

УДК 662.642 : 543.427.4 + 546.791.027*238

ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ПРОДУКТОВ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ МОНГОЛИИ

© 2010 г. О. Д. Маслов*, Ш. Цэрэнпил**, Н. Норов***, М. В. Густова*, М. Ф. Филиппов*,
А. Г. Белов*, М. Алтангэрэл***, Н. Энхбат***

* Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ), Дубна

** Институт химии и химической технологии МАН, Улан-Батор

*** Исследовательский ядерный центр, Монгольский национальный университет, Улан-Батор

E-mail: mod@jinr.ru; tserenpil_sh@yahoo.com; nnnorov@yahoo.com; gust@jinr.ru; mariofil@jinr.ru; below@jinr.ru; aagii_n@yahoo.com; enkhbat_n@yahoo.ru

Поступила в редакцию 05.04.2010 г.

В работе исследовали содержание естественных радионуклидов, а также возможность выделения урана из золы бурого угля с теплоэлектростанции Монголии. Содержание элементов определяли с помощью инструментального гамма-активационного (ИГАА) и рентгенофлуоресцентного (РФА) анализов. Уран из золы бурого угля выщелачивали смесью $8 \text{ M HNO}_3 + \text{HF}(10\%)$. Извлечение урана из раствора и очистку его от сопутствующих элементов проводили на анионите. В образце золы после выщелачивания отсутствуют естественные радиоактивные элементы ^{238}U , ^{232}Th и продукты их распада, что позволяет применять золу в качестве строительного материала.

Большой вклад в загрязнение окружающей среды вносят крупные энергетические установки, работающие на ископаемом сырье — угле. Теплоэлектростанции, работающие на угле, довольно часто расположены вблизи населенных пунктов и городов. Сгорание угля приводит к распространению летучих элементов на большой территории и концентрированию тяжелых элементов в золе, что может стать причиной загрязнения почвы и воды. Количество угольной золы, накопленной на электростанциях в Монголии, постоянно увеличивается и представляет существенную опасность для окружающей среды.

Кроме того, в ряде угольных месторождений Монголии наблюдается повышенное содержание урана (в 10, 100 и более раз выше кларка), что приводит при сжигании углей к концентрированию урана, тория и продуктов их распада в зольных отвалах.

В результате воздействия внешней среды (воды) на зольные отвалы происходит распределение урана, тория и продуктов их распада в окружающей среде. Из-за повышенного содержания естественной радиоактивности в зольных отвалах их нельзя применять в качестве строительного материала [1, 2] без предварительной очистки.

В данной работе исследовали содержание радионуклидов в образцах золошлаковых отходов (ЗШО) теплоэлектростанции № 4 г. Улан-Батора (Монголия), накопленных после сжигания Багануурского бурого угля типа БЗ с зольностью 12%, а также возможность выделения урана из данных ЗШО.

Экспериментальная часть

Определение содержания элементов проводили с помощью инструментального гамма-активационного (ИГАА) [3] и рентгенофлуоресцентного (РФА) анализов [4].

Инструментальный гамма-активационный анализ ИГАА [3]. Образцы золы и стандартов в виде порошка с размером частиц 200 меш помещали в полиэтиленовые цилиндрические кассеты диаметром 35 мм и высотой 5 мм, закрытые с торцов лавсановой пленкой толщиной 6–10 мкм. В качестве эталонов использовали стандартные образцы почв СССР: СП-1 (№ 901-76 ГОСТ), СП-2 (№ 902-76 ГОСТ); МАГАТЭ: Soil-5, Soil-7; стандартные образцы Монголии: медно-молибденовые руды и отходы флотации УСЗ 3(85) и УСЗ 4(85). Количество образцов при одном облучении составляло не более 12 штук.

Образцы и стандарты облучали одновременно гамма-квантами с энергией $E_\gamma = 24 \text{ МэВ}$ и током электронов, равным 15 мкА, в течение 2–5 ч на микротроне МТ-25 ЛЯР ОИЯИ. Распределение гамма-квантов по сборке определяли с использованием мониторов, изготовленных из медной фольги.

Гамма-спектрометрические измерения естественной активности золы и облученных образцов проводили с использованием детектора из сверхчистого Ge с разрешением 1.5 кэВ на линии 1.33 МэВ (^{60}Co). Погрешность измерений в зависимости от интенсивности гамма-линий определяемых радионуклидов составила 3–5%.

Таблица 1. Содержания элементов в образце золы *V1*, определенные с использованием РФА и ИГАА, %

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
K	2.4	Zn	0.02
Ca	10.46	Zr	$0.16 \cdot 10^{-1}$
Fe	4.45	Y	$0.58 \cdot 10^{-2}$
Mg	0.56	Nb	$0.24 \cdot 10^{-2}$
Na	0.32	Mo	$0.69 \cdot 10^{-2}$
Ba	0.05	Pb	$0.30 \cdot 10^{-2}$
Mn	0.04	Ce	$0.06 \cdot 10^{-3}$
Sr	0.04	U	$6.36 \cdot 10^{-3}$
Rb	0.02	Th	$3.7 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2. Содержание ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th в золе, г/т

Нуклид	Число образцов	Диапазон содержания	Среднее содержание
^{226}Ra	144	$3.5 \cdot 10^{-6} - 5.1 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
^{232}Th	144	1.8–21.9	12.4
^{238}U	144	10.6–154.0	54.3

Таблица 3. Результаты различных вариантов выщелачивания урана

Растворитель	Температура, °C	Время обработки, ч	Химический выход, %
H ₂ O	20	24	1.1
Na ₂ CO ₃ (10%)	90	2	9.2
H ₂ SO ₄ (45%)	90	2	45.4
8 M HNO ₃ + H ₂ O ₂ (10%)	90	2	53.5
8 M HNO ₃ + HF (10%)	20	24	99

Содержание ^{238}U определяли при измерении естественной радиоактивности образцов по продуктам распада ^{226}Ra (186.3 кэВ), ^{214}Pb (351.9 кэВ) и ^{214}Bi (609.3 кэВ), а также ^{232}Th по линиям ^{228}Ac

(911.0 кэВ) и ^{208}Tl (583.3 кэВ) [5]. Кроме того, содержание урана определяли по реакции $^{238}\text{U} (\gamma, n) ^{237}\text{U}$ ($T_{1/2} = 6.75$ сут, $E_\gamma = 208.00$ кэВ (21.2 %)) [6].

Содержание тория в образцах определяли, регистрируя рентгеновское излучение изотопа ^{231}Th по линии с $E_\gamma = 25.65$ кэВ, получаемого по реакции $^{232}\text{Th} (\gamma, n) ^{231}\text{Th}$ (β , $T_{1/2} = 25.5$ ч) при облучении гамма-квантами в течение 4 ч на микротроне МТ-25 [7]. Регистрацию рентгеновского излучения ^{231}Th проводили на полупроводниковом Si(Li) детекторе установки рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Рентгенофлуоресцентный анализ. Многоэлементный анализ образцов проводили на установке рентгенофлуоресцентного анализа ЛЯР ОИЯИ [4]. Для возбуждения рентгеновского излучения использовали стандартные радиоизотопные источники ^{109}Cd ($E = 22.16$ кэВ, $T_{1/2} = 453$ дня) и ^{241}Am ($E = 59.6$ кэВ, $T_{1/2} = 458$ лет). Характеристическое рентгеновское излучение регистрировали полупроводниковым Si(Li)-детектором с разрешением 250 эВ на линии Fe (6.4 кэВ). Для измерения использована методика одновременного определения в насыщенных слоях вещества всех элементов, возбуждаемых радиоизотопным источником, по единой калибровочной кривой.

Выщелачивание урана. Образцы золы облучали на электронном ускорителе микротроне МТ-25 в течение 2 ч и охлаждали в течение 1 ч. Затем проводили обработку различными растворителями 1 г облученной золы при соотношении фаз 1 : 20 в пластиковых пробирках объемом 50 мл. Перемешивали смесь в течение 5–24 ч, а твердую и жидкую фазы разделяли путем фильтрации смеси через ядерный фильтр.

Выщелачивание радия проводили из исходного образца золы.

Измерения образцов проводили до и после обработки растворами. Распределение урана между фазами рассчитывали по уравнению

$$\text{Выщелачивание} = \frac{A - B}{A} \times 100(\%),$$

где A – активность урана-237 в образце до обработки золы растворителем; B – активность урана-237 в образце после обработки золы растворителем

Разделение урана от примесных элементов. Для радиохимического разделения и выделения урана из раствора, полученного после выщелачивания, применяли анионообменную методику. В работе использовали пластмассовые колонки диаметром 10 мм, заполненные ионообменной смолой Dowex 2 × 8 (200–400 меш). Раствор урана в 8 M HNO₃ + HF (10%) пропускали через колонку. Уран (VI) в этих условиях сорбируется на смоле [8, 9]. При этом также частично сорбируются Sn, Rb, Ce, Zr,

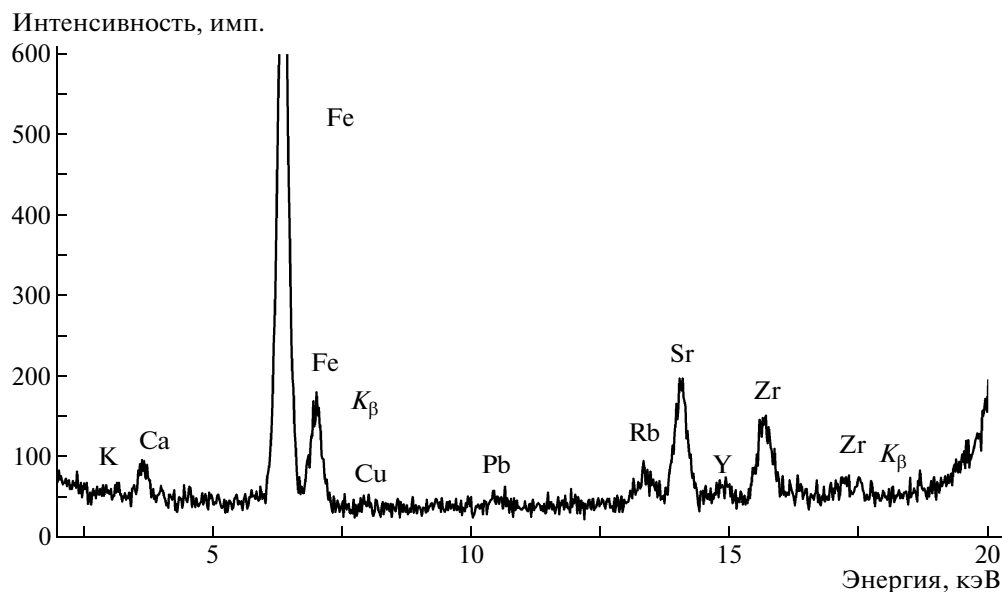


Рис. 1. РФА спектр образца золы I1.

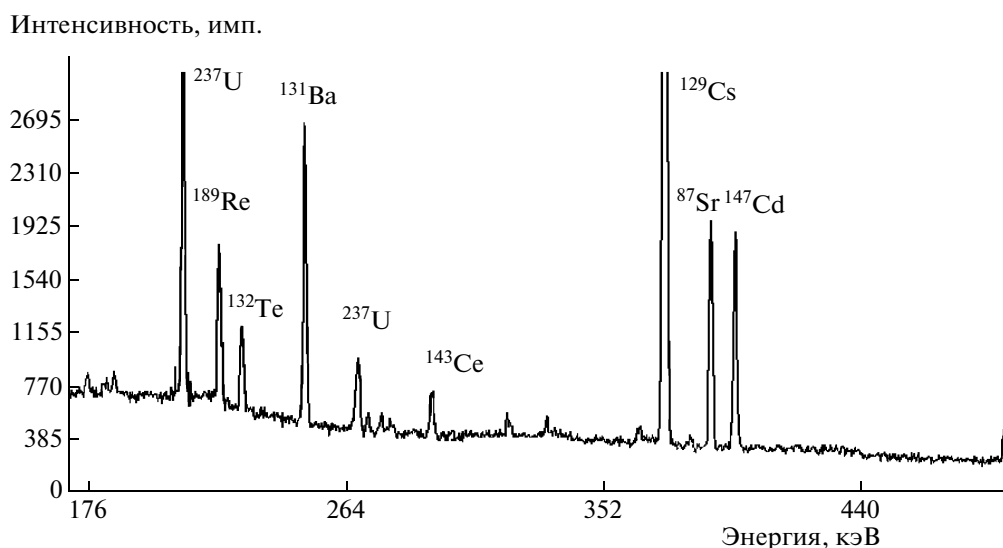


Рис. 2. Гамма-спектр облученного образца золы I1.

As и Mn. Элюирование примесных элементов проводили 2 М HCl. Первый элюат равнялся одному объему колонки и содержал ^{139}Ce , ^{47}Ca , ^{74}As , ^{54}Mn , ^{89}Zr , ^{117}Sn , второй элюат — двум объемам и содержал ^{117}Sn , ^{139}Ce и третий элюат — трем объемам и содержал ^{237}U , выход которого превышал 90%.

Обсуждение результатов

Результаты определения содержания элементов в образце ЗШО I1, типичного по своему составу, с использованием РФА и ИГАА даны в табл. 1.

Ошибка определения любого элемента, представленного в таблице, не превышает 10%. На рис. 1 показан РФА спектр данного образца золы, на рис. 2 — гамма-спектр облученного образца I1.

В табл. 2 приведены результаты определения ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th в исследованных образцах золы, на рис. 3 — гамма-спектр естественной активности в образце золы I1.

При равновесном содержании ^{238}U и ^{226}Ra на 1 г U приходится $3.53 \cdot 10^{-7}$ г Ra [10]. В зольных отвалах, полученных после сжигания углей, среднему содержанию урана 54.3 г/т должно соответ-

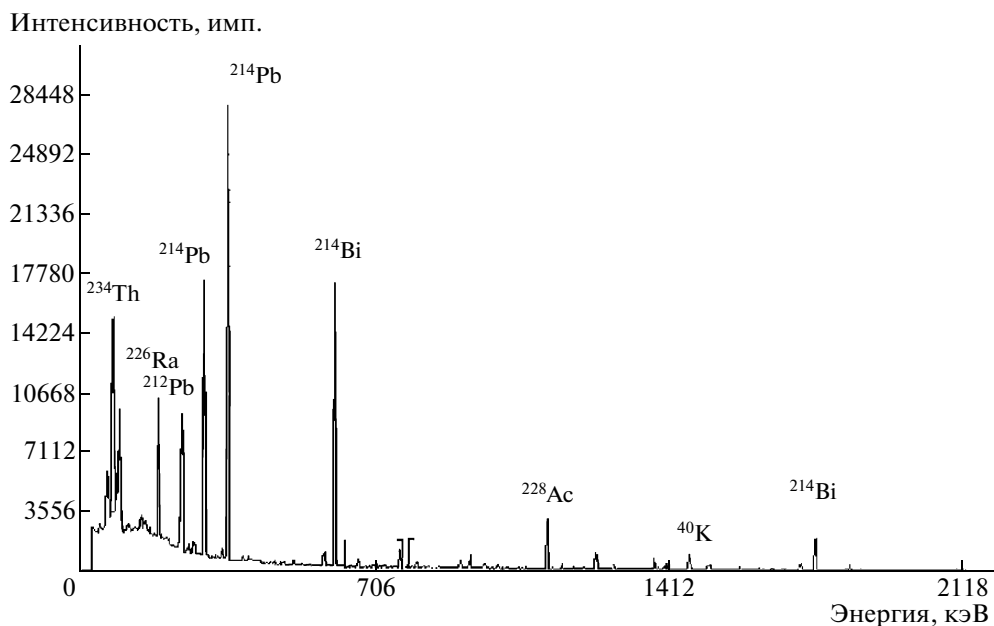


Рис. 3. Спектр измерения естественной активности в образце золы I/1.

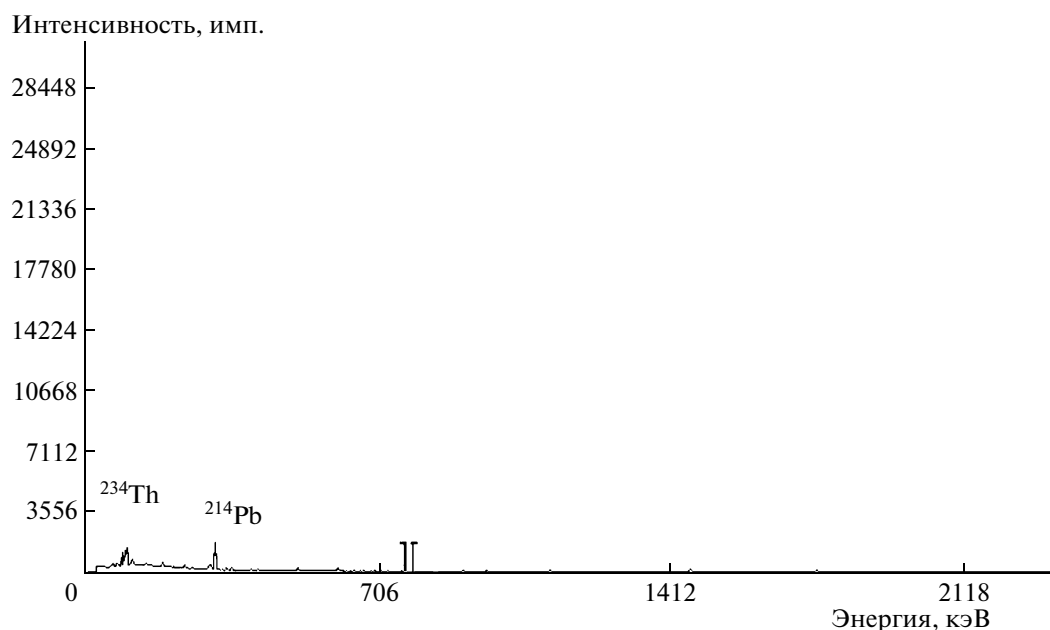


Рис. 4. Спектр измерения естественной активности в образце золы I/1 после выщелачивания.

ствовать $1.92 \cdot 10^{-5}$ г/т радия, а определенное среднее содержание ^{226}Ra равно 663 Бк/кг или $1.79 \cdot 10^{-5}$ г/т. Расхождение результатов равновесного содержания ^{226}Ra и измеренного находится в пределах ошибки измерения. Это указывает на то, что в процессе сжигания углей происходит концентрирование урана и радия в зольных отвалах с сохранением равновесного их содержания в результате

подобного химического поведения. Равновесное содержание ^{232}Th и ^{228}Ra (^{228}Ac) соответствует 1 г ^{232}Th и $4.81 \cdot 10^{-10}$ г ^{228}Ra ($5.05 \cdot 10^{-14}$ г ^{229}Ac), также сохраняется в зольных отвалах, поэтому при аналитических определениях естественных радиоактивных элементов достаточно провести анализ одного элемента, а другие будут определяться по их равновесному содержанию.

Из табл. 2 так же видно, что содержание урана в золе выше, чем тория. Обычно в природных образцах содержание тория превышает содержание урана.

В мировой практике очень часто уран в качестве побочного продукта извлекается из руд, содержащих 100–200 г/т урана, например из золотосодержащих конгломератов Витватерсранда (ЮАР) или фосфоритов Флориды (США) [11]. С этой точки зрения, извлечение урана из золыных отходов Монголии, содержащих до 150 г/т урана, представляется достаточно перспективной задачей.

Результаты по выщелачиванию урана из золы различными растворителями даны в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что при обработке золы смесью $8\text{ M HNO}_3 + \text{HF (10\%)}$ выщелачивание урана достигает 99%. Такой выход урана объясняется тем, что в присутствии плавиковой кислоты разрушается остеклованная часть золы, содержащая не менее 50% урана, которая образуется в результате термических превращений минеральных веществ исходных углей. Из данных таблицы следует, что в естественных условиях из золыных уносов может вымываться водой не более 1% урана. Выщелачивание урана карбонатным раствором (~10%) указывает на присутствие в золе урана в валентном состоянии +6.

Выщелачивание радия проводили из исходного образца золы $8\text{ M HNO}_3 + \text{HF (10\%)}$ в течение 5 ч. Радий в этих условиях извлекался на 97%. На рис. 3 представлен гамма-спектр естественной активности в образце золы I/1, а на рис. 4 – гамма-спектр того же образца золы после выщелачивания.

Как видно из рис. 4, в образце золы после выщелачивания отсутствуют естественные радиоактивные элементы ^{238}U , ^{232}Th и продукты их распада, что позволяет применять золу в качестве строительного материала.

На рис. 5 дана схема радиохимического разделения и выделения урана из раствора выщелачивания. Такие элементы, как Ag, Al, Ba, Ca, Cr, Cs, K, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, Sc, Th, Ti, Y и редкоземельные элементы, выделяются со смолы раствором 2 M HCl в первых двух порциях элюата. В третьей порции элюирования выделяется более 90 % урана.

Заключение

Содержание урана в образцах золы теплоэлектростанции № 4 г. Улан-Батора составляет 10.6–154 г/т, тория – 1.8–21.9 г/т, радия – $3.5 \cdot 10^{-6}$ – $5.1 \cdot 10^{-5}$ г/т.

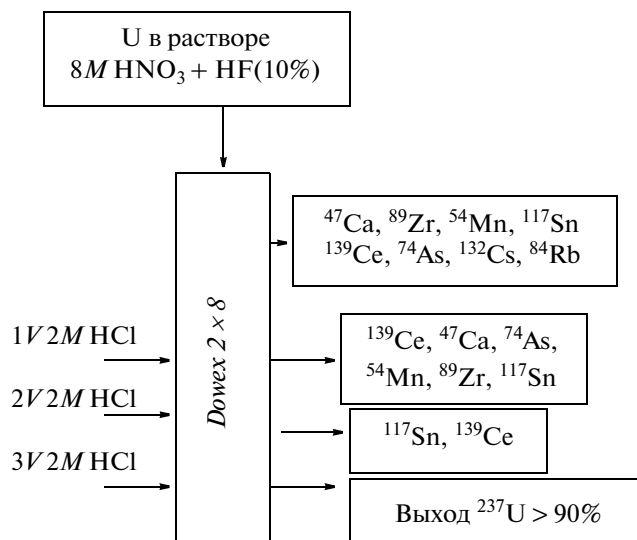


Рис. 5. Схема радиохимического разделения и выделения урана из раствора выщелачивания.

При обработке золы смесью $8\text{ M HNO}_3 + \text{HF (10\%)}$ выщелачивание урана достигает 99%, радия – 97%.

Извлечение урана из раствора и очистка его от сопутствующих элементов можно осуществлять на анионите *Dowex 2 x 8*, используя в качестве элюата раствор 2 M HCl .

В образце золы после выщелачивания отсутствуют естественные радиоактивные элементы ^{238}U , ^{232}Th и продукты их распада, что позволяет применять золу в качестве строительного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Altangerel M., Norov N., Altangerel D. Study of Natural Radioactivity in Coal and its Ash samples of Baganuur Coal Mine, Mongolia // Ulaanbaatar Conf. Nuclear Physics and Applications-2008. Ulaanbaatar, Mongolia: University Press, 2008. P. 20.
2. Лукутцова Н.П., Козлов О.Ю., Крупный Г.И. и др. // Атом. энергия. 2001. Т. 90. Вып. 4. С. 277.
3. Маслов О.Д., Густова М.В. Многокомпонентный инструментальный гамма-активационный анализ почв и других объектов окружающей среды на токсичные и сопутствующие элементы: Стандарт предприятия СТП 105-2004. Дубна: ОИЯИ, 2004. 15 с.
4. Маслов О.Д., Густова М.В., Молоканова Л.Г. Многокомпонентный инструментальный рентгенофлуоресцентный анализ почв и других объектов окружающей среды на токсичные и сопутствующие элементы: Стандарт предприятия СТП 104-2002. Дубна: ОИЯИ, 2002. 15 с.

5. Lawrence Berkely Laboratory. Table of Radioactive Isotopes: <http://ie.lbl.gov/toi/perchart.htm>.
6. Эрнандес А.Т., Кулькина Л.П. Определение содержания урана методом активации тормозным излучением микротрона: Препринт № 18-80-599 ОИЯИ. Дубна, 1980. 8 с.
7. Маслов О.Д., Молоканова Л.Г., Густова М.В., Дмитриев С.Н. // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 4. С. 373.
8. Marhol M. Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Pt I. Prague: Academia, 1982. 248 p.
9. Rosenberg R.J., Forsbacka A.M., Gras N. // J. Rad. Nucl. Chem. Articles. 1991. V. 152. № 1. P. 117.
10. Бреслер С.Е. Радиоактивные элементы. М.: ГИТТЛ, 1957. 274 с.
11. Прибытков П.В. // Атом. энергия. 1960. Т. 9. Вып. 3. С. 201.