

P12-2010-27

О. Д. Маслов, Ш. Цэрэнпил<sup>1</sup>, Н. Норов<sup>2</sup>, М. В. Густова,  
М. Ф. Филиппов, А. Г. Белов, М. Алтангэрэл<sup>2</sup>, Н. Энхбат<sup>2</sup>

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ ЗОЛЬНЫХ ОТВАЛОВ  
ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ МОНГОЛИИ**

Направлено в журнал «Химия твердого топлива»

---

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии, МАН, Улан-Батор

<sup>2</sup>Исследовательский ядерный центр, Монгольский национальный университет, Улан-Батор

Маслов О. Д. и др.

P12-2010-27

Извлечение урана из зольных отвалов  
от сжигания углей Монголии

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

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2010

Maslov O. D. et al.

P12-2010-27

Uranium Extraction from the Waste Ash  
after Burning the Mongolian Coal

The content of natural radionuclides, as well as possibility of uranium leaching from the brown coal ash of the Mongolian Thermal Power Plant, was determined. Instrumental Gamma Activation Analysis (IGAA) and X-Ray Fluorescence Analysis (RFA) for determination of the element contents were used. Leaching of uranium from the brown coal ash was carried out by the 8 M  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$  (10%) mixture. Extraction of uranium from solution and separation from contiguous elements were carried out by ion-exchange resin. The natural radioelements  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and products of their decay were absent in the ash sample after leaching, which allows using the brown coal ash as building material.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2010

## ВВЕДЕНИЕ

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 к 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 золе, а также возможность выделения урана из золы бурого угля с теплоэлектростанции №4 г. Улан-Батора в Монголии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение содержания элементов проводили с помощью инструментального гамма-активационного (ИГАА) [3] и рентгенофлюоресцентного (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  $E_\gamma = 24$  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.** 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 ( $^{60}\text{Co}$ ). Погрешность измерений в зависимости от интенсивности гамма-линий определяемых радионуклидов составила 3–5 %.

Содержание  $^{238}\text{U}$  определяли при измерении естественной радиоактивности образцов по продуктам распада  $^{226}\text{Ra}$  (186,3 кэВ),  $^{214}\text{Pb}$  (351,9 кэВ) и  $^{214}\text{Bi}$  (609,3 кэВ),  $^{232}\text{Th}$  — по линиям  $^{228}\text{Ac}$  (911,0 кэВ) и  $^{208}\text{Tl}$  (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  $^{231}\text{Th}$  по линии с  $E_\gamma = 25,65$  кэВ, получаемого по реакции  $^{232}\text{Th} (\gamma, n) ^{231}\text{Th} (\beta, T_{1/2} = 25,5$  ч) при облучении гамма-квантами в течение 4 ч на микротроне МТ-25 [7]. Регистрацию рентгеновского излучения  $^{231}\text{Th}$  проводили на полупроводниковом Si(Li)-детекторе установки рентгенофлюоресцентного анализа (РФА).

**Рентгенофлюоресцентный анализ.** Многоэлементный анализ образцов проводили на установке рентгенофлюоресцентного анализа ЛЯР ОИЯИ [4]. Для возбуждения рентгеновского излучения использовали стандартные радиоизотопные источники  $^{109}\text{Cd}$  ( $E = 22,16$  кэВ,  $T_{1/2} = 453$  сут) и  $^{241}\text{Am}$  ( $E = 59,6$  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 была 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 производили обработку различными растворителями 1 г облученной золы при соотношении фаз 1 : 20 в пластиковых пробирках объемом 50 мл. Перемешивание смеси производили в течение 5–24 ч, а твердую и жидкую фазы разделяли путем фильтрации смеси через ядерный фильтр.

Выщелачивание радия производили из исходного образца золы.

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

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

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 М  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$  (10 %) пропускали через колонку. Уран (VI) в этих условиях сорбируется на смоле [8, 9]. При этом также частично сорбируются Sn, Rb, Ce, Zr, As и Mn. Элюирование примесных элементов производили 2 М  $\text{HCl}$ . Первый элюат равнялся одному объему колонки и содержал  $^{139}\text{Ce}$ ,  $^{47}\text{Ca}$ ,  $^{74}\text{As}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{89}\text{Zr}$ ,  $^{117}\text{Sn}$ , второй элюат — двум объемам и содержал  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{139}\text{Ce}$  и третий элюат — трем объемам и содержал  $^{237}\text{U}$ , выход которого превышал 90 %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения содержания элементов в образце шлака, 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 золы.

**Таблица 1. Содержание элементов в образце золы, определенное 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	$3,7 \cdot 10^{-4}$

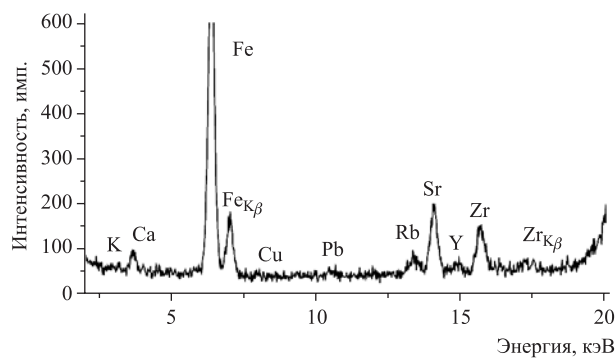


Рис. 1. РФА-спектр образца золы

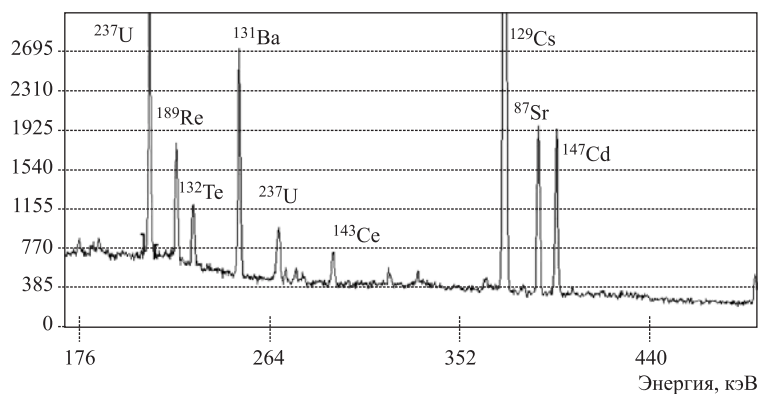


Рис. 2. Гамма-спектр облученного образца золы

Таблица 2. Содержание  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  в золе (г/т)

Нуклид	Число образцов	Диапазон содержания	Среднее содержание
$^{226}\text{Ra}$	144	$3,5 \cdot 10^{-6}$ – $5,1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$^{232}\text{Th}$	144	1,8–21,9	12,4
$^{238}\text{U}$	144	10,6–154,0	54,3

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

При равновесном содержании  $^{238}\text{U}$  и  $^{226}\text{Ra}$  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 соответствовать  $1,92 \cdot 10^{-5}$  г/т

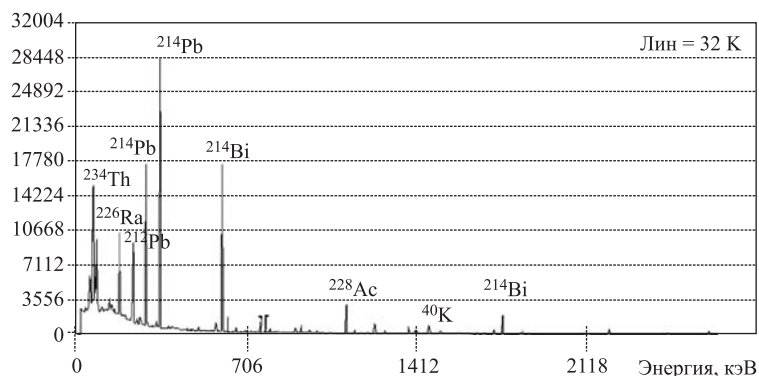


Рис. 3. Спектр измерения естественной активности в образце золы

радия, а определенное нами среднее содержание  $^{226}\text{Ra}$  равно 663 Бк/кг или  $1,79 \cdot 10^{-5}$  г/г. Расхождение результатов равновесного содержания  $^{226}\text{Ra}$  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  $^{232}\text{Th}$  и  $^{228}\text{Ra}$  ( $^{228}\text{Ac}$ ), соответствующее 1 г  $^{232}\text{Th}$  и  $4,81 \cdot 10^{-10}$  г  $^{228}\text{Ra}$  ( $5,05 \cdot 10^{-14}$  г  $^{229}\text{Ac}$ ), также сохраняется в зольных отвалах. Поэтому при аналитических определениях естественных радиоактивных элементов достаточно произвести анализ одного элемента, а другие будут определяться по их равновесному содержанию.

Из табл. 2 также 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 золотоносных конгломератов Витватерсранда (ЮАР) или фосфоритов Флориды (США) [11]. С этой точки зрения извлечение урана из зольных отвалов 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 М  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$  (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 сплавления окислов Si, Al, Na, K. Из данных таблицы следует, что в естественных условиях из зольных уносов может вымываться водой не более 1 %

Таблица 3. Результаты различных вариантов выщелачивания урана

Растворители	Температура, °С	Время обработки, ч	Химический выход, %
H <sub>2</sub> O	20	24	1,1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (10 %)	90	2	9,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (45 %)	90	2	45,4
8 М HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 %)	90	2	53,5
8 М HNO <sub>3</sub> + HF (10 %)	20	24	99

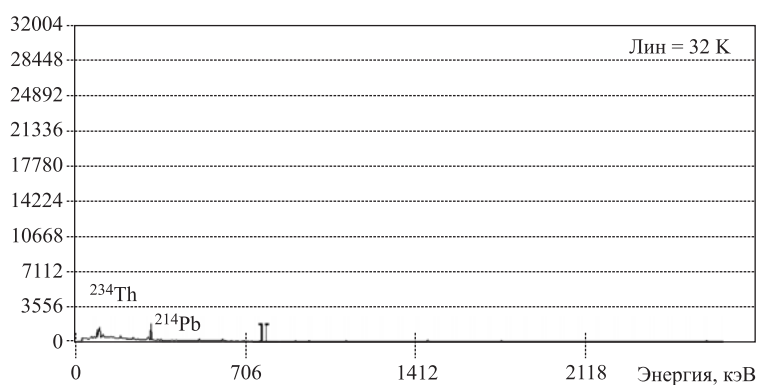


Рис. 4. Спектр измерения естественной активности в образце золы после выщелачивания

урана. Выщелачивание урана карбонатным раствором (~ 10 %) указывает на присутствие в золе урана в валентном состоянии +6.

Выщелачивание радия производили из исходного образца золы 8 М HNO<sub>3</sub> + HF (10 %) в течение 5 ч. Радий в этих условиях извлекался на 97 %. На рис. 3 представлен гамма-спектр естественной активности в образце золы, 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 <sup>238</sup>U, <sup>232</sup>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 М HCl в первых двух порциях элюата. В третьей порции элюирования выделяется более 90 % урана.



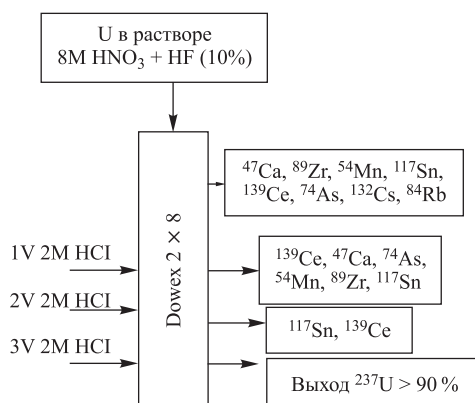


Рис. 5. Схема радиохимического разделения и выделения урана из раствора выщелачивания

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Содержание урана в образцах золы теплоэлектростанции №4 г. Улан-Батора составляет 10,6–154 г/т, тория — 1,8–21,9 г/т, радия — 232–2005 Бк/кг.
2. При обработке золы смесью 8 М  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$  (10 %) выщелачивание урана достигает 99 %, радия — 97 %.
3. Извлечение урана из раствора и очистку его от сопутствующих элементов можно осуществлять на анионите Dowex 2 × 8, используя в качестве элюата раствор 2 М  $\text{HCl}$ .
4. В образце золы после выщелачивания отсутствуют естественные радиоактивные элементы  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и продукты их распада, что позволяет применять золу в качестве строительного материала.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Altangerel M., Norov N., Altangerel D. Study of Natural Radioactivity in Coal and Its Ash Samples of Baganuur Coal Mine, Mongolia. Ulaanbaatar Conference on Nuclear Physics and Applications-2008, Ulaanbaatar, Mongolia: University Press, 2008. P. 20–21.
2. Лукутцова Н.П., Козлов О.Ю., Крупный Г.И. и др. // Атомная энергия. 2001. Т. 90, вып. 4. С. 277–284.
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. С. 15.

4. *Маслов О. Д., Густова М. В., Молоканова Л. Г.* Многокомпонентный инструментальный рентгенофлюоресцентный анализ почв и других объектов окружающей среды на токсичные и сопутствующие элементы. Стандарт предприятия СТП 104-2002. Дубна: ОИЯИ, 2002. С. 15.
5. Lawrence Berkeley 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 ОИЯИ 18-80-599. Дубна, 1980. 8 с.
7. *Маслов О. Д., Молоканова Л. Г., Густова М. В., Дмитриев С. Н.* // *Радиохимия*. 2004. Т. 46, № 4. С. 373–376.
8. *Marhol M.* Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Part I. Prague: Academia, 1982. P. 248.
9. *Rosenberg R. J. et al.* // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Articles*. 1991. V. 152, No. 1. P. 117–126.
10. *Бреслер С. Е.* Радиоактивные элементы. М.: ГИТТЛ, 1957. С. 274.
11. *Прибытков П. В.* // *Атомная энергия*. 1960. Т. 9, вып. 3. С. 201–207.

Получено 2 марта 2010 г.

Редактор *А. И. Петровская*

Подписано в печать 12.05.2010.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,69. Уч.-изд. л. 1,05. Тираж 210 экз. Заказ № 56985

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)