

Б. Корнілович, В. Стрелко, Ю. Кошик, В. Павленко

ЕКОЛОГО-ХІМІЧНІ ПРОБЛЕМИ ВИДОБУТКУ ТА ПЕРЕРОБЛЕННЯ УРАНОВОЇ СИРОВИНИ

Один з основних напрямів розвитку ядерної енергетики в Україні — розширення сировинної бази, зокрема для потреб атомних електростанцій. Адже за рахунок власного видобутку урану вони задоволені лише частково (близько 30%). Тоді як Україна входить у першу десятку країн щодо запасів уранових руд. Збільшення обсягів виробництва уранового концентрату нерозривно пов'язане із розв'язанням складних еколого-хімічних проблем, що виникають при видобутку та переробці радіоактивних руд.

Енергетичною стратегією України на період до 2030 р. передбачено збільшення виробництва електричної енергії атомними станціями в 2,4 рази при збільшенні видобутку уранової руди й виробництва концентрату природного урану для задоволення потреб АЕС. Подальший розвиток уранового виробництва відбуватиметься шляхом продовження експлуатації діючих і освоєння нових уранових родовищ, застосування купного та блокового вилуговування для переробки бідних і забалансових руд, підземного вилуговування для освоєння пісковикових родовищ.

© *КОРНІЛОВИЧ Борис Юрійович. Член-кореспондент НАН України. Завідувач відділу екологічної хімії Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України.*

СТРЕЛКО Володимир Васильович. Академік НАН України. Директор Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України.

КОШИК Юрій Йосипович. Кандидат технічних наук. Директор державного підприємства «Український науково-дослідний та проектно-розвідувальний інститут промислової технології» Міністерства палива та енергетики України.

ПАВЛЕНКО Володимир Михайлович. Кандидат технічних наук. Доцент хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». 2010.

ДЖЕРЕЛА ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Видобуток і перероблення уранової сировини супроводжує утворення та нагромадження великої кількості відходів у вигляді відвалів супутніх і забалансових руд, технологічних пульп, які розміщують у хвостосховищах тощо. Радіаційно небезпечними чинниками таких відходів є рознос пилу та виділення радону, забруднення прилеглих територій продуктами видобутку й переробки, поверхневих і підземних вод — розчинними формами радіонуклідів, особливо в зоні розміщення хвостосховищ.

В останні роки ринок застосувань новітніх природоохоронних технологій у цілому і в паливно-енергетичному комплексі зокрема набув бурхливого розвитку. Це пов'язано, головним чином, з науково-технічним прогресом, а ще з усе більшим усвідомленням важливості збереження довкілля, що є безумовною запорукою існування планети. Останнє ставить підвищені екологічні вимоги не лише до створюваних технологічних процесів, але й до вже існуючих, що, у свою чергу, змушує приводити у відповідність до нових стандартів велику кількість забруднених токсичними відходами територій.

Наразі видобуток і перероблення уранових руд в Україні здійснює державне підприємство «Східний гірничо-збагачувальний комбінат», виробничі потужності якого з видобутку руди розташовано в Кіровоградській області (смт. Смоліно), а гідрометалургійний завод, що переробляє руду, на Дніпропетровщині (м. Жовті Води). Завершується будівництво і підготовка до експлуатації пускового комплексу першої черги підприємства на базі Новокосянтинівського родовища уранових руд на Кіровоградщині (м. Мала Виска) [1, 2].

Головною характерною рисою видобувних і переробних підприємств ядерно-паливного циклу, з екологічної точки зору, є

радіоактивне забруднення навколишнього середовища твердими, рідкими та газоподібними відходами. Розгляд усіх інших видів впливу цих підприємств на довкілля доречний лише коли йдеться про дотримання радіаційної безпеки. При розробці уранових родовищ у навколишнє середовище потрапляють радіонукліди всіх трьох радіоактивних рядів: ^{238}U , ^{235}U і ^{232}Th , проте радіоактивність в основному зумовлена ^{238}U , з якого найактивніші ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn [3]. Зауважимо, якщо наприкінці ХХ ст. найбільшу увагу світові науково-технічні програми, пов'язані з оздоровленням ситуації в регіонах видобутку та переробки уранових руд, приділяли мінімізації негативного впливу радону, то в останні роки вчені зосереджені на вивченні поведінки саме урану. Пояснення цьому — підвищена біотоксичність збідненого урану як важкого металу [4].

Основними джерелами забруднення навколишнього середовища при видобутку та переробці радіоактивних руд є шахтні води й технологічні розчини гідрометалургійних заводів, а також тверді дисперсні відходи видобутку та переробки уранової руди.

ШАХТНІ ВОДИ

Суттєву екологічну небезпеку в Україні становлять мінералізовані шахтні води, що виникають при проведенні підземних робіт з видобутку різних видів мінеральної сировини. При розробленні уранових родовищ разом із підвищеним солевмістом такі води характеризуються наявністю понад $1,0 \text{ мг/дм}^3$ урану, а їхня кількість на одному руднику може сягати $10 \text{ тис. м}^3/\text{доб}$. У 80-х рр. ХХ ст. українські вчені розробили технологію комплексного очищення шахтних вод, що дозволяє доводити до необхідних кондицій мінералізовані води різних класів [5]. Проте світова тенденція до глибокого вилучення радіонуклідів із шахтних вод

уранових рудників перед скидом у природну гідрографічну мережу спонукає науковців доопрацювати запропоновані технологічні схеми, передбачивши в них додаткові стадії.

Вибір найефективніших методів глибокого очищення забруднених водних систем зумовлений, як ми зазначали, радіонуклідним складом, наявністю і концентрацією розчинених неорганічних та органічних речовин. Одним із традиційних і найбільш широко вживаних для видалення радіонуклідів із розчинів є метод сорбції [6–8]. До сорбційних матеріалів існує низка вимог, а саме:

- висока сорбційна здатність¹;
- висока швидкість вилучення речовини²;
- висока стійкість у водних середовищах (хімічна, механічна, радіаційна);
- доступність, простота синтезу, оптимальна вартість.

В останній час щодо різних груп радіонуклідів отримано низку органічних і неорганічних сорбентів з підвищеними, а часом унікальними характеристиками. Особливо перспективні сорбенти на основі фероціанідів, хітозану, фосфатів і гідрофосфатів багатовалентних металів, титаносилікатів тощо. Зокрема, застосування таких сорбентів для аналітичної практики дозволяє суттєво підвищити ефективність хімічного аналізу ультрамалих концентрацій елементів при їх концентруванні на неорганічній матриці. З іншого боку, висока селективність синтезованих сорбентів дозволяє розділяти складні радіонуклід-вмісні розчини,

¹ Селективні властивості у сильній мірі визначає природа матриці сорбенту, її функціональних груп. Велике значення для сорбційного вилучення має стан радіонукліда у водному середовищі, а також природа і концентрація сполук інших елементів.

² Кінетичні характеристики матеріалу залежать від природи та форми застосування (у гранульованому вигляді, дрібно- чи високодисперсному, волокнистому тощо).

а також глибоко очищати уран-вмісні води. При цьому сорбційні методи доволі ефективні навіть за дуже низького вмісту урану в очищуваних водах. Використання тих чи інших сорбентів обумовлено, перш за все, економічними чинниками.

Синтезовано чимало нових неорганічних матеріалів різних типів, удосконалено властивості існуючих природних і синтетичних сорбентів [9]. Зокрема, в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України розробляють методи модифікування низки доступних природних сорбентів, зокрема апатитів і шаруватих силікатів, для вдосконалення їхніх сорбційних параметрів — ємності та селективності — при поглинанні урану з технологічних розчинів і рідких уран-вмісних відходів. Створено принципово нову золь-гель технологію одержання в безперервному режимі сферично гранульованого фосфату титану [9], який проявляє не лише високу селективність щодо урану, але й має властивість акумулювати цей елемент у кількостях до 600–700 мг на 1 г сорбенту. Застосування цього високоєфективного матеріалу особливо перспективне в технологіях купного вилуговування, а також у так званих «carring» («шапкових») технологіях, що дозволяють зменшити чи навіть повністю запобігти проникненню сполук урану та інших супутніх токсикантів у підземні водні горизонти завдяки захисному шарові з сорбенту на дні хвостосховища. Нарешті, такий сорбент у комбінації з активованим вугіллям слід уважати перспективним для використання в системах доочищення шахтних вод, що мають шкідливі домішки урану.

ПІДЗЕМНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ УРАНОВИХ РУД

Збільшення обсягів виробництва уранового концентрату передбачено методом промислового освоєння порівняно

невеликих уранових родовищ пісковикового типу, які не придатні для розроблення традиційним гірничим способом, але перспективні в разі застосування підземного вилуговування. Наразі таку технологію широко застосовують передові урановидобувні країни, зокрема Австралія, Казахстан, США.

Зазначимо, Україна має позитивний досвід освоєння подібних родовищ. Саме за цією технологією відпрацьовані родовища Девладівське (Дніпропетровська обл.) і Братське (Миколаївщина).

Метод свердловинного підземного вилуговування (СПВ) оснований на видобуткові корисних копалин шляхом вибіркового розчинення хімічними реагентами з рудного тіла на місці залягання. Найбільший розвиток цей метод отримав для відпрацювання уранових родовищ пісковикового типу. При СПВ підготовку, розтин руд і вилучення урану здійснюють через свердловини, які пробурені з поверхні. Подачу розчину для вилуговування проводять через систему закачувальних свердловин; цей розчин фільтрують через рудний масив, а продуктивний розчин через систему відкачних свердловин видається на поверхню, де його переробляють на товарний закис-окис урану за традиційною технологією. При цьому уран-вміщуючу руду залишають під землею на відміну від традиційних методів видобутку (кар'єрного чи шахтного), внаслідок чого метод СПВ досконаліший за економічними показниками (суттєве зменшення витрат на спорудження гірничо-шахтного комплексу, транспортування руди, подрібнення, збагачення і переробку). Відпадає необхідність хвостосховища, розв'язано також проблеми збереження в незайманому стані земної поверхні; зменшено вплив на довкілля всіх технологічних операцій; знижено собівартість продукції.

Отже, метод підземного вилуговування відзначається меншим впливом на довкіл-

ля в порівнянні з традиційною гірничою технологією, зокрема характеризується незначним впливом на повітряне середовище. Однак застосування розчинів сірчаної кислоти для вилуговування урану з породи призводить до накопичення в підземних горизонтах широкого спектра забруднюючих компонентів. Основними небезпечними факторами при цьому є суттєве підвищення кислотності підземних вод, перехід у них аніонів (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-), продуктів вилуговування – природних радіонуклідів (U, Ra, Po), катіонів (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+}) тощо в кількостях, що суттєво перевищують межі допустимих концентрацій. Тому як на стадії експлуатації, так і при завершенні видобутку необхідно моніторити міграції забруднювачів, оцінювати ареали залишкових розчинів у напрямку руху підземних вод.

СХОВИЩА ВІДХОДІВ УРАНОВОГО ВИРОБНИЦТВА

Серьйозну екологічну небезпеку становлять сховища рідких і шламоподібних відходів гідрометалургійного перероблення уранових руд. На одну тунну руди, що переробляється на гідрометалургійних заводах, використовують у замкнутому циклі до 4–5 м³ оборотної води зі ставків-відстійників хвостосховищ. На сьогодні хвостосховища такого типу в Україні займають сотні гектарів родючих земель, а загальна кількість відходів уранового виробництва, що там накопичені, становить біля 102 млн т з сумарною активністю $5,24 \times 10^{15}$ Бк.

Серед міст із несприятливою екологічною ситуацією вирізняється Дніпродзержинськ (Дніпропетровська обл.), де на невеликій території поряд з потужними металургійними і хімічними підприємствами розташовано основні виробництва колишнього ВО «Придніпровський хімічний завод». За період діяльності цього підприємства у 1948–1991 рр. було створено 9 сховищ

відходів, у них зосереджено близько 42 млн т відходів переробки уран-вмісних шлаків, концентратів, уранових руд, інших видів сировини загальною активністю $3,17 \times 10^{15}$ Бк. Утворені на першому етапі виробництва відходи склали в найближчих глиняних кар'єрах, які були не пристосованими для їхнього тривалого збереження. Ці хвостосховища є джерелом забруднення ґрунтів, поверхневих і підземних вод у результаті міграції радіонуклідів, тому потребують постійного моніторингу, а також заходів щодо зменшення шкідливої дії на довкілля [10].

Джерелами техногенного забруднення є також райони видобутку та перероблення уранових руд у м. Жовті Води. Так, уміст природного урану в підземних водах у районі розташування одного із хвостосховищ відходів перероблення уранових руд становить 1,3–5,7 Бк/дм³, а мінералізація сягає 2,9–4,8 г/дм³. Зважаючи на технологічну необхідність подальшого розширення системи хвостосховищ у цьому регіоні і, відповідно, зростання екологічного навантаження, потрібно виконати техніко-економічний порівняльний аналіз застосованих методів для включення відповідних природоохоронних заходів у програми розвитку галузі [10].

На сьогодні запропоновано чимало методів поводження з ґрунтами та мулами, що забруднені токсичними речовинами. Залежно від виду і ступеня забруднення, кількості забруднених ґрунтів чи мулів у кожному конкретному випадку, звичайно, пропонують ті чи інші підходи [11]. Доволі поширеним підходом є технологія закріплення/стабілізації забруднень у дисперсних системах за допомогою їх зв'язування під час хімічних реакцій з реагентами, які вносять до ґрунту в малорозчинні сполуки, наприклад у фосфати, чи міцні поверхневі комплекси, наприклад із цеолітами [12]. Дешевизна робить метод закріплення/ста-

білізації привабливим, проте його суттєвий недолік — можливість вилучення великої кількості токсичних речовин при зміні параметрів навколишнього середовища (наприклад, рН).

Інший метод для очищення забруднених підземних вод передбачає використання так званих реакційноздатних проникних бар'єрів, що містять реакційно активні матеріали та біологічно активну мікрофауну і встановлені просто в ґрунті на шляху підземних потоків. Основа для впровадження такої технології — аналіз тривалої поведінки токсичних компонентів відходів виробництва, вивчення геологічних структур у зоні розміщення хвостосховищ, виявлення можливих напрямів розвантаження стічних вод, реабілітація забруднених горизонтів підземних вод. Теоретичне підґрунтя цьому заклало вивчення процесів фільтрації підземних вод і транспорту забруднювачів, дослідження фізико-хімічних процесів взаємодії широкого спектра забруднювачів з хімічно- та біологічно активними матеріалами, розроблення ефективних реакційноздатних матеріалів для їх вилучення [11].

Розробки Українського науково-дослідного та проектно-розвідувального інституту промислової технології, Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України довели, що хімічно активні бар'єри ефективні для видалення розчинених токсичних металів, радіонуклідів, нейтралізації кислих шахтних вод і технологічних розчинів [13]. В якості активного завантаження для них можна використати реагенти, механізм дії яких базовано на різних хімічних процесах. Так, широко використовують залізо в металевому стані та його сполуки (для відновлення рухливих форм урану (VI) до малорозчинних (IV) завдяки окисно-відновним реакціям), цеоліти,

глауконіти (сорбція переважно катіонних форм урану), природні фосфати (осадження фосфатів урану) тощо.

Один з найважливіших чинників, що визначають термін дії таких бар'єрів, — втрата гідравлічної проникності внаслідок насамперед замулювання колоїдними частинками органічного й неорганічного походження. Розроблені нами високопоруваті комірчасті склокристалічні матеріали з нанесеним шаром заліза та цеоліту внаслідок високої гідравлічної проникності дають змогу розв'язати цю проблему [13].

Не потребує суттєвих економічних витрат створення тимчасових напівпроникних бар'єрів закачуванням у поруваті породи на шляху забруднених підземних вод реакційних розчинів, що містять сполуки (наприклад, фосфору чи заліза), які сорбуються глинистими чи гумусовими компонентами ґрунтів і здатні утворювати нерозчинні комплекси зі сполуками урану.

Перспективне в технології реабілітації природних і техногенних об'єктів з використанням хімічно активних бар'єрів також поєднання з біологічними підходами. Біологічно ініційовані реакції, що відбуваються на активному неорганічному носії, сприяють зменшенню концентрації багатьох неорганічних аніонів і катіонів завдяки окислювально-відновним і осаджувальним процесам у природних забруднених розчинах. Це стосується великої кількості важких токсичних і радіоактивних металів, таких як мідь, цинк, марганець, кадмій, свинець, уран та інші, що можуть бути вилучені за допомогою, наприклад, сульфатредукуючих бактерій, здатних відновлювати сульфати до аніона S^{2-} і, в кінцевому випадку, осаджувати важкі метали у вигляді нерозчинних сульфідів.

ВИСНОВКИ

1. Енергетична стратегія України на період до 2030 р. передбачає збільшення обся-

гів видобутку та переробки уранових руд, уведення додаткових виробничих потужностей, застосування нових технологічних процесів. Виконання цих завдань зумовить подальше загострення екологічних проблем, розв'язання яких потребує підвищення ефективності природоохоронних заходів і нових підходів. Необхідно при цьому враховувати світову тенденцію посилення вимог до граничних нормативів умісту урану та інших природних радіонуклідів у воді.

2. Нинішні технології очищення шахтних вод уранових рудників дають змогу досягти нормативно встановлених показників за вмістом радіонуклідів. Проте вони не забезпечують необхідного очищення за нормами мінералізації. Крім того, необхідно модернізувати відповідне обладнання, яке вичерпало експлуатаційний ресурс, про що свідчать тимчасові сезонні перевищення вмісту урану та інших забруднювачів у поверхневих і підземних водах уранодобувних регіонів. Водночас, новітні високо-селективні сорбційні матеріали забезпечують зниження вмісту урану до встановленого рівня у водах різного складу (стічні та шахтні води гідрометалургійного перероблення уранової сировини тощо).

3. Варто розширити дослідження ефективності природоохоронних заходів у місцях наявних і проєктованих хвостосховищ радіоактивних відходів, а також активізувати розроблення нових захисних матеріалів для захоронення радіоактивних речовин. Одним з найефективніших засобів зменшення негативного впливу на довкілля є застосування технології закріплення чи стабілізації забруднень у ґрунтах шляхом зв'язування відповідними реагентами чи сорбентами. Іншим підходом є використання так званих напівпроникних реакційних бар'єрів на шляху забруднених підземних вод для вилучення урану в ході окислювально-відновних і сорбційних процесів.

1. Енергетична стратегія України на період до 2030 року. Схвалено розпорядженням Кабінету Міністрів України від 15 березня 2006 р. №145-р // <http://mpe.gov.ua/control/uk/archive/docview?typeId=36172>
2. Добыча и переработка урановых руд в Украине / Под ред. Чернова А.П. — К.: АДЕФ-Украина, 2001. — 238 с.
3. Мосинец В.Н., Авдеев О.К., Мельниченко В.М. Безотходная технология добычи радиоактивных руд. — М.: Энергоиздат, 1987. — 240 с.
4. Landa E.R. Uranium Mill Tailings: Nuclear Waste and Natural Laboratory for Geochemical and Radioecological Investigations // J. Environ. Radioact. — 2004. — Vol. 77. — P. 1–27.
5. Комплексная переработка шахтных вод / А.Т. Пилипенко, И.Т. Горонковский, В.Д. Гребенюк и др. — К.: Техніка, 1985. — 183 с.
6. Ласкорин Б.Н., Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Денисов В.И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. — М.: Атомиздат, 1977. — 304 с.
7. Развитие физической химии на Украине / Ред. В.Д. Походенко. — К.: Наук. думка, 1989. — 264 с.
8. Шпак А.П., Трачевский В.В., Карбовский В.Л. Физико-химия актиноидов. — К.: Академперіодика, 2002. — 257 с.
9. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах / Под ред. В.В. Стрелко. — К.: Наук. думка, 2008. — 304 с.
10. Коваленко Г.Д., Волошин В.С. Основы радиационной экологии. — Мариуполь: Рената, 2009. — 298 с.
11. Environmental Restoration of Metals-contaminated Soils / Ed. by I.K. Iskandar. — Boca Raton: Lewis Publishers, 2001. — 304 p.
12. Корнилович Б.Ю. Некоторые аспекты развития прикладной радиохимии и радиоэкологии // Укр. хим. журн. — 2006. — Т. 72. — №5. — С. 3–11.
13. Kornilovich B., Wireman M., Caruso B., Koshik Y., Pavlenko V., Tobilko V. The Use of Permeable Reactive Barrier against Contaminated Groundwater in Ukraine // Central European Journal of Occupational and Environmental Medicine. — 2009. — V. 15. — №1–2. — P. 73–85.

Б. Корнилович, В. Стрелко, Ю. Кошик, В. Павленко

ЕКОЛОГО-ХІМІЧНІ ПРОБЛЕМИ ВИДОБУТКУ ТА ПЕРЕРОБЛЕННЯ УРАНОВОЇ СИРОВИНИ

Резюме

Видобуток, подрібнення, екстракція урану становлять перші стадії ядерно-паливного циклу. Енергетичною стратегією України передбачено збільшення виробництва електричної енергії атомними станціями в 2,4 рази і, відповідно, нарощування видобутку уранової руди для повного задоволення потреб вітчизняних АЕС. Це безперечно погіршить екологічну ситуацію в уранодобувних регіонах. У статті проаналізовано низку еколого-хімічних проблем, що виникають через дію основних джерел забруднення ураном на довкілля: підземних вод уранових шахт; хвостів, що утворюються при екстракції урану з руд; продуктів підземного кислотного вилугування з рудного тіла. Автори детально аналізують низку ремедіаційних технологій з метою визначення ефективності в поліпшенні екологічної ситуації на забруднених територіях об'єктів уранової промисловості.

Ключові слова: радіоактивні відходи, хвостосховища, ремедіаційні технології, високоселективні сорбційні матеріали.

Kornilovich B., Strelko V., Koshyk Yu., Pavlenko V.

ECOLOGY AND CHEMISTRY PROBLEMS IN URANIC RAW STUFF MINING AND PROCESSING

Abstract

Uranium mining, shallowing, extraction are the first stages in nuclear-fuel cycle. The energetics strategy of Ukraine envisages the 2.4 times increase in electric energy production on nuclear stations and, according to this, uranic ore mining rise on the purpose of domestic nuclear energy stations needs complete satisfaction. It definitely deteriorates the ecology situation in uranium-mining areas. The article analyzes the file of ecology and chemistry problems appearing through the major uranium pollution sources impact toward the environment. They are: uranium mines underground waters, tailings forming by the uranium extraction out of ores, underground acid leaching out of ores body products. Authors analyze in detail the train of remeditive technologies for the sake of efficacy in ecology situation on uranium industry points polluted terrains amendment determination.

Keywords: radioactive tailings, tailings depots, remeditive technologies, high-selectiveness sorption materials.