

УДК 669.894: 669.054.8

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СООСАЖДЕНИЯ РАДИЯ С  
КОЛЛЕКТОРАМИ НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРАТА ЖЕЛЕЗА (III) И  
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДЕЗАКТИВАЦИИ  
РАДИОАКТИВНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПРОЦЕССА  
ХЛОРИРОВАНИЯ ТИТАНО-НИОБАТОВ РЗЭ

Кудрявский Ю.П., Рахимова О.В., Черный С.А., Жуланов Н.К.  
*ООО НПЭФ ЭКО-технология, г. Березники, Пермский край*  
*Пермский государственный технический университет,*  
*Березниковский филиал*

*ОАО "Соликамский магниевый завод", г. Соликамск, Пермский край*

**Представлены результаты исследований процесса сорбции радия из хлоридных растворов коллектором на основе оксигидрата железа. Разработана принципиальная схема дезактивации отходов процесса хлорирования лопаритовых концентратов.**

При хлорной переработке лопаритовых концентратов [1], представляющих собой титано-ниобаты редкоземельных элементов, содержащих, % масс.: 38-40  $TiO_2$ ; 30-32  $LnO_2$ ; 7-8  $Nb_2O_5$ ; 0,6-0,65  $Ta_2O_5$ ; 4,5-4,8  $CaO$ ; 1,3-3,6  $SrO$ ; 7-8  $Na_2O$ ; 1,9-2,3  $Fe_2O_3$ ; 1,4-2,4  $SiO_2$ ; 0,6-0,65  $ThO_2$  и до 0,1% U, удельная активность 190-240 кБк/кг, в качестве одного из основных видов радиоактивных отходов образуются отработанные расплавы солевого оросительного фильтра (СОФ), содержащие, % масс.: 1,5-2,0 Th; 5-6 РЗЭ; 3,5-5,5 Fe; 3-5 Al; 0,1-0,3 Ti; 0,3-0,6 Nb; 0,1-0,2 Ta; KCl, NaCl,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$  и др., удельная активность до 800 кБк/кг.

В соответствии с действующей технологией отработанный расплав периодически сливают в воду при соотношении расплав : вода = 1 : (2-5), в образующуюся пульпу вводят хлорид бария, серную кислоту, обрабатывают известковым молоком, после чего подвергают фильтрованию. Фильтрат направляют на дополнительную дезактивацию – очистку от радия путем его соосаждения с сульфатом бария, а гидратно-сульфатный кек влажностью 54-56% вывозят в хранилище спецотходов (ХСО) [2-4]. Существующая технология обеспечивает дезактивацию хлоридных растворов СОФ, содержащих, г/дм<sup>3</sup>: 5 – 15 Th;  $10^{-8}$  –  $10^{-6}$  Ra, 10 – 30 Fe(III), 5 – 15 Al, 10 – 30 РЗЭ, а также хлориды калия, на-

трия, магния, кальция и др. и имеющих исходную активность до 200 кБк/кг, до установленных норм [5]. Существенным недостатком существующей технологии является образование значительного количества вторичных радиоактивных отходов, подлежащих захоронению в ХСО, что требует больших эксплуатационных расходов и капитальных затрат.

Следует отметить, что проблеме переработки, обезвреживания и дезактивации отходов процесса хлорирования лопаритового концентрата уделяется большое внимание. Разработан целый ряд способов обезвреживания расплава СОФ, направленных на селективное выделение тория, например, электролизом [6], термической возгонкой хлоридов нерадиоактивных металлов из расплава [7]. Подробно изученным и эффективным по степени концентрирования является процесс ионообменного выделения тория из многокомпонентных растворов макропористыми фосфорнокислыми катионитами типа КПФ или аминофосфорнокислыми амфолитами типа АНКФ [8-11]. Указанные варианты технологии переработки расплава СОФ позволяют эффективно концентрировать лишь торий, что касается вопросов очистки растворов от радия, то в цитируемых работах они не рассматривались. Наиболее простыми в аппаратном оформлении и технологически приемлемыми являются

осадительные способы концентрирования тория. Отличаясь невысокой избирательностью, тем не менее, эти способы находят широкое применение в практике переработки радиоактивных отходов. Для повышения степени концентрирования предложена технология [12, 13], основанная на гидролитическом извлечении тория путем предварительного восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  стальным скрапом и/или магниевой стружкой и последующего осаждения тория при pH 4,5-5,5 известковым молоком или раствором гидроксида натрия.

Анализ рассмотренных способов позволяет сделать вывод о том, что они направлены на решение одной задачи – повышение степени концентрирования тория в осадке. Что же касается вопроса о дезактивации образующихся растворов, активность которых обусловлена наличием продуктов распада тория, то в каждой из рассмотренных схем предусматривается один и тот же известный прием [14] – соосаждение радия с сульфатом бария путем обработки растворов хлоридом бария, серной кислотой или сульфатом натрия и, затем, известковым молоком. Однако такой прием зачастую не обеспечивает требуемой степени дезактивации, а с другой стороны, приводит к образованию значительных количеств вторичных РАО, подлежащих захоронению в хранилище спецотходов.

В настоящей работе приведены результаты исследований по извлечению радия из технологических растворов с помощью коллектора на основе оксигидрата железа (III). Выбор данного коллектора обусловлен наличием в исходном расплаве СОФ значительного количества  $\text{FeCl}_3$ . Определение удельной активности растворов и содержания радионуклидов радия в пробах проводилось методом гамма - спектроскопии на гамма – спектрометре "Прогресс – гамма (ПДД)", предназначенном для измерения активности радионуклидов в объектах окружающей среды. Активность изотопов Ra-226 и Ra-228 в исследуемых пробах определялась путем обработки полученной спектрограммы на ПЭВМ с по-

мощью программного обеспечения "Прогресс-2000". По активности отдельных радионуклидов определяли их содержание ( $\text{г/дм}^3$ ) в исходном и дезактивированном растворах.

В работе использован раствор после выщелачивания расплава СОФ, содержащий,  $\text{г/дм}^3$ : 38,2 РЗЭ; 0,09 Та; 1,59 Nb; 0,21 Ti; 10,9 Fe; 13,9 Al; 8,2 Th; 265,8 Cl;  $6,95 \cdot 10^{-7}$   $\text{Ra}^{2+}$ ; удельная активность  $\approx 92$  кБк/кг. Кроме того, для изучения процессов поглощения Ра оксигидратом железа, были использованы радийсодержащие растворы – фильтраты, получаемые путем нейтрализации раствора хлоридов редкоземельных элементов и последующего отделения осадков гидроксидов РЗЭ.

Извлечение тория из растворов вели путем его осаждения в виде гидроксида. Для этого исходный раствор СОФ нейтрализовали до pH 8, 10, 12. Полученную суспензию нагревали до температуры  $85 \pm 5^\circ\text{C}$ , выдерживали при этой температуре в течение 20 минут, а затем еще 60 минут без нагревания, после чего фильтровали. В табл. 1 представлены данные о выделении тория нейтрализацией исходного раствора гидроксидом натрия и известковым молоком.

Анализ полученных данных показывает, что масса осадка, а значит, и степень концентрирования тория зависят от вида щелочного реагента – при использовании известкового молока происходит "разбавление" осадка и повышение его массы за счет непрореагировавшей части  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Поскольку Th (IV) при данных значениях pH практически полностью осаждается, то высокая активность фильтратов обусловлена присутствием радия и продуктов его распада. В результате поглощения радия осадками гидроксидов металлов происходит снижение удельной активности фильтрата, при этом, использование для нейтрализации раствора NaOH приводит к заметному повышению степени дезактивации с ростом pH осаждения, чего не наблюдается в случае использования гидроксида кальция.

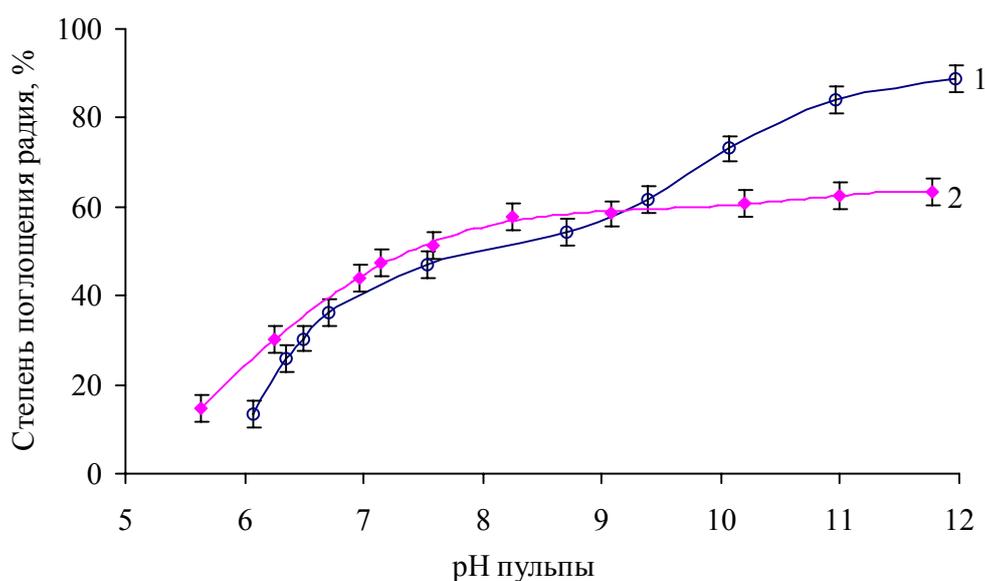
**Таблица 1.** Результаты нейтрализации раствора СОФ

№ про-бы	pH	Выход су-хого осад-ка, кг/м <sup>3</sup>	Влажность осадка, %	Активность, Бк/кг	Степень дезактивации, %
1	1,15	-	-	91743,8	-
Нейтрализация раствором гидроксида натрия (120 г/дм <sup>3</sup> )					
2	8,00	75,97	78,91	32830,5	64,21
3	10,55	76,32	75,75	1135,8	98,56
4	12,71	73,49	71,84	322,4	99,65
Нейтрализация известковым молоком (СаО 130 г/дм <sup>3</sup> )					
5	8,23	120,14	79,40	19797,9	78,42
6	10,03	144,25	78,58	20020,1	78,18
7	12,00	195,97	77,87	20585,7	77,56

На рис. 1 приведены результаты опытов, характеризующих влияние величины pH на степень поглощения радия оксигидратом железа. Из представленных результатов видно, что тип щелочного реагента по-разному влияет на процесс в зависимости от величины pH.

В результате обработки экспериментальных данных было установлено, что полученным результатам лучшего всего соответствует модель, согласно которой поглощение радия оксигидратом железа протекает как минимум по двум механизмам. В относительно кислых средах (ниже pH изоэлектрической точки), когда поверхность частиц FeOOH заряжена положительно, сорбция радия протекает по ка-

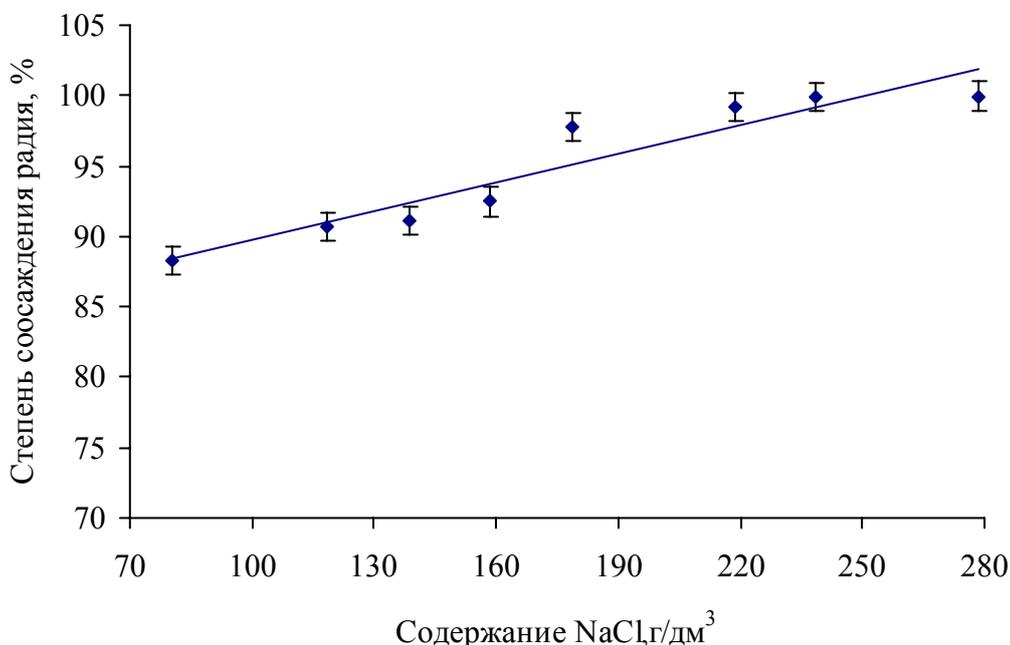
тионообменному механизму, сводящемуся к обмену  $Ra^{2+}$  с ионами водорода, входящими в структуру гидроксидного осадка. В условиях отрицательного заряда поверхности, т.е. при  $pH > pH_{изт}$ , доминирует ионный обмен во внешней обкладке двойного слоя – обладая более высоким зарядом, ионы  $Ra^{2+}$  встраиваются в адсорбционный и диффузионный слои мицеллы, вытесняя ионы  $Na^+$ . Обмен между одинаково заряженными ионами  $Ca^{2+}$  двойного слоя и ионами  $Ra^{2+}$  раствора затруднен, что объясняет характер зависимости степени поглощения радия от pH при использовании известкового молока.



**Рис.1.** Влияние величины pH на степень поглощения радия оксигидратом железа

Кроме pH на поглощение радия оксигидратом железа оказывают влияние и другие факторы, в частности, концентрация солевого фона. Это влияние связано с

десорбирующим действием ионов электролита в случае катионного обмена или обусловлено сжатием диффузионного слоя при вторичной адсорбции.



**Рис. 2.** Влияние концентрации хлорида натрия на степень поглощения радия оксигидратом железа при  $\text{pH} = 12,0 \pm 0,2$

Характер влияния концентрации хлорида натрия на степень поглощения радия оксигидратом железа при  $\text{pH} = 12,0 \pm 0,2$  отражен на рис. 2. Из представленных данных видно, что с повышением солевого фона сорбция радия улучшается. Полученное объясняется следующим. В концентрированных растворах оксигидрат железа проявляет специфический вид обменной адсорбции, заключающийся в том, что при образовании адсорбент удерживает часть электролита, который вступает в обменные реакции с ионами микрокомпонента. Сказанное было подтверждено экспериментально – с увеличением концентрации NaCl в исходном растворе повышается количество электролита, удерживаемое осадком оксигидрата железа, о чем свидетельствует увеличение содержания иона  $\text{Cl}^-$  в фильтрате после промывки осадка путем репульсации и последующего фильтрования.

При дезактивации технологических растворов с использованием оксигидрата

железа большую роль играет температурный режим – при нагревании увеличивается как степень дезактивации, так и производительность фильтрации. Данный эффект объясняется образованием кристаллической формы осадка  $\text{FeOOH}$  – с ростом pH и температуры старение осадка, понимаемое как кристаллизация и дегидратация свежесоажденного оксигидрата железа, протекает интенсивнее и завершается появлением хорошо идентифицируемых разновидностей:  $\alpha\text{-FeOOH}$  (гетита),  $\gamma\text{-FeOOH}$  (лепидокрокита) и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематита), причем при  $\text{pH} = 12$  и температуре  $80^\circ\text{C}$  образуется игольчатый микропористый гетит [15], обладающий, по-видимому, наибольшей сорбционной способностью по отношению к радю.

На основании обобщения и анализа совокупности полученных экспериментальных данных по нейтрализации раствора СОФ различными щелочными реагентами, соосаждению радионуклидов, в частности радия, с осадками оксигидрата

железа и сорбционным процессам, происходящих в системе радийсодержащий хлоридный раствор – оксигидрат железа разработана принципиальная технологическая схема обезвреживания и дезактивации растворов и/или пульпы от гидроразмыва отработанных расплавов СОФ (рис. 3).

Предлагаемая технология предусматривает двухступенчатую дезактивацию растворов, причем на первой ступени при нейтрализации пульпы СОФ с исходной активностью 70-90 кБк/кг 2-3М раствором гидроксида натрия до рН 11-12 степень

дезактивации достигает 99,0-99,8%, а остаточная активность фильтратов – 200-800 Бк/кг. На второй ступени дезактивации предложено в фильтрат вводить сначала раствор  $\text{FeCl}_3$  до содержания железа в растворе 5-10 г/дм<sup>3</sup>, затем раствор  $\text{NaOH}$  до рН 11-12.

Для реализации данной технологии разработана технологическая установка [16] для переработки, обезвреживания и дезактивации радиоактивных хлоридных растворов от гидроразмыва расплава СОФ.



**Рис.3.** Технология переработки, обезвреживания и дезактивации радиоактивных хлоридных растворов от гидроразмыва расплава СОФ.

Сопоставительный анализ эффективности существующей и разработанной (рис. 3) технологий показывает, что предлагаемые технологические процессы обеспечивают сокращение массы вторичных радиоактивных отходов, подлежащих захоронению в ХСО в 2-3 раза, что приводит к снижению затрат на эксплуатацию и строительство хранилища. Кроме того, результаты исследований и сравнительных испытаний свидетельствуют о том, что разработанная технология дает возможность существенно снизить удельный расход реагентов на нейтрализацию и дезактивацию и повысить производительность отделения на 40-60%. Все это в совокупности своей обеспечивает [17, 18] улучшение технико-экономических показателей

процесса хлорирования лопаритовых концентратов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Крохин В.А., Соляков С.П., Мальцев Н.А. // Научные труды ГИДЕРМЕТ – М., 1969. Т.34. С. 153-160.
2. Кудрявский Ю.П. // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 6. С. 12-16.
3. Кудрявский Ю.П. // Изв. Академии промышленной экологии. 2005. № 3. С. 52-57.
4. Кудрявский Ю.П. // "Наука в решении проблем Верхнекамского промышленного региона". Сб. науч. трудов. Вып. 4. Березники: Изд. БФ ПГТУ. 2005. С. 189-196.

5. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99). М.: Минздрав России, 1999. 116 с.
6. Липовка С.Л. Исследование и разработка технологического процесса обезвреживания и утилизации отходов, получаемых при хлорном методе переработки лопаритового концентрата. Автореф. канд. дисс. – М., МИХТ им. Ломоносова. 1982. 24 с.
7. Пат. 2169958 РФ. Способ обезвреживания солевых отходов от радиоактивных компонентов / Пойлов В.З., Курмаев Р.Х., Ряпосов Ю.А. и др. – Оpubл.: Бюл. №31. 2000. С. 401.
8. Кудрявский Ю.П., Белкин А.В. // Радиохимия, 1986. № 4. С. 486-489.
9. А.с. 1485606 СССР. Способ извлечения тория из растворов / Кудрявский Ю.П., Белкин А.В., Волков В.В. и др. – Зарег.: 08.02.1989. Оpubл.: Бюл. №21. 2000. С. 593.
10. Кудрявский Ю.П., Белкин А.В. // Журн. прикладной химии. 1990. Т. 63. С. 946 (Деп. ВИНТИ 10.10.1989. № 61 83-В89).
11. Кудрявский Ю.П., Белкин А.В. // Цветные металлы. 1993. № 12. С. 30-32.
12. А.с. № 1185867 ССС). Способ извлечения тория из хлоридных растворов переработки лопаритовых концентратов / Кудрявский Ю.П., Белкин А.В., Белкин Г.Н. и др. – Зарег.: 15.06.1985. Оpubл.: Бюл. № 12. 1999. С. 554.
13. Кудрявский Ю.П., Белкин А.В., Василенко Л.В. и др. // Цветные металлы. 1985. № 12. С. 53-56.
14. Вдовенко В.М., Дубасов Ю.В. Аналитическая химия радия. Л.: Наука. 1973. 190 с.
15. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат. 1975. 200 с.
16. Патент РФ на ПМ № 45394. Технологическая установка для дезактивации радиоактивных отходов процесса хлорирования лопаритовых концентратов / Кудрявский Ю.П., Рахимова О.В., Зеленин В.И. и др. Зарег. и опубл. 10.05.2005. Бюл. № 15.
17. Кудрявский Ю.П., Черный С.А., Рахимова О.В. // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 9. С. 9-11.
18. Кудрявский Ю.П., Черный С.А., Рахимова О.В., Зеленин В.И. // Известия Академии промышленной экологии. 2006. № 1. С. 44-50.

**THE STUDY OF RADIUM COPRECIPITATION WITH COLLECTORS BASED ON  
IRON (III) OXYHYDROXIDE AND DEVELOPMENT OF DEACTIVATION  
TECHNOLOGY OF RADIOACTIVE SALT SOLUTIONS OF RARE METALS  
CONCENTRATES CHLORIZATION PROCESS**

Kudryavsky Yu.P., Rakhimova O.V., Chyorniy S.A., Zhulanov N.K.  
*Research and Production Company "ECO-technology", Berezniki, Perm region*  
*Perm state technical university Berezniki branch*  
*JSC "Solikamsk magnesium works", Solikamsk, Perm region*

The results of the researches of radium sorption process from chloride solutions by a collector on the basis of oxyhydroxide of iron are represented. The basic circuit of deactivation of wastes of loparite concentrates chlorization process is developed.