепарирующего уширения 7. Благодаря активной циркуляции, с одной стороны происходит активное газонасыщение раствора, а с другой – активная циркуляция турбулизирует потоки в зазоре между нижней частью колонны 3 и фильтровым интервалом 2, поэтому даже при наличии в этом зазоре свободного кислорода, последний в силу высоких скоростей потоков представлен мельчайшими пузырьками, которые не могут вызвать газовую коагуляцию.

Таким образом, весь газонасыщенный раствор выходит через отверстия 6, освобождаясь в сепараторе 7 от крупных пузырьков газа, при этом излишний газ отводится по верхней части колонны 3 без возникновения в этой части эрлифтного эффекта. Это обеспечивает эффективное нагнетание раствора в рудовмещающий массив при активном насыщении этого раствора газообразным окислителем, который в основном находится в растворе в растворенном состоянии, при этом для эффективного газонасыщения не требуется подавать раствор по специальной колонне под давлением, так как раствор может вводиться во внешнюю колонну методом свободного налива.

По-видимому, большой практический интерес может представлять разработанный способ увеличения времени контакта газовой фазы с выщелачивающим раствором на стадии газонасыщения [117].

Способ проиллюстрирован на рис. 5.27 а. В нагнетательной скважине размещают колонну 1 с раствороприемным интервалом 2, например, фильтром или интервалом перфорации. Затем по оси колонны 1 в пределах интервала перфорации или фильтра размещают устройство для ввода газа и раствора, которое состоит из центральной трубы 3, соединенной рукавом 4 с источником сжатого газа, например, кислородом или воздухом, а также установленного концентрично трубе 3 перфорированного хвостовика 5, сообщенного с колонной 1 сверху. В зазоре между трубой 3 и хвостовиком 5 установлены радиальные патрубки 6, которые соединяют трубу 3 с зазором между хвостовиком 5 и фильтром или интервалом перфорации колонны 1. В радиальных патрубках 6 установлены диспергаторы 7, например, керамические или из пористой резины.

После установки указанного устройства зазор между ним и колонной засыпают фильтрующим материалом 8, проницаемость которого превышает проницаемость рудовмещающего массива. В качестве материала можно использовать крупнозернистый песок, стеклянные гранулы и т.д. Поверхность засыпанного материала располагают выше фильтра или интервала

перфорации, но ниже верхнего торца хвостовика 5.

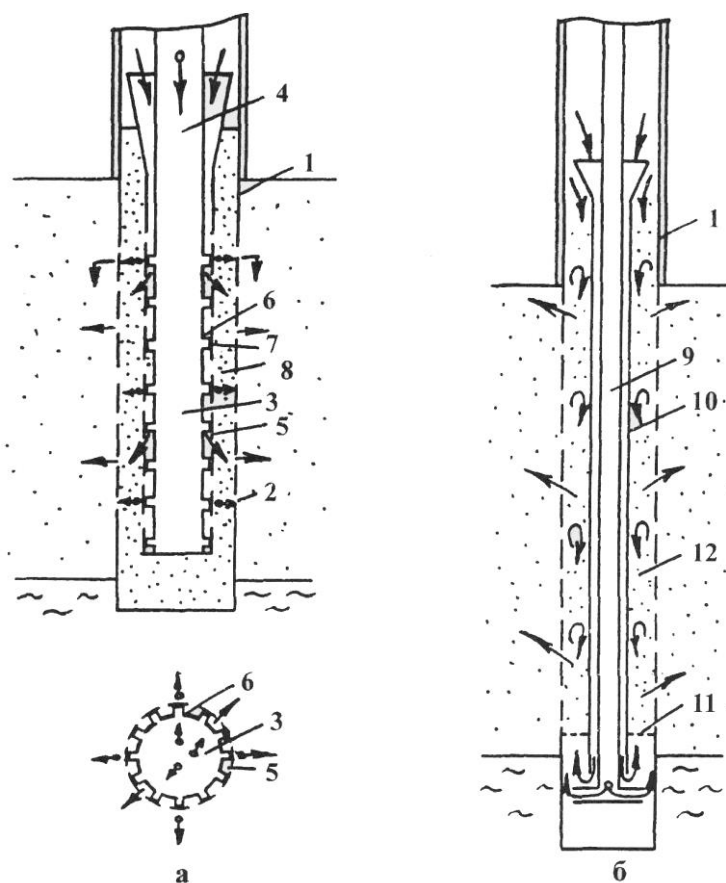


Рис. 5.27. Способ насыщения кислородом растворов выщелачивания.

Затем в колонну 1 методом налива или под давлением подают выщелачивающий раствор, например, воду, раствор серной кислоты, карбонатный раствор и т.д. Одновременно с этим по рукаву 4 в трубу 3 под давлением закачивают газ. Раствор попадает в хвостовик 5 и через мелкие отверстия его перфорации выходит в слой фильтрующего материала 8. Одновременно с этим в этот материал через радиальные патрубки 6 из трубы 3, дробясь на мелкие пузырьки в диспергаторах 7, выходит и газ.

Смешение раствора и газа происходит непосредственно в материале 8, т.е. в режиме фильтрации. В силу фильтрационного сопротивления материала 8 газ не выходит из этого материала в колонну 1 вверх, как это имеет место в известных способах, а время контакта определенного объема заканчиваемого раствора и заданного объема газа резко возрастает по сравнению с известными способами. За счет этого при тех же давлениях резко увеличивается общая площадь поверхности раздела газ-раствор, что приводит к активному массообмену, растворению газа, а выходящие из материала 8 вместе с раствором пузырьки газа в раствороприемный интервал 2 имеют минимальные размеры, которые и предотвращают коагуляцию массива, при этом удастся существенно увеличить степень смешения газа с раствором при одновременном увеличении времени контакта этих компо-

нентов. В силу того, что материал 8 обладает повышенной проницаемостью, газовая кольтматация этого материала исключена, но при этом активно происходит смешение раствора и газа.

Режимы закачки раствора и газа принимают в каждом конкретном случае на основании проведения экспериментов.

В другом варианте (рис. 5.27 б) по оси скважины размещают воздухоподводящий патрубком 9 с концентрично расположенной раствороподводящей трубой 10. Выходные отверстия этих элементов располагают под раствороприемным интервалом 2. Между последним и выходными отверстиями размещают решетку 11, закрепленную на трубе 10. На эту решетку засыпают слой фильтрующего материала с повышенной проницаемостью, например, мелкий гравий. Затем под давлением подают раствор и газ, которые проходят вверх через решетку 11 и поступают в материал 12. Расходы раствора и газа принимают такими, чтобы перевести материал 12 в режим псевдосжижения, т.е. в режим «кипящего слоя». Желательно высоту этого слоя принимать равной высоте раствороприемного интервала 2. Частицы фильтрующего материала 12 в обоих вариантах способа должны быть больше отверстий раствороприемного интервала 2 колонны 1. При прохождении пузырьков газа через «кипящий слой» движение этих пузырьков резко замедляется, при этом они многократно дробятся при столкновениях с частицами материала, находящегося в режиме псевдосжижения. За счет этого также увеличиваются время контакта газа с раствором и поверхность раздела газ-жидкость при одновременном обеспечении дробления газа, не растворившегося в растворе, на мельчайшие пузырьки. Из зоны «кипящего слоя» раствор с растворенным газом и газом в виде мельчайших пузырьков поступает в массив.

Потребность в кислороде для участка ШВ или КВ можно определить, исходя из требуемой его концентрации в выщелачивающем растворе и расхода последнего в целом по участку. Если считать, что производительность блока ШВ или участка КВ по закачным растворам составляет 250 м³/ч, а средняя концентрация кислорода в растворе 250 мг/л, то потребность в кислороде составит 62,5 кг/ч.

Обеспечение стабильной работы предприятия в подобных условиях возможно лишь при наличии автономных источников кислорода на каждом участке выщелачивания. Таким образом, работы по адсорбционному разделению воздуха на кислород и азот имеют немалую значимость.

Геотехнологические способы получения обогащенного кислородом воздуха

Необходимость использования газообразного окислителя при подземном выщелачивании металлов требует рассмотрения возможности получения его в больших объемах, базируясь на передовых технологиях, в частности, на технологии адсорбционного разделения газовых смесей.

В настоящее время применение крупногабаритных наземных адсорбе-

ров известных конструкций, позволяющих централизованно получать значительные объемы обогащенного кислородом воздуха, нерентабельно в силу высоких капитальных и эксплуатационных затрат. В свете этого, основываясь на широком опыте использования подземных полостей для хранения твердых и жидких материалов, а также на примерах металлургических и химических процессов, проводимых в подземных реакторах, представляется целесообразным применять в качестве адсорберов полости заданного объема и конфигурации, формируемые в массиве горных пород.

Такое решение позволит не только снизить затраты на сооружение газоразделительных установок большой производительности, но и существенно сократить сроки их строительства непосредственно на предприятиях, занимающихся выщелачиванием полезных ископаемых.

Специфика разделения газообразных смесей с использованием цеолитов выдвигает определенные требования к искусственным подземным адсорберам. К основным из них следует отнести устойчивость и герметичность полостей, а также жаропрочность их стенок, т.к. перед пуском адсорбера в эксплуатацию необходима обработка цеолита горячими газами. Указанные обстоятельства вынуждают создавать подземные адсорберы через скважины в непроницаемых породах с заданными физико-механическими свойствами. Другим путем решения проблемы является предварительное закрепление вмещающих пород термоустойчивыми материалами или обсадка полостей трубами большого диаметра.

По методу формирования подземных адсорберов последние можно подразделить на создаваемые путем бурения скважин малого диаметра с использованием в качестве адсорбционного объема ствола скважины, а также путем бурения скважин малого диаметра и их расширения до необходимых размеров, при этом в качестве адсорбционного объема используется лишь камера, образованная при расширении скважин малого диаметра.

Рассмотрим несколько вариантов реализации нового способа подготовки крупногабаритных подземных адсорберов.

Первый вариант (рис. 5.28) может быть использован при создании модулей в приповерхностных грунтах вне зависимости от свойств последних. Для реализации этого варианта с поверхности разбуривают скважину большого диаметра, например, 0,8-1,2 м на глубину до 8-10 м.

Вслед за этим осуществляют обсадку скважины термостойкой колонной и цементируют затрубное пространство, причем внутриколонное пространство со стороны забоя герметизируют пробкой из термостойкого материала. Возможна также забивка или вибропогружение колонны с последующим извлечением из внутриколонного пространства горной массы. Затем внутри внешней колонны соосно размещают центральную с оставлением зазора между герметизирующей забойной пробкой и нижним тор-

цом центральной колонны и заполняют зазор между колоннами, а также полость центральной колонны цеолитом, уплотняя последний по мере заполнения.

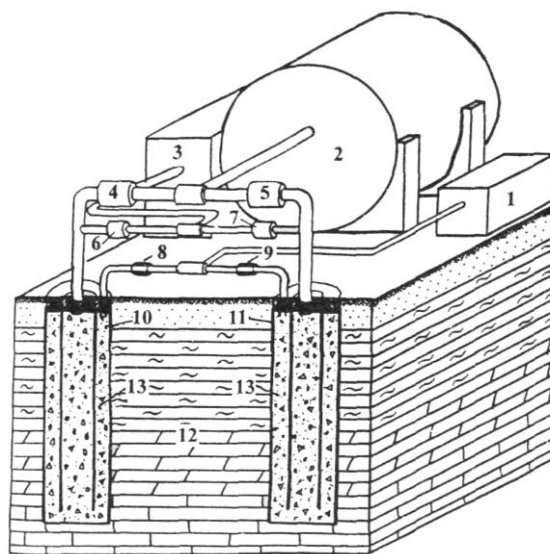


Рис. 5.28. Блок-схема геотехнологической системы адсорбционного воздухоразделения:
1 – компрессор; 2 – накопитель кислорода; 3 – накопитель азота; 4-9 – клапаны;
10-11 – подземные адсорбционные модули; 12 – монолитная порода; 13 – цеолит.

Для более тщательной упаковки цеолита в модуле можно заполнять предварительно внешнюю колонну цеолитом, а уже вслед за этим производить вибропогружение центральной колонны с соблюдением соосности последней с внешней колонной. При вибропогружении центральной колонны в цеолит последний уплотняется в модуле и равномерно распределяется по его объему, что исключает возможность «проскальзывания» газа вдоль стенок колонн.

На поверхности внешнюю и центральную колонны перекрывают и соединяют соответствующими трубопроводами с общей системой газораспределительного устройства, которая практически идентична системе, используемой на обычных наземных газораспределительных установках.

После подготовки модулей данным способом осуществляют продувку модифицированного цеолита горячими газами с целью вывода влаги, после чего подземные адсорберы готовы к эксплуатации. Количество модулей, формируемых методом бурения скважин большого диаметра, принимают в зависимости от потребностей предприятия в обогащенном кислородом воздухе, а также от необходимой концентрации в этом воздухе кислорода.

Процессы разделения газовых смесей и регенерации адсорберов при применении указанного способа аналогичны процессам разделения и регенерации при работе наземных адсорбционных установок.

Для получения непрерывного потока воздуха, обогащенного кислородом, геотехнологическая система адсорбционного воздухоразделения (ГСABP) должна состоять минимум из двух подземных адсорбционных

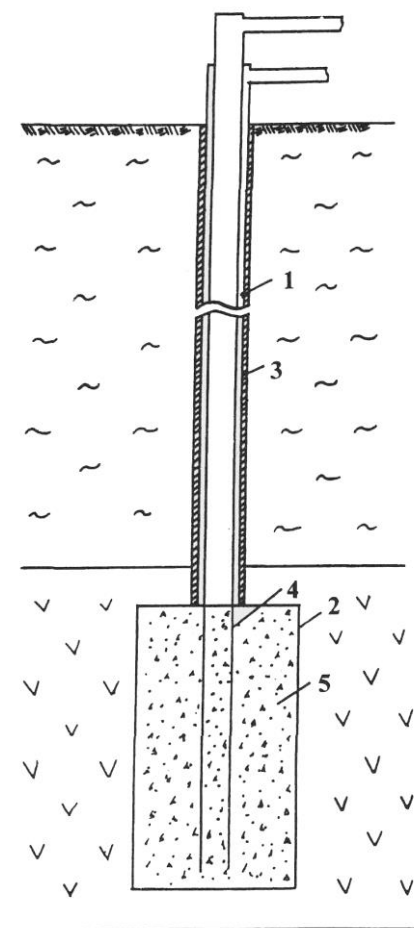
модулей (ПАМ). Работа ГСАВР осуществляется по методу короткоцикло-вой безнагревной адсорбции. Современный вариант этого метода разрабо-тан Скарстромом [118] и для ГСАВР, состоящей из двух ПАМ (рис. 5.28) и заключается в следующем: поток воздуха под некоторым избыточным дав-лением подается в один из адсорбционных модулей, где осуществляется стадия продуцирования, и за счет преимущественной адсорбции азота на цеолите происходит разделение компонентов воздушной смеси и обогаще-ние потока кислородом. В это же время во втором ПАМ проводится стадия регенерации – этот процесс осуществляется сбросом давления до атмо-сферного для удаления остаточного газа, обогащенного азотом.

При плохой десорбируемости последнего стадию регенерации прово-дят с вакуумированием или продувкой адсорбционных полостей частью продукционного потока. Смена стадий дости-гается автоматическим переключением клапа-нов.

Второй вариант способа (рис. 5.29) предусматривает создание подземных адсорб-ционных модулей с помощью скважин малого диаметра. Предварительно до заданного гори-зонта бурят скважины, которые обсаживают и цементируют до верхней границы будущей полости. Вслед за этим осуществляют расши-рение забойной части скважин с образованием цилиндрообразных полостей необходимого диаметра. Скважины можно расширять с по-мощью механических или гидравлических расширителей серийного производства в зави-симости от крепости пород горизонта, в кото-ром создается полость.

После формирования модуля в него засы-пают цеолит и во внешнюю обсадную колонну вводят центральную, обеспечивая ее вибропо-гружение в цеолит. Устье эксплуатационной скважины снабжают устьевыми головками с разводкой, соединяющей внешнюю и цен-тральную колонны с соответствующими тру-бопроводами наземной системы установки. Стенки сформированных по-добным образом модулей можно оставлять незакрепленными только тогда, когда рабочий горизонт представлен непроницаемыми термоустойчивыми породами.

Третий вариант (рис. 5.30) основан на искусственном укреплении по-род, заполняющих формируемую полость. Нагнетание термоустойчивого материала в породы можно осуществлять как до, так и после создания мо-



дуля, при этом породы укрепляют либо только по контуру полости, либо производят инъекцию смесей по всему объему зоны, в которой будет образована полость.

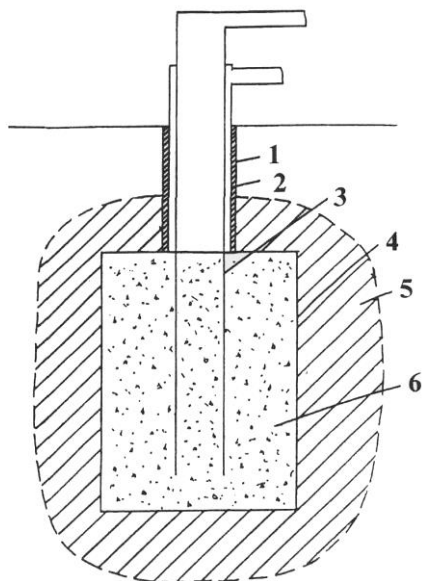


Рис. 5.30. Подземный адсорбционный модуль с укрепленными стенками.

- 1 – скважина;
- 2 – внешняя обсадная колонна;
- 3 – центральная колонна;
- 4 – полость;
- 5 – зона закрепленных пород;
- 6 – цеолитовая загрузка.

Предварительное нагнетание крепежного материала в породы через скважины рекомендуется осуществлять в тех случаях, когда вмещающие породы характеризуются неустойчивостью или значительной обводненностью. При закреплении пород во всем объеме зоны после затвердения смесей по центру зоны бурят эксплуатационную скважину, которую расширяют в пределах указанной зоны с образованием цилиндрической камеры, причем диаметр последней должен быть меньше диаметра зоны закрепления, что обеспечивает надежную герметизацию полости и возможность проведения в ней процесса разделения воздуха. Дальнейшая подготовка модуля не отличается от подготовки, изложенной в предыдущих вариантах.

Предлагается также оригинальный способ герметизации полостей, заключающийся в следующем. После образования в породах камеры в последнюю засыпают материал, проницаемость которого существенно превышает проницаемость пород в массиве. Затем через скважину в указанный материал по центру камеры заглубляют иньектор и подают через него под давлением порцию закрепителя, после чего приступают к нагнетанию инертного флюида, например, воздуха. Крепежный материал в виде оторочки отжимается инертным флюидом к стенкам полости, фильтруясь через хорошо проницаемый материал, в результате чего непосредственно у стенок полости формируется слой материала, заполненный закрепителем. После затвердения последнего в скважину вводят скважинный гидромониторный агрегат и вымывают проницаемый незакрепленный материал на поверхность, благодаря чему образуется герметичная устойчивая камера, отвечающая необходимым требованиям.

При формировании полостей в глинах с одной стороны можно использовать их пластические свойства, а с другой – возможность перевода глины в «керамическое» состояние при обжиге. В скважине в пределах интервала создания полости размещают заряд взрывчатого вещества, взрыванием которого расширяют скважину и уплотняют стенки. Затем операции повторяют до получения заданного диаметра камеры и необходимого уплотнения глины, после чего с помощью газовых горелок обжигают стенки, переводя глину в состояние, обеспечивающее герметичность и термостойкость подземного адсорбционного модуля.

Приведенные выше варианты основаны на предварительном формировании подземных полостей, соответствующем их оборудовании, засыпке в полости модифицированного цеолита, последующей обработке последнего горячими газами и монтаже наземного комплекса трубопроводов с клапанами и иной аппаратурой. Однако массовое получение обогащенного кислородом воздуха можно осуществлять, используя в качестве искусственного адсорбера непосредственно цеолитсодержащие породы.

Для этого массив цеолитсодержащих пород, например, цеолитаморденита, вскрывают центральной скважиной и рядом периферийных скважин, пробуренных по окружности вокруг центральной. В периферийные скважины под давлением закачивают крепежные смеси с созданием по окружности вокруг центральной скважины противифльтрационной завесы.

У забоя центральной скважины, а также у ее устья создают дискообразные полости и вводят в них твердеющий материал. Подобным образом производят оконтуривание цилиндрического блока цеолитсодержащих пород. Затем по окружности вокруг центральной скважины по границе блока в пределах незакрепленных пород бурят отводные скважины.

Для повышения проницаемости пород блока в центральную скважину закачивают под давлением раствор кислоты и производят выщелачивание цеолитсодержащих пород, при этом откачку раствора осуществляют через отводные скважины. В случае необходимости для улучшения адсорбционной способности, а также для повышения селективности разделения блок цеолитсодержащих пород может быть обработан растворами КОН, NaOH и т.п.

Перед началом работ по разделению воздуха цеолитсодержащий горный массив подвергается активации для вывода влаги из пор и каналов массива путем подачи в центральную скважину газового дутья при температуре газа 200-500°C с вакуумированием отводных скважин и выводом газа через них для использования в новом цикле при дополнительном нагреве. После активации цеолита в блоке последний готов к эксплуатации.

В ряде случаев при благоприятных условиях можно бурить только одну эксплуатационную скважину, через которую в массив цеолитсодер-

жащих пород под давлением, например, 7 кг/см^2 закачивают воздух с обеспечением его фильтрации в массив в радиальных направлениях относительно эксплуатационной скважины.

Вслед за вводом необходимого объема воздуха его выдерживают некоторый промежуток времени при указанном давлении до достижения адсорбционного равновесия, а затем давление постепенно снижают. Так как азот на цеолите сорбируется прочнее, чем кислород, сначала при понижении давления из прискважинной зоны десорбируется фракция обогащенного кислородом воздуха, а при более низких давлениях, например, при атмосферном давлении выделяется фракция с повышенным содержанием азота.

В других случаях цеолитсодержащее месторождение вскрывают рядами скважин для подвода воздуха и аналогичными рядами для отвода обогащенного кислородом воздуха. Участок с эксплуатационными скважинами можно оконтуривать противифльтрационными завесами со всех сторон. При низкой проницаемости массива цеолитсодержащих пород и невозможности их модифицирования прокачкой реагентов производят предварительное рыхление с помощью взрывов, образующих сплошную зону дробления, которая и является адсорбером для проведения процесса разделения газов.

Таким образом, выявлены два основных направления создания высокопроизводительных геотехнологических систем для разделения газов: подземные модули, формируемые в массиве горных пород в виде полостей, которые закладываются модифицированным цеолитом, и подземные большеобъемные адсорберы, оконтуриваемые непосредственно в массиве цеолитсодержащих пород.

Проведенные исследования показали, что одним из наиболее эффективных способов получения кислорода в качестве окислителя металлов при шахтном и кучном выщелачивании является метод адсорбционного разделения воздуха. Внедрение АВРУ позволит разрешить проблему стабильного обеспечения кислородом удаленных участков ПВ, повысить безопасность работ.

Для обеспечения широкого внедрения АВРУ в практику работы предприятий ШВ рекомендуется в качестве адсорбента использовать природные цеолиты, геологические запасы которых практически не ограничены.

Замена синтетических цеолитов на природные является промежуточным этапом в переходе к геотехнологическим способам получения кислорода, основанным на короткоцикловой безнагревной адсорбции. Размеры подземных геотехнологических модулей могут быть любыми, что позволит получать большие объемы кислорода, при этом резко увеличивается степень безопасности работ. Простота и доступность технологии строительства обеспечивает возможность внедрения геотехнологических способов получения кислорода в кратчайшие сроки.

Испытание опытной установки АВРУ было произведено в ЦНИЛе ЛГХК. Принципиальная схема установки представлена на рис. 5.31. Работа установки циклична. Два адсорбера работают в попеременном режиме с равными временами полуцикла (длительности стадий адсорбции и регенерации равны). В качестве адсорбента использован цеолит типа Порелит-1 с размером зерен 1-1,5 мм сферической формы. Геометрические размеры слоя: диаметр – 100,0 мм длина – 1000 мм (общий объем сорбента в установке $V = 16$ л). Регенерация адсорбента проводилась в термопечах при температуре 400°C в течение 5 часов и далее осуществлялась засыпка горячего адсорбента в установку. После засыпки адсорбента проверялась герметичность установки при давлении воздуха в магистралях 5 атм. В качестве источника сжатого воздуха использовали масляный поршневой компрессор с давлением на холостом ходу 6 атм. и мощностью привода 4 кВт. Анализ концентрации кислорода в продуктивном газе контролировался газоанализатором Цирком-М, класс точности 4 (шкала 1-100%). Расход газа контролировался поплавковыми ротаметрами РМА-2,5 (класс точности 4).

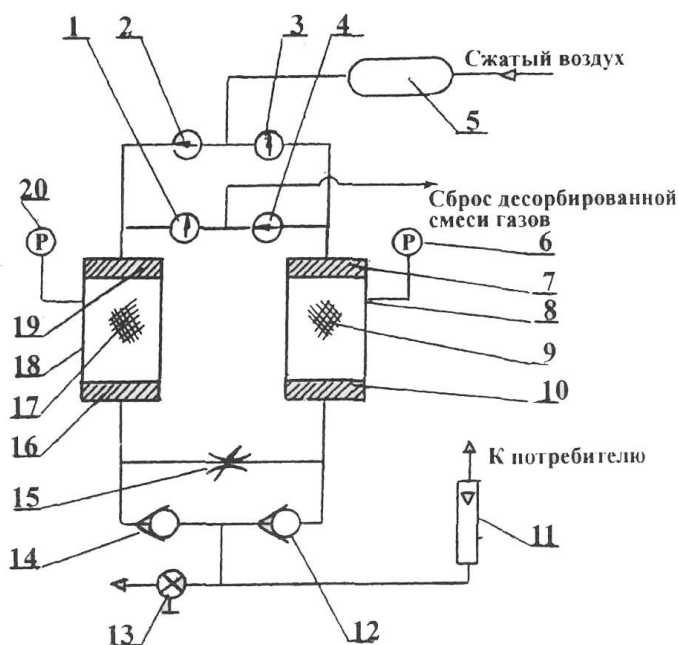


Рис. 5.31. Принципиальная схема опытной АВРУ:

1-4 – электромагнитные клапаны; 5 – ресивер; 6, 20 – манометры; 7, 10, 16, 19 – противопыльные фильтры; 8, 18 – адсорбер; 9, 17 – адсорбент; 11 – расходомер (ротаметр РМ-5); 12, 14 – обратный клапан; 13 – вентиль.

После компрессора перед установкой АВРУ специальные масляные фильтры в процессе испытаний не устанавливались.

Управление клапанами осуществлялось по заданной программе электромеханическим реле типа ВС-10-32УХЛ4 с возможным диапазоном переключения клапанов 5+180 с с длительностью 1 с. Потребляемая мощность на каждом клапане ~ 28 Вт.

Установка смонтирована на передвижном шасси и может легко транспортироваться. Общий вес установки (без компрессора) около 100 кг.

Кинетика насыщения водной фазы кислородом в скважине изучалась с помощью полярографа по концентрации кислорода, растворенного в воде. Испытания состояли из двух этапов. На первом этапе в скважину подавалась вода (расход $2,5 \text{ м}^3/\text{ч}$) в течение 45 минут с концентрацией растворенного кислорода 5 мг/л . Далее одновременно с водой осуществлялась подача воздуха, обогащенного кислородом. Результаты испытаний представлены на рис. 5.32.

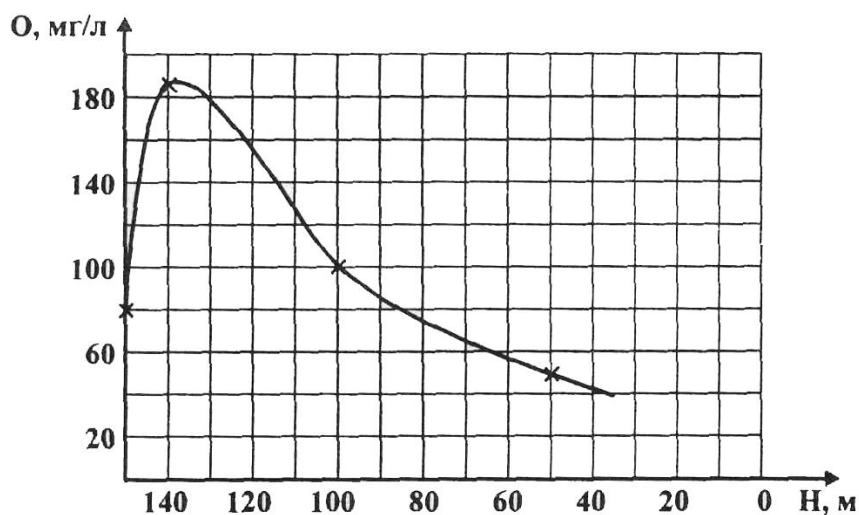


Рис. 5.32. Изменение концентрации растворенного кислорода в скважине.

Очистка растворов выщелачивания от радионуклидов и тяжелых металлов на природных цеолитах

Детальное изучение компонентного состава остаточных растворов выщелачивания показало наличие в них повышенных (против фона и ПДК) содержаний ^{226}Ra , ^{230}Th (иония), ^{210}Po , реже ^{210}Tb (источника ^{210}Po). Проведенный НПЦ «Экогеоцентр» оценочный анализ форм нахождения изотопов ториевого ряда позволил обнаружить, что эти ЕРН связаны как в анионные, так и в катионные и нейтральные комплексы.

Вместе с тем, работами, проведенными во многих странах (США, Япония, Болгария), включая Россию (работы Т. Андроникашвили, Х. Тамма, Н. Челищева и др.) установлено, что процессы, обеспечивающее дезактивацию радиоактивных отходов включают адсорбцию, ионообмен и вытеснение растворителя. В США и в России изучались возможности дезактивации вод выпариванием, использованием ионообменных смол, нейтрализацией радиоактивных растворов (соосаждением ЕРН с гидроксидами).

Предлагается способ дезактивации загрязненных радионуклидами вод (растворов выщелачивания) с использованием высококремнистых природных цеолитов. Проведенными исследованиями установлены весьма высокие адсорбционная и ионообменная способности природных цеолитов. Цеолит вполне пригоден в качестве формы хранения радиоактивных изо-

топов, а также обладает той особенностью, что легко подвергается дальнейшим превращениям в результате нагревания, например, при заключительной переработке в стекло или керамику. Выявлено также, что клиноптилолитовые туфы, наряду с хорошей химической, термической и механической стойкостью, отличаются высокой устойчивостью по отношению к радиоактивным излучениям, а также высокой обменной емкостью и селективностью по отношению к ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{226}Ra , а при определенных условиях и к другим радионуклидам. Так, например, обменная емкость клиноптилолита по отношению к цезию примерно в 30 раз больше, чем у ионообменной смолы. В клиноптилолите содержатся катионы кальция, магния, натрия и в небольшом количестве калия; наибольшей динамической обменной емкостью обладает клиноптилолит с высоким содержанием кальция. Имеются сведения о том, что содержание ^{137}Cs при исходной концентрации $n \cdot 10^{-4}$ Ки/л после взаимодействия растворов с цеолитами снижалось до $n \cdot 10^{-8}$ Ки/л; аналогичные результаты получены и по сорбции ^{90}Sr на природных цеолитах.

Наряду с клиноптилолитом для дезактивации радиоактивных жидкостей могут применяться шабазит, морденит, филлипсит и другие природные цеолиты. Все они обладают перечисленными свойствами, поддаются регенерации, устойчивы, к агрессивным средам. Природные цеолиты широко распространены на территории стран СНГ и имеют низкую цену по сравнению с ионообменными смолами и синтетическими цеолитами.

Испытаниями сорбентов на базе цеолитов выявлено, что наилучшие результаты показывают такие, которые в своем объеме содержат сернокислый барий. Традиционно сернокислый барий вводят в виде мелких гранул в фильтрационную цеолитовую набивку, через которую затем пропускают очищаемую жидкость. Однако при этом не обеспечивается извлечение из растворов многих катионов металлов, например, тяжелых. На 1 кг сорбента расходуется в среднем 700 г сернокислого бария, стоимость которого достаточно велика, что приводит к значительным общим затратам на реализацию очистки.

Очищаемая жидкость с катионами химических элементов, которые необходимо сорбировать, вступает в контакт лишь с поверхностью гранул, т.е. имеет место непроизводительный расход сернокислого бария. К тому же сорбционная активность «старого» сернокислого бария существенно ниже, чем сорбционная активность этой соли сразу же после ее получения химическим путем. И, наконец, в существующих известных способах не предусмотрена регенерация сорбента.

С целью расширения области применения сорбционной очистки жидких отходов (например, от тяжелых металлов – меди, молибдена, кадмия, хрома и др.), снижения затрат на ее реализацию, повышения эффективности очистки и обеспечения возможности регенерации сорбента разработан новый способ, включающий пропускание жидкости через сорбент, содер-

жащий в своем объеме серноокислый барий. При этом в качестве сорбента используют цеолит, предварительно модифицированный раствором какой-либо растворимой соли бария. Непосредственно перед пропусканием очищаемой жидкости или вместе с ней в объем цеолита вводят сульфат-ионы, что позволяет после окончания процесса сорбции проводить регенерацию цеолита.

Такая последовательность вызвана тем, что серноокислый барий – практически нерастворимое соединение, поэтому его размещение в структуре цеолита в принципе невозможно и в то же время соль бария является чрезвычайно активным адсорбентом для целого ряда элементов. Для обеспечения возможности получения указанного соединения непосредственно на каркасе цеолита сначала замещают катионы цеолита катионами бария (например, хлористого бария), а уже затем вводят в цеолит сульфат-ионы, обеспечивая тем самым получение серноокислого бария непосредственно в каркасе цеолита. При этом за счет того, что серноокислый барий образуется непосредственно перед пропусканием жидкости или в момент ее пропускания, эффективность сорбции резко возрастает по сравнению с сорбционной способностью «старого» соединения, а барий расходуется на порядок меньше. Кроме того, цеолит дополнительно сорбирует целый ряд катионов металлов с возможной последующей регенерацией сорбента.

Разработанный способ реализуется следующим образом. Сорбционную колонну заполняют цеолитом, в качестве которого могут быть использованы, например, клиноптилолит, морденит, шабазит и др., или искусственные цеолиты с размерами окон 0,42-1,2А. После этого в колонну подают раствор хорошо растворимой соли бария, в качестве которой можно использовать хлористый барий с растворимостью 35,7 г на 100 г воды при температуре 20°C и азотноокислый барий с растворимостью 9,2 г на 100 г воды.

При модифицировании на катионообменных центрах цеолита происходит ионный обмен катионов цеолита на катионы бария. Практически в 1 кг цеолита при его насыщении содержится 20 г бария. Исходя из этого, рассчитывают необходимую концентрацию растворимой соли бария в модифицирующем растворе. Время, необходимое для полного насыщения цеолита катионами бария, обычно составляет 6-8 часов. Затем в объем модифицированного цеолита вводят сульфат-ионы. Это осуществляется двумя путями: либо непосредственно перед вводом очищаемой жидкости, либо вместе с ней, что предпочтительней. В качестве носителя сульфат-ионов можно использовать раствор серной кислоты, раствор какой-либо соли серной кислоты или барботируемый через цеолит сернистый газ. При этом при барботаже цеолит должен находиться в воде. В силу относительной дешевизны предпочтительно использовать раствор серной кислоты, причем ее концентрацию принимают из условия, что для перевода бария в серноокислый барий на 20 г бария необходимо не менее 14 г сульфат-ионов.

В итоге через модифицированный цеолит пропускают раствор серной кислоты, а затем подают очищаемую жидкость или же в очищаемую жидкость вводят раствор серной кислоты и пропускают эту смесь через цеолит. Скорость пропускания очищаемой жидкости в соответствии с известными рекомендациями по очистке жидкостей с помощью цеолитов принимают в пределах 3-5 м/ч.

При вводе сульфат-ионов в объеме цеолита происходит химическая реакция с образованием сернокислого бария, который практически нерастворим в воде, т.е. катионы бария вступают в химическое взаимодействие с сульфат-ионами с образованием в каркасе цеолита соединения, характеризующегося высокой сорбционной способностью.

Такой способ позволяет получить непосредственно в каркасе цеолита «свежий» сернокислый барий. Это является одним из самых важных его преимуществ, т.к. только что образованный сернокислый барий обладает значительно большей сорбционной активностью и емкостью по сравнению со «старым», благодаря расположению этого соединения непосредственно в каркасе цеолита. На порядок и более уменьшается его расход, при этом эффективность очистки увеличивается за счет использования сорбционной способности цеолита.

При взаимодействии очищаемого раствора выщелачивания с цеолитом, в каркасе которого находится «свежий» сернокислый барий, последний может изоморфно замещаться стронцием, радием и другими элементами. Но при сорбции катионов иных металлов имеет место физическая адсорбция, в которую вносят вклад дисперсионные и электростатические силы.

Пропускание очищаемой жидкости через сорбционную колонну прекращают после того, как концентрация катионов металла, от которых очищается жидкость, на выходе из колонны превысит ПДК, после чего приступают к регенерации цеолита. При регенерации используют растворы соляной (0,1-1 N) или азотной (1-2 N) кислоты, которые после обработки дают растворимые соли бария. Полученные отходы направляют на захоронение.

Лабораторные исследования по сорбции на цеолитах ЕРН, содержащихся в остаточных растворах выщелачивания, производились как в статических условиях (с экспозицией 1 сутки при Ж : Т = 5:1), так и в динамических (в колонках с отношением высоты к диаметру 10:1 при скорости фильтрации 3,5 м/час). Результаты представлены в табл. 5.35, 5.36.

Как видно из табл. 5.35, 5.36 при рН 1,6 происходит активная адсорбция радия и некоторой части полония, сорбции ^{230}Th практически не происходит. Лучшая адсорбция, происходящая на клиноптилолите, модифицированном фосфорной кислотой, объясняется образованием фосфатов нуклидов на поверхности цеолита.

Таблица 5.35

Сорбция ЕРН в статических условиях (содержание в исходном растворе, Ки/л:
 $^{226}\text{Ra} - 4,8 \cdot 10^{-12}$; $^{210}\text{Po} - 4,1 \cdot 10^{-11}$; $^{230}\text{Th} - 6,5 \cdot 10^{-9}$)

Модифицирующий агент	Содержание в растворе после сорбции, Ки/л		
	^{226}Ra	^{210}Po	^{230}Th
1 N фосфорная кислота	$7,4 \cdot 10^{-13}$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	$9,4 \cdot 10^{-10}$
	$7,6 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$6,5 \cdot 10^{-9}$
	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$8,0 \cdot 10^{-9}$
	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$8,6 \cdot 10^{-9}$
	$1,1 \cdot 10^{-13}$	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$5,6 \cdot 10^{-9}$

Таблица 5.36

Сорбция ЕРН в динамических условиях (содержание в исходном растворе, Ки/л:
 $^{226}\text{Ra} - 4,5 \cdot 10^{-12}$; $^{210}\text{Po} - 6,5 \cdot 10^{-10}$; $^{230}\text{Th} - 2,8 \cdot 10^{-9}$)

Модифицирующий агент	Отношение объема профильтрованного раствора к объему колонки	Содержание в растворе после сорбции, Ки/л		
		^{226}Ra	^{210}Po	^{230}Th
1 N фосфорная кислота	55	н/о	$6,8 \cdot 10^{-11}$	$4,3 \cdot 10^{-9}$
	10	н/о	$8,8 \cdot 10^{-11}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$
	20	н/о	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$6,2 \cdot 10^{-9}$
	5	$3,4 \cdot 10^{-12}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$	$5,6 \cdot 10^{-9}$
	10	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$
	20	$6,9 \cdot 10^{-12}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$	$8,8 \cdot 10^{-9}$

Чтобы полнее использовать природные селективные возможности цеолитов по отношению к ЕРН в «засоленных» остаточных растворах выщелачивания (общая минерализация их составляет более 30 г/л; содержание, г/л: железа > 4, магния > 1,6, кальция > 2,5, алюминия – до 1 г/л) было необходимо предварительно вывести из растворов конкурирующие ионы путем нейтрализации едким натром. Результаты такого исследования с последующей сорбцией ЕРН на цеолите (в динамических условиях) представлены в табл. 5.37. Они свидетельствуют о том, что при предварительной нейтрализации остаточного раствора до pH 2,05 (от pH 1,64) или до pH 3,0 (от pH 1,74) характер сорбции ^{210}Po и ^{230}Th практически не изменяется. Дальнейшая нейтрализация раствора до pH 4-5 и выше приводит к выпадению гидроксидов железа, алюминия, и др. Образовавшиеся гидроксиды сорбируют на себя некоторую часть ЕРН (главным образом ^{230}Th) и существенно повышают сорбционную активность цеолита как по ^{230}Th , так и по ^{210}Po .

Анализ полученных результатов показал, что:

– радий активно адсорбируется на природном клиноптилолите в кислой среде (концентрация понижается на три порядка), в нейтральной и щелочной среде адсорбция идет несколько хуже, но концентрация умень-

шается ниже ПДК; при предварительной нейтрализации растворов сорбции радия гидроксидами не происходит;

– концентрация полония понижается на порядок при предварительной нейтрализации растворов и при их фильтрации через цеолит при различных рН;

– концентрация ^{230}Th (иония) уменьшается на 1-2 порядка при сорбции гидроксидами в зависимости от степени нейтрализации растворов, адсорбции иония на цеолите не зафиксировано;

– наиболее эффективно модификация природного цеолита происходит при обработке фосфорной кислотой.

Таблица 5.37

Сорбция радионуклидов цеолитом после предварительной нейтрализации раствора (динамические условия)

рН раствора		Содержание в растворе после нейтрализации, Ки/л				Модифицирующий агент	Отношение пропущенного объема к общему количеству	Содержание в растворе после сорбции, Ки/л			
До нейт-ра-ли-за-ции	Пос-ле ней-тра-ли-за-ции	U, мг/л	²²⁶ Ra	²¹⁰ Po	²³⁰ Th			U, мг/л	²²⁶ Ra	²¹⁰ Po	²³⁰ Th
Содержание в исходном растворе при рН = 1,64, Ки/л: ²²⁶ Ra – 9,5 · 10 ⁻¹¹ , ²¹⁰ Po – 6,5 · 10 ⁻¹⁰ ; ²³⁰ Th – 2,8 · 10 ⁻⁹ и 11.5 мг/л U.											
1,64	2,05					IN	5	9,6	H/o	2,4·10 ⁻¹⁰	2,5·10 ⁻⁹
						H ₃ PO ₄	10	9,4	7,9·10 ⁻¹³	2,3·10 ⁻¹⁰	2,5·10 ⁻⁹
							20	9,4	7,9·10 ⁻¹³	2,5·10 ⁻¹⁰	2,6·10 ⁻⁹
1,64	2,05		9,0·10 ⁻¹¹	4,9·10 ⁻¹⁰	2,7·10 ⁻⁹	1N HCl	5	10,0	3,6·10 ⁻¹²	1,9·10 ⁻¹⁰	5,2·10 ⁻⁹
							10	10,2	9,5·10 ⁻¹²	3,2·10 ⁻¹⁰	3,8·10 ⁻⁹
							20	9,6	6,8·10 ⁻¹²	3,8·10 ⁻¹⁰	7,5·10 ⁻⁹
1,64	9,4	–	3,8·10 ⁻¹¹	5,4·10 ⁻¹²	1,4·10 ⁻¹¹	1N HCl	5	0,2	4,9·10 ⁻¹²	9,7·10 ⁻¹²	2,6·10 ⁻¹¹
							10	0,2	1,1·10 ⁻¹²	1,1·10 ⁻¹²	4,5·10 ⁻¹¹
1,64	11,61	0,3	2,0·10 ⁻¹¹	1,4· 10 ⁻¹¹	1,7·10 ⁻¹¹	моди-фицир.	5	0,7	H/o	8,2·10 ⁻¹²	2,8·10 ⁻¹¹
							3,2	9,7· 10 ⁻¹¹		1,0·10 ⁻¹¹	1,7· 10 ⁻¹¹
Содержание в исходном растворе при рН = 1,7, Ки/л: ²²⁶ Ra – 4,8 · 10 ⁻¹² ; ²¹⁰ Po – 4,1 · 10 ⁻¹⁰ ; ²³⁰ Th – 6,5 · 10 ⁻⁹											
1,74	3,0	–	2,5·10 ⁻¹²	1,3·10 ⁻¹⁰	2,8·10 ⁻⁹	IN	5	–	H/o	1,0· 10 ⁻¹⁰	1,4·10 ⁻⁹
						H ₃ PO ₄	10	–	4,0·10 ⁻¹²	1,5·10 ⁻¹⁰	3,7·10 ⁻⁹
							15	–	3,0·10 ⁻¹²	1,3·10 ⁻¹⁰	3,8·10 ⁻⁹
1,74	4,0	–	1,5·10 ⁻¹²	1,4·10 ⁻¹⁰	4,3·10 ⁻¹⁰	IN	5	–	6,2·10 ⁻¹³	1,3·10 ⁻¹⁰	3,1·10 ⁻¹⁰
						H ₃ PO ₄	10	–	H/o	1,7·10 ⁻¹⁰	3,4·10 ⁻¹⁰
							15	–	8,3·10 ⁻¹³	1,3·10 ⁻¹⁰	4,9·10 ⁻¹⁰
1,74	7,1	–	1,1·10 ⁻¹²	7,6·10 ⁻¹¹	2,3·10 ⁻¹⁰	IN	5	–	3,2·10 ⁻¹²	5,3·10 ⁻¹¹	2,5·10 ⁻¹⁰
						H ₃ PO ₄	10	–	1,3·Ю ⁻¹³	5,0·10 ⁻¹¹	4,2·10 ⁻¹¹
							15	–	1,2·Ю ⁻¹²	5,7·10 ⁻¹¹	1,6·10 ⁻¹¹
1,74	7,2	–	2,5· 10 ⁻¹²	9,1·10 ⁻¹¹	3,4·10 ⁻¹¹	IN	5	–	5,7·10 ⁻¹³	9,1·10 ⁻¹¹	8,0·10 ⁻¹¹
						H ₂ SO ₄	10	–	H/o	6,8·10 ⁻¹¹	1,1·10 ⁻¹⁰
							15	–	H/o	8,2·10 ⁻¹¹	1,1·10 ⁻¹⁰

В целом, результаты исследований однозначно свидетельствуют о том, что природные цеолиты правомерно рассматривать как достаточно

надежное и эффективное средство глубокой очистки остаточных растворов выщелачивания, либо их доочистки (приведение в соответствие с ПДК) после обработки их другими методами.

Модифицированные природные цеолиты и цеолитсодержащие композиции

Природные цеолиты, в частности клиноптилолит и морденит, эффективно извлекают из промышленных сточных вод мышьяк и катионы токсичных металлов. Они могут также поглощать из водных сред NH_4^+ -ионы, обменная емкость по которым, например, для клиноптилолита достигает при оптимальных значениях pH (pH = 4-8) 0,49-0,95 мг-экв/г.

С помощью клиноптилолита и морденита возможно, например, почти полностью извлекать из растворов такие крупные катионы, как Pb^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} и более чем на 90% катионы цветных металлов – Cd^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} . При продолжительности контакта фаз = 1 ч и pH > 3 последовательность их поглощения следующая: $\text{Pb}^{+2} > \text{Cu}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Zn}^{+2}$.

Поглощенные цеолитом катионы металлов, а также NH_4^+ -ионы сравнительно легко десорбируются растворами минеральных кислот (HCl , H_2SO_4 и др.), а также NaCl и NaOH (pH 11-12,5). Это позволяет производить затем регенерацию цеолита (например, раствором NaOH) и использовать его повторно. Высокая химическая устойчивость природных цеолитов обеспечивает их многократное эффективное участие в сорбционно-десорбционных процессах.

Большое значение имеет использование природных цеолитов для очистки водных сред от различных радионуклидов и, прежде всего, от долгоживущих и опасных (токсичных) радиоактивных изотопов – ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{226}Ra , требования к ПДК которых наиболее жесткие (ПДК: $^{90}\text{Sr} = 2 \cdot 10^{-12}$ г/л, $^{137}\text{Cs} = 2 \cdot 10^{-10}$ г/л, тогда как для урана $1,8 \cdot 10^{-3}$ г/л).

Так, например, Ra может быть эффективно извлечен с помощью клиноптилолита из кислых растворов (концентрация ^{226}Ra уменьшается в среднем на 2 порядка); из нейтральных и щелочных растворов (pH < 9-10) сорбция протекает несколько хуже, но концентрация ^{226}Ra уменьшается ниже ПДК. Концентрация ^{210}Po в водных средах снижается на полтора порядка при их предварительной нейтрализации и последующей фильтрации через цеолит. При извлечении цезия один объем клиноптилолита способен очистить несколько сот объемов цезийсодержащего раствора.

Следует отметить высокую устойчивость цеолитов к радиоактивному излучению: даже при больших дозах облучения практически отсутствуют нарушения их кристаллической структуры и ухудшение сорбционных свойств.

Области успешного применения природных цеолитов могут быть существенно расширены путем их модифицирования, позволяющего придать им дополнительные ценные свойства. Модифицирование минеральных носителей производится, как известно, веществами различной природы [119].

Определенный интерес представляет модификация цеолитов, в частности клиноптилолита, обеспечивающая сохранение их катионообменных свойств и придание им дополнительных свойств анионообменника.

Модификация клиноптилолита, например, путем его пропитки сравнительно доступными водорастворимыми полимерными органическими соединениями – полигексилметиленаунидинхлоридаметацидом (МЦ) и полиэтиленимином (ПЭИ), содержащими группировки различной основности с последующей сшивкой эпихлоргидрином (ЭПГ) позволяет получить новые органоминеральные сорбенты – органоцеолиты. Они обладают катионо- и анионообменными свойствами.

Модифицированный клиноптилолит имеет более высокую стойкость к истиранию, измельчению, а также повышенную химическую стабильность при сохранении катионо- и анионообменных свойств после многократных циклов сорбция-регенерация.

Модификация клиноптилолитового туфа с помощью водорастворимого органического полимера – полигексаметиленгуанидинхлорида позволяет получить новый сорбент – амфолит, селективный к радионуклидам ^{90}Sr и ^{137}Cs , тяжелым металлам, фосфатам, хроматам и арсенатам.

При этом катионо- и анионообменная емкость такого сорбента (класс 0,25-2,5 мм) составляет соответственно 0,9-1,2 и 0,2-0,3 мг-экв/мл и он может использоваться для эффективной очистки как сточных, так и питьевых вод.

Предварительное модифицирование, например, морденита солянокислым метиламином в водной среде позволяет повысить степень очистки сточных вод от трихлорэтилена и емкость сорбента без снижения количества циклов сорбции и десорбции.

«Марганцевое» (MnO_2) модифицирование цеолитов, в частности, клиноптилолита, так же как и монтмориллонита, заключающееся в их смешении с раствором MnCl_2 в присутствии небольшого количества перманганат (или манганат)-ионов позволяет почти полностью удалять из водных сред радиоактивные изотопы ^{54}Mn , ^{59}Fe , эффективно сорбировать ^{60}Co , ^{137}Cs . Модифицированный таким образом цеолит может, кроме того, эффективно очищать подземные и котельные воды от железа (II).

Согласно разработкам ГЕОХИ, возможно получение магнитоактивного сорбента путем модификации клиноптилолитового туфа с помощью химической ферритизации. Этот сорбент имеет более высокую механическую прочность, чем исходный клиноптилолитовый туф, катионообменную емкость (1-1,8 мг-экв/г) и магнитную восприимчивость и может быть использован для удаления из высокомутных вязких водных сред радионуклидов (^{90}Sr , ^{137}Cs) и тяжелых металлов.

Своеобразной модификацией природных цеолитов, как и других минеральных сорбентов, является их кислотная активация (обработка). Происходящее при этом изменение структурно-сорбционных свойств вслед-

ствие преимущественного растворения определенной части оксидов магния, алюминия, кальция и железа приводит к увеличению удельной поверхности и пористости, полной и рабочей обменной емкости сорбентов, константы сорбционного равновесия и росту величин энтальпии сорбции и изменения свободной энергии при сорбции.

Немалый практический интерес представляют сорбенты, состоящие из природных цеолитов и других твердых специфических веществ, так называемые композиты.

Так, например, для очистки сравнительно небольших объемов водных растворов от катионов-загрязнителей и тонкодисперсных частиц, предложен сорбент в виде пористого полимерного материала, в структуру которого введен природный цеолит в количестве 50-70% масс. Такой композит, обладая катионообменными и адсорбционными свойствами, имеет относительно высокие прочностные и фильтрационные характеристики.

Перспективным видом природных минеральных сорбентов являются торфоцеолитовые композиционные материалы (ТЦК). Причем модифицирование ТЦК экологически чистыми полиэлектролитами позволяет значительно расширить область их применения за счет получения более эффективного материала с заданными свойствами. Они предназначены для очистки промышленных, сельскохозяйственных, бытовых сточных вод от взвешенных, растворенных и эмульгированных примесей, подготовки технологической и энергетической воды в системах замкнутого водоснабжения.

За счет того, что поглощательная способность торфа дополняется свойствами минеральных сорбентов, например, цеолитовых туфов, составы на основе их смесей сочетают выраженную адсорбционную и ионообменную активность, причем последняя сохраняется как в отношении катионов, так и анионов. Это позволяет рассматривать ТЦК как универсальное средство комплексной очистки стоков, так и специализированное по отдельным видам загрязнений. Преобладающий характер целевой функции определяется подбором вида и соотношения торфа и цеолита, способа их физико-химической модификации, режима термической обработки. ТЦК могут выпускаться в виде гранул различного размера, а также прессованных изделий сложных форм.

В качестве примера эффективного использования ТЦК для очистки вод от радионуклидов могут служить результаты испытаний ТЦК, содержащего 70 % клиноптилолита Холинского месторождения и 30 % торфа. ТЦК представлял собой цилиндрические гранулы черного цвета размером ~2-4 мм. Тестирование сорбента проводили в статических условиях. Определяли равновесные коэффициенты распределения ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе сорбент – дистиллированная вода (рН 6). В 50 мл дистиллированной воды, меченной ^{37}Cs или ^{90}Sr , вносили 0,5, 1 или 2,5 г сорбента. Раствор с сорбентом выдерживали в течение 7 суток при комнатной температуре

(~22°C), перемешивая каждые 30 минут. Через 7 суток раствор отфильтровали через бумажный фильтр «синяя» лента, из фильтратов отбирали по две параллельные аликвоты по 1 мл на мишени для радиометрического измерения. В полученных препаратах определяли активность ^{137}Cs и ^{90}Sr измерением на счетчике для регистрации бета-излучения СИ-14Б относительным методом.

Равновесный коэффициент распределения рассчитывали по формуле

$$K_d = \frac{(A_o - A)}{A} \cdot \frac{v}{m},$$

где A_o – исходная объемная активность радионуклидов в растворе, Бк/л; A – равновесная объемная активность радионуклидов в растворе, Бк/л; v – объем раствора, мл; m – масса сорбента, г.

Результаты сорбции ^{137}Cs представлены в табл. 5.38.

Таблица 5.38

Равновесные коэффициенты распределения ^{137}Cs в системе дистиллированная вода-ТЦК (равновесная объемная активность ^{137}Cs в воде, Бк/л: 1.05E+7)

Отношение вода : сорбент	Масса сор- бента, г	Равновесная объ- емная активность ¹³⁷ Cs, Бк/л	Равновесный ко- эффициент рас- пределения, K _d	Среднее значение равновесного ко- эффициента рас- пределения K _j
ТЦК				
100	0,5130	3,85E+5	2.56E+3	2,36E+3
100	0,5140	4.55E+5	2.15E+3	
50	1,0110	5,00E+5	9,89E+2	1,24E+3
50	1,0055	3,40E+5	1,49E+3	
20	2,5137	2Д3E+5	9.61E+2	9.36E+2
20	2,5060	2.25E+5	9.11E+2	
Термоксид Т-35/43				
100		2,65E+4		3,95E+4
50		3.75E+4		1.40E+4
20		6.00E+3		3.50E+4

Для сравнения приведены значения коэффициентов распределения, полученные при сорбции ^{137}Cs из того же раствора при таких же условиях сорбентом термоксид Т-35/43. Результаты сорбции ^{90}Sr представлены в табл. 5.39.

Тестирование сравнительно недорогого ТЦК свидетельствует о его довольно высокой эффективности по очистке водной среды от радионуклидов (^{90}Sr , ^{137}Cs).

Различные модификации ТЦК могут быть эффективно использованы для очистки вод от нефти и нефтемаслопродуктов.

Торф, как и глины и цеолиты, является сравнительно дешевым природным сорбентом, пригодным для поглощения ряда ионов из сточных

ВОД.

Таблица 5.39

**Равновесные коэффициенты распределения Sr в системе
стиллированная вода – ТЦК**

ди-

Отношение раствор : сорбент	Масса сорбента, г	Равновесная объемная активность ^{137}Cs , Бк/л	Равновесный ко- эффициент рас- пределения, K_d	Среднее значение равновесного ко- эффициента рас- пределения K_j
Исходный раствор		1,30 E+7		
100	0,5104	1,78E+5	7,06E+3	
100	0,5004	2,15E+5	5,94E+3	6,50E+3
50	1,0030	3,39E+5	1,86E+2	
50	1,0120	3,21E+5	1,95E+3	1,91E+3
20	2,5030	4,15E+5	6,06E+2	
20	2,5265	4,27E+5	5,83E+2	5,95E+2

Сорбционные свойства торфа как сорбента-амфолита связаны с наличием в нем функциональных групп слабокислотного и основного характера, главным образом карбоксильных (R-COO^-) и аминогрупп (R-NH_2), способных к извлечению из растворов различных ионов, как путем ионного обмена, так и за счет комплексообразования. В щелочных средах в ионообмене могут также принимать участие и H^+ кислых фенольных гидроксидов.

Целенаправленное изменение pH растворов позволяет регулировать степень диссоциации функциональных групп и соответственно энергию их взаимодействия с обмениваемыми ионами. При этом процесс сорбции ионов металлов наиболее эффективно протекает при pH 5-6.

На примере проб торфа одного из месторождений показана его значительная ионообменная емкость ($\text{ПОЕ}_{\text{H}^+} = 2,2$, $\text{ПОЕ}_{\text{OH}^-} = 1,0$), высокая избирательность его функциональных групп к ионам ряда металлов. Наиболее высокие значения коэффициентов распределения (K_d) отмечены для Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{3+} , в частности, $K_{d\text{Cu}} = 2400$, $K_{d\text{Cr}} = 2374$, $K_{d\text{Pb}} = 1680$.

Заслуживает внимания создание и опробование композитов из природных цеолитов и красного шлама, являющегося отходом при переработке бокситовых руд по способу Байера. Использование таких композитов может быть эффективным при очистке вод и растворов от ^{90}Sr и ^{137}Cs , поскольку красный шлам имеет сорбционную емкость по стронцию (420 ± 24 мг-экв/100 г) в 2 раза большую, чем у цеолитов (200 мг-экв/100 г), но практически не сорбирует цезий.

Вместе с тем цеолиты, в частности клиноптилолитовые туфы, сорбируют не только ^{90}Sr , но и обладают сравнительно высокой ионообменной селективностью по отношению к ^{137}Cs . Небезынтересно, что обменная емкость клиноптилолита по цезию во много раз выше, чем у катионообмен-

НЫХ СМОЛ.

Таким образом, композиты из природных цеолитов и красного шлама представляют интерес для одновременной и эффективной очистки водных сред от ^{90}Sr и ^{137}Cs .

Следует отметить, что применение природных цеолитов не требует, как правило, их специальной подготовки, кроме дробления, классификации и в некоторых случаях отмывки дробленого материала от глинистых частиц. Например, при дроблении клиноптилолита до 0,5-1 мм вскрываются его внутрикристаллические поры и, соответственно, увеличивается удельная поверхность.

Модифицирование природных цеолитов и создание цеолитсодержащих композитов с использованием разнообразных веществ с заданными свойствами, в частности торфа, – одно из направлений повышения эффективности очистки водных сред от радионуклидов, тяжелых металлов и других загрязнителей.

Глава 6. НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ И ОПЫТНО-КОНСТРУКТОРСКИХ РАБОТ В ОБЛАСТИ ПЕРЕРАБОТКИ УРАНОВЫХ РУД

Быстрый рост потребностей в уране требует дальнейшего усовершенствования существующих и создания новых технологических процессов и высокопроизводительного оборудования, вовлечения в переработку комплексного и бедного сырья, улучшения технико-экономических показателей рудоперерабатывающих предприятий.

Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы проводятся практически по всем этапам гидрометаллургического передела – от стадии подготовки руды к выщелачиванию до стадии осаждения химического концентрата.

6.1. Процессы физического и механического обогащения

Работы по физическим и механическим способам обогащения урановых руд ведутся главным образом в Канаде, ЮАР, Австралии, России. Интерес к таким методам обусловлен возрастающей стоимостью рабочей силы, материалов и оборудования [120]. Основное внимание направлено на методы гравитационного и мокрого обогащения в интенсивных магнитных полях.

Исследуется возможность гравитационного обогащения с применением конуса Рейхерта, так как этот метод требует значительно меньших, чем флотация, капитальных и эксплуатационных затрат: капиталовложения в установку с конусом Рейхерта и концентрационными столами производительностью 200 т/ч составляют 350 тыс. долл., эксплуатационные расходы – 5 цент/т, в то время как капиталовложения на флотационную фабрику достигают 2,8 млн. долл. при эксплуатационных расходах более 20 цент/т. Кроме того, конус Рейхерта требует небольшой производственной площади и прост в техническом обслуживании [121]. Эти конусы уже используются на южноафриканском заводе в Палаборе и планируется их применение на индийском заводе по извлечению урана из хвостов флотации медных руд [122].

Большой объем работ, особенно в ЮАР, выполнен в области мокрого обогащения в сильных магнитных полях. В ближайшем будущем на одном из предприятий в районе Западного Ранда будет создана опытная установка, на которой гравитационное обогащение будет применяться в сочетании с обогащением в сильных магнитных полях.

Согласно расчетам, эксплуатационные расходы на установку для разделения в магнитных полях составят ~30 цент/т [122, 123].

6.2. Выщелачивание

Работы по изысканию способов улучшения процесса выщелачивания ведутся по следующим направлениям.

Хлорирование урановых руд. Процесс хлорирования урановых руд газообразным хлором теоретически обладает следующими преимуществами: уран в виде летучего продукта (UCl_4) может быть легко отделен от руды, а затем с помощью несложных операций превращен непосредственно в химический концентрат. Работы в этом направлении проводятся в Центре по разработке ядерного оружия в Олдермастоне (Великобритания).

Согласно данным предварительных исследований, расходы на хлорирование в паровой фазе кварцево-галечных конгломератов типа руд района озера Элиот-Лейк будут сопоставимы с расходами по стандартной схеме кислотного выщелачивания. В расчетах исходили из того, что хлорированию будет подвергаться руда крупностью -1,68 мм при 800-1000°C. Расход хлора – 154 кг/т; 95% хлора будет возвращаться в цикл и 67% тепла будет утилизировано.

Прямая реакция UO_2 и Cl_2 с термодинамической точки зрения затруднена, и поэтому требуется восстановитель [124].

Метод обработки руд смесью SO_2 -Cl при 1000-1100°C исследуется также во Франции. В ходе исследований удавалось извлечь в газообразную фазу до 95% урана. Исследования проводились в лабораторном масштабе в Фонтене-о-Роз и на опытной установке на заводе в Бессине [125].

Выщелачивание под давлением в автоклавах. Применение повышенных температуры и давления вместе с наиболее дешевым из окислителей – кислородом воздуха – позволяет наладить рентабельную переработку сульфидсодержащих урановых руд, а также бедных, упорных и комплексных руд и обеспечить высокое извлечение урана при снижении расхода реагентов (например, серной кислоты) и энергетических затрат (пар).

В бывшем Советском Союзе в промышленном масштабе применялась эффективная автоклавная аппаратура, позволяющая проводить, процессы окислительного выщелачивания урана в широком диапазоне температур, давлений и концентраций реагентов. Применение окислительного выщелачивания позволило интенсифицировать этот процесс при обеспечении высокого процента извлечения урана и ряда сопутствующих ценных компонентов и снижении перехода примесей в раствор. На рис. 6.1 и 6.2 показаны автоклавы с механическим и пневматическим перемешиванием пульпы [126].

За рубежом автоклавное выщелачивание в промышленном масштабе не применяется, однако исследуется вопрос выщелачивания этим способом сульфидсодержащих урановых руд типа канадских и южноафриканских конгломератов. Эксперименты с выщелачиванием под давлением с исполь-

зованием кислорода воздуха проводились в вертикальных автоклавах с пневматическим перемешиванием [127, 128].

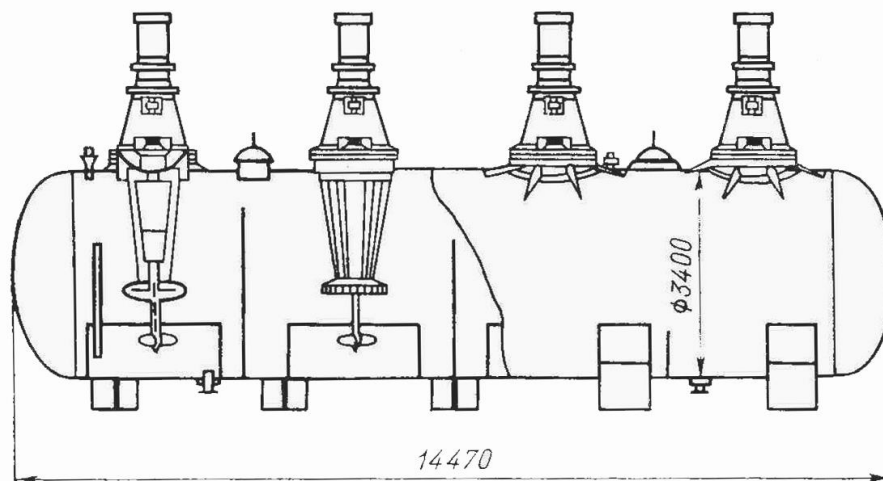


Рис. 6.1. Автоклав с механическим перемешиванием пульпы

На основании опытных данных был сделан вывод, что при переработке канадских сульфидных руд, этот метод обеспечит снижение стоимости производства урана на 2,2 долл./кг U_3O_8 за счет снижения капитальных затрат на 25% по сравнению с применяемым в настоящее время в Канаде выщелачиванием в пачуках.

В ЮАР более детально исследуется окислительное автоклавное выщелачивание золотоурановых руд. Проектируется довольно крупный опытный завод, на котором выщелачивание будет производиться под давлением 1,53 атм. В конце прошлого века была начата эксплуатация опытной установки с четырехкамерным автоклавом объемом 20 м³ с механическими перемешивающими устройствами. Полагают, что из золотоурановых руд при автоклавном выщелачивании удастся извлечь урана на 10% больше. Кроме того, в этом случае повышается и извлечение золота, если его извлекать после урана [123, 129].

Фирма «Лурги хеми унд хюттентехник» в сотрудничестве с фирмой «Ферейнигте алюминииум верке АГ» (ФАВ) разработала новый процесс выщелачивания под давлением. В отличие от процесса выщелачивания в традиционных автоклавах с многочисленными трубами и механическими мешалками, для выщелачивания по новому методу требуется трубчатый реактор с двойной трубой: пульпа подается в центральную внутреннюю трубу, первая секция которой нагревается горя-

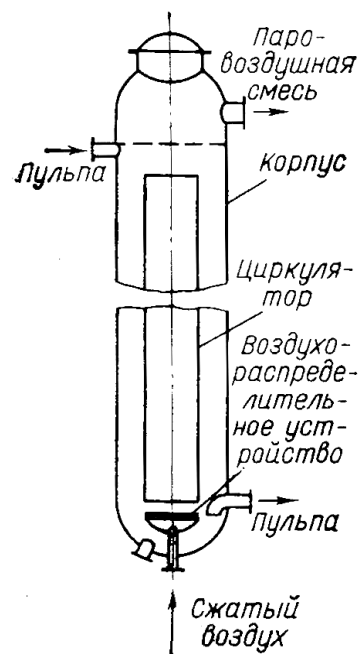


Рис. 6.2. Схема автоклава с пневматическим перемешиванием пульпы.

чей пульпой, текущей противотоком во внешней трубе. Хвостовой участок внутренней трубы нагревается теплообменником, использующим пар или расплавленные соли.

По мнению специалистов фирмы ФАВ, новый процесс позволит снизить затраты на выщелачивание, так как в связи с высокой турбулентностью потока пульпы в трубчатом реакторе требуется меньшая площадь стенок для теплообмена. Кроме того, отсутствуют движущиеся части, за исключением поршневого мембранного насоса, установленного у выпускного конца трубы. Благодаря высокой температуре (до 300°C) продолжительность выщелачивания можно сократить до 1-5 мин. Трубчатый аппарат для выщелачивания позволяет быстрый его пуск и остановку и, так как аппарат имеет небольшой объем, выгрузку пульпы из него можно производить в течение трех часов, что выгодно отличает его от автоклавов.

Фирмы «Лурги» и ФАВ начали строительство совместной опытной установки (при капиталовложениях 600 тыс. долл.) производительностью 3 м³ пульпы/ч (что эквивалентно 0,5-2 т руды/ч) [130].

Кислотный замес. Альтернативой агитационного выщелачивания является процесс выщелачивания концентрированной кислотой, называемый кислотным замесом. По сравнению с обычным выщелачиванием он обладает рядом преимуществ: сокращается продолжительность выщелачивания, исключается необходимость тонкого измельчения и разделения жидкого и твердого.

Разработаны два метода кислотного замеса: Комиссариатом по атомной энергии Франции и Управлением по атомной энергии Великобритании. Первый метод, пригодный для большинства типов руд, внедрен на заводе в Арли (Нигер). Второй метод представляет интерес для переработки упорных руд и, по-видимому, найдет промышленное применение через несколько лет. Согласно опытным Данным, второй метод позволит выщелачивать руду крупностью 1-2 мм вместо 100 мкм или меньше при использовании разбавленной кислоты. Процесс предусматривает: орошение руды во вращающемся барабане кислотой концентрацией 6 н., так что влажность руды составит 10-12%; последующую выдержку руды в течение 12 ч при 75-95°C; отмывку урана перколяцией или распульповкой [131-133].

Данный метод может обеспечить снижение капитальных затрат на завод на 20-30%; 60% этой экономии – за счет устранения узла разделения жидкого и твердого, а 10% – за счет возможности переработки руды большей крупности. Кроме того, эксплуатационные расходы снижаются на 0,66-1,10 долл./кг урана. Расход кислоты – 27-35 кг/т руды, извлечение урана – 94-96% [133].

Метод кислотного замеса обладает еще одним преимуществом – образуется меньший объем жидких отходов, что при работе в промышленном масштабе обеспечит дополнительную экономию [131]. Представляет интерес разновидность кучного выщелачивания в сочетании с кислотным заме-

сом – выщелачивание «тонким слоем», разработанная американской фирмой «Холмс энд Нарвер» применительно к урановым и медным рудам. Процесс выщелачивания заключается в следующем: руда, раздробленная до крупности –9,5 мм, смешивается в барабане с концентрированной серной кислотой и выдерживается в течение суток, а затем распределяется на площадках слоем толщиной ~0,9 м. Во время цикла выщелачивания, который может продолжаться несколько суток, слой руды промывается водой или выщелачивающим раствором. Данный метод выгодно отличается от традиционного агитационного метода выщелачивания: а) не требуется громоздкого оборудования, что снижает капитальные затраты на 50-70%; б) образующиеся отходы представляют собой влажные твердые гранулы, которые можно хранить в штабелях высотой 10-12 м, благодаря чему исключается необходимость в большой площади для хвостохранилища [134].

Выщелачивание в присутствии трехвалентного железа. В ЮАР и Великобритании работают над созданием процесса выщелачивания в присутствии трехвалентного железа. На двух южноафриканских заводах уже в течение ряда лет применяется выщелачивание, при котором вместо MnO_2 в качестве окислителя добавляют значительное количество ионов Fe^{3+} , получаемых растворением спека (огарка) окиси железа, остающегося после обжига пиритных концентратов, в концентрированной серной кислоте. Дополнительное количество ионов получают при обороте сбросных растворов после сорбции урана (ионы образуются в результате самоокисления кислородом воздуха и двуокисью серы).

В 1990-1995 гг. были проведены эксперименты в лабораторном и опытно-промышленном масштабах для оценки расходов на увеличение температуры и концентрации ионов Fe^{3+} как средств повышения извлечения урана до 95%. Результаты экспериментов показали, что применение процесса выщелачивания в присутствии Fe^{3+} в течение 24 ч при 64°C позволяет извлечь 93% урана, в то время как использование MnO_2 дает при более низкой температуре извлечение 80-85%. Расход Fe^{3+} – 14 кг, H_2SO_4 – 14 кг/т руды.

Однако необходима дальнейшая работа по созданию и испытанию усовершенствованного оборудования для самоокисления ионов Fe^{2+} до ионов Fe^{3+} в оборотных заводских растворах, а также по решению проблем, связанных с фильтрацией пульпы, полученных при выщелачивании разбавленной кислотой с высокой концентрацией ионов Fe^{3+} . Кроме того, предстоит устранить трудности, вызванные воздействием экстрагента при обороте сбросных растворов с заводов с жидкостной экстракцией на резиновую футеровку кислотостойких трубопроводов и пачуков.

В ЮАР создан, новый метод производства сульфата трехвалентного железа, который предусматривает окисление подкисленного раствора сульфата двухвалентного железа бактериями в присутствии растворенного кислорода. При этом не требуется двуокись серы, и обеспечиваются низ-

кие расходы. Сейчас разрабатывается оборудование для использования метода в промышленном масштабе [129, 135].

Аналогичный процесс создан и запатентован Управлением по атомной энергии Великобритании. Процесс, являющийся результатом нескольких лет лабораторных и опытно-промышленных работ, предусматривает непрерывное выщелачивание урановой руды, не требующее мелкого дробления и тонкого измельчения, в кислом растворе трехвалентного сернокислого железа $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$. Уран из раствора извлекают сорбцией, а в выщелачивающий раствор перед его возвратом в цикл вводят бактерии, которые способствуют превращению сульфата двухвалентного железа FeSO_4 в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В ходе работы опытной установки сделан вывод, что благодаря такому процессу выщелачивания капитальные и эксплуатационные расходы на завод значительно снизятся по сравнению с расходами на завод со стандартной технологией [136-138].

Прочие методы выщелачивания. Горнорудное управление США исследует процесс выщелачивания урановых руд, который может обеспечить существенное снижение капитальных затрат. Идея предусматривает использование гидромониторов высокого давления, установленных в днище реакторов специальной конструкции, для перемешивания руды с выщелачивающим раствором. Непрерывный процесс осуществляется по противоточной системе, в которой выщелачивающий раствор движется вверх, в то время как масса руды смещается вниз, чем достигается глубокое проникание раствора в частицы руды.

Еще один метод выщелачивания запатентован в США. Он не требует перемешивания руды и раствора и заключается в следующем: подсушенную руду (для повышения ее проницаемости) загружают в чан сверху, а снизу вверх через слой руды подают водный раствор серной кислоты или иной выщелачивающий раствор под давлением, достаточным для перемещения раствора через весь слой руды. Насыщенный ураном раствор отбирают с поверхности слоя руды и направляют на дальнейшую переработку. Выщелоченную руду выгружают из нижней части чана, промывают водой или водным раствором сульфата калия и удаляют в хвосты. При таком методе выщелачивания снижаются потребности в реагентах, и до минимума уменьшается содержание твердых частиц руды в растворе после выщелачивания [139, 140].

6.3. Разделение жидкой и твердой фракции

Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы проводятся главным образом в направлении создания более перспективных аппаратов. Так, в рамках более жестких требований по защите окружающей среды был создан усовершенствованный сгуститель для обработки отходов, который в настоящее время проходит испытания на урановых заводах

для разделения жидкого и твердого. В конструктивном отношении этот сгуститель, названный «Энвайро Клиер», отличается тем, что в нем пульпа подается снизу вверх в ранее образованный слой, что ускоряет агломерирование мелких частиц и, следовательно, снижает необходимую для осаждения площадь (в пять или более раз). Опыт эксплуатации сгустителей «Энвайро Клиер» показал, что коэффициент отмывки эквивалентен коэффициенту отмывки в обычных сгустителях, а степень осветления, плотность нижнего слива и расход флокулянтов сопоставим с теми же показателями при использовании традиционных аппаратов [141]. На рис. 6.3 показана схема сгустителя «Энвайро Клиер» [129].

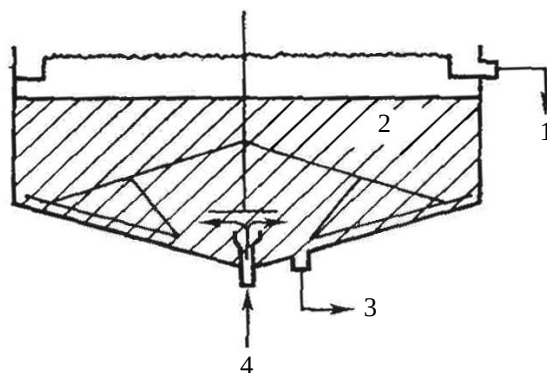


Рис. 6.3. Сгуститель типа «Энвайро Клиер»:
1 – слив; 2 – слой осадка; 3 – сгущенная пульпа; 4 – исходная пульпа.

Канадские специалисты на основе разработанного в Швеции сгустителя пластинчатого типа создали аппарат, который, как предполагается, пригоден для использования на стадии разделения жидкого и твердого на урановых рудоперерабатывающих заводах и который проходит в настоящее время производственные испытания на канадском заводе «Биверлодж» [142].

Пока этот сгуститель предназначен не для разделения жидкого и твердого после выщелачивания руды, а для отстаивания раствора из выпарного аппарата, содержащего 5-10 г/л взвешенных твердых частиц. Поверхность его зеркала 107 м², в то время как поверхность зеркала ранее использовавшегося сгустителя 260 м². В ходе эксплуатации сгустителя этого типа было установлено, что он позволяет получить нижний слив с плотностью, эквивалентной плотности слива обычного сгустителя, а степень осветления верхнего слива выше при устойчивом режиме эксплуатации. Пластинчатый сгуститель можно отключить, выгрузить из него пульпу и снова ввести в эксплуатацию, при этом не требуется времени для образования сгущенного слоя, как в обычном сгустителе [132, 143].

Принцип действия сгустителя заключается в следующем: пульпа поступает в загрузочную камеру без днища и разделяется между параллельными наклонными полками таким образом, что осветленный раствор поднимается вверх, а твердые частицы опускаются вниз. На рис. 6.4 показана

схема действия пластинчатого сгустителя [143, 144].

Площадь сгущения (осаждения) в этом сгустителе соответствует сумме площадей полок. Удельная площадь представляет собой площадь осаждения на единицу объема:

$$A^s = \cos \alpha / N \text{ м}^2/\text{м}^3,$$

где α – угол наклона полок; N – расстояние между полками. Для получения большой удельной площади значения α и N должны быть небольшими.

Конструкционными материалами для корпуса сгустителя могут служить обычная и нержавеющая сталь или армированные стекловолокном пластики; для полок – пластики, армированные стекловолокном, полихлорвинил или нержавеющая сталь. Сгустители пластинчатого типа могут быть изготовлены в соответствии со специфическими условиями их эксплуатации, т.е. с большей площадью осветления, расположенной выше отверстия для подачи исходной пульпы, и с меньшей площадью сгущения, в то время как в сгустителях обычного типа площадь осветления всегда равна площади сгущения. Для обеспечения более быстрого оседания твердых частиц предусматривается вибратор, причем можно выбрать любой требуемый режим вибрации [143].

Имеется ряд усовершенствований и в области фильтрации, которые отражают все возрастающее внимание к защите окружающей среды и стремление к снижению потребности в рабочей силе. Так, появились фильтрпрессы с механизированным сухим съемом кека фильтров, что дает возможность получать кек с максимально возможным содержанием в нем твердого.

В США разработаны пластинчатые и рамные фильтры, в которых обеспечивается механизированное перемещение рам более современной конструкции. В качестве конструкционного материала для рам и плит хорошо зарекомендовал себя полипропилен, поскольку он обладает высокой степенью прочности в агрессивных химических средах при относительно низкой стоимости.

В последние годы внедряется паровая фильтрация, которая может обеспечить значительное снижение влажности кека. Этот метод может быть применен на фильтрах непрерывного Действия любых видов [145, 146]. Необходимо отметить внедрение ленточных горизонтальных фильтров вместо традиционных вращающихся барабанных во Франции и ЮАР. Преимущество этих фильтров заключается в том, что весь цикл фильтра-

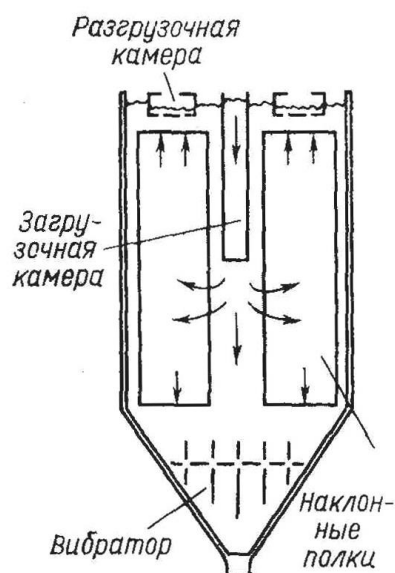


Рис. 6.4. Схема действия пластинчатого сгустителя

ции и противоточной промывки выполняется на одной ступени. Кроме того, их производительность выше, чем барабанных фильтров (12 т/м^2 и $6,5 \text{ т/м}^2$ соответственно) [147].

Хотя до настоящего времени специалисты не сделали определенного вывода относительно того, какой метод разделения жидкого и твердого (при извлечении урана из осветленных растворов) выгоднее – противоточная декантация или фильтрация существует мнение, что система противоточной декантации при использовании флокулянтов требует меньших капиталовложений и эксплуатационных расходов. Кроме того, сгустители часто можно устанавливать под открытым небом [148].

В последние годы в связи с повышенным вниманием к разработке методов извлечения урана из неосветленных растворов и пульп, ищутся иные способы подготовки растворов и пульп к дальнейшему извлечению урана. В ходе работ, проведенных во многих странах, в частности в ЮАР, был сделан вывод, что наиболее рентабельным способом является разделение песков и шламов в каскаде гидроциклонов с последующей сорбционной переработкой шламовых пульп. В соответствии с этим выводом была разработана и испытана на одном золотоурановом заводе ЮАР противоточная система гидроциклонов с оборотом пульпы из каждого гидроциклона для получения конечной разбавленной пульпы с более высокой концентрацией урана, исключая необходимость фильтрации [123].

Американские специалисты высказывают мнение, что использование гидроциклонов для выделения песков из пульпы, полученной после выщелачивания типичной для американских условий руды, представленной песчаником и имеющей гранулометрический состав: 60% – $0,59-0,074 \text{ мм}$, 25% – $0,074-0,044 \text{ мм}$ и 15% $< 0,044 \text{ мм}$, – будет способствовать значительному снижению расходов и потребует меньшей производственной площади [149].

6.4. Извлечение урана из неосветленных растворов и пульп

В связи со снижением содержания полученного компонента в перерабатываемых рудах и повышением стоимости производства концентратов урана в последние 10 лет в основных уранпроизводящих странах проводились научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по созданию эффективных методов извлечения урана из неосветленных шламовых пульп, растворов после подземного и кучного выщелачивания и рудничных вод, содержащих в небольших количествах взвешенные твердые частицы. Создание таких методов будет способствовать резкому сокращению капитальных затрат путем устранения дорогостоящих процессов фильтрации и осветления растворов. Кроме того, на экономику процесса благоприятно повлияет возможность извлечения полезных компонентов, обычно теряемых с кеком фильтров [150, 151].

К настоящему времени создано несколько разновидностей колонных аппаратов с взвешенным слоем сорбента для осуществления процесса сорбции из пульп и неосветленных растворов: противоточная колонна Горнорудного управления США, колонна Химсли, пригодные также и для сорбции из осветленных растворов, колонна Клота-Стрита. Принцип действия всех колонн одинаков – они представляют собой колонны со взвешенным (псевдооживленным) слоем сорбента, но отличаются друг от друга конструктивными особенностями [152-154]. Наиболее близкой к промышленной реализации оказалась колонна Химсли, разработанная и запатентованная канадской фирмой «Химсли энджиниринг», используемая на заводе Агнью-Лейк (Канада).

В ионообменной установке данной конструкции (рис. 6.5) предоставляется возможность осуществить непрерывный процесс сорбции из неосветленных растворов.

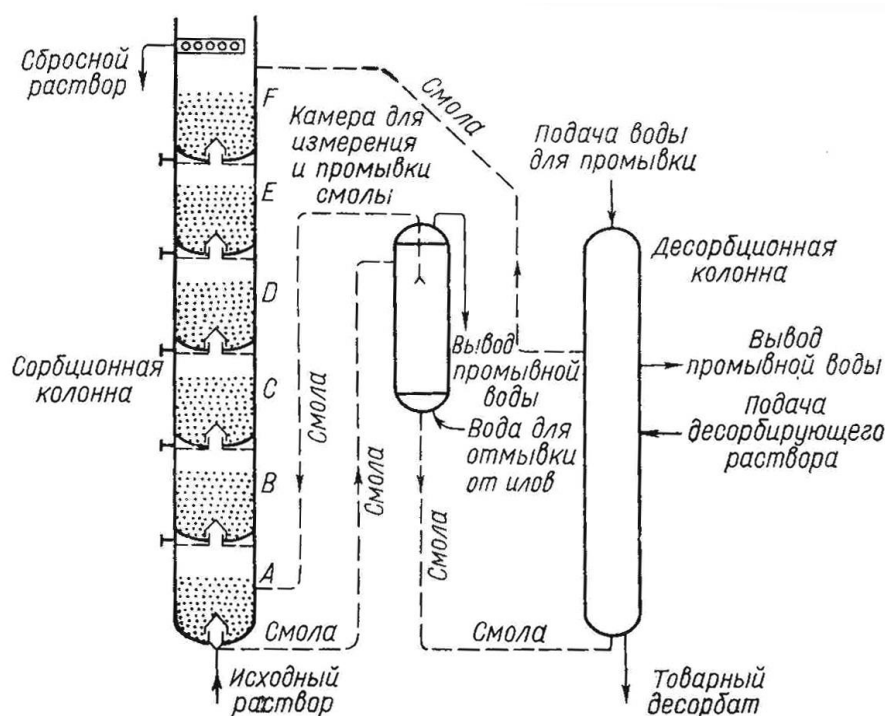


Рис. 6.5. Схема колонны непрерывного действия с псевдооживленным слоем (колонна Химсли).

Установка включает сорбционную колонну, дозирочно-промывочную камеру и десорбционную колонну. Сорбционная колонна состоит из нескольких вертикальных камер, в каждой из которых содержится определенный объем смолы. Исходный раствор поступает в нижнюю часть колонны, движется вертикально вверх и выходит в верхней части колонны. Смола в камерах под действием потока раствора вверх переходит в псевдооживленное (взвешенное) состояние, но скоп потока регулируется с таким расчетом, чтобы исключить унос смолы в следующую камеру. Из третьей камеры снизу отбирается проба раствора, и при обнару-

жении проскока ионов урана из самой нижней камеры выгружается в дозирочную. В дозирочной камере объем смолы измеряется, и избыток возвращается в нижнюю камеру. Затем смола из расположенной выше камеры перемещается в нижнюю. Таким образом, смола во всех камерах сорбционной колонны последовательно и полностью перемещается в освободившуюся камеру, расположенную ниже, поток раствора не прерывается. Так как продолжительность пребывания всех частиц смолы в колонне одинакова независимо от размера частиц и скорости их осаждения, достигается максимальное использование смолы. Система рассчитана таким образом, что во всех камерах, за исключением камеры А, находится один и тот же объем смолы. Загрузка сорбента в камеру А может быть на 5-10% больше. Это позволяет использовать для десорбции постоянный объем десорбирующего раствора. Излишнее количество смолы в камере образуется за счет смолы, возвращенной из дозирочной камеры. При освобождении самой верхней камеры от смолы в нее подается отрегенированная смола из десорбционной колонны, а в последнюю поступает новая порция насыщенной ураном и промытой смолы (в псевдооживленном состоянии).

При необходимости измеренный объем смолы в измерительной камере продувается воздухом и взрыхляется для удаления взвешенных частиц, которые могут быть захвачены смолой. В десорбционной колонне содержатся несколько порций смолы, расположенных одна над другой, так что в действительности эти порции десорбируются последовательно противотоком. При подаче порции смолы в нижнюю часть десорбционной колонны смола поднимается, как пробка, и объем смолы, эквивалентный объему вновь поданной, движется вверх до точки, расположенной над окном для выгрузки смолы из колонны. Этот объем смолы в верхней части колонны промывают и перемещают в верхнюю часть сорбционной колонны. Колонна Химсли имеет следующие преимущества: могут быть использованы ионообменные смолы со стандартным размером зерен; объем загружаемой смолы уменьшается более чем на 50% по сравнению с загрузкой смолы в существующих конструкциях колонн с фиксированным слоем сорбента; обеспечивается более высокая концентрация урана в регенерате; меньший диаметр колонны, а следовательно, меньшая потребность в производственной площади и более низкие капитальные затраты (до 35% по сравнению со стандартными колоннами). Перепад давления в системе очень невелик, поскольку слои смолы находятся в псевдооживленном состоянии.

Так как в настоящее время при переработке рудного сырья наблюдается тенденция к более широкому применению гидрометаллургических операций, можно полагать, что ионообменные процессы найдут широкое распространение при извлечении не только урана, но и других металлов, например молибдена, никеля, цинка, меди, золота, платины и серебра. Кроме того, ионообменные системы, способные перераба-

тивать неосветленные растворы, могут применяться и для извлечения полезных компонентов из рудничных вод и сбросных растворов [151, 155-157].

Практика показывает, что при извлечении урана из осветленных растворов с низким содержанием урана (порядка нескольких килограммов в литре) более выгодно использовать колонны с фиксированным слоем сорбента, в то время как в случае переработки неосветленных растворов и растворов с более высокой концентрацией урана целесообразнее с экономической точки зрения применять колонны псевдоожиженного слоя непрерывного действия [157].

В американской колонне и колонне Клота-Стрита поток раствора также направлен вверх и колонны разделены на отдельные секции ситчатыми тарелками. Площадь отверстий тарелок составляет ~5% площади поперечного сечения колонны. Расход раствора 420-840 л/мин/м². При таком расходе сорбент в каждой секции приводится в псевдоожиженное состояние, но ситчатые тарелки препятствуют падению смолы в ниже расположенную секцию. При идеальном рабочем режиме каждая секция заполнена псевдоожиженной смолой в равновесии с потоком раствора. Смола может перемещаться вниз только в том случае, если скорость движения растворов (или шламовой пульпы) через отверстия в тарелках меньше конечной скорости оседания частиц смолы [152, 154, 158].

Разработанная в США колонна работает в режиме непрерывной подачи раствора, за исключением запланированных коротких перерывов. Во время этих перерывов клапан для подачи раствора закрывается на 10-20 с, и определенная порция смолы выгружается из нижней секции. Одновременно с этим эквивалентный объем смолы быстро перемещается через перфорированную тарелку в следующую секцию, после чего клапан для выгрузки смолы закрывается, поток раствора возобновляется, и подается соответствующая порция смолы (отрегенерированная смола в сорбционную, а насыщенную ураном – в десорбционную колонну). Причем регенерированная смола подается в верхнюю секцию автоматической системой.

Частота выгрузки и подачи смолы определяется расходом раствора и емкостью смолы по урану. Например, если в колонну поступает 0,5 кг/мин урана при емкости смолы по урану 64 кг/м³, для типичного цикла сорбции потребуется выгружать из колонны и подавать в нее 0,21 м³ смолы через каждые 30 мин. Единственными движущими узлами в системе являются клапаны с приводным механизмом для подачи раствора и выгрузки смолы в нижней части колонны. Колонны большого диаметра следует оборудовать несколькими окнами для подачи раствора и выгрузки смолы.

Преимущество многосекционных колонн заключается в том, что каждая секция действует как самостоятельный аппарат с псевдоожиженным слоем. Одна колонна имеет такую же эффективность, какая достигается при использовании нескольких последовательно установленных колонн

обычного типа.

Согласно расчетам капиталовложения в завод, работающий по схеме сернокислотного выщелачивания с непрерывной сорбцией в колоннах, разработанных Горнорудным управлением США, примерно на 26% ниже, чем в завод с экстракцией из осветленных растворов. Эксплуатационные расходы также снижаются на ~20% [152].

На рис. 6.6 показана схема многосекционной колонны.

Американские специалисты проводят научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по определению параметров многосекционных колонн и условий их эксплуатации. В процессе работы было установлено, что оптимальная высота каждой секции сорбционной колонны высотой 4,8 м может составлять 0,3-0,6 м при расходе раствора 420 л/мин/м². В десорбционной колонне, состоящей из секций высотой 0,3 м каждая, оптимальный расход раствора 84-125 л/мин/м². Содержание U_3O_8 в полученном регенерате 10-20 г/л. Продолжаются дополнительные исследования в целях получения данных для разработки США математической проектной модели многосекционной колонны [152, 159].

Английские специалисты также разработали многосекционную колонну, названную колонной Клота-Стрита (рис. 6.7) [154]. Их колонна разделена на отдельные ступени распределительными тарелками специальной конструкции (этим она отличается от американской). В колонне Клота-Стрита смола на каждой ступени задерживается в момент отсутствия движения потока раствора, в то время как в американской колонне смола свободно перемещается в нижнюю часть колонны при прекращении раствора. По мнению английских специалистов, это является важным преимуществом, особенно в колоннах с большим числом студней, так как благодаря этому удастся исключить короткие периоды пуска. Распределительные полки состоят из двух тарелок с отверстиями в них, так что зерна смолы диаметром 450-140 мкм при прекращении потока задерживаются, не проходят через отверстия, но при изменении направления движения представляется возможным переместить больший объем смолы или без труда за-

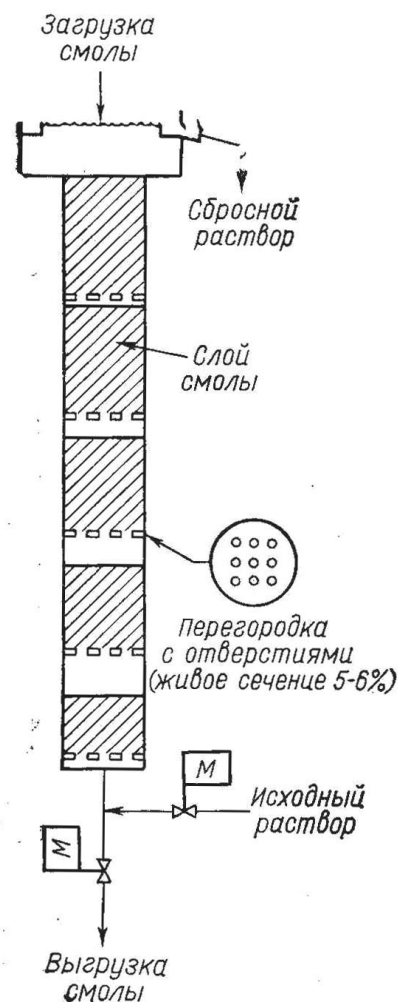


Рис. 6.6. Схема многосекционной колонны системы Горнорудного управления США.

держат всю ступень. Изменение направления потока на обратный достигается сжатым воздухом, создающим повышенное давление в нижней части колонны, с последующим выпуском его в атмосферу. Смола перемещается из нижней части колонны за счет гидростатического давления питающего насоса и водоструйного эжектора. Порция рудной пульпы, перемещаемая вместе со смолой, вытесняется в колонну для промывки, работающую в режиме колонны с псевдоожиженным слоем [154].

В колонне Клота-Стрита с точки зрения эксплуатационных характеристик колонны с псевдоожиженным слоем первостепенное значение имеет плотность сорбента, поскольку это определяет режим оседания смолы и псевдоожижения.

По-видимому, более удовлетворительные результаты при сорбции из пульп могут быть получены с использованием сильноосновных ионитов, так как относительно низкая плотность слабоосновных ионитов типа «амберлит ХЕ-270» ограничивает диапазон их применения, в частности смолы для переработки пульп [158].

Данные, полученные при эксплуатации опытной колонны Клота-Стрита, дают основание полагать, что в этой системе можно успешно перерабатывать пульпу после кислотного выщелачивания с последующим выделением и промывкой песков в или гидроциклонах [154].

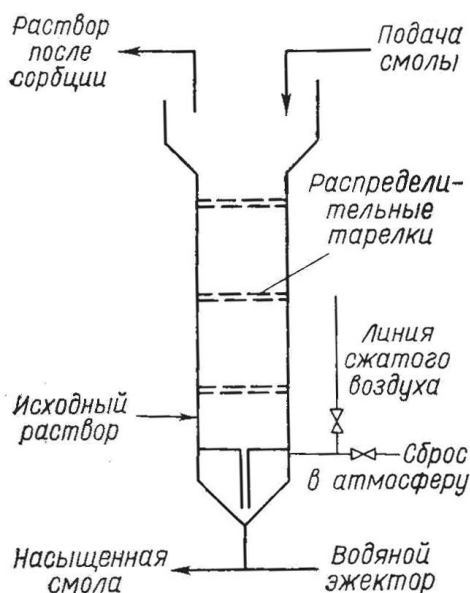


Рис. 6.7. Схема колонны Клота-Стрита.

Колонна Клота-Стрита была взята за основу в ЮАР при разработке противоточной ионообменной колонны для переработки растворов после выщелачивания бедных руд [158] и в 1977 г. установлена на заводе «Блейфурейсх».

Одной из задач, поставленных перед исследователями, является разработка системы противоточной секционированной колонны [135, 158, 160].

Наилучшие результаты были получены при работе с ионитом «Амберлит ХЕ-299». Извлечение урана составляло >99%, концентрация урана в регенерате достигала ~10 г/л. Расход раствора 0,057 л/мин на литр смолы. При промывке смолы чистота регенерата была гораздо выше, чем при сорбции на сильноосновном ионите типа «ИРА-400», и сопоставима с чистотой реэкстракта после жидкостной экстракции. Опытная установка работала на растворах, содержащих 0,02-0,03% взвешенных твердых частиц. Данные предварительной работы на более плотных пульпах (10% твердого) при крупности частиц 99% – 0,074 мм показали, что указанная система

без труда может перерабатывать пульпы такой плотности. Загрузка смолы для данной системы требуется в два раза меньше, чем на установку эквивалентной производительности с фиксированным слоем сорбента [161].

За рубежом был проведен большой объем работ по определению оптимальных параметров процесса сорбции урана в колонных аппаратах псевдоожиженного слоя. Было установлено, что размер зерен смолы и плотность пульпы определяют максимальный размер твердых частиц в пульпе, которые могут пройти вверх через взвешенный слой сорбента. В табл. 6.1 приведены данные о допустимых рабочих параметрах сорбции из пульп.

Таблица 6.1

Допустимые рабочие параметры сорбционного извлечения урана в колоннах псевдоожиженного слоя

Исходное сырье	Пористость сорбента	Скорость подачи раствора или пульпы		Максимальный размер частиц в пульпе, мкм
		см/с	м ³ /ч/м ²	
Осветленный раствор	0,75	0,81	301,0	—
	0,90	1,43	53,0	—
Пульпа плотностью: 5% твердого	0,75	0,53	20,0	92
	0,90	0,90	33,0	122
10% твердого	0,75	0,26	9,7	63
	0,90	0,45	17,0	85

Экспериментальные и расчетные данные показывают, что при сорбции в многоступенчатых колоннах псевдоожиженного слоя пористость ионита должна быть в пределах 0,75-0,90 при плотности пульпы 10% твердого и скорости подачи пульпы 9,7-17,0 м³/ч/м², причем емкость сорбента должна быть невысокой и объем выгружаемого из колонны сорбента должен быть менее одного объема, находящегося на ступени [135, 158]. Основные трудности осуществления процесса сорбции в многоступенчатых колоннах псевдоожиженного слоя заключаются в регулировании потока пульпы, конструкции внутренних перфорированных тарелок в сорбционной колонне и каналообразовании в насыщенной ураном смоле, подаваемой в верхнюю часть десорбционной колонны, вследствие ее высокой плотности относительно регенерированной смолы.

Разработана технологическая схема переработки урановой руды с сорбцией урана из шламовой пульпы (рис. 6.8) с массовым содержанием твердого 10%. В данной схеме предусматриваются сернокислотное выщелачивание и выделение песков и шламов в системе гидроциклонов для получения пульпы с крупностью частиц 100% – 0,053 мм. Затем пульпу разбавляют обратными растворами до массового содержания 10% твердого при pH=1,8. После сорбции хвостовая пульпа нейтрализуется известью pH = 9, сгущается до 55% твердого и нижний слив сбрасывают в отвал.

Неосветленный верхний слив при $\text{pH} = 9$ возвращают в цикл для разбавления пульпы [162].

Разработан ряд других аппаратов для процесса сорбции псевдооживленным слоем сорбента. Так, например, американским исследователем Р. Портером предложена ионообменная система, в которой сорбция осуществляется в нескольких последовательно установленных аппаратах [129].

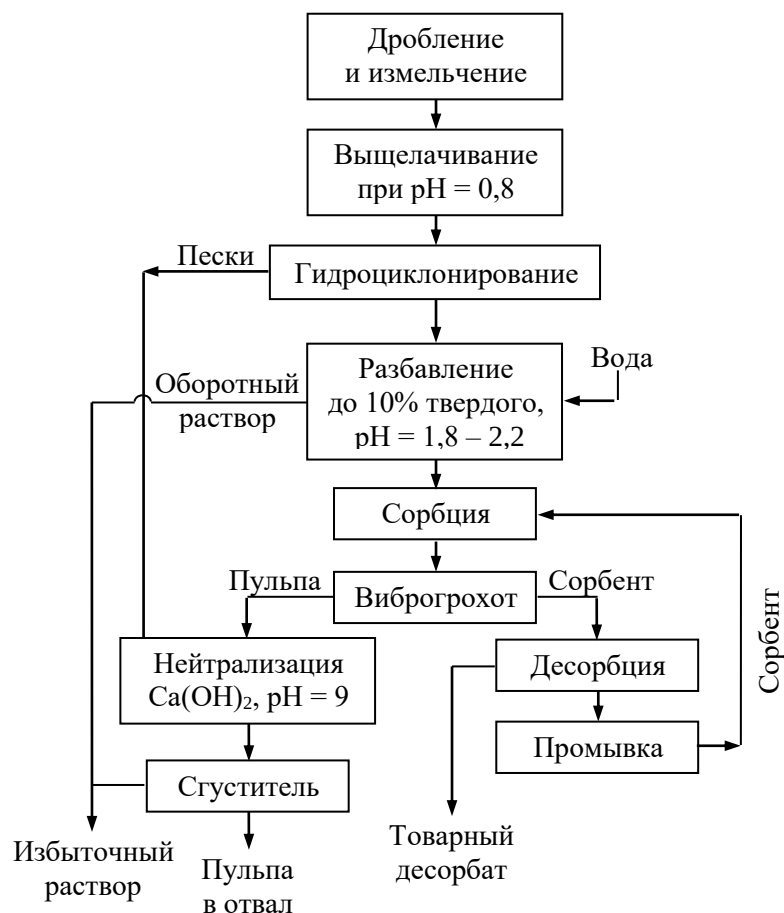


Рис. 6.8. Технологическая схема сорбции урана из пульпы в колоннах псевдооживленного слоя смолы.

Модифицированный вариант системы Портера применяется на заводе в Россинге (Намибия), на котором установлены 4 нитки сорбционных колонн по шесть аппаратов в каждой [163, 164].

Возобновился интерес к колонне Хиггинса (рис. 6.9), которая была Разработана Ок-Риджской национальной лабораторией в 1951 г. применялась в основном для умягчения воды. До 1977 г. в урановой промышленности аппарат этого типа применялся на опытном заводе Нинге-Тогге в Японии, а с 1977 г. внедрен на американской установке по извлечению урана из растворов после выщелачивания меди.

Современные колонны Хиггинса можно отнести к аппаратам третьего поколения. В их систему внесен ряд конструктивных новшеств. При использовании аппаратов для умягчения воды можно перерабатывать $7,5 \text{ м}^3$

воды. Аппарат представляет собой колонну, разделенную вращающимся клапаном на нижнюю и верхнюю секции. Вращающийся клапан расположен в середине секции и связан с обеими секциями петлей.

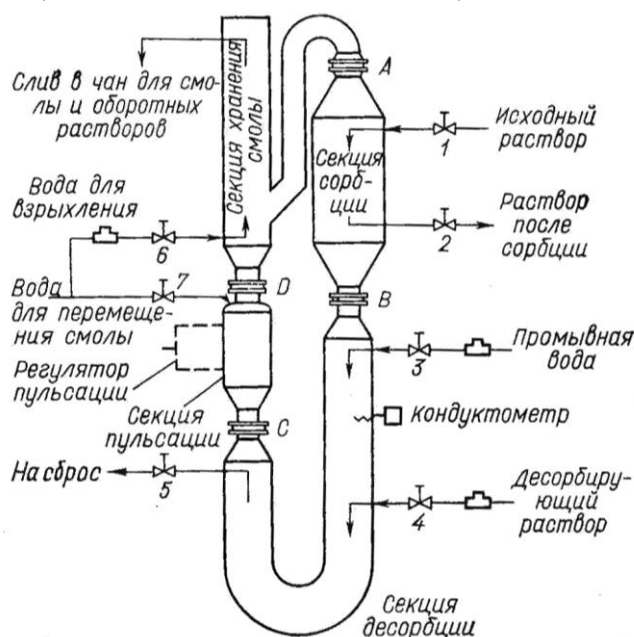


Рис. 6.9. Схема колонны Хиггинса:

В, С, D – распределительные клапаны; 1-7 – клапаны.

Петля также оборудована клапанами, так что при действии связанного с ней поршневого насоса сорбент из верхней части колонны вытесняется в петлю и затем во второй фазе вновь возвращается в колонну, одновременно вытесняя весь слой сорбента кверху. Промывной и десорбирующий растворы подаются через окно над центральным клапаном, сбросной раствор и регенерат выводятся через окно, расположенное над нижней частью. Таким образом, весь цикл непрерывно протекает в одной колонне. Благодаря этому производственная площадь, необходимая для ионообменного процесса, сравнительно невелика [165, 166].

На рис. 6.10 показана схема аппарата Хиггинса на японском заводе Нингё-Тоге для переработки растворов после выщелачивания руды [144, 166].

6.5. Экстракция из осветленных растворов

Работы по совершенствованию процессов экстракции направлены в основном на создание новых способов и улучшенных экстракционных аппаратов.

Запатентованы варианты процесса жидкостной экстракции для извлечения урана, меди, кобальта, никеля и других металлов из растворов после выщелачивания. Один из них заключается в следующем: раствор после выщелачивания, оксихинолин и другой экстрагент типа оксина подают при постоянном отношении фаз и скорости в замкнутый желоб в смесительном

отделении. Образуются большие однородных размеров пузыри, которые обеспечивают относительно быстрое разделение несмешивающихся жидкостей в эмульсии при ее отстаивании. Второй вариант предусматривает контактирование раствора с конденсатом полиоксиалкилена алифатических спиртов при определенной температуре и режиме перемешивания, в результате чего образуется насыщенный металлом полиэфир в водном растворе. После разделения фаз органическая фаза перерабатывается обычным способом для извлечения металла. Что касается экстракционной аппаратуры, то усилия разработчиков направлены на создание более совершенных конструкций смесительно-отстойных экстракторов, требующих меньшей производственной площади и меньшего объема экстрагента [167].

За рубежом появились экстракторы типа насос-смеситель, впервые испытанные на заводах по переработке облученного реакторного топлива и получившие широкое распространение на заводах по переработке уранового сырья.

Фирма «Изрейел майнинг индастриз» (IMI) разработала смеситель-отстойник, который находится в промышленной эксплуатации на заводах по переработке руд и очистке фосфорной кислоты. Он имеет ряд конструктивных особенностей. Две фазы поступают в цилиндрическое смесительное отделение, из которого они поднимаются в отсасывающую трубу осевым насосом. В данной конструкции не требуется, чтобы насос выполнял и функцию смесителя. Вместо этого две фазы диспергируются отдельным импеллером, установленным на валу, находящемся на одной оси с приводом насоса. Таким образом, функции смесителя и насоса разделены и могут быть оптимизированы в отдельности.

Отстойник имеет цилиндрическую форму и относительно большую высоту. Эмульсия подается в центр отстойника и течет в радиальном направлении наружу, разделенные фазы выводятся через лотки (желоба) по периферии. Благодаря этому снижается линейная

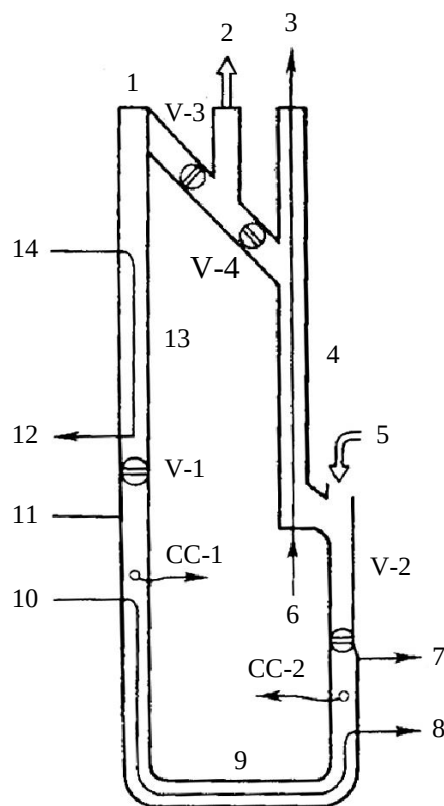


Рис. 6.10. Схема аппарата Хиггинса на заводе Нингё-Тогё:
1 – промывная вода; 2 – вывод воды, обеспечивающий режим пульсации; 3 – слив СС-1 = 500 ÷ 1000 мкОм/см (0,1-0,15 г/л H_2SO_4); 4 – секция противоточной промывки;
5 – вода для создания режима пульсации; 6 – вода для противоточной промывки; 7 – на сброс; 8 – регенерат; 9 – десорбционная секция; 10 – десорбирующий раствор; 11 – подача промывной воды; 12 – сбросной раствор; 13 – сорбент; 14 – исходный раствор.

скорость при движении материала через отстойник. Кроме того, предусмотрены полки, предотвращающие турбулентность [168].

Предложены импульсные смесительно-отстойные аппараты для работы с двумя несмешивающимися жидкостями различной плотности. Каждый такой аппарат представляет собой батарею смесителей-отстойников, состоящих из смесительного отделения, отстойного отделения вдоль стенки смесительного отделения и промежуточной камеры [169].

Для извлечения урана из бедных растворов, например из рудничных вод или хвостов после переработки медных руд, исследуется процесс экстракции в колоннах, в которых потоки газа и водной фазы проходят через органическую фазу по принципу противотока. Исследования проводили на сульфатных растворах с содержанием урана 0,015 г/л при $\text{pH}=1,5$. Органическая фаза – 5%-ный раствор аламина. Экспериментальные данные позволили установить оптимальные рабочие параметры: линейная скорость газа 40 см/мин; отношение длины слоя органической фазы к диаметру – 1,0; $\text{O} : \text{B} = 1 : 8$; число Рейнольдса для водной фазы равно 100.

Основные преимущества исследуемого процесса – небольшая, по сравнению с экстракцией в смесителях-отстойниках, потребность в производственной площади. Три фактора позволяют считать, что предлагаемая колонна будет работать в требуемом режиме: 1) плотность органической фазы меньше плотности водной фазы, так что органическая фаза будет подниматься в колонне; 2) благодаря движению водной фазы и газовых пузырьков по принципу противотока обеспечивается хорошее перемешивание фаз без образования дисперсии (эмульсии); 3) поскольку органическая фаза обладает гидрофобными свойствами, капли органики прилипают к газовым пузырькам и выносятся в верхнюю часть колонны. Эти факторы повышают вероятность того, что органическая фаза останется в верхней части колонны при ее эксплуатации и, как следствие этого, будет совершаться непрерывный процесс извлечения урана из раствора при минимальных потерях органической фазы [170].

Проводится работа над усовершенствованием отстойников. В 1976 г. американской фирмой «Холмс и Нарвер» запатентована конструкция смесителя-отстойника, применение которого, как заявляют представители фирмы, позволит снизить капитальные расходы на экстракционную установку на 25%. В отстойнике новой конструкции имеются перегородки, которые способствуют более быстрому и эффективному разделению фаз. Благодаря этому можно использовать отстойники меньших размеров, что снижает потребности в производственной площади. Новый отстойник проходит испытания [171].

Весьма эффективно использование в экстракционных схемах центробежных сепараторов (тарельчатого типа) как для очистки двухфазных систем, так и для разделения трехфазных систем.

Центробежные экстракторы хорошо известны, они обладают преиму-

ществами, важнейшими из которых являются: небольшая потребность в производственной площади по сравнению со смесителями-отстойниками, более короткая продолжительность контакта (15-30 с) и эффективное разделение фаз. Кроме того, их эксплуатация требует меньше обслуживающего персонала. На заводах по переработке урановых руд была сделана попытка использовать центробежный экстрактор конструкции Подбильняка (в частности, на одном из американских заводов, демонтированном в 1965 г.). При экстракции в аппарате такого типа обеспечиваются низкие потери экстрагента [144]. Для изготовления этих аппаратов требуются дорогие сплавы, поэтому нельзя добиться экономии за счет капитальных затрат на оборудование, но можно снизить на 90-95% расходы на экстрагент. Есть основания полагать, что в случае разработки новых конструктивных материалов и усовершенствования самих аппаратов центробежные экстракторы Подбильняка окажутся выгоднее смесителей-отстойников [144, 172]. В последнее время интерес к центробежному экстрактору возобновился. Японская фирма «Хитаси лимитед» предлагает использовать центробежный экстрактор, разработанный ею в техническом сотрудничестве с фирмой «Ликвид дайнемикс» (США) и опробованный на японском опытном заводе Нингё-Тоге. На основании полученных в ходе испытаний данных можно сделать вывод, что этот тип центробежного экстрактора может быть применен на урановых гидрометаллургических заводах (мощностью 1000 и более тонн U в год) [173].

6.6. Экстракция из пульп

Значительное снижение капитальных и эксплуатационных затрат может быть достигнуто в случае использования процесса экстракции непосредственно из неотфильтрованных пульп путем устранения дорогостоящей операции разделения жидкого и твердого и осветления раствора.

Кроме того, при этом можно извлечь дополнительное количество урана, обычно теряемого с кеком фильтров. Так как при экстракции из пульп нет необходимости разбавлять урансодержащий раствор после выщелачивания промывочными растворами, это, в свою очередь, обеспечит более высокую емкость экстрагента по урану и снижение расходов на реагенты.

Однако к настоящему времени работы по созданию промышленного метода экстракции урана из плотных пульп еще не вышли из стадии опытно-промышленных испытаний.

Основная трудность заключается в отсутствии пригодного для этого процесса аппарата. Работы, проведенные в конце 50-х годов в США и Канаде, подтвердили непригодность для этой цели горизонтального каскада смесителей-отстойников с мешалками. Это обусловлено тем, что перемешивание, требуемое для поддержания твердых частиц пульп во взвешен-

ном состоянии, приводит к образованию стойких эмульсий и межфазной взвеси и тем самым к высоким потерям аминов, что делает процесс неэкономичным.

Использование алкилфосфатов в качестве экстрагентов в некоторой степени замедляло образование эмульсий и межфазной взвеси, но потери экстрагента вследствие его захвата твердыми частицами рафината были очень высокими. Например, при переработке пульпы с массовым содержанием 50% твердого при вращении мешалки со скоростью 500 об/мин потери экстрагента в результате захвата составляли 26,5-56,7 л/т твердого. Эти потери удавалось снизить до 3,8 л/т восьмикратным разбавлением сбросной пульпы водой в специальном отстойнике. Поэтому исследователи различных стран проводили эксперименты с использованием иных типов экстракторов [132].

Вращающийся пленочный экстрактор. В начале 60-х годов были опубликованы исследования (Великобритания) по экстракции из пульпы во вращающемся пленочном экстракторе, представляющем собой сосуд с рядом дисков, смонтированных на общем горизонтальном валу на равном расстоянии друг от друга. Вращение дисков служило для удержания во взвешенном состоянии твердых частиц пульпы, находившейся в нижней части сосуда [174].

Поскольку пленочные экстракторы не оправдали возлагавшихся на них надежд, дальнейшие работы в этом направлении были прекращены [174].

Колонные аппараты. В Австралии была произведена попытка осуществить экстракцию из пульпы в колоннах с наклонными (под углом 30°) тарелками. Эксперименты проводились на плотной пульпе (до 65% твердого) при расходе $21 \text{ м}^3/\text{ч}/\text{м}^2$. Полученные данные показали, что для обеспечения полноты извлечения урана 99% (экстрагент алкилфосфатного типа, органическая фаза – сплошная) потребуется колонна высотой 9 м. Расчетные потери экстрагента оценивались в 1,5 л/т руды, что вполне приемлемо.

Хотя количество опубликованных данных об этой колонне недостаточно, можно считать, что она, по-видимому, может быть использо-

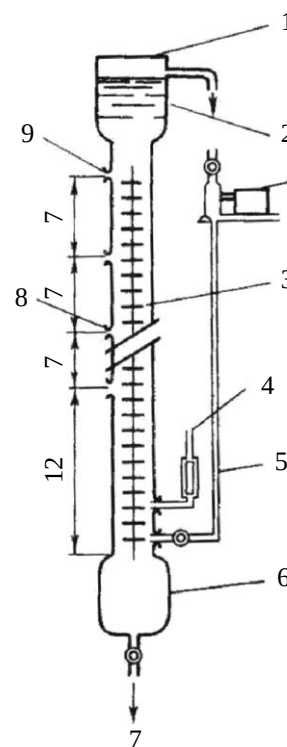


Рис. 6.11. Пульсационная колонна с ситчатыми тарелками:

1 – верхний отстойник; 2 – экстрагент; 3 – диафрагмовый насос-пульсатор; 4 – подача органической фазы; 5 – пульсационное колено; 6 – нижний отстойник; 7 – рафинат (сбросная пульпа); 8 – окно для отбора проб; 9 – окно для подачи исходной пульпы.

вана лишь при определенных постоянных расходах пульпы, но ее применение имеет жесткие ограничения: 1) если угол наклона тарелок менее 15° , твердые частицы пульпы будут оседать на них; 2) необходимо очень тщательно соблюдать режим перемешивания, так как при излишней турбулентности возникают высокие потери аминов, а при недостаточной имеет место низкое извлечение урана; 3) при изменении расхода исходной пульпы колонна не сможет работать в требуемом режиме [175].

Более обширные исследования проводились с применением пульсационных колонных экстракторов. Так, канадская фирма «Эльдорадо ньюклеар» и исследователи Горного отделения департамента энергетики, горнорудной промышленности и сырьевых ресурсов перерабатывали пульпу с массовым содержанием 10% твердого, полученную после растворения в азотной кислоте урановых концентратов, в пульсационных колоннах с ситчатыми тарелками для получения двуокиси урана ядерной чистоты. В 1966 г. были опубликованы данные об успешных результатах аминной экстракции ситчатыми тарелками урана из сернокислой пульпы после выщелачивания концентрата флотации, содержащей пирит и графит.

Экстракционное оборудование состояло из ситчатой пульсационной колонны диаметром 254 мм, изготовленной из нержавеющей стали, и трех смесителей-отстойников для промывки, реэкстракции и регулирования кислотности (рис. 6.11). Ситчатые тарелки из нержавеющей стали (с отверстиями диаметром 9,5 мм, которые занимали 27% площади тарелок) были установлены на расстоянии 50 мм друг от друга по длине 3,6 м (две секции по 1,8 м). Отстойные камеры размещались в верхней и нижней частях экстракционной секции. Пульсация обеспечивалась диафрагмовым насосом, экстрагент в колонну подавали через трубку (диаметром 12,5 мм) в пульпопроводе. Подачу пульпы регулировали шламовым винтовым насосом с переменной скоростью [176].

На рис. 6.12 показана технологическая схема опытной установки. Органическую фазу пропускали через рамный осветлитель для удаления захваченного графита и затем направляли в смеситель-отстойник для промывки водой в целях удаления железа. Смеситель представлял собой стальной чан с перегородкой вместимостью 115 л, расположенный в одном отделении деревянного отстойника размером $1,2 \times 2,4$ м и высотой 0,6 м, футерованного эпоксидной смолой. Второй смеситель-отстойник использовали для реэкстракции урана из органической фазы заводским карбонизированным раствором. И, наконец, третий смеситель-отстойник был нужен для подкисления органической фазы после реэкстракции урана до ее подачи в пульсационную колонну. Значение pH поддерживалось на уровне 0,5 для снижения до минимума возможности образования межфазной взвеси.

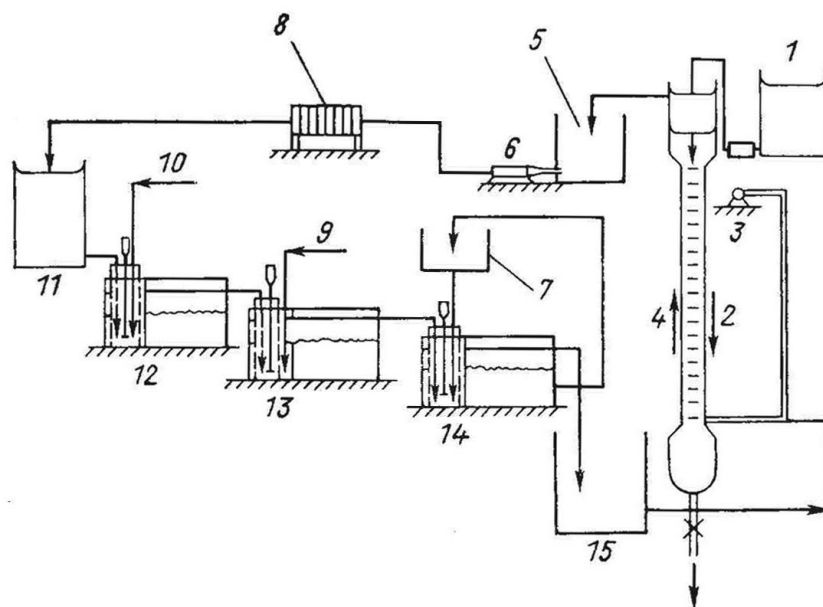


Рис. 6.12. Схема опытной установки для экстракции из пульпы:

1 – чан для исходной пульпы вместимостью $3,8 \text{ м}^3$; 2 – пульпа; 3 – пульсационный насос; 4 – экстрагент; 5 – чан для органической фазы; 6 – нагнетательный насос; 7 – чан для доукрепления кислотой; 8 – фильтр-пресс для осветления; 9 – карбонатный раствор; 10 – вода; 11 – емкость для хранения экстракта; 12 – смеситель-отстойник для промывки; 13 – то же, для реэкстракции; 14 – то же для подкисления; 15 – емкость для хранения органической фазы после реэкстракции.

Кислую исходную пульпу хранили в пачуке при содержании твердого $\sim 60\%$ и $\text{pH} = 2$. При проведении большей части экспериментов плотность пульпы корректировали до 30% твердого и pH до $1,5-2,0$. Экстрагент состоял из раствора $0,1 \text{ М}$ третичного амина (аламин-336) и $5 \text{ об. } \%$ изодеканола в керосине. Частота пульсаций – 50 имп./мин при амплитуде $\sim 18 \text{ мм}$. При увеличении частоты пульсаций с 50 до 75 имп./мин резко увеличивались потери амина, и наблюдалась тенденция к образованию стойкой эмульсии. Потери амина были намного больше в случае использования тарелок с меньшим диаметром отверстий ($4,7 \text{ мм}$, 32% площади). Точно так же наблюдалось увеличение потерь экстрагента с увеличением плотности пульпы [162, 177].

Работа на заводе фирмы «Эльдорадо ньюклеар» с колоннами диаметром 254 мм показала, что можно перерабатывать пульпы плотностью до 35% твердого при потерях экстрагента менее $0,045 \text{ кг/т}$ руды с расходом пульпы $\sim 19 \text{ л/мин}$. Более того, оказалось, что в колоннах такого диаметра можно перерабатывать пульпу плотностью до 40% твердого, причем потери амина с рафинатом лишь незначительно превышали $0,045 \text{ кг/т}$ руды.

Более высокая концентрация экстрагента влекла за собой значительное возрастание его потерь с рафинатом. Так, при увеличении концентрации с $0,1$ до $0,25 \text{ М}$ потери экстрагента увеличивались минимум в 10 раз.

Сравнение потерь экстрагента в процессе экстракции из пульп фирмы «Эльдорадо ньюклеар» с потерями при экстракции из осветленных раство-

ров в смесительно-отстойных аппаратах показало, что потери амина при экстракции из осветленных растворов составляют $0,026 \text{ кг/м}^3$, а при экстракции из пульп лишь $0,015 \text{ кг/м}^3$ [178].

Горный отдел проводил эксперименты с пульпами, полученными как после бактериального выщелачивания, так и после сернокислотного выщелачивания в автоклавах и при атмосферном давлении (руда типа кварцевогалечных конгломератов района Эллиот-Лейк). Экстракцию из этих пульп осуществляли также в пульсационных колоннах диаметром 50,8 мм и общей высотой 7 м. При этом извлечение урана составляло $\sim 98\%$. Что касается потерь экстрагента, то оказалось, что при переработке пульп после бактериального выщелачивания ($70\% - 0,044 \text{ мм}$, плотность – 25% твердого) потери амина не превышали $0,06 \text{ кг/т}$ руды. Однако при экстракции из пульп сернокислотного выщелачивания при атмосферном давлении потери экстрагента в рафинат были значительными [162].

Потери экстрагента обусловлены следующими факторами: растворимостью в водной фазе ($10-20 \text{ мг/л}$), захватом экстрагента твердыми частицами в рафинате, адсорбцией экстрагента на частицах пульпы, потерями в межфазной взвеси.

Основные потери происходят вследствие адсорбции и образования межфазной взвеси. Так, потери амина на твердых частицах пульпы могут быть в 10 раз больше, чем потери, обусловленные растворением экстрагента в рафинате (в зависимости от типа пульпы и рабочих условий).

Успешное применение процесса экстракции из пульп для извлечения урана более всего зависит от степени перемешивания экстрагента с пульпой. Даже в пульсационных колоннах потери амина резко возрастают при частоте пульсации $> 60 \text{ имп./мин}$.

Для успешной экстракционной переработки пульп после сернокислотного выщелачивания в пульсационных колоннах с ситчатыми тарелками рабочие параметры процесса должны быть следующими: водная сплошная фаза; тарелки из нержавеющей стали; диаметр отверстий тарелок 4,8 мм или больше; расстояние между тарелками $\sim 51 \text{ мм}$; частота пульсации 35-60 имп./мин с амплитудой 25,4-50,8 мм; $\text{pH} = 1,3 \div 1,6$ [162, 179].

КАЭ Франции проводит эксперименты по экстракции урана из пульп в пульсационных колоннах диаметром 30, 60 и 100 см, что соответствует расходу растворов 3,12 и $30 \text{ м}^3/\text{ч}$ [180].

Внедрению метода экстракции из пульп на современном этапе препятствуют все еще значительные эксплуатационные расходы, обусловленные потерями экстрагента на твердых частицах пульпы и с межфазной взвесью. Потери амина в результате адсорбции на твердых частицах в 10 раз выше, чем потери растворенного урана в растворе. Межфазная взвесь, представляющая собой стойкую эмульсию из экстрагента, водной фазы и тонких частиц минерала, обычно перетекает вместе с органической фазой,

и для извлечения экстрагента ее необходимо отделять от органической фазы, что имеет технологические трудности [162, 181].

В последние годы основное внимание направлено на поиск методов, которые позволят свести до приемлемого уровня потери амина. Установлено, что добавка в пульпу до ее контактирования с экстрагентом поверхностно-активных веществ снижает последующий захват экстрагента рафинатом. Исследования ведутся в направлении поиска возможных реагентов, обладающих способностью уменьшать поверхностное натяжение пульпы, исключить адсорбцию экстрагента на твердых частицах и предотвратить образование межфазной взвеси. Если удастся добиться потерь аминов не более 0,045 кг/кг U_3O_8 , то процесс экстракции из пульп обеспечит экономию по сравнению с другими методами в размере 64,5 цент/кг из U_3O_8 .

В качестве реагентов испытывались такие поверхностно-активные вещества, как сахароза, органический пассиватор «Ал-хем-2214», декстроза, рыбий клей, гуаровая смола и др. [177]. Наилучшие результаты были получены при добавке углеводов и протеиновых гидрофильных коллоидов. Так, при добавке 0,225 кг рыбьего клея на 1 т сухого потери амина снижались до 74%.

Для снижения расходов на реагенты произведена попытка использовать реагенты в две ступени. Опытные данные позволили установить, что на первой ступени для снижения расхода дорогого рыбьего клея можно добавлять Na_2CO_3 или Na_2SF_6 , а на второй ступени – рыбий клей. В табл. 6.2 приведены данные о потерях амина при добавке реагентов в две ступени с последующей экстракцией из пульп со сплошной органической фазой [177].

Таблица 6.2

Потери амина при добавке реагентов в две ступени

Расход реагентов, кг/т руды		Потери амина, кг/т руды
1-я ступень	2-ступень	
0,45 рыбьего клея	—	0,225
0,45 Na_2CO_3	0,225 рыбьего клея	0,234
0,225 Na_3SF_6	0,225 рыбьего клея	0,18
0,225 рыбьего клея	0,225 крахмала	0,238

Была предложена технологическая схема экстракции из сернокислых пульп (рис. 6.14). Руду измельчают до 40% – 0,044 мм. Пульпу после выщелачивания разбавляют оборотной технологической водой до требуемой плотности, кислотность корректируют до pH = 1,3-1,5. Рафинат подают в смеситель, куда добавляют известь до pH = 9, затем пульпу перекачивают в сгуститель для сгущения до 55% твердого.

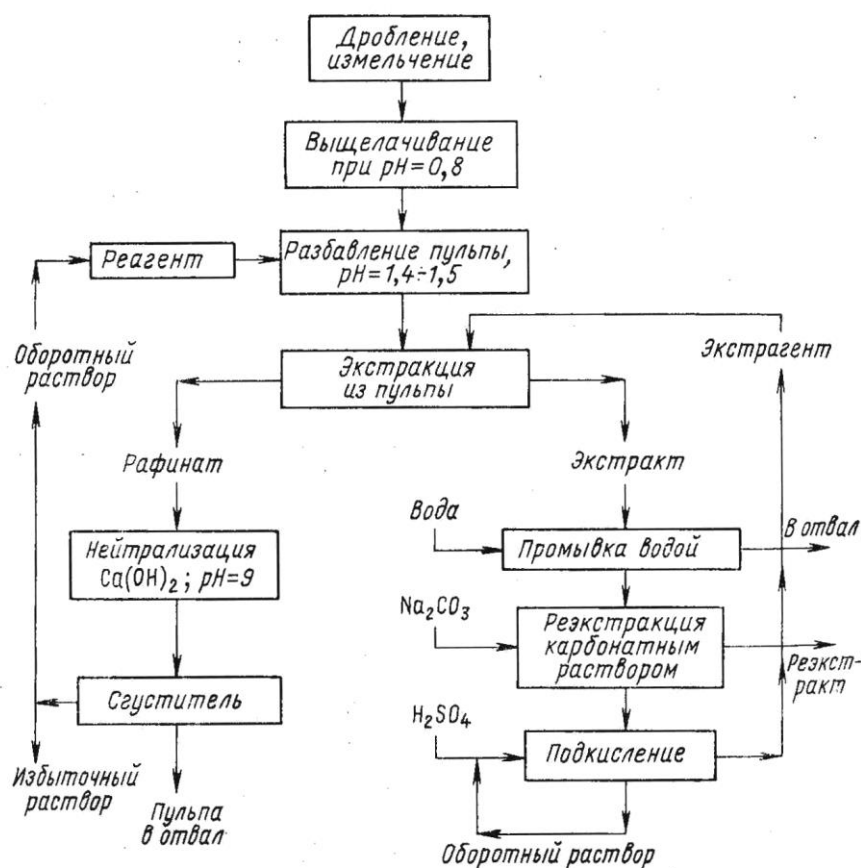


Рис. 6.14. Предлагаемая технологическая схема экстракции из пульпы.

Нейтрализованный нижний слив сгустителя сбрасывают в отвал; большую часть верхнего слива возвращают при $\text{pH} = 9$ в цикл для разбавления пульпы. Обратный щелочной раствор позволяет снизить расходы на нейтрализацию. Полагают также, что такая обработка рафината будет способствовать регенерации экстрагента, захваченного твердыми частицами рафината [177].

Согласно расчетам, экстракционная переработка пульп может оказаться выгоднее процессов экстракции и сорбции из осветленных растворов. В табл. 6.3 приведены сравнительные данные общих расчетных затрат на сорбцию из осветленных растворов и экстракцию из пульп (на примере условного завода производительностью 3000 т руды/сут, перерабатывающего кварцево-галечные конгломераты с содержанием урана 0,1%) [162, 177].

Даже если учесть расходы на поверхностно-активные реагенты, составляющие 44 ц/кг U_3O_8 , то экстракция из пульпы будет способствовать снижению издержек производства на 19 ц/кг U_3O_8 по сравнению с сорбцией из осветленных растворов [177]. На данном этапе проводятся исследования по сгущению рафината в гидроциклонах, и полученные результаты показали, что таким образом также достигается снижение потерь амина. Возможно, что в ходе дальнейшей работы над пульсационными колоннами

удастся добиться низких потерь амина.

Таблица 6.3

Сравнительные расчетные данные по сорбции из осветленных растворов и экстракции из пульпы, цент./кг U_3O_8 *

Статья расхода	Сорбция из осветленных растворов в колоннах с фиксированным слоем сорбента	Экстракция из пульпы плотностью 35% твердого, (крупность частиц 40% - 0,044 мм), расход пульпы 24 м ³ /ч/м ²
Разделение жидкого и твердого:		
эксплуатационные расходы	30,0	—
капитальные затраты	31,0	—
Потери смолы или экстрагента	0,44	27,8
Реагенты на десорбцию или резэкстракцию	10,4	2,5
Амортизационные отчисления:		
на экстрагент или сорбент	4,4	1,8
на оборудование	10,0	12,4
Зарплата и техническое обслуживание	5,5	6,5
Итого	~91,3	52,0

*Применительно к рудам типа кварцево-галечных конгломератов района Эллиот-Лэйк (Канада) при содержании U_3O_8 в руде 0,1%.

Благодаря нейтрализации урансодержащей пульпы (рН = 9) концентрация растворенного амина в рафинате уменьшается 1 мг/л. Потери амина с твердыми частицами также снижаются на 25%. Следовательно, целесообразно предположить, что в хвостохранилище будет сбрасываться менее 0,045 кг амина/т руды. Применение же рыбьего клея и Na_2CO_3 или Na_2SiO_3 вполне допустимо с точки зрения охраны окружающей среды, так как указанные реагенты являются нейтральными или же биологически разлагаемыми [177].

В настоящее время продолжают исследования по созданию конкурентоспособного технологического процесса экстракции из пульпы.

6.7. Прямое получение тетрафторида урана на рудоперерабатывающих предприятиях

В течение ряда лет за рубежом, в частности в США, Франции и Австралии, проводились работы по созданию методов, которые позволили бы объединить процессы переработки руды и аффинажа для получения тетрафторида урана. Это представляет значительный интерес для промышленного производства урана, поскольку такой метод упростит и удешевит весь процесс из-за устранения операций осаждения химического концентрата урана из растворов, его сушки, затаривания, транспортировки на аффинажный завод и последующего растворения рудных концентратов (прямые

эксплуатационные расходы на эти процессы на заводе составляют 15,5-24,4 цент/кг U).

Еще в 1956-1958 гг. стало известно о разработке методов прямого получения UF_4 в США (методы Eher, Winlo и др.). Однако в то время эти процессы не нашли широкого применения ввиду достаточных мощностей аффинажных предприятий, рассчитанных только на использование в качестве исходного сырья рудных концентратов. Тем не менее, работы над созданием методов получения тетрафторида урана непосредственно на рудоперерабатывающем заводе продолжались и в 1970 г. появились сообщения о разработке в Японии и Франции новых водных методов производства UF_4 ядерной чистоты. Преимущества этих методов: упрощение всего производственного цикла, осуществление всех процессов до осаждения тетрафторида в водной фазе при температуре окружающей среды и атмосферном давлении, что снижает расходы на конструкционные материалы и эксплуатацию оборудования [169, 182].

В Японии создан так называемый стандартный процесс PNC получения тетрафторида урана ядерной чистоты, включающий следующие стадии: выщелачивание руды → раствор после выщелачивания → хлоридная конверсия → электролитическое восстановление → гидрофторирование и осаждение-осушка и дегидратация; для получения гексафторида после этих процессов требуется только обычная операция фторирования (рис. 6.15).

Стандартный процесс PNC представляет собой непрерывный водный метод переработки урановой руды до UF_4 ядерной чистоты. Этапы переработки руды до получения урансодержащего раствора аналогичны этапам рудоперерабатывающих предприятий. Сульфат уранила из раствора экстрагируется третичным амином и затем переводится в хлорид уранила (UO_2Cl_2) соляной кислотой. Реэкстракция урана из органической фазы производится чистой водой. Концентрация урана в растворе после этих операций составляет 100 г U/л. Хлорид уранила восстанавливается до хлорида урана (UCl_4) в электролизере. При добавлении плавиковой кислоты в раствор UCl_4 выпадает гидратированный осадок $UF_4 \cdot 3/4H_2O$.

Гидрофторирование осуществляют в чане, в котором образуется пульпа $UF_4 \cdot 3/4H_2O$. После сгущения пульпы производятся непрерывное разделение осветленного раствора и осадка $UF_4 \cdot 3/4H_2O$. Путем корректировки рабочих условий в аппарате для гидрофторирования можно получить осадок с размером зерен 30-15 мкм. Степень восстановления хлорида уранила >99,5%, следовательно, выход осадка очень высок.

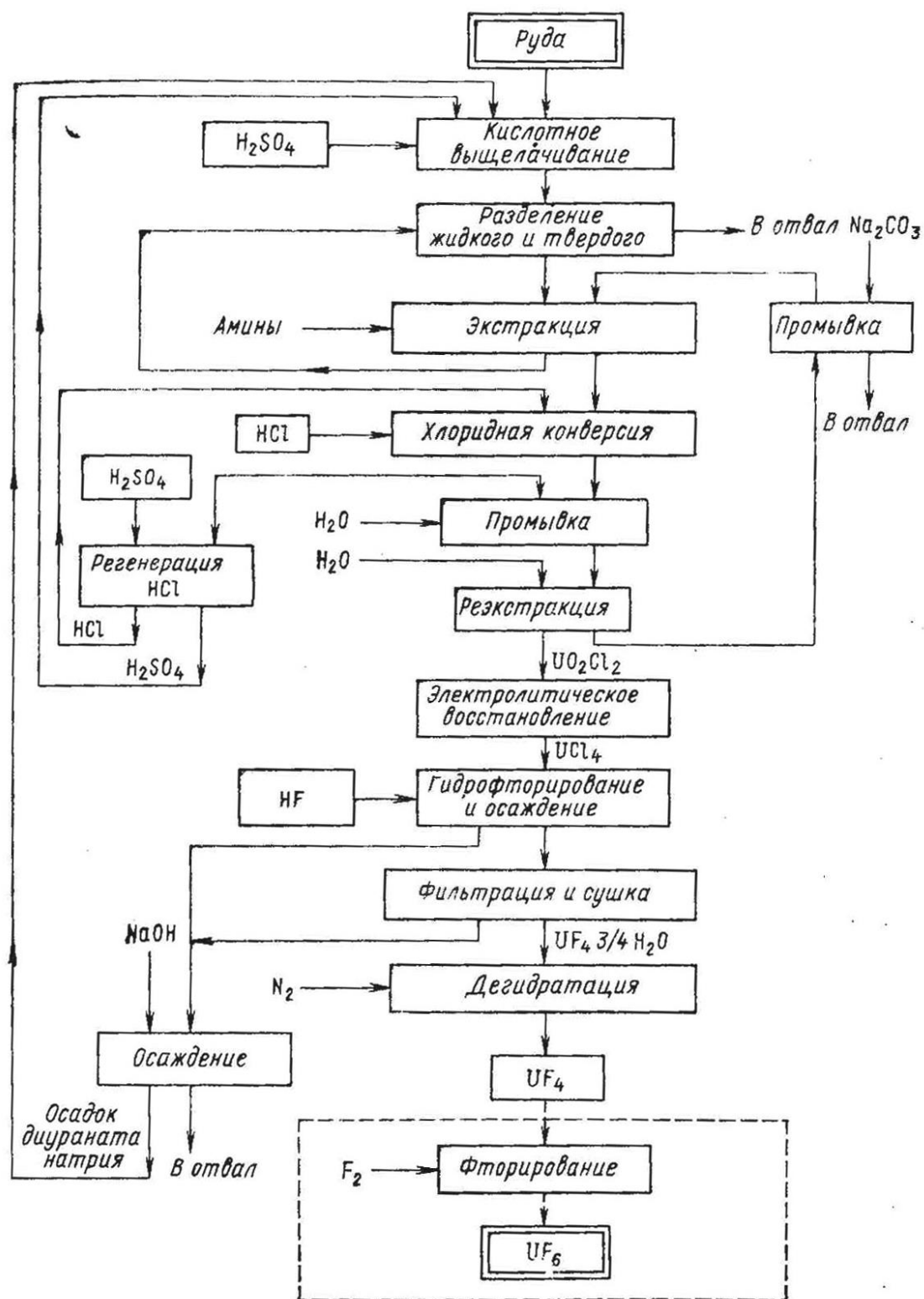


Рис. 6.15. Технологическая схема стандартного процесса PNC.

В связи с неоднородностью гранулометрического состава образующихся в гидрофтораторе зерен $\text{UF}_4 \cdot 3/4\text{H}_2\text{O}$ пульпа легко фильтруется, а примеси удаляют противоточной промывкой водой. Кек фильтра сушат в потоке воздуха, подогретого до 150°C . Влажность кек после сушки — 0,7%. Дегидратация производится в реакторе непрерывного действия с

псевдооживленным слоем при 350°C.

Большая часть используемой HCl регенерируется в виде 30-35%-ного раствора HCl экстракционной перегонкой с использованием серной кислоты. В верхний слив из реактора для гидрофторирования, содержащий около 1% урана, добавляют NaOH для осаждения урана в виде диураната натрия, который выделяют фильтрацией и возвращают в цикл на стадию выщелачивания. Таким образом, соблюдаются требования максимальной защиты окружающей среды, и повышается рентабельность процесса. На рис. 6.15 показана технологическая схема стандартного процесса PNC. Восстановление ведут при температуре окружающей среды с использованием разработанной фирмой «Асахи» катионообменной мембраны и биполярного электрода. Степень восстановления – 99,5%. Мембрана предотвращает переокисление ионов урана. В табл. 6.4 приведены технические данные электролизера [166, 182].

Таблица 6.4

Технические данные электролизера фирмы «Асахи кемикл индастри»

Характеристика	Ячейка из двух отделений с биполярными электродами
Площадь электрода	48 дм ² /пластина
Эффективная площадь электрода	40 дм ³ /пластина
Число пар ячеек	5
Производительность электролизера	60 т U/год
Режим работы	Периодический
Степень восстановления	99,5%
КПД по электрическому току	82% при степени восстановления 99,5%
Расход электроэнергии	1,84 кВт · ч/кг
в том числе:	
электролитическая ячейка	1,34 кВт · ч/кг
прочие	0,5 кВт · ч/кг

Электролизер имеет то преимущество, что его производительность может быть без труда доведена до нескольких тысяч тонн U в год увеличением числа ячеек.

Гидрофторирование осуществляется в аппарате цилиндрической формы с конусообразным днищем, который изготовлен из пластмассы, армированной волокном, футерованным смолой фуран.

В табл. 6.5 приведены данные по расходу материалов и реагентов на 1 кг урана при использовании стандартного метода PNC [166].

Численность персонала завода производительностью 1300 т U/год при работе в три смены составит 61 чел из них: производственный персонал – 36 чел, административный, научно-исследовательский и вспомогательный – 25 чел.

Завод, работающий по указанной выше технологии, полностью удовлетворяет жестким требованиям защиты окружающей среды, поскольку после предварительной обработки сбросных растворов предназначенной

для удаления бария, и последующей фильтрации на песочных фильтрах большая их часть возвращается в цикл и лишь небольшая часть сбрасывается в реку [166].

Таблица 6.5

Расход материалов и реагентов на 1 кг урана в стандартном процессе PNC

Реагент или материал	Расход	Реагент или материал	Расход
Серная кислота, кг	0,22	N ₂ (газ), кг	0,1
35%-ная соляная кислота, кг	4,70	Ca(OH) ₂ (100%), кг	22,1
Амины, кг	0,002	NaOH (100%), кг	0,75
Спирт, кг	0,25	Электроэнергия, кВт · ч	4,6
Керосин, кг	0,107	Нефть, кг	3,6
Na ₂ CO ₃ (100%), кг	0,7	Вода, л	18
50%-ная HF, кг	0,7		

Помимо этого процесса разработан также сернокислотный процесс, в котором очищенный раствор сульфата уранила подается непосредственно на электролитическое восстановление с последующим получением раствора сульфата урана. Этот процесс исключает стадию хлоридной конверсии, что упрощает технологию [166, 183].

В настоящее время в Японии действует экспериментальная установка производительностью 5,6 т UF₆/год, а в 1980 г. намечено построить опытно-промышленный завод мощностью 200 т UF₆/г. Данным методом заинтересовался ряд американских фирм [184, 185].

Два процесса прямого получения UF₄ разработаны французской фирмой «Пешиней Южин Кюльман». Один из них основан на электролитическом восстановлении сульфата уранила в сульфат урана с последующим осаждением UF₄ плавиковой кислотой при 90°C. Этот процесс внедряется на заводе «Форез»; исходным продуктом служит нитрат уранила, который переводится в сульфатный комплекс; азотную кислоту регенерируют и возвращают в цикл. Электролитическое восстановление производится непрерывно в горизонтальных ячейках с ртутными катодами и платиновыми анодами. Степень восстановления 99%. Получаемые гранулы UF₄ обладают хорошими физическими и химическими свойствами.

Второй метод заключается в следующем: из раствора после выщелачивания руды уран извлекают сорбционным методом с последующей экстракционной перемешкой регенерата. Сернокислый урановый комплекс переводят в хлоридный добавкой концентрированной соляной кислоты в насыщенную ураном органику. Реэкстракцию урана из хлоридного комплекса производят водой с получением раствора урана с концентрацией 200-250 г/л. Уран восстанавливают/Двуокисью серы в присутствии ионов меди в качестве катализатора/и осаждают плавиковой кислотой в виде UF₄. Второй метод – непрерывный, отличается простотой и требует невысоких капиталовложений в строительство завода [186, 187].

6.8. Извлечение урана из морской воды

Концентрация урана в мировом океане практически постоянна и составляет в среднем $3 \cdot 10^{-3}$ г/м³. Общее содержание урана в морской воде оценивается в 4 млрд. т. Ввиду роста потребностей уране для АЭС в ряде стран, в частности в США, Великобритании, Японии, Италии, исследовалась возможность его извлечения из природных вод, главным образом из морской воды. Изучаются следующие способы получения урана из морской воды: осаждение урана в открытых бассейнах гидроокисями или фосфатами алюминия и железа; экстракция органическими экстрагентами; поглощение урана морскими организмами; сорбция урана органическими или неорганическими сорбентами [188].

Наибольшее развитие получили сорбционные методы с использованием неорганических поглотителей на основе солей титана и органических ионитов (зерненных сорбентов). Специалистами бывшего СССР установлено, что для извлечения урана из природных вод может быть использовано с различной эффективностью большое количество сорбентов. Однако наиболее эффективными являются сильноосновные аниониты типа АМ-10 Хп, содержащие в своем составе пиридиниевые основания. Извлечение урана из природных вод может быть осуществлено анионитами мелких или крупных классов в аппаратах различной конструкции с перекачкой воды или непосредственно на акватории. Обнадеживающие результаты сорбции урана на акватории были получены в аппаратах оригинальной конструкции, загруженных анионитом АМ-10 Хп с крупностью гранул 0,40-0,63 и 0,63-1,0 мм. Разработана схема сорбционного извлечения урана из природных вод, исключая перекачивание воды [189].

Интенсивные исследования в этой области проводило в 1962-1968 гг. Управление по атомной энергии Великобритании [190-192].

В 1975 г. сообщалось, что в Японии разработан эффективный композиционный сорбент для извлечения урана, в состав которого входят активированный уголь, титан и цинк. Разработаны конструкции установок двух типов: бассейнового с использованием приливов (рис. 6.16) и колонного (рис. 6.17) [193].

В 1975 г. в Японии на острове Сикоку построена опытная установка пропускной способностью 40 т/сут морской воды. На основе результатов ее эксплуатации будет разработан проект более крупной установки. Японские ученые полагают, что к 1990 г. из морской воды можно будет получать 3400 т U₃O₈/год [193].

В ФРГ в Центре ядерных исследований в Юлихе изучалась возможность использования синтетического ультрамарина, и исследовались некоторые виды водорослей, способных концентрировать уран.

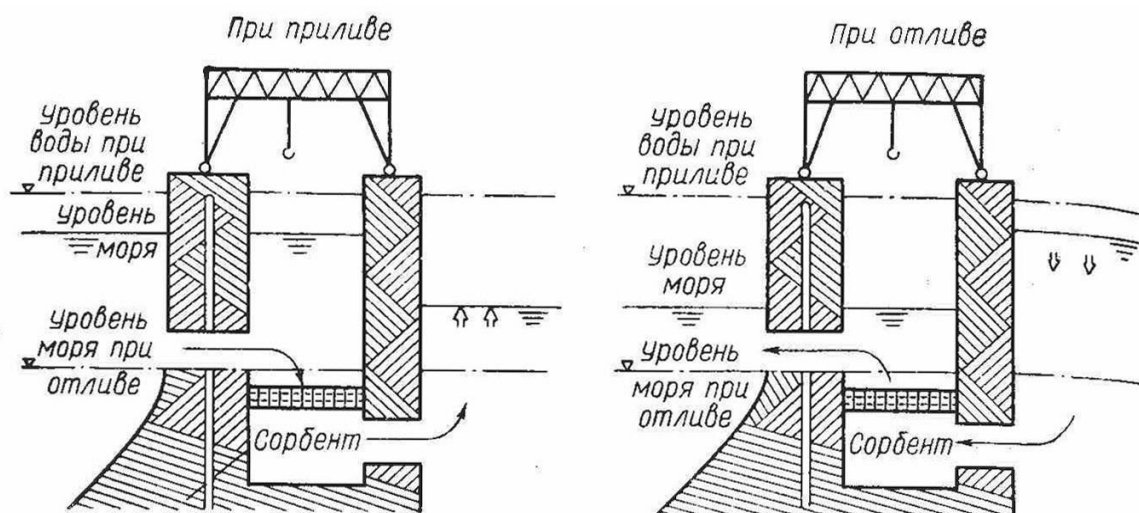


Рис. 6.16. Схема установки бассейнового типа для извлечения урана из морской воды.

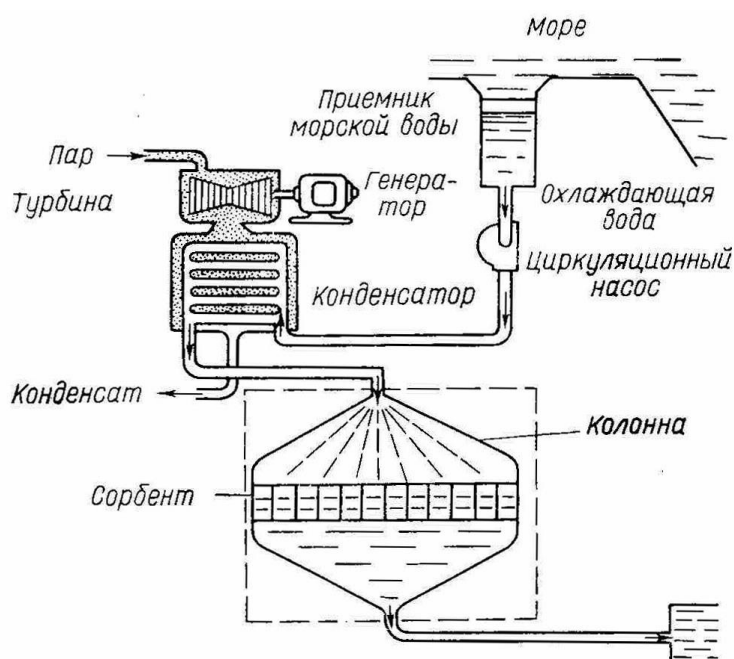


Рис. 6.17. Схема установки колонного типа для извлечения урана из морской воды.

В последние годы этой проблемой заинтересовались ученые Италии.

В настоящее время рассматриваются следующие основные схемы извлечения урана.

1. Создание объединенных установок по опреснению морской воды и извлечению урана. Производство урана одновременно с опреснением воды на комплексе пропускной способностью 1×10^6 м³ воды/сут составит 1 т/год.

2. Извлечение урана из охлаждающей воды прибрежных электростанций. Однако объем производства урана будет невелик. Так, например, в Великобритании из охлаждающей воды всех прибрежных электростан-

ций можно извлечь 50 т U_3O_8 , а из охлаждающей воды всех магноксовых реакторов – 23 т U_3O_8 в год. Данные исследований показывают, что содержание урана в охлаждающей воде АЭС составляет лишь 5% количества, используемого в реакторах.

3. Предполагается включать установки по извлечению урана в комплекс электростанций, использующих энергию прилива. На Земле существует около 100 районов, пригодных для строительства таких установок. Если даже не принимать во внимание все технические аспекты процесса, не обеспечивающего 100%-ного извлечения урана, то общее количество полученного при такой схеме урана оценивается в $2,5 \cdot 10^4$ т в год, что составляет лишь 10% расчетных потребностей в уране к 2000 г.

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что получение урана из морской воды в больших количествах по экономически приемлемой стоимости – дело отдаленного будущего, хотя с экологической точки зрения даже крупномасштабный комплекс не будет отрицательно влиять на окружающую среду. Таким образом, в ближайшем будущем морская вода не рассматриваться как важный источник урана [191, 194].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белецкий В.И. Об изменении фильтрационных свойств пород при подземном выщелачивании урана раствором серной кислоты. – М.: «Атомная энергия», 1971. – С. 25-28.
2. Блинова И.В. Нетрадиционные методы производства урана и обработка отходов урановых заводов за рубежом. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1991. – 35 с.
3. Бойцов В.Е., Абдульманов И.Г., Баюшкин И.М. Цеолиты России // Горный вестник. – 1997. – № 3. – С. 17-19.
4. Бойцов А.В., Комаров А.В., Никольский А.Л. Влияние производства урана в России на окружающую среду // Технический комитет МАГАТЭ. – Вена, 1999. – 20 с.
5. Будько В.В., Бурцев Л.И. Управление кусковатостью руды при системах с массовым обрушением руды // Горный журнал. – 1956. – № 10. – С. 27-32.
6. Демидюк Г.П., Блинов А.А. Экспериментальное исследование формы и пространственного расположения зарядов на эффективность взрыва // Проблемы разработки твердых полезных ископаемых. – М.: «Наука», 1973. – С. 62-71.
7. Бронников Д.М. Выбор параметров взрывных скважин при подземной отбойке руд. – «Госгортехиздат», 1961. – 112 с.
8. Водолазов Л.И., Веселова Л.Н. Извлечение урана из продуктивных растворов кучного и подземного выщелачивания. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1979. – 62 с.
9. Абрамов А.В., Ивановский Э.С., Синельщикова Н.В. Подготовка месторождений скальных руд для выщелачивания. – М.: Издательство Цветметинформация, 1975. – 45 с.
10. Арене В.Ж. Геотехнологические методы добычи полезных ископаемых. – М.: «Недра», 1975. – 95 с.
11. Баранов Е.И., Мосинец В.Н. Экспериментальные исследования процессов разрушения горных пород. – Фрунзе: изд. «Илим», 1961. – 35 с.
12. Барон Л.И., Личели Г.П. Трещиноватость горных пород при взрывной отбойке. – М.: «Недра», 1966.
13. Баум Ф.А., Станюкович К.П., Шехтер Б.И. Физика взрыва. – М.: «Физматгиз», 1960.
14. Бахуров В.Г., Вечеркин С.Г., Луценко И.К. Подземное выщелачивание урановых руд. – М.: «Атомиздат», 1969. – 151 с.
15. Каргинов К.Г., Голик В.И. Разработка нагорных месторождений Северного Кавказа // Горный журнал. – 2001. – № 11. – С. 21-23.
16. Кандыбаева Ж.М. Закономерность сдвижения горных пород в массиве. – М.: «Недра», 1968.
17. Галкин Н.П., Тихомиров В.Б. Основные процессы и аппараты техноло-

- гии урана. – М.: Госиздат, 1961. – 220 с.
18. Ерофеев Н.Е. Повышение эффективности буровых работ на рудниках. – М.: «Недра», 1977. – С. 148-152.
 19. Дубинин Н.Г., Рябченко Е.П. Отбойка руды зарядами скважин различного диаметра. – Новосибирск: «Наука», 1972. – 136 с.
 20. Голик В.И., Ляшенко В.И., Штеле В.И. Практика погашения подземных пустот на сложноструктурных месторождениях // Горное дело (обзор информ.) – М.: ЦНИИцветмет, 1991. – Вып. 1. – 64 с.
 21. Бахуров В.Т., Руднева И.К. Химическая добыча полезных ископаемых. – М.: «Недра», 1972. – 133 с.
 22. Водолазов Л.И., Веселова Л.Н., Нестеров Ю.В. Извлечение урана из растворов на наземных и внутришахтных сорбционных установках участков подземного выщелачивания. В кн.: Добыча урана методом подземного выщелачивания (под ред. В.А. Маилова). – М.: Атомиздат, 1980. – С. 160-183.
 23. Нестеров Ю.В. Методы переработки многокомпонентных продуктивных растворов. В кн.: Подземное выщелачивание полиэлементных руд. Под ред. Н.П. Лаверова. – М.: Изд-во Академии горных наук, 1998. – С. 202-244.
 24. Ласкорин Б.Н., Смирнова Н.М., Гартман М.Н. Ионообменные мембраны и их применение. – М.: Госатомиздат, 1961. – 162 с.
 25. Мак-Клейн Л., Баллвинкель Е., Хьюггинс Дж. Химия карбонатных соединений урана, тория и их применение. В кн.: Химия ядерного горючего. – М.: Гостехиздательство, 1956. – С. 59.
 26. Шулика В.П., Вильнянский А.С., Глазунов И.С., Пименов М.К. Современное состояние подземного выщелачивания урана в капиталистических странах // Атомная техника за рубежом. – 1983. – № 8, 9.
 27. Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. Ионный обмен в противоточных колоннах. – М.: Наука, 1981. – 224 с.
 28. Захаров В.И., Рябчиков Б.Е., Дьяков В.С. Ионообменное оборудование атомной промышленности. – М.: Энергоиздат, 1987. – 245 с.
 29. Джемрек У.Д. Процессы и аппараты химико-металлургической технологии редких металлов. – М.: Атомиздат, 1965. – 354 с.
 30. Романов П.Г., Курочкина М.И. Гидромеханические процессы химической технологии. – Л.: Химия, 1974. – 288 с.
 31. Гельперин Н.П., Пибалк В.Л., Кастанян А.Е. Структура потоков и эффективность колонных аппаратов химической промышленности. – М.: Химия, 1977. – 260 с.
 32. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 784 с.
 33. Смирнов Н.Н., Волжинский А.И., Константинов В.А. Расчет и моделирование ионообменных реакторов. – Л.: Химия, 1984. – 324 с.
 34. Жаворонков Н.Н. Гидравлические основы скрубберного процесса и

- теплопередача в скрубберах. – М.: Сов. наука, 1944. – 386 с.
35. Карпачева С.М., Рябчиков Б.Е. Пульсационная аппаратура в химической технологии. – М.: Химия, 1983. – 223 с.
 36. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. – М.: Атомиздат, 1978. – 336 с.
 37. Шереметьев М.Ф. Справочник по геотехнологии урана. Под ред. Д.И. Скороварова. – М.: Энергоатомиздат, 1977. – 395 с.
 38. Рябчиков Б.Е., Захаров Е.Н. Оборудование для ионного обмена. – М.: ЦНИИЦветметинформация, 1974. – 98 с.
 39. Ласкорин Б.Н., Мамилов В.А., Корейшо Ю.А. и др. // Атомная энергия. – 1983. – Т. 54. – № 4. – С. 286-292.
 40. А. с. № 565705 СССР М. Кл. В01J1/04. Аппарат для непрерывного противоточного контактирования твердой зернистой фазы с жидкостью / Л.М. Илюшин, В.В. Шаталов, П.И. Шапиро, Ю.В. Нестеров, В.К. Черкасов. – По заявке 1946285/26 от 04.07.73; опубл. 25.07.77. Бюл. №27.
 41. А. с. СССР № 65597128. Устройство для противоточного контактирования твердого зернистого ионообменного материала с раствором / Б.Н. Ласкорин, В.В. Шаталов, Л.М. Илюшин, Э.Г. Гусаков, С.И. Файн, Ю.В. Нестеров, В.Я. Опланчук, П.И. Шапиро. – По заявке 2099842/26 от 23.01.75.
 42. А.с. СССР № 1376297. Сорбционная противоточная колонна / Ю.В. Нестеров, С.П. Фролов, С.Д. Гафуров, Н.И. Шепеленко. – По заявке 4105001 от 16.05.86.
 43. А.с. СССР № 1385358. Сорбционная колона / Ю.В. Нестеров, В.Л. Кузнецов, А.З. Перелюбский, С.Д. Гафуров, Г.И. Базаев. – По заявке 4105613 от 12.08.86.
 44. А.с. СССР № 1385358. Сорбционная колона / Ю.В. Нестеров, В.Л. Кузнецов, А.З. Перелюбский, С.Д. Гафуров, Г.И. Базаев. – По заявке 4105613 от 12.08.86.
 45. А.с. СССР № 1619479. Аппарат для противоточного контактирования зернистого ионита с жидкостью / Ю.В. Нестеров, Б.П. Андрианов, А.З. Перелюбский, С.Д. Гафуров, Ю.А. Фильцев. – По заявке 4475584 от 16.08.88.
 46. А.с. СССР № 446284 М.кл. В01J47/02. Аппарат для непрерывного ионообмена / Е. Тюрин, Г.Ф. Маланичев, Д.А. Ястребов и др. – По заявке 1792003/25-26 от 05.06.72; опубл. в БИН№20, 1981.
 47. А.с. СССР №831139 М.кл. В01Д 15/04. Сорбционная колонна / Л.Н. Сорокин и др. – По заявке 2615298/23-26 от 15.05.78; опубл. в БИН№19, 1981.
 48. А. с. СССР № 789127. Устройство для противоточного контактирования твердого зернистого ионообменного материала с раствором / В.В. Хабилов и др. – По заявке 2665020/23-26 от 20.09.78; опубл. в БИН№47,

- 1980.
49. А.с. СССР №833276. Способ ионообмена между раствором и зернистым ионитом / Б.Н. Ласкорин, Л.И. Водолазов, Х.А. Барсегян. – по заявке 2762888/23-26 от 07.05.79. – Оpubл. в БИ№20, 1981. М. кл. ВО1J 47/02.
 50. А. с. СССР №724169, М.кл. ВО1D23/10. Дренажное устройство для массообменных процессов между твердой и жидкой фазами / Ю.В. Нестеров, В.Л. Кузнецов, С.Д. Гафуров, Н.Ф. Борисенков, Г.Н. Трущенко. – Оpubл. в БИ №12 30.03.80.
 51. Вулих А.И. Ионообменный синтез. – М.: Химия, 1973. – 232 с.
 52. Шевченко В.Б., Судариков Б.Н. Технология урана. – М.: Госатомиздат, 1961. – 330 с.
 53. Водолазов Л.И., Веселова Л.Н. Извлечение урана из продуктивных растворов кучного и подземного выщелачивания. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1979. – 62 с.
 54. Водолазов Л.И. Шаталов В.В., Молчанова Т.В. / Атомная энергия. – 1999. – Т. 87. – № 4. – С. 275-279.
 55. Тримийон Б. Разделение на ионообменных смолах; пер. с франц. – М.: Мир, 1967. – 431 с.
 56. Смирнов Ю.В., Соколова И.Д., Блинова И.В., Элатомцева М.А. Воздействие отходов урановых заводов на окружающую среду. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1992.
 57. Porstendörfer J. Properties and behaviour of radon and thoron and their decay products in the air // J. Aerosol Sci. – 1994. – V. 25. – № 2. – 219 p.
 58. Смирнов Ю.В., Соколова И.Д., Блинова И.В. Обработка отходов урановых заводов и альтернативные методы выщелачивания. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1991.
 59. Котенко Е.А., Мосинец В.Н. Свойства горных пород и охрана окружающей среды при добыче и переработке урановых руд // Горный вестник. – 1995. – №2. – С. 51-56.
 60. Огородников Б.И. Свойства, поведение и мониторинг радона и торона и их дочерних продуктов в воздухе // Атомная техника за рубежом. – 2001. – № 5. – С. 14-25.
 61. Бабушкина О.П., Болотова Н.В., Воденников Б.Д., Шабалин А.Н., Шамонин В.М. Приборы для контроля содержания радона и плутония. Новые промышленные технологии (производственно технический журнал). – М.: ЦНИИ Управления, экономики и информации Минатома России, 2000. – Вып. 3-4. – С. 52-59.
 62. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99), СП 2.6.1.799-99. – М.: Минздрав России, 2000. – 99 с.
 63. Козлов В.Ф. Справочник по радиационной безопасности. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 106 с.

64. Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами. СПОРО-85. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 99 с.
65. Жуковский МВ., Кружалов А.В., Гурвич В.Б., Ярмошенко И.В. Радонная безопасность зданий. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – 344 с.
66. Василенко И.Я., Василенко О.И. Радиационный риск при облучении в малых дозах ничтожно мал // Бюллетень по атомной энергии. – 2001. – № 12. – С. 34-37.
67. Блинова И.В. Нетрадиционные методы производства урана и обработка отходов урановых заводов за рубежом. – М: ЦНИИАтоминформ, 1991. – 35 с.
68. McCready R.G.L, Wadden D., Marchbank A. Nutrient requirements for in-place leaching of uranium by *Thiobacillus ferrooxidans* // Hydrometallurgy. – 1986. – V. 17. – № 1. – P. 61-71.
69. Россман Г.И., Петрова Н.В., Самсонов Б.Г. Экологическая оценка рудных месторождений (методические рекомендации) // Минеральное сырье. – М.: Изд. ВИМС, 2000. – № 9. – 150 с.
70. Holcomb W.F., Clark R.L., Dyer R.S., Ga/pin F.L US ERA radioactive waste disposal standards issued and under development. Nucl. and Chem./Waste Manag. – 1988. – V. 8. – № 1. – P. 3-12.
71. Ritcey G.M. Weathering processes in uranium tailings and migration of contaminants. In: The environmental behavior of radium. – Vienna: IAEA, 1990. – V. 2. – P. 27-82.
72. Clifton A.W. Smith A. Stability of natural barriers exposed to uranium mill wastes. INIS -mf-12807/ Proceed. Intern. Symp. On Uranium and Electricity. Can. Nucl. Soc. – Toronto: 1988. – P. 2.1-2.6.
73. Landa E.R., Bush C.A. Sorption of radionuclides by components of uranium mill tailings. Proceed. 1-st, Intern. Conf. On Hydrometallurgy (ICHM'88) 1988, 12-15 Oct. Peking. – Oxford: Pergamon Press, 1989. – P. 661-664.
74. Landa E.R. Leaching of ^{226}Ra from components of uranium mill tailings // Hydrometallurgy. – 1991. – V. 26. – № 3. – P. 361-368.
75. Федоров И.С., Захаров М.Н. Складирование отходов рудообразования. – М.: Недра, 1985. – 231 с.
76. Chilton B.D., Pfuderer H.A. Overview of clean up and treatment of radioactivity contaminated sites // Nucl. Safety. – 1989. – V. 30. – № 4. – P. 519-533.
77. Morris R.C., Fraley L. Effects of vegetation a claycap and environmental variables on ^{222}Rn fluency rate from reclaimed U mill tailings // Health Physics. – 1989. – V. 56. – № 4. – P. 431-440.
78. Forssberg E., Nilsson L. Treatment of uranium extraction residues // Erzmetall. – 1987. – V. 40. – № 7/8. – P. 398-406.
79. Комаров А.В., Кротков В.В., Нестеров Ю.В., Шаталов В.В., Ларин В.К., Беззубов Н.И. Экологические проблемы, связанные с хранением

- отходов переработки урановых руд // Известия Академии промышленной экологии. – 1999. – № 2. – С. 35-42.
80. Жизнь и радиация; пер. с англ. – М.: Энергоатомиздат, 1993. – 96 с.
 81. Соболев Н.А., Коренков И.П., Хомчик Л.М., Проказова Л.М. Охрана окружающей среды при обезвреживании радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1989. 168 с.
 82. Соболев И.А., Хомчик Л.М. Обезвреживание радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 128 с.
 83. Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию. СНИП 2.01728-85. – М.: Госкомстрой СССР, 1985. – 14 с.
 84. Сборник правил и норм по радиационной безопасности в атомной энергетике. – М.: Минздрав СССР, 1989. – Т. 1. – 290 с.
 85. Техничко-экономические исследования по созданию могильника для захоронения радиоактивных отходов средней и низкой активности // Отчет ВНПО «Союзпромгаз». – Москва, 1990. – 138 с.
 86. Гусев Н.Г., Беляев В.А. Радиоактивные выбросы в биосфере / Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 256 с.
 87. Радиационная защита; пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1978. – 87 с.
 88. Давыдчук Л.Ю., Ткаченко А.Н. Картографический метод исследования радиационного загрязнения территории. – 1990. – Кн. 2. – С. 73-75.
 89. Санитарные правила ликвидации, консервации и перепрофилирования предприятия по добыче и переработке радиоактивных руд (СП-ЛКП-91). – М.: Министерство здравоохранения СССР, 1991. – 85 с.
 90. Егоров Ю.В., Шахновская Т.Т. Методологические проблемы разработки региональных систем управления социально-психологических исследований ситуаций в условиях техногенного риска: В сб. «Проблемы безопасности при чрезвычайных ситуациях». – М.: ВИНТИ, 1993. – Вып. 9. – С. 26-31.
 91. Мамилов В.А., Петров Р.П., Шушания Г.Р., Кротков В.В., Лобанов Д.П., Нестеров Ю.В. и др. Добыча урана методом подземного выщелачивания. – М.: Атомиздат, 1980. – 248 с.
 92. Межотраслевая инструкция по охране земной поверхности и рекультивации территорий, нарушенных при добыче и переработке радиоактивных руд. – М.: Министерство Российской Федерации по атомной энергии, 1994.
 93. Луценко И.К., Белецкий В.И., Давыдова Л.Г. Бесшахтная разработка рудных месторождений. – М: Недра, 1986. – 191 с.
 94. Положение о государственном учете и контроле радиоактивных веществ и радиоактивных отходов. – М.: Министерство Российской Федерации по атомной энергии, 1999. – 12 с.
 95. Махова В.А., Блинова И.В. Опыт снятия с эксплуатации и закрытия урановых заводов (Австралия, Канада, Франция, США, Германия). –

- М.: ЦНИИАтоминформ, 1996. – 22 с.
96. Ettenhuber E., Jurk M, Kraus W. Radiological assessment of sites contaminated due to former mining activities the general procedure in Germany // *Radioactive Waste Management and Environment Remediation*. – ASME, 1995. – P. 1469-1473.
 97. Horrill AD., Lindley D.K. Monitoring method based on land classification for assessing the distribution of environmental contamination. Environmental contamination following a major nuclear accident (oct. 16-20, 1989) // *Proc. of a symp.* – Vienna: 1990. – V. 1. – P. 205-213.
 98. Ковальчук О.В., Шульга Н.А. Очистка земельных участков, загрязненных радиоактивными веществами за рубежом: Обзор. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1994. – 56 с.
 99. Health and Environmental Protection Standarts for Uranium and Thorium Mill Tailings. 40CFR – Washington DC: ERA, 1989. – Part 192. – 45 p.
 100. Technical Approach Document. Rev. II. UMTRA-DOE/AL. 050425.0002. DOE UMTRA Project Office. – Ajbuerquerque: NM, 1989. – 30 p.
 101. Decommissioning of facilities of mining and of radioactive ores and close-out of residues / *Techn. Rep. Ser.* – IAEA: Vienna, 1994. – № 362. – 64 p.
 102. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ/ОСПУ). – К.: Академия медицинских наук Украины. – 2002.
 103. Cleanup of large areas contaminated as result of nuclear accident / *Techn. Rep. Ser.* – Vienna: IAEA, 1989. – № 300. – 52 p.
 104. Shapiro A.P., Probststein R.F. Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis // *Environ Sci. Technol.* – 1993. – V. 27. – № 2. – P. 283-291.
 105. Материалы 5-ой Международной конференции по обработке и удалению радиоактивных отходов и восстановлению окружающей среды (3-8 сентября 1995 г.). – Берлин, 1995. – P. 5.
 106. Исаков М.Г., Шевелев Л.Н. Металлолом, загрязненный радиоактивными веществами: проблемы контроля, обезвреживания и дальнейшей переработки // *Электromеталлургия*. – 2000. – № 2. – С. 34-36.
 107. А. с. № 1349347 СССР МКИ C25F3/02. Способ электрохимической дезактивации нержавеющей сталей / Г.А. Захарук, Л.И. Васильева, Н.Н. Смирнов, В.Е. Ушаков, А.Н. Усолкин, А.К. Юрьевский. – 1986.
 108. Кузнецов А. Металлу – вторую жизнь // *Атомпресса (атомная энергетика)*. – М.: Министерство Российской Федерации по атомной энергии, 2001. – № 17 (444). – 2 с.
 109. Исаков М.Т. Валуев Н.П., Мойш Ю.В., Никоненков Н.В. Контроль и рекультивация радиоактивно загрязненного металлолома // *Электromеталлургия*. – 2000. – № 3. – С. 31-33.
 110. Uranium 1999. Resources, production and demand. – Paris: OCED, 2000. – 24 p.
 111. Чернигов В.Т. Сводный план мероприятий по охране окружающей

- среды на 2000 г. / Фонды ППГХО. – 1999.
112. Кириченко Т.Т., Баранова Е.И. Аннотационный отчет по контролю за эксплуатацией хвостовых хозяйств ГМЗ и СКЗ за 2 полугодие 1999 г. / ППГХО. – 1999.
 113. TACIS-Regional Project NG 4.2/93-NUCREG 9308. Assessment of Urgent Measures. – CIS, 1993.
 114. Patent USA. Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption / Skarstrom C.W. – 1960. – 31 p.
 115. Брэк Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 784 с.
 116. Patent № 4339152 USA. Holmes B.G., Grofford J., May 13, 1982.
 117. А.с. 1552719. Способ эксплуатации геотехнологических скважин / И.Г. Абдульманов, М.М. Смирнов, Л.Ш. Бикбаев. – 1988.
 118. А. с. 1571225 Способ газонасыщения выщелачивающего раствора в нагнетательной скважине / И.Г. Абдульманов, М.М. Смирнов, Л.Ш. Бикбаев. – Б.И. № 22, 1990.
 119. Кротков В.В., Нестеров Ю.В., Абдульманов И.Г. и др. Модифицированные природные цеолиты и цеолитсодержащие композиты – эффективные сорбенты радионуклидов и других вредных веществ // Экология и промышленность РФ. – 1997. – № 9. – С. 24-26.
 120. Grimes M. Rio Algom investigations into preconcentration of uranium ore. – «Trans. Soc. Mining Engng», 1973. – V. 254. – 312 p.
 121. Carpenter H. The Reichert cone concentrator. – «Canad. Mining and Metallurg. Bull.», 1966. – V. 59. – № 656. – 1413 p.
 122. McLean J. The Reichert cone gravity concentration pilot plant. – «J. S. Afric. Instr. Mining and Metallurg.», 1975. – V. 76. – Special Issue. – 95 p.
 123. James H.E. Recent trends in research and development work on the processing of uranium ores in South Africa.—In: Uranium ore processing. IAEA, Vienna, 1976. – 23 p.
 124. Carpenter H. The Reichert cone concentrator. – «Canad. Mining and Metallurg. Bull.», 1966. – V. 59. – № 656. – 1413 p.
 125. Commissariat a l'energie atomique // «Rapport annuel 1975». – Rev. Industrie minerale, 1976. – V. 59. – № 12. – 578 p.
 126. Скороваров Д.И., Ласкорин Б.Н., Иванов В.Ф. и др. Переработка бедных урановых руд в СССР. In: Uranium Ore processing. – Vienne: IAEA, 1976. – 141 p.
 127. Cost advantages in hydrometallurgy // «S. Afric. Mining and Engng J.». – 1976. – V. 88. – № 4116. – 103 p.
 128. Dasher D. The conceptual design for leaching sulphuric uranium ores without reagents.—«Miner. Sci. Engng», 1972. – V. 4. – № 4. – 28 p.
 129. Seidel C. Stored technology for possible use in uranium ore processing // Uranium ore processing. – Vienna: IAEA, 1976. – 79 p.
 130. A new pressure leaching process // «Nucl. Fuel». – 1977. – V. 2. – № 6. – 20 p.

131. British strong acid leach process targeted at refractory uranium ores. – «Engng and Mining J.», 1975. – V. 176. – № 5. – 105 p.
132. Joe E.G. Recent progress and trends in mineral processing // «Canad. Mining Metall. Bull.». – 1976. – V. 69. – № 765. – 90 p.
133. Smith S.E., White P.A. Some recent developments in uranium ore processing research in the United Kingdom. In: The Recovery of uranium. – Vienna: IAEA, 1971. – 3 p.
134. Cu/U ore leaching route cuts pollution, trims costs // «Chem Engne». – 1978. – V. 85. – № 10. – 54 p.
135. Lloyd P.J. Economic recovery of low-grade uranium values from Witwatersrand ores. In: The Recovery of Uranium. – Vienna: IAEA, 1971. – 437 p.
136. Bacteria-assisted U_3O_8 extraction // «Mining J.». – 1976. – V. 284. – № 7314. – 311 p.
137. Marshall P. Cost saving techniques developed for lower grade uranium ores // «Nucl. Engng Intern.». – 1977. – V. 22 – № 254. – 66 p.
138. New uranium leaching process studied // «Canad. Mining J.». – 1976. – V. 97. – № 4. – p. 107.
139. North O.S. Mineral exploration, mining and processing patents 1973. – Arlington, McGraw-Hill, Inc., 1974.
140. Caldas A. How to extract uranium from refractory ores. – «Engng and Mining J.», 1975. – V. 176. – № 7. – P. 82.
141. Mensan-Biney R., Litz J., Brison R.J. Mineral processing // «Min Congr. J.». – 1978. – V. 64. – № 2. – 28 p.
142. Ferguson R.B. Experiences with a Lamella thickener // «Canad. Mining J.». – 1975. – V. 96. – № 6. – 51 p.
143. Larsson H.F. Klarung und Eindickung im Lamellen – Eindicker. «Aufbereitungs Technik». – 1975. – Bd 16. – № 3. – 136 s.
144. Смирнов Ю.В., Ефимова Э.И., Скороваров Д.И. и др. Аппаратурное оформление технологических процессов на предприятиях по переработке уранового сырья // Атомная техника за рубежом. – 1975. – № 4. – 9 с.
145. Fitch B. Choosing a separation technique // «Chem. Engng Progr.». – 1974. – V. 70. – № 12. – 33 p.
146. Jahreis C.A. Filtration advances and guidelines. Recent developments in pressure filtration // «Chem. Engng». – 1976. – V. 83. – № 4. – 80 p.
147. New projects seek to recover low-grade values from gold mine slimes // «Engng. Min. J.». – 1978. – V. 179. – № 5. – 160 p.
148. Hester K.D., Andersson A.C. Filtration avs counter current decantation. A comparison. In: Intern. Symposium on Hydrometallurgy. N.Y.: The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. – 1973. – 991 p.
149. Profusion and variety characterize technical session at February AIME

- meeting in Las Vegas // «Engng. Mining J.». – 1976. – V. 177. – № 4. – 84 p.
150. Kunin R., Gustafson R.L. Ion exchange resins for uranium hydrometallurgy // «Engng and Mining J.». – 1969. – V. 170. – № 7. – 73 p.
 151. Ion exchange technique used for uranium extraction in Canada. – «Mining J.». – 1976. – V. 287. – № 7354. – 82 p.
 152. Rosenbaum J.B., George D.R. Cost reductions in ion exchange processing of uranium ores. In: The Recovery of Uranium. – Vienna: IAEA, 1971. – 297 p.
 153. Rosenbaum J.B., Ross J.R. A countercurrent column for fluidbed ion exchange at uranium ore slurries. In: International Symposium of Hydrometallurgy Ed. D.J. I. Evans, R.S. Shoemaker. – N.Y., 1973. – 535 p.
 154. Streat M., Quassim R.Y. Recovery of uranium from unclarified liquors by ion exchange. In: International Symposium on Hydrometallurgy. Ed. D. J. I. Evans, R.S. Shoemaker. – N.Y., 1973.
 155. Himsley A. Uranium extraction from turbid liquides by continuous ion exchange processes // «Canad. Min. Metall. Bull.». – 1977. – V. 70. – № 785. – 148 p.
 156. Ion exchange: new desing offers continuous process // «Environment Science Technology». – 1976. – V. 10. – № 10. – 976 p.
 157. Ion process improves uranium milling // «Canad. Mining J.». – 1976. – V. 97. – № 9. – 62 p.
 158. Lloyd P.J. Unit operations of solid-liquid separations, product concentrations and recovery in hydrometallurgical processing systems. In: Advances in extractive metallurgy. – London, 1972. – 189 p.
 159. Traut D.E., Nichols I.L., Seidel D.C. Design criteria for uranium ion exchange in a fluidized system // «Trans. Mining Engrs». – 1976. – V. 260. – № 1. – 24 p.
 160. Lord R.D. Storage of sulfide-bearing tailings. Ontario // «Trans. Soc. Mining Engng». – 1976. – V. 260. – № 2. – 142 p.
 161. New uranium extraction process // «Mining Mag.». – 1976. – V. 134. – № 3. – 225 p.
 162. Ritcey G.M., Slater M.J., Lucas B.H. A comparison of the processing and economics of uranium recovery from leach slurries by continuous ion exchange or solvent extraction. In: International Symposium on Hydrometallurgy. Ed. D. J. I. Evans, R.S. Shoemaker. – N.Y., 1973. – 419 p.
 163. How Rossing does it // The Energy Daily. – 1978. – V. 6. – № 146. – 6 p.
 164. Uranium R and D directed to low-grade ores. Ibid. – 1975. – V. 176. – № 6. – 164 p.
 165. Major exploration program for uranium new mills // «World Mining». – 1978. – V. 30. – № 13. – 84 p.
 166. Takenaka S., Kawate H. Some recent improvements in a uranium processing pilot plant of the Ningyo-Toge mine. In: Uranium ore processing. –

- Vienna: IAEA, 1976. – 55 p.
167. Extraction of copper, nickel, cobalt // «Engng and Mining J.». – 1975. – V. 176. – № 12. – 98 p.
 168. Bailes P.J., Hanson C., Hughes M.A. Liquid-liquid extraction. The process the equipment // «Chem. Engng». – 1976. – V. 83. – № 2. – 96 p.
 169. Reichardt N.F., Nielsen R.H. Nuclear metals // «Metals». – 1976. – V. 28. – № 3. – 25 p.
 170. Andreini R.J., Lower G.M., Mull T.J. Solvent extraction of uranium from dilute solutions using a gas-bubble mixed extraction column // «Metallurg. Trans.». – 1976. – V. 7B. – № 2. – 253 p.
 171. New baffled settler undergoes U.K. tests // «Mining J.». – 1977. – V. 288. – № 7378. – 28 p.
 172. Todd D.B., Davies G.R. Performance of centrifugal extractors. In: Proceedings International solvent extraction conference. – London, 1974. – V. 3. – 2380 p.
 173. Uranium solvent extraction with Hitachi-centrifugal extractor // Проспект фирмы «Хитаси», инв. 7609 (1978), (в б-ке ЦНИИАтоминформа).
 174. North A.A., Wells R.A. Solvent extraction of uranium from slurries by means of a rotary-film contactor // «Bull. Instn. Mining and Metallurgy». – 1965. – V. 74. – № 702. – 463 p.
 175. White P.A.F., Smith S.E. Review of uranium ore processing research // «J. Brit. Nucl. Energy Soc.». – 1969. – V. 8. – № 2. – 93 p.
 176. Smith S.E., Garrett K.H. Some recent developments in the extraction of uranium from its ores // «Chem. Engrs.». – 1972. – № 268. – 440 p.
 177. Lucas B.H., Ritcey G.M. Use of additives to reduce solvent losses in a uranium solvent-in-pulp process // «Canad. Mining and Metallurg. Bull.». – 1975. – V. 68. – № 758. – 95 p.
 178. Ritcey G.M. Solvent-in-pulp-processing using sieve plate pulse columns // «Chem. Ind.». – 1971. – № 45. – 1294 p.
 179. Ritcey G.M., Joe E.G., Ashbrook A.W. Solvent-in-pulp extraction of uranium from acid leach slurries // «Trans. Amer. Inst. Mining Engrs.». – 1967. – V. 238. – 330 p.
 180. Pulsed columns for extraction of uranium // «Mining. Mag.». – 1978. – V. 138. – № 1. – 77 p.
 181. Ritcey G.M. Some economic considerations in the recovery of metals by-solvent extraction processing // «Canad. Mining and Metallurg. Bull.». – 1975. – V. 68. – № 758. – 85 p.
 182. Uranium feed route takes fewer steps // «Chem. Engng». – 1974. – V. 52. – № 48. – 18 p.
 183. Uranium refining by electrolytic reduction gets a boost in Japan // «Chem. Engng». – 1974. – V. 81. – № 25. – 37 p.
 184. Direkte Umiwandlung von Uranerz in Uranhexafluorid // «SVA Bull.». – 1976. – V. 18. – № 21. – 14 s.

185. PNC plans pilot UF₆ conversion plant // «Nucl. Fuel». – 1978. – V. 3. – № 5. – 16 p.
186. Boutonnet G. Uranium hydrometallurgy prospects // «Nucl. Engng Intern.». – 1975. – V. 20. – № 225. – 100 p.
187. Leger J.E., Boutonnet G. Du mineral au concentre. Techniques et perspective nouvelles pour le traitement des mineraux d'uranium // «Energ. Nucleaire». – 1973. – V. 15. – № 1. – 13 p.
188. Extraction of uranium from sea-water // «Atom». – 1976. – № 238. – 214 p.
189. Ласкорин Б.Н. и др. Извлечение урана из природных вод. In: Nuclear power and its fuel cycles. – Vienna: IAEA, 1977. – Pt. I. – V. 2. – 417 p.
190. Salmon R., Unger W.E., Brown K.B. e.a. Cost commentary on a proposed method for recovery of uranium from sea water / ORNL-TM-4757. – 1974.
191. Llevelyn G. I. W. Recovery of uranium from sea water. In: Uranium ore processing. – Vienna: IAEA, 1976. – 205 p.
192. Schutt P.F., Hobbs J.S. U₃O₈ Supply in technical and commercial transition // «Nucl. Technol.». – 1976. – V. 30. – № 3. – 232 p.
193. Japan tests uranium from seawater // «Mi.n. J». – 1977. – V. 2. – 309 p.
194. Bettinali C., Pantanetti F. Uranium from sea water: possibilities of recovery, exploiting slow coastal currents. In: Uranium ore processing. – Vienna: IAEA, 1976. – 213 p.

СОДЕРЖАНИЕ

Условные обозначения	3
Предисловие	5
Введение	6
Глава 1. Добыча полезных ископаемых геотехнологическими методами	8
1.1. Классификация добычи полезных ископаемых геотехнологическими методами	8
1.2. Выщелачивание полезных ископаемых	10
1.3. Требования геотехнологических методов добычи к качеству полезного ископаемого	15
1.4. Влияние гидрогеологических факторов на процесс выщелачивания	17
Глава 2. Подземное выщелачивание	18
2.1. Физико-химические закономерности процесса выщелачивания	19
2.2. Технологические схемы подземного выщелачивания	20
2.3. Технологии интенсификации добычи полезных ископаемых способом подземного выщелачивания	22
2.4. Перспективы развития подземного выщелачивания	35
Глава 3. Кучное выщелачивание	38
3.1. Опыт кучного выщелачивания урана на горнодобывающих предприятиях бывшего СССР	38
3.1.1. Быкогорское месторождение Лермонтовского горно-химического рудоуправления	38
3.1.2. Месторождения Ленинабадского горно-химического комбината	40
3.1.3. Месторождения Киргизского ГРК	43
3.1.4. Месторождения Целинного горно-химического рудоуправления	46
3.2. Опыт выщелачивания урана на предприятиях СГАО «Висмут»	52
3.3. Основные результаты исследовательских работ в области кучного выщелачивания руд месторождений Тюрингии по сернокислотной схеме	58
3.4. Исследования по содовому выщелачиванию	62
3.5. Лабораторные исследования по выщелачиванию руд различного возраста и их смесей	66
3.6. Исследование влияния плотности орошения и высоты слоя руды на кинетику содового выщелачивания	75
3.7. Исследования процесса сорбции урана	79
3.8. Результаты укрупненных и полупромышленных ис-	82

пытаний по содовому выщелачиванию руд ГДП Пайтцдорф, Шмирхау и Беервальде	
Глава 4. Извлечение урана из продуктивных растворов шахтного и кучного выщелачивания забалансовых и бедных скальных руд	89
4.1. Переработка продуктивных растворов	89
4.2. Переработка продуктивных сернокислых урансодержащих растворов на Лермонтовском горно-химическом управлении	90
4.3. Переработка продуктивных сернокислых растворов шахтного выщелачивания урана из забалансовых руд месторождения Табошар (Таджикистан)	96
4.4. Переработка продуктивных растворов сернокислого шахтного выщелачивания урана из забалансовых руд месторождения Чаркесар-II (Узбекистан)	97
4.5. Переработка продуктивных растворов сернокислого шахтного выщелачивания урана из руд месторождений Чаркесар-I (Узбекистан)	103
4.6. Извлечение урана из продуктивных сернокислых растворов при шахтном выщелачивании урана из руд месторождения Ризак (Узбекистан)	104
4.7. Переработка продуктивных растворов карбонатного кучного выщелачивания урана из забалансовых руд месторождения Чаркесар-II (Узбекистан)	105
4.8. Переработка урансодержащих продуктивных растворов сернокислого шахтного и кучного выщелачивания забалансовых руд и хвостов РОФ на месторождении Кызыл-Сай (Казахстан)	106
4.9. Извлечение урана из продуктивных сернокислых растворов при кучном выщелачивании урана из руд месторождения Бота-Бурум (Казахстан)	107
4.10. Переработка сернокислых продуктивных растворов кучного выщелачивания урана из забалансовых руд месторождения Тулукуй (Россия)	108
4.11. Опытнo-промышленные испытания экстракционной десорбции (ЭД-процесс) урана с анионита ВП-1Ап на месторождении Киик-Тал (Таджикистан)	110
4.12. Сорбционно-экстракционная переработка продуктивных растворов шахтного выщелачивания урана на месторождении Киик-Тал	112
4.13. Электродиализная переработка содовых урансодержащих реэкстрактов на руднике шахтного выщелачивания урана на месторождении Киик-Тал	115

4.14. Осадительный способ выделения урана из содовых резекстрактов	116
4.15. Аппараты для сорбции из растворов урана и других металлов и регенерации ионитов	117
4.16. Регенерация ионитов	133
Глава 5. Радиоактивные продукты (источники) и обеспечение радиационной безопасности при добыче и переработке урановых руд	143
5.1. Основные радиоактивные продукты (источники) уранорудных предприятий	143
5.2. Воздействие шахтного и кучного выщелачивания урана из руд на окружающую природную среду	162
5.3. Типовая оценка воздействия на окружающую среду шахтного и кучного выщелачивания	163
5.4. Воздействие хранилищ отходов переработки урано- вых руд на окружающую природную среду	166
5.5. Выделение радона из отходов	167
5.6. Распространение радионуклидов из хвостохранили- ща воздушным путем	168
5.7. Просачивание радиоактивных растворов из хвосто- хранилища и возможность их очистки в почвенном слое	168
5.8. Обеспечение радиационной безопасности персонала, населения и окружающей природной среды	173
5.9. Основные природоохранные меры при осуществле- нии шахтного и кучного выщелачивания урана	174
5.10. Мероприятия по охране окружающей природной среды при проектировании, строительстве, эксплуа- тации и консервации хвостохранилищ – отходов пе- реработки урановых руд	176
5.11. Меры по снижению уноса радиоактивной пыли и экспозиции радона	181
5.12. Консервация хвостохранилищ и охрана окружающей природной среды	181
5.13. О консервации одного из хвостохранилищ гидроме- таллургической переработки урановых руд	186
5.14. Об извлечении радия из отходов переработки урано- вых руд	193
5.15. Очистка земельных участков (территорий), загряз- ненных радиоактивными и другими вредными веще- ствами	197
5.16. Традиционные методы очистки территорий, загряз- ненных радионуклидами и другими опасными веще- ствами	202

ствами	207
5.17. Очистка почвы по программе VORCE	207
5.18. Процесс TRUclean	210
5.19. Новые технологии очистки грунтов (почв) и природных вод, загрязненных радионуклидами	210
5.20. Дезактивация радиоактивно загрязненного оборудования, материалов и изделий	214
5.21. Радиационный контроль и рекультивация загрязненного металлолома	215
5.22. Мероприятия по защите и восстановлению окружающей природной среды на предприятиях, связанных с добычей и переработкой урановых руд	219
5.23. Влияние шахтного выщелачивания на качество подземных вод	228
5.24. О возможности использования природных цеолитов для повышения экологической безопасности на уранорудных предприятиях	237
Глава 6. Направления развития научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в области переработки урановых руд	277
6.1. Процессы физического и механического обогащения	277
6.2. Выщелачивание	278
6.3. Разделение жидкого и твердого	282
6.4. Извлечение урана из неосветленных растворов и пульп	285
6.5. Экстракция из осветленных растворов	293
6.6. Экстракция из пульп	296
6.7. Прямое получение тетрафторида урана на рудоперерабатывающих предприятиях	303
6.8. Извлечение урана из морской воды	308
Список литературы	311

Научное издание

**Акимов Александр Михайлович
Магдыч Екатерина Александровна
Котельникова Светлана Александровна**

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПЕРЕРАБОТКИ
УРАНОВЫХ РУД**

Монография

В авторской редакции

Изд. № 113/19. Объем 20,5 п.л.
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»