

INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ
CENTRUM RADIOCHEMII I CHEMII JĄDROWEJ



PRACA DOKTORSKA

Odzysk uranu i wybranych metali ciężkich z rud i surowców odpadowych

mgr inż. Dorota Katarzyna Gajda

Promotor pracy: Prof. dr hab. inż. Grażyna Zakrzewska-Koltuniewicz
Promotor pomocniczy pracy: dr Katarzyna Kiegiel

Warszawa 2023

Na wstępie chciałabym podziękować całemu zespołowi Laboratorium Jądrowych Technik Analitycznych, bez którego nie byłabym w stanie zanalizować moich materiałów, a który cierpliwie wykonywał analizy tysięcy próbek, które przynosiłam...

Chciałabym podziękować wszystkim Kolegom oraz Koleżankom z Pracowni Procesów Membranowych, którzy wspierali mnie swoją radą w czasie wykonywania eksperymentów do niniejszej pracy.

Ani Mikulskiej (z domu Abramowskiej) dziękuję szczególnie mocno, gdyż to ona wykonała wszystkie eksperymenty wytrącania yellowcake z roztworów modelowych, a których wyniki zostały zamieszczone w niniejszej pracy.

I would like to say thank you to my friend, Jamil Ahmad, who helped me with understanding geology of Uranium, and is waiting eagerly for this PhD thesis.

Podziękowania składam również Panu Profesorowi Stanisławowi Wołkowiczowi, który zawsze udzielał niezwykle cennych informacji dotyczących zarówno historii wydobycia uranu w Polsce, jak i obecnej ekonomiki wydobycia surowców mineralnych z rodzimych zasobów.

Wyrazy wdzięczności kieruję do Kamila Ćwieka, z którym spędziłam cztery lata w jednym pokoju podczas mojej pracy dla Zakładu Unieszkodliwiania Odpadów Promieniotwórczych. Był dla mnie wsparciem w czasie pisania niniejszej pracy, w momencie gdy tego najbardziej potrzebowałam.

Dziękuję również dwojgu moim współpracownikom z Wojskowego Instytutu Chemii i Radiometrii – Pani dr Monice Wiśnik-Sawce oraz Panu Profesorowi Wojciechowi Fabianowskiemu, którzy jako pierwsi przeczytali pełną pracę i wnieśli ogrom bardzo cennych poprawek.

Szczególne podziękowania składam dr Katarzynie Kiegiel, która spędziła ze mną wiele godzin w czasie powstawania tej pracy. I chociaż nie zawsze we wszystkim się zgadzałyśmy, to najszczerzej jak tylko mogę przyznaję, że bez jej niezwykle cennych uwag i rad praca ta wydawałaby się o wiele uboższa.

Na końcu składałam bezgraniczne podziękowania szczególnej dla mnie osobie –

Pani Profesor Zakrzewskiej-Kottuniewicz.

Za to, że ujrzała we mnie potencjał, kiedy sama w sobie go nie widziałam,

Za to, że dostałam od Niej szansę pracy dla polskiej energetyki jądrowej, która od zawsze
była moją pasją,

Za to, że zadbała jak nikt inny wcześniej, ani później, o mój rozwój zawodowy,

Za to, że nie tylko praca ta nie powstałaby bez Jej zaangażowania, ale również nie byłabym
na takim etapie mojej kariery zawodowej, na jakim dzisiaj jestem.

Za to wszystko Pani Profesor będę dozgonnie wdzięczna!

Źródła finansowania badań wykonanych w ramach pracy doktorskiej

Analiza możliwości pozyskiwania uranu dla energetyki jądrowej, projekt **POIG 01.01.02-14-094/09**, projekt badawczy NCBiR

Strategiczny projekt badawczy NCBiR pt. "Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej", Zadania badawcze Nr 3 pt.: „Podstawy zabezpieczenia potrzeb paliwowych polskiej energetyki jądrowej”

BLUE GAS - Conspan-BlueGas - technologia oczyszczania płynów pozabiegowych po szczelinowaniu hydraulicznym łupków gazonośnych z możliwością ponownego wykorzystania wody i odzyskiem metali; **projekt badawczy NCBiR**

Recovery of uranium and accompanying metals from various types of industrial wastes (Odzysk uranu i metali towarzyszących z odpadów przemysłowych różnego pochodzenia), w ramach projektu IAEA, CRP-T11006: Uranium/Thorium Fuelled High Temperature Gas Cooled Reactor Applications for Energy Neutral and Sustainable Comprehensive Extraction and Mineral Product Development Processes, **Contract No RC-18542**

Ta strona pozostaje intencyjnie pusta

Streszczenie

Jednym z zadań wskazanych w Programie Polskiej Energetyki Jądrowej jest zabezpieczenie dostaw paliwa uranowego dla przyszłych elektrowni jądrowych. Planuje się, że pierwsze reaktory jądrowe będą zaopatrywane w paliwo dostarczane w oparciu o długoterminowe kontrakty zawarte ze stałymi producentami. Równolegle będą prowadzone w sposób ciągły badania mające na celu analizę możliwości pozyskiwania uranu z polskich zasobów. Świadomość własnych możliwości w kraju, w którym uran był eksploatowany w przeszłości, jest ważna w chwili zainicjowania szerokiego programu jądrowego.

Celem rozprawy doktorskiej była analiza możliwości pozyskiwania uranu z polskich rud uranowych i materiałów odpadowych. Badania przeprowadzone w pracy obejmowały ważne dla technologii produkcji paliwa uranowego etapy: opracowanie wydajnych metod ługowania uranu z surowców mineralnych, oczyszczanie roztworu potrawiennego oraz wytrącanie produktu końcowego w postaci tzw. *crude yellowcake*. Oprócz uranu, rozpatrywany był również odzysk innych, cennych metali, takich jak: tor, miedź, kobalt, lantan, wanad i iterb.

Zasoby uranu występujące w Polsce należą do zasobów ubogich i są rozmieszczone w kilku rejonach. Mineralizacja uranowa została stwierdzona w triasowych piaskowcach syneklizy perybałtyckiej (okolice Mierzei Wiślanej), ordowickich łupkach dictyonemowych (rejon obniżenia podlaskiego) i cechsztyńskich łupkach miedzionośnych monokliny przedsudeckiej (Legnicko-Głogowski Okręg Miedziowy) oraz w Sudetach. Uran można również odzyskiwać z odpadów pochodzących z produkcji kwasu fosforowego oraz wydobycia ropy naftowej i gazu ziemnego.

W pracy przedstawiono wyniki badań odzysku uranu oraz innych cennych metali z wybranych surowców krajowych: piaskowców syneklizy perybałtyckiej, łupków dictyonemowych, odpadów po dawnym kopalnictwie uranu w Polsce oraz surowców i odpadów z przemysłu miedziowego, takich jak: ruda miedzionośna, odpady poflotacyjne oraz odpady ze zbiornika retencyjnego Gilów. Wszystkie te materiały poddawano działaniu mieszanin ługujących. Zoptymalizowano parametry procesu ługowania uranu i metali towarzyszących, takie jak: rodzaj czynnika ługującego, temperatura, wielkość ziarna, stosunek fazy stałej do fazy ciekłej oraz liczba etapów ługowania.

Oczyszczanie roztworu potrawiennego, było prowadzone z wykorzystaniem chromatografii jonowymiennej. Do badań wybrano cztery anionity Dowex1 oraz jeden kationit, Dowex50 WX8. Sprawdzone wpływ ilości oraz rodzaju eluentów na czystość wodnych frakcji wybranych metali oraz możliwość zagęszczania roztworu potrawiennego.

Ostatnim etapem pracy była optymalizacja procesów wytrącania poliuranianów z roztworów o niskim stężeniu uranu. Zbadano wpływ parametrów, takich jak: pH, temperatura, czynnik wytrącający oraz czas wytrącania, na wydajność procesu odzysku uranu. Po przeprowadzeniu optymalizacji procesu z wykorzystaniem roztworów modelowych wytrącono diuranian amonu z roztworu potrawiennego, który był rafinowany metodą chromatografii jonowymiennej. Analizę chemiczną w poszczególnych etapach pozyskiwania cennych metali z badanych surowców prowadzono za pomocą metody ICP MS. W kilku przypadkach wykorzystano również inne metody analityczne, tj. neutronową analizę aktywacyjną i spektrometrię alfa.

Abstract

One of the tasks highlighted in Polish Nuclear Power Programme is providing continuous supplies of uranium fuel for future nuclear power plants. It is planned that the first nuclear reactors will be powered by fuel supplied under long-term contracts with established producers. In parallel, research to analyse the possibility of obtaining uranium from Polish resources will be carried out continuously. The awareness of Poland's own uranium supply capabilities is important when initiating an extensive nuclear programme.

The main objective of the doctoral thesis was to analyse the possibility of uranium recovery from Polish uranium ores and waste materials. The research which has been conducted covered important stages of uranium fuel production such as development of efficient methods for uranium leaching from mineral resources, refining of obtained pregnant solution and precipitation of crude yellowcake. Apart from uranium, recovery of other valuable metals such as thorium, copper, cobalt, lanthanum, vanadium and ytterbium was also considered.

Uranium resources which are deposited in Poland belong to low grade deposits and are located in a few regions of Poland. Uranium mineralization has been found in: Triassic sandstones of Peri-Baltic syncline (Vistula Spit area), Ordovician black dictyonema shales (the Podlasie Depression area), Zechstein copper-bearing shales of the Fore-Sudetic Monocline (Legnica-Głogów Copper District) and in the Sudetes. Uranium can also be recovered from waste in process of production of phosphoric acid and, potentially, the extraction of tailings from oil and natural gas mining.

The paper presents the results of research on the recovery of uranium and other valuable metals from selected domestic raw materials: Peri-Baltic syncline sandstones, dictyonema shales, waste from the former uranium mining in Poland and raw materials and waste from the copper industry, such as: copper-bearing ore, flotation tailings and tailings from the reservoir of Gilów. All these materials were treated with various lixiviants. Several process parameters of uranium and associated metals leaching were optimized, such as: type of leaching agent, temperature, grain size, ratio of solid phase to liquid phase and the number of leaching stages.

Ion exchange chromatography was used to refine the obtained pregnant solutions. Four Dowex1 anion-exchange resins and one cation-exchange resin, Dowex50 WX8, were selected for the study. The influence was tested of the amount and type of eluents on the purity of aqueous fractions of selected metals and the possibility of thickening of the pregnant solution.

The last stage of the work was to optimize the poly-uranate precipitation processes from the low uranium-concentration liquors. It involved testing of the influence of such parameters as:

pH, temperature, precipitating agent and precipitation time on the efficiency of the uranium recovery process. The optimization research was carried out with the use of model solutions. This research enabled efficient precipitation of uranium from the obtained pregnant solution, which had already been refined by ion exchange chromatography.

Chemical analysis at particular stages of obtaining valuable metals from the tested raw materials was carried out using the ICP MS method. In several cases, other analytical methods were also applied, i.e. neutron activation analysis and alpha spectrometry, to confirm the consistency of the obtained analysis results.

Spis treści

Akronimy i objaśnienia.....	13
I. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	14
I.1. Wstęp.....	14
I.2. URAN – jego związki i właściwości.....	14
I.2.1. Tlenowe drobiny uranu.....	15
I.2.2. Uran w przyrodzie	16
I.2.2.1. Typy złóż uranu	18
I.2.2.2. Polskie zasoby uranu	19
I.3. Ługowanie	20
I.3.1. Ługowanie metali z rud i surowców mineralnych	21
I.3.1.1. Ługowanie dynamiczne.....	21
I.3.1.5. Ługowanie statyczne	22
I.3.2. Chemia procesu ługowania uranu z surowców mineralnych	23
I.3.2.1. Kwasowe ługowanie uranu.....	24
I.3.2.2. Alkaliczne ługowanie uranu	25
I.3.2.3. Wpływ wielkości ziaren surowca na stopień wyługowania uranu	26
I.3.2.4. Reakcje towarzyszące ługowaniu uranu	27
I.4. Oczyszczanie roztworu potrawiennego.....	27
I.4.1. Zastosowanie chromatografii jonowymiennej do oczyszczania roztworu potrawiennego.....	28
I.5. Otrzymywanie produktu handlowego – <i>yellowcake</i>	30
I.6. Podsumowanie części literaturowej	31
II. CEL PRACY	33
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	34
III. 1. Materiały i aparatura.....	34
III.1.1. Materiał badawczy	34
III.1.2. Odczynniki chemiczne.....	34
III.1.3. Aparatura chemiczna	35
III.2. Techniki analityczne wykorzystywane w pracy	36
III.3. Badanie procesu ługowania metali z rud i surowców odpadowych	37
III.3.1. Metodologia badań	37
III.3.2. Analiza materiałów stałych.....	38
III.3.3. Ługowanie piaskowców syneklizy perybałtyckiej i łupków dictyonemowych obniżenia podlaskiego.....	40
III.3.3.1. Wyznaczenie stosunku masy fazy stałej do objętości cieczy ługującej.....	40
III.3.3.2. Wpływ dodatku i rodzaju utleniacza	41

III.3.3.3. Wpływ składu mieszaniny ługującej na odzysk metali z materiałów skalnych	43
III.3.4. Ługowanie surowców miedzionośnych.....	53
III.3.5. Ługowanie metali z odpadów poflotacyjnych w kontaktorze membranowym	56
III.3.6. Ługowanie odpadów uranonośnych z hałdy Radoniów	58
III.4. Badanie procesu wydzielania metali z roztworów potrawiennych metodą chromatografii jonowymiennej.....	60
III.4.1. Wydzielenie uranu z roztworów uzyskanych po ługowaniu rudy uranowej	61
III.4.2. Badanie procesu elucji metali zawartych w kwasowym bazowym roztworze do badań z żywicy anionowymiennej	62
III.4.2. Badanie procesu elucji metali z żywicy anionowymiennej przy alkalicznym bazowym roztworze do badań	70
III.4.3. Badanie procesu elucji metali z tandemu kolumn (anio i katio) dla kwasowych bazowych roztworów do badań	73
III.4.4. Powiększenie skali elucji uranu dla roztworu zasilającego po bioługowaniu uranu z hałdy Radoniów	78
III.5. Opracowanie metody precypitacji poliuranianów	80
III.5.1. Wytrącanie poliuranianów z roztworów kwaśnych.....	81
III.5.1.1. Diuranian amonu	81
III.5.1.2. Diuranian sodu.....	83
III.5.1.3. Nadtlenek uranu.....	83
III.5.2. Wytrącanie poliuranianów z roztworów alkalicznych	84
III.5.2.1. Diuranian amonu	84
III.5.2.2. Diuranian sodu wytrączany roztworem amoniaku	85
III.5.3. Strącanie poliuranianów z roztworów zawierających jony wanadowe	86
III.5.4. Strącanie poliuranianów z roztworu rzeczywistego	87
IV Dyskusja wyników	90
V Wnioski z pracy	94
VII Indywidualny wkład doktorantki w powstanie niniejszej pracy	96
VIII Bibliografia	97
Spis rysunków.....	102
Spis tabel	105
Spis załączników	107

Akronimy i objaśnienia

ADU – diuranian amonu (*ang. Ammonium DiUranate*)

BioBRB – surowy roztwór po o bioługowaniu (30 dni) rudy odpadowej z Radoniowa otrzymany od Laboratorium Jądrowych Technik Analitycznych ICHTJ

BioBRB2 – surowy roztwór po bioługowaniu (180 dni) rudy odpadowej z Radoniowa otrzymany w Laboratorium Technik Jądrowych ICHTJ

BRB1 – bazowy roztwór do badań (kwasowy) pozyskany po ługowaniu łupków dictyonemowych

BRB2 – bazowy roztwór do badań (kwasowy) pozyskany po ługowaniu piaskowców syneklizy perybałtyckiej

BRB3 – bazowy roztwór do badań (kwasowy) pozyskany po ługowaniu odpadów ze zbiornika retencyjnego Gilów

BRBW1 – bazowy roztwór do badań (alkaliczny) pozyskany po ługowaniu piaskowców syneklizy perybałtyckiej

e_v – liczba elektronów walencyjnych pozostała w centrum koordynacji

e_z – liczba elektronów wprowadzonych przez ligandy tlenkowe

IC – chromatografia jonowa (*ang. Ion Chromatography*)

ICP-MS – spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (*ang. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)

NAA - neutronowa analiza aktywacyjna (*ang. Neutron Activation Analysis*)

OP – odpady poflotacyjne z przemysłu miedziowego

OG – odpady ze zbiornika retencyjnego Gilów

PPEJ – Program polskiej energetyki jądrowej

RH – odpady z hałdy małej w Radoniowie

RM – ruda miedzionośna

ppm – część na milion (*ang. part per milion*) wyrażone jako g/tonę lub g/m³

p.p.t. – pod poziomem terenu

SBA – anionit silnie zasadowy (*ang. Strong Base Anion exchange*)

SDU – diuranian sodu (*ang. Sodium DiUranate*)

SMR – małe reaktory (jądrowe) modułowe (*ang. Small Modular Reactor*)

UOC – koncentrat tlenków uranowych, w oparciu o nadtlenuk uranylu (*ang. Uranium Oxide Concentrate*)

UV-VIS – spektrofotometria w świetle widzialnym i ultrafiolecie (*ang. Ultra Violet-VISual*), technika analityczna pozwalająca oznaczyć metale oraz inne barwne związki chemiczne

WPJ – wypalone paliwo jądrowe

Pierwiastki

Co – kobalt

Cu – miedź

Fe – żelazo

La – lantan

Mn – mangan

Mo – molibden

Th – tor

U – uran

V – wanad

Yt – iterb

I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

I.1. Wstęp

Energetyka jądrowa, obok energetyki odnawialnej, należy do tzw. niskoemisyjnych źródeł wytwórczych. Oznacza to, że w czasie produkcji energii elektrycznej z tego typu źródeł powstają dużo mniejsze ilości gazów cieplarnianych (w tym ditlenku węgla) oraz pyłów w porównaniu do tzw. energetyki konwencjonalnej, w której spalane są kopaliny zawierające w swoim składzie związki węgla (węgiel kamienny, węgiel brunatny, torf, ropa naftowa oraz gaz ziemny).

W 2022 roku pracowało w cyklu produkcyjnym 440 energetycznych reaktorów jądrowych, o łącznej mocy zainstalowanej 394 GWe. Obecnie w budowie znajduje się 58 nowych reaktorów jądrowych. Aktualnie energetyka jądrowa pokrywa ok 10 % światowego zapotrzebowania na energię elektryczną [1].

Polska jest jednym z niewielu rozwiniętych krajów europejskich, który nie posiada żadnego czynnego, energetycznego reaktora jądrowego.

W styczniu 2009 roku polski rząd podjął decyzję o wdrożeniu programu jądrowego w kraju. Obecnie, po nowelizacji Programu Polskiej Energetyki Jądrowej (PPEJ), planowana jest budowa siłowni jądrowych o łącznej mocy zainstalowanej 6-9 GWe. Energia wytwarzana przez wielkoskalowe reaktory jądrowe ma w przyszłości stanowić 20 % całkowitego zapotrzebowania na energię elektryczną w Polsce. Ponadto coraz częściej mówi się o dodatkowej budowie małych reaktorów modułowych SMR (ang. *Small modular reactors*) [2,3].

Wg PPEJ „Celem głównym Programu Polskiej Energetyki Jądrowej jest wdrożenie w Polsce energetyki jądrowej, co przyczyni się do zapewnienia dostaw odpowiedniej ilości energii elektrycznej po rozsądnych cenach przy równoczesnym zachowaniu wymagań ochrony środowiska. W przyszłości nie można wykluczyć możliwości pozyskiwania uranu w Polsce ze złóż niekonwencjonalnych oraz budowy zakładów cyklu paliwowego” [3]. W Polsce występują tylko ubogie złoża uranu, których wydobycie i przerób w chwili obecnej, ze względu m.in. na niskie ceny tego metalu, są nieopłacalne. Istnieje jednak ciągła potrzeba analizowania możliwości pozyskiwania paliwa jądrowego z zasobów krajowych.

I.2. URAN – jego związki i właściwości

Uran jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków na Ziemi (zajmuje 14 miejsce), a jego zawartość w skorupie ziemskiej szacuje się na 0,00018 %_{wag.}. W przyrodzie,

naturalnie występują trzy izotopy uranu, których czas połowicznego rozpadu oraz występowanie podane są w tabeli 1 [4].

Tabela 1. Naturalnie występujące izotopy uranu oraz ich występowanie w skorupie ziemskiej

izotop uranu	czas połowicznego rozpadu [rok]	występowanie
U-238	$4,5 \cdot 10^9$	99,2745 %
U-235	$7,3 \cdot 10^8$	0,72 %
U-234	$2,6 \cdot 10^5$	0,0055 %

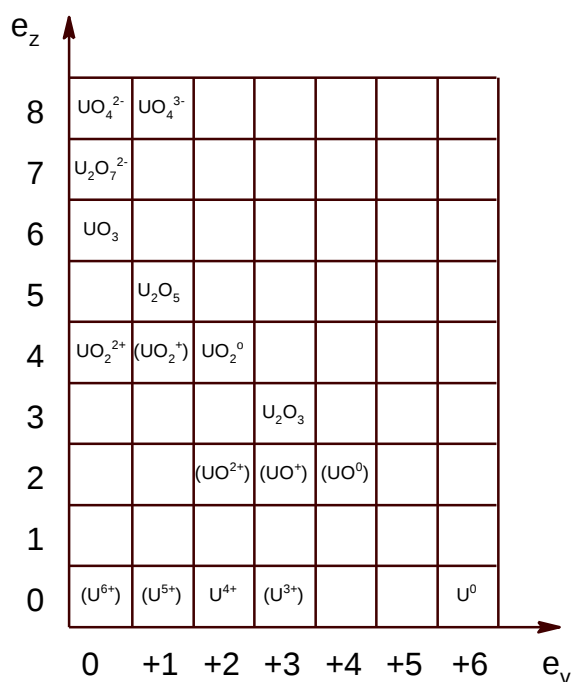
Dodatkowo w miejscach, w których koncentracja uranu jest bardzo wysoka (np. w Oklo w Gabonie) stwierdzono występowanie izotopu U-236, a stosunek mas izotopów U-236/U-238 w tych miejscach jest niewielki i wynosi 10^{-10} . Występowanie izotopu U-236 w Oklo jest wynikiem pracy nieczynnego już, naturalnego reaktora jądrowego [5].

I.2.1. Tlenowe drobiny uranu

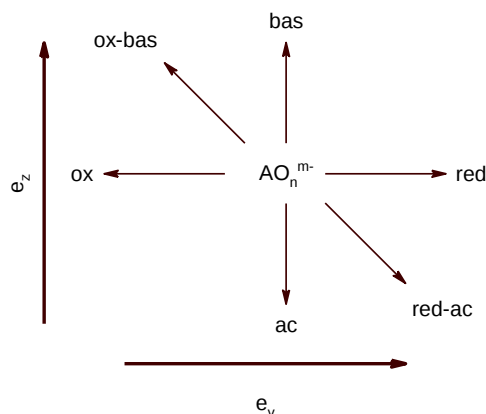
Uran ma bardzo duże powinowactwo do tlenu i tworzy z nim dużą grupę drobin tlenowych. Na rysunku 1 przedstawiono te drobiny o całkowitych liczbach e_z i e_v , gdzie e_z – liczba elektronów wprowadzonych przez ligandy tlenkowe, natomiast e_v – liczba elektronów walencyjnych pozostała w centrum koordynacji [6-9].

Oprócz niżej wymienionych drobin tlenowych istnieje szereg tlenowych związków uranu o takiej stechiometrii, że liczby e_v i e_z nie są całkowite i nie można ich umieścić na powyższym diagramie. Do takich związków należy choćby U_3O_8 , U_4O_9 , czy U_3O_7 . W tym wypadku mówimy, że są to kryształy mieszanych tlenków i można je zapisać odpowiednio: $2 UO_3 \cdot UO_2$, $3 UO_2 \cdot UO_3$ oraz $3 UO_2 \cdot UO_3$ [6-11].

A



B



Rysunek 1. A – drobiny tlenowe uranu o całkowitych liczbach elektronów walencyjnych i ilości elektronów wprowadzonych przez ligand tlenkowy, B – kierunek możliwych przekształceń drobin wzdłuż linii: redox, acbas oraz red-ac ox-bas

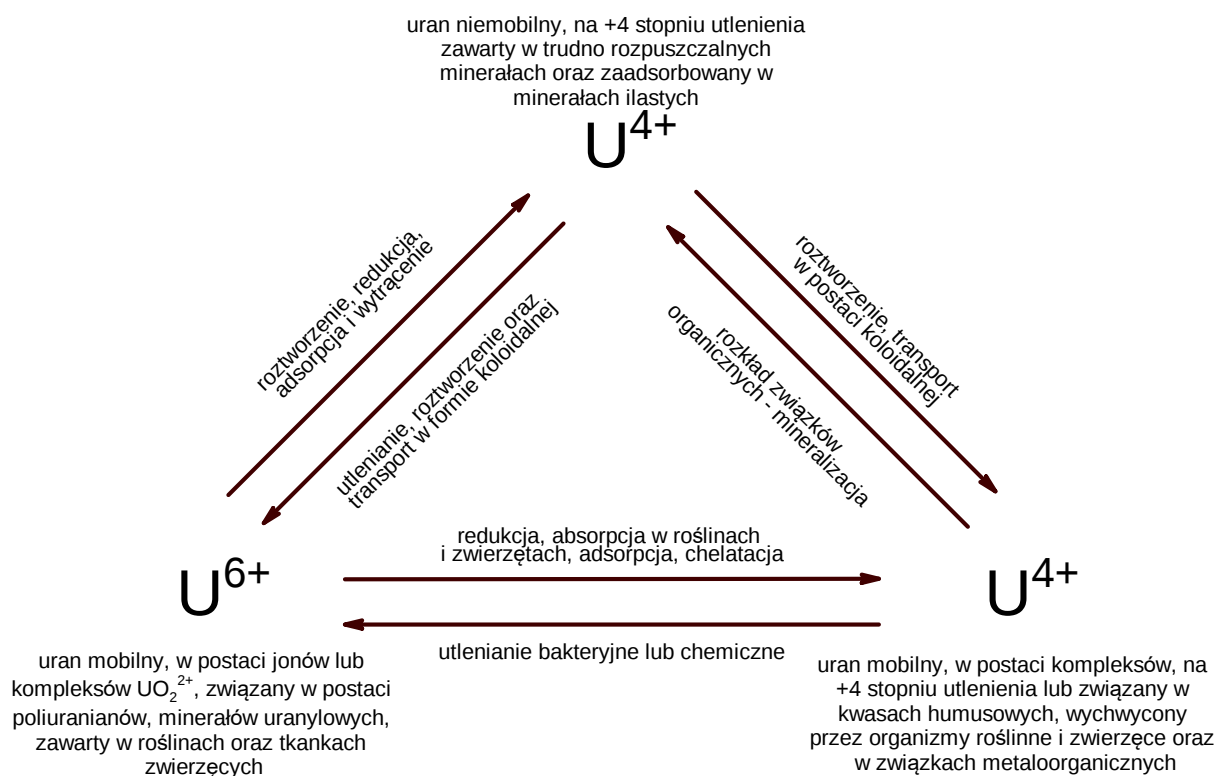
I.2.2. Uran w przyrodzie

Typowa koncentracja uranu w skałach wynosi od 0,5 do 4,7 ppm, średnio ok. 2,7 ppm. Jednak niektóre rodzaje skał, np. fosforyty, czarne łupki, czy piaskowce mają skłonność do koncentrowania większej ilości uranu [5].

W naturze uran nigdy nie występuje jako metal rodzimy, siarczek, arsenek czy tellurek. Jest to pierwiastek litofilny o dużym powinowactwie do tlenu [7].

W strukturach geologicznych uran występuje głównie na dwóch stopniach utlenienia +IV oraz +VI. Związki uranu na +III oraz +V stopniu utlenienia mogą w przyrodzie występować jako pośrednie stadia tworzących się związków uranu na +VI lub +IV stopniu utlenienia, jednak ich stabilne formy można otrzymać praktycznie tylko w warunkach laboratoryjnych [7].

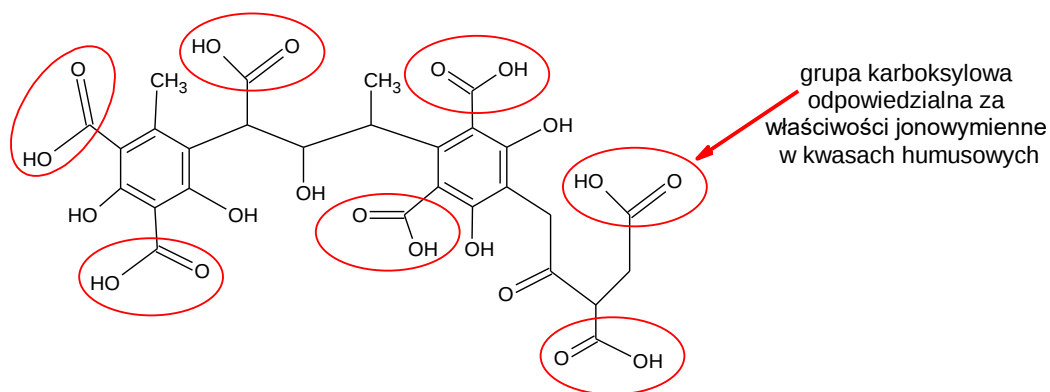
Obie formy uranu +IV i +VI są silnie adsorbowalne przez wiele związków nieorganicznych oraz organicznych. Jest to związane z ich dużym rozmiarem oraz wysoką gęstością ładunku. Mechanizm adsorpcji drobin tlenowych uranu nie jest zbyt dobrze poznany [7]. Na rysunku 2 przedstawiono cykl zmian stopnia utlenienia uranu oraz mobilność tych drobin w przyrodzie.



Rysunek 2. Cykl przemian cztero- oraz sześciowartościowego uranu w przyrodzie

W warunkach redukujących uran ma bardzo niską mobilność, rzędu kilku centymetrów, nawet wtedy gdy jony uranu na +IV stopniu utlenienia (U^{4+}) są stabilizowane jonem chlorkowym lub fluorkowym. Jednakże jeżeli warunki utleniające będą dostateczne, aby wytworzył się jon uranylowy i jego kompleksy, wtedy (w postaci roztworu wodnego) może migrować na wiele kilometrów od pierwotnej skały macierzystej do miejsca, gdzie warunki redukujące spowodują jego ponowne wykrystalizowanie. Wówczas jon uranylowy może zostać zredukowany z wytworzeniem np. uraninitu, coffinitu lub brannerytu. Jon uranylowy znajdujący się w roztworze może również napotkać na warunki, w których z powodu odparowania dużej części wody powstaną minerały, w których skład wchodzi właśnie utleniona forma uranu VI [7,12,13] (uzupełnienie w załączniku nr 1).

W skałach o dużej zawartości związków organicznych uran może być połączony z materią organiczną w postaci związków metaloorganicznych lub jako podstawiony jon w grupach karboksylowych kwasów humusowych [7]. Na rysunku 3 przedstawiono schematycznie cząsteczkę kwasu humusowego z zaznaczeniem grup jonowymiennych.



Rysunek 3. Schematyczny obraz cząsteczki kwasu humusowego

I.2.2.1. Typy złóż uranu

Bardzo ważnym warunkiem planowania długookresowego stosowania energetyki jądrowej jest rzetelna informacja dotycząca dostępności zasobów uranu, z których pierwiastek ten mógłby być pozyskiwany w sposób ekonomiczny. Zasoby należy rozpatrywać w skali globalnej, dostępności złóż uranu na świecie oraz w skali lokalnej, w celu zabezpieczenia dostaw surowca energetycznego dla danego kraju [7,14,15].

Największe znaczenie gospodarcze nie zawsze mają złoża o wysokiej koncentracji uranu. Opłacalne może okazać się również wydobywanie uranu jako współproduktu lub produktu ubocznego w innych procesach technologicznych, takich jak np. oczyszczanie koncentratów miedziowych.

Na świecie wyróżnia się 13 podstawowych typów złóż uranonośnych, które różnią się mineralogią skał i zostały zidentyfikowane na podstawie ich występowania (tabela 2) [14-16].

Ze względu na zawartość uranu rudy można podzielić na:

- bardzo bogate, gdzie zawartość uranu osiąga wartość powyżej 15 %_{wag.};
- bogate, 1-15 %_{wag.} uranu;
- średniej jakości, 0,1-1 %_{wag.} uranu;
- ubogie, 0,01-0,1 %_{wag.} uranu;
- bardzo ubogie, 0,001-0,01 %_{wag.} uranu.

Tabela 2. Typy złóż uranu

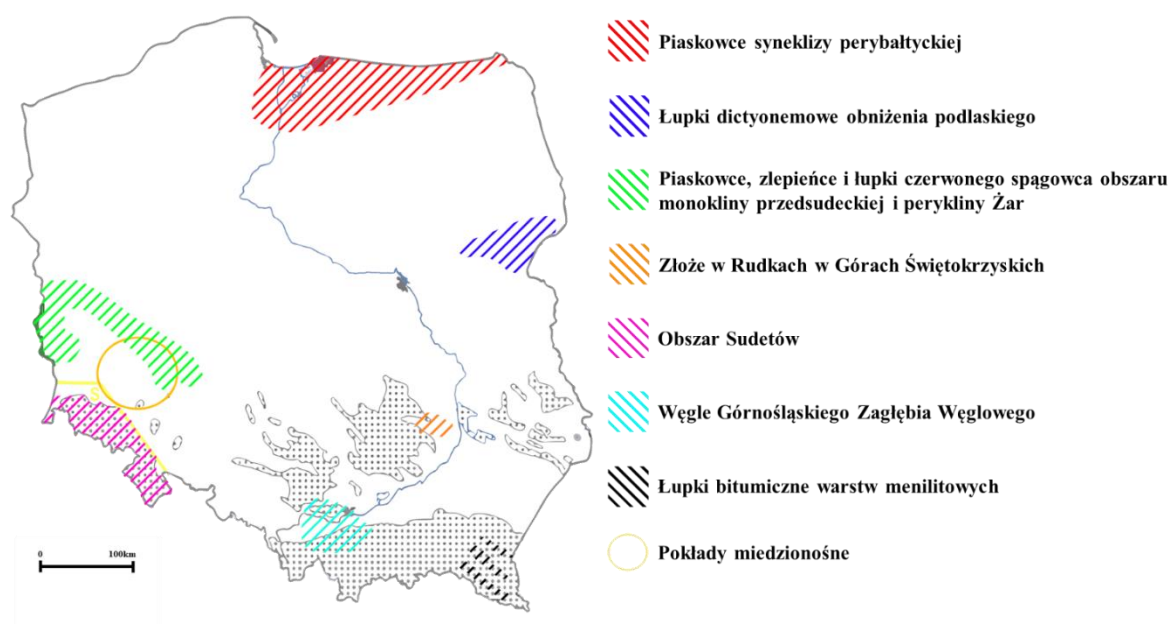
Typ złoża			Typowa zawartość U_3O_8 [%]	Przykład złoża
	Nazwa polska	Nazwa angielska		
1	w piaskowcach/złoża piaskowcowe	Sandstone deposits	0,05-3	Beverly, Australia
2	związane z niezgodnościami geologicznymi	Unconformity-related deposits	0,1- >15	McArthur, Kanada
3	w kompleksowych brekcjach hematytowych	Hematite breccia complex deposits	0,01-0,1	Olympic Dam , Australia
4	w zlepieńcach	Quartz-pebble conglomerate deposits	0,001-0,15	Witwatersrand, RPA
5	żyłowe	Vein deposits	0,1-2,5	Radoniów
6	w skałach intruzywnych	Intrusive deposits	0,01-0,1	Husab, Namibia
7	w skałach wulkanicznych i kalderowych	Volcanic and caldera-related deposits	0,01-0,02	Dornot, Mongolia
8	metasomatytowe	Metasomatite deposits	0,001-0,12	Valhalla, Australia
9	wietrzeniowo-skorupowe na powierzchni, w tzw. kalkretach	Surficial deposits	0,001-0,1	Trekkopje, Namibia
10	brekcja zapadliskowa w kominach	Collapse breccia pipe deposits.	0,1-1,0	Arizona, USA
11	fosforyty uranonośne	Phosphorite deposits	0,001-0,015	Gantour, Maroko
12	inne typy zasobów: wapienie, węgle brunatne i kamienne	Other types of deposits.	b.d.	b.d.
13	złoża inne z podwyższoną zawartością uranu np. pegmatyty, czarne łupki ilaste, granity ze skaleniami potasowymi	Rock types with elevated uranium contents.	b.d.	b.d.

b.d. – brak danych

I.2.2.2. Polskie zasoby uranu

Pierwsze wzmianki dotyczące występowania uranu na ziemiach polskich pojawiły się w opisach Stanisława Staszica już w 1815r, czyli 26 lat po odkryciu tego pierwiastka przez Martina Klaprotha. W latach dwudziestych XX wieku eksploatowano złoża w Kowarach, jednak nie ze względu na pozyskiwanie uranu, który w owym czasie miał nadal niewielkie znaczenie gospodarcze, a radu, który był materiałem niezwykle pożądanym w Europie [17]. Poszukiwania nowych złóż uranu w Polsce rozpoczęły się dopiero po II Wojnie Światowej, ze względu na programy militarne i wyścig zbrojeń. Badania występowania mineralizacji

uranowej prowadzono początkowo tylko na obszarze Sudetów, a w późniejszym czasie rozszerzono je na obszar Gór Świętokrzyskich, Karpat, Tatr oraz Górny Śląsk. W późniejszych latach poszukiwania uranu rozciągnięto na obszar całej Polski. Badania te doprowadziły do odkrycia mineralizacji uranowej w utworach pstrego piaskowca na monoklinie przedsudeckiej i syneklizie perybałtyckiej oraz w łupkach dictyonemowych obniżenia podlaskiego. W późniejszym czasie stwierdzono również okruszczowanie uranem łupków miedzionośnych okręgu legnickiego. Na rysunku 4 przedstawiono obszary w Polsce, gdzie stwierdzono występowanie mineralizacji uranowej [18] (uzupełnienie w załączniku nr 2).



Rysunek 4. Mapa Polski, na której zaznaczono obszary, gdzie stwierdzono występowanie mineralizacji uranowej (źródło Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy - PIG-PIB)

I.3. Ługowanie

Ługowanie (trawienie), inaczej ekstrakcja ciało stałe – ciecz, jest techniką hydrometalurgiczną mającą na celu selektywne przeprowadzenie danej substancji w postać łatwo rozpuszczalną w wodzie i przeniesienie tej substancji z fazy stałej do fazy ciekłej. Podczas procesu ługowania związki są wymywane z ciała stałego bez jego całkowitego rozpuszczenia. Fazą ciekłą może być woda, roztwory kwasów lub zasad lub inne substancje ciekłe, np. etanol. W procesach biohydrometalurgicznych dodatkowo do roztworu ługującego wprowadzane są mikroorganizmy, które uczestniczą w procesach redac-oxbas, przez co przyczyniają się do przeprowadzenia substancji chemicznych w ich rozpuszczalne formy i ich przejście do roztworu potrawiennego.

I.3.1. Ługowanie metali z rud i surowców mineralnych

Pierwszym, chemicznym etapem wydobycia metali z rud jest ich ługowanie. Można wyróżnić dwie główne metody: ługowanie perkolacyjne (statyczne), gdzie złożo pozostaje nieruchome, a przepływ czynnika ługującego przez to złożo w większości przypadków ma charakter bliski przepływowi laminarnemu oraz ługowanie z mieszaniem (dynamiczne), gdzie mieszanina jest poddawana mieszaniu turbulentnemu w celu osiągnięcia jak największej powierzchni kontaktu ciecz – ciało stałe. Podział metod ługowania przedstawiono w tabeli 3 [19-21]. Sumuje on metody i ich nazwy spotykane najczęściej w literaturze.

Tabela 3. Podział metod ługowania

metoda ługowania	
ługowanie dynamiczne (z mieszaniem): - bezciśnieniowe zbiornikowe (<i>ang. tank leaching</i>) - w ciśnieniowe (<i>ang. autoclave leaching</i>) - spiekające (<i>ang. sintering leaching</i>) - trawienie w kwasie (<i>ang. acid cure</i>)	ługowanie statyczne (perkolacyjne): - w złożu (<i>ang. in situ leaching</i>) - na hałdzie (<i>ang. heap leaching</i>) - na zwałowisku (<i>ang. dump leaching</i>) - w kadziach (<i>ang. vat leaching</i>) - wymywanie kopalniane (<i>ang. mine water</i>)

Wydajność ekstrakcji metali z ciała stałego zależy od wielu czynników, które należy wziąć pod uwagę przy wyborze metody odzysku. Są to czynniki bezpośrednio związane z chemią procesu, takie jak: rodzaj roztwarzanego minerału, rodzaj skały macierzystej, zastosowanie określonego czynnika ekstrahującego (kwasy, alkalia), tzw. liczba wapniowa (czyli zawartość wapnia lub/i magnezu w przeliczeniu na CaO/MgO w skale macierzystej), pH roztworu, czas oraz czynniki fizyczne pozwalające na optymalny kontakt czynnika ługującego ze skałą macierzystą, takie jak: rozdrobnienie skały i szybkość mieszania (w przypadku ługowania metodą dynamiczną), parametry fizyczne skały macierzystej - porowatość złoża, prędkość przepływu płynu przez złożo, lepkość i gęstość płynu ługującego [19,20,22].

I.3.1.1. Ługowanie dynamiczne

Ługowanie z mieszaniem jest również znane jako konwencjonalna metoda pozyskiwania uranu. Jako wsad stosowana jest rozdrobniona ruda. Wielkość ziarna zależy od zastosowanych aparatów w przeróbce rudy oraz od charakteru samej rudy: im mniejsze ziarna tym lepsza wymiana masy pomiędzy fazą stałą a fazą ciekłą [23]. Zastosowanie wstępnego wzbogacania rudy (np. metodą flotacji) jest opcjonalne i zazwyczaj realizowane dla rud o niskiej zawartości

pozyskiwanego metalu [24]. Zmielona faza stała łączona jest z fazą ciekłą i umieszczana w reaktorze zaopatrzonym w mieszadła [25]. W tym etapie ługowanie uranu i innych metali zachodzi pod wpływem roztworu kwasu lub roztworu węglanów sodu lub amonu. W komercyjnych procesach pozyskiwania uranu wydajność procesu ługowania wynosi zazwyczaj 90-95 %. Uran oraz inne metale towarzyszące, które przeszły do roztworu, są następnie poddawane dalszym etapom przeróbki [22,26].

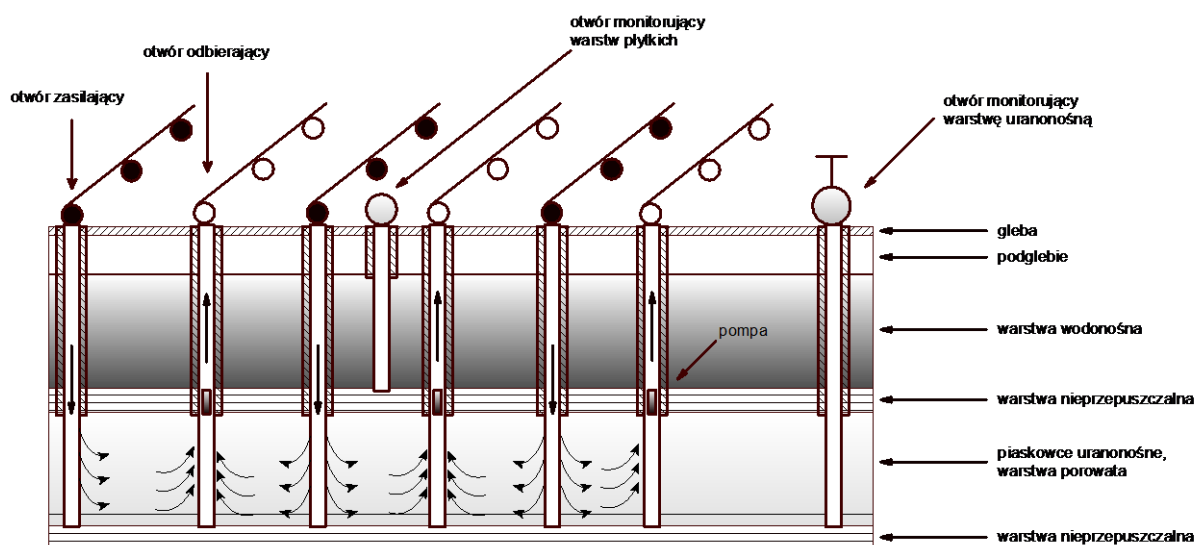
Ługowaniu z mieszaniem zazwyczaj poddawane są rudy o średniej, wysokiej, lub bardzo wysokiej zawartości uranu. Jednak ze względu na wyczerpujące się złoża o wysokiej zawartości uranu coraz częściej stosuje się tę metodę dla rud o dość niskiej zawartości tego metalu. W tym przypadku metoda ta jest poprzedzona wzbogacaniem materiału mineralnego w uran. Przykładem może być Rössing Uranium w Namibii, gdzie średnia zawartość uranu w złożu wynosi ~230 ppm [15,26].

Uran można również ekstrahować za pomocą ługowania ciśnieniowego. Na skalę przemysłową zastosowano tę metodę do oddzielenia uranu od minerałów miedzi przy projekcie Lumwana w Zambii [27-29].

Metoda ługowania acid cure jest testowana w laboratoriach chemicznych, jednakże nie ma jeszcze zastosowania przemysłowego. Polega ona na mineralizacji próbki stężonym kwasem o właściwościach utleniających, a następnie selektywne wmywanie metali z zastosowaniem roztworu ługującego [30]. Również spiekanie ługujące jest metodą w fazie badań [31], niezwykle rozwojową w kontekście odzysku metali z pyłów lotnych [32,33].

I.3.1.5. Ługowanie statyczne

Najczęściej stosowaną metodą ługowania statycznego jest ługowanie w złożu. W 2019 roku wydobyto przy jej użyciu 57,4 % światowego uranu [15,20]. W praktyce zastosowanie metody statycznego ługowania podziemnego ogranicza się tylko do przepuszczalnych piaskowców, w których koncentracja uranu wynosi ok. 1000 ppm [20,34,35]. Schemat ługowania podziemnego został przedstawiony na rysunku 5 [20,22,36].



Rysunek 5. Schemat pozyskiwania metali metodą podziemnego ługowania otworowego [20]

Ługowanie na hałdzie jest stosowane dla rud bardzo ubogich w uran, a jako czynnik ługujący zawsze wybiera się kwas siarkowy [37,38].

Ługowanie w kadziach jest głównie wykorzystywane przy odzysku złota [39], jednakże cieszy się coraz większym zainteresowaniem wśród badaczy, zajmujących się odzyskiem uranu z materiałów o bardzo niskiej zawartości tego metalu [40,41].

Wymywanie kopalniane, jest procesem naturalnym; niezwykle ważnym jest, aby odcieki, zawierające zarówno metale ciężkie, jak i pierwiastki promieniotwórcze, były zagospodarowane w sposób niezagrożający środowisku naturalnemu [42].

I.3.2. Chemia procesu ługowania uranu z surowców mineralnych

Jak już wspomniano wcześniej, ługowanie uranu oraz innych metali towarzyszących można prowadzić poprzez działanie kwasów lub alkaliów na surowce mineralne. Najczęściej stosuje się roztwory wodne kwasów mineralnych, takich jak:

- kwas siarkowy VI – H_2SO_4 [36]
- kwas chlorowodorowy (solny) – HCl [43]
- kwas azotowy V – HNO_3 [19]

Ługowanie roztworami kwasów jest zazwyczaj nieselektywne. Wraz z uranem do roztworu przechodzą metale towarzyszące. Wydajność ekstrakcji tych metali zależy od rodzaju zastosowanego kwasu oraz od warunków prowadzenia procesu ługowania (temperatura, mieszanie, pH, uziarnienie rudy, dodatek utleniaczy, napowietrzanie i inne).

Ługowanie uranu roztworami alkalicznymi (z zastosowaniem rozpuszczalnych soli węglanowych) jest bardziej selektywne niż ługowanie kwasowe, a do roztworu przechodzą

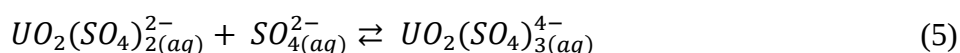
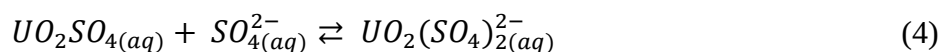
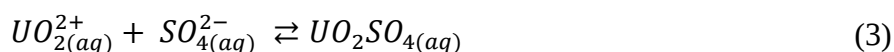
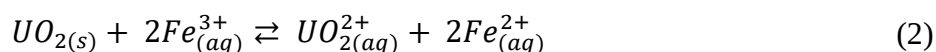
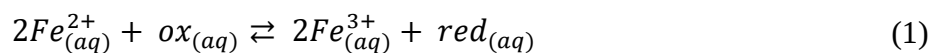
tylko niektóre metale, tj. uran, wanad i molibden [44]. Najczęściej stosowanymi wodnymi roztworami alkalicznymi przy ługowaniu uranu z rud są:

- roztwór $\text{Na}_2\text{CO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [45]
- roztwór $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ [46]
- roztwór $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ [47]

I.3.2.1. Kwasowe ługowanie uranu

Najczęściej stosowanym kwasowym reagentem przy ługowaniu uranu jest kwas siarkowy VI. Jest on wykorzystywany praktycznie we wszystkich metodach ługowania dynamicznego oraz w większości metod perkolacyjnych. Jest to związane z niskim kosztem produkcji kwasu siarkowego, jego dostępnością (praktycznie w każdym kraju istnieją instalacje do produkcji kwasu siarkowego) oraz dosyć niską lotnością, co ma znaczenie w przypadku stosowania metod wymagających otwartej przestrzeni np. ługowanie na hałdzie (chemiczne lub bakteryjne).

Pierwszym etapem ekstrakcji uranu z rud jest zawsze jego utlenienie, jeżeli znajduje się on na +4 stopniu utlenienia, a następnie przeprowadzenie w stabilną, łatwo rozpuszczalną w wodzie formę jonu uranylowego – UO_2^{2+} (patrz rozdział I.2.1). W środowisku kwaśnym jedynym utleniaczem uranu jest jon żelazowy Fe^{3+} . Rolą substancji utleniających jest utlenienie żelaza zawartego w rudzie do jonu żelazowego. Stosowane utleniacze w przemysłowych procesach pozyskiwania uranu mogą być różne w zależności od ich cen rynkowych, dostępności w danym kraju lub od praw patentowych na dany proces. W praktyce używa się takich utleniaczy jak: KMnO_4 [48], $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [49], MnO_2 [34], NaClO_3 [36], KClO_3 [50], tlen z powietrza [36] oraz H_2O_2 [51]. Kolejnym etapem jest reakcja przyłączenia anionów. Poniżej podano równania reakcji kwasowego roztwarzania uraninitu (równania 1 – 5),



W roztworze wodnym w równowadze występują wszystkie kompleksy uranylowo-siarczanowe, a koncentracja każdego z nich zależy od wartości pH oraz od dostępności dodatkowych anionów siarczanowych, które mogą przyłączyć się do kompleksu uranylowego

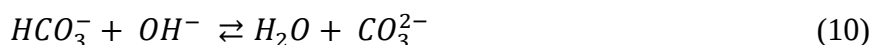
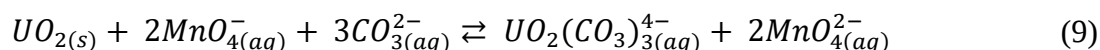
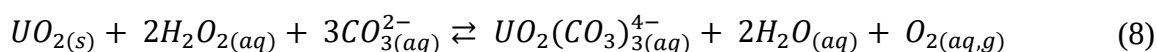
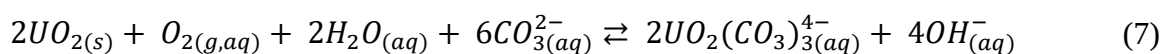
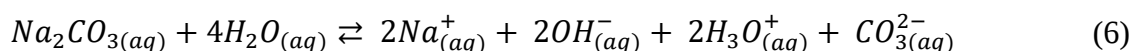
[52]. Anion siarczanowy może być zastąpiony innym anionem, w zależności od zastosowanego kwasu (Cl^- , NO_3^-). Stosowanie kwasu solnego jest raczej ograniczone w procesach hydrometalurgicznych ze względu na jego lotność, wysoki koszt oraz możliwość podrażnienia dróg oddechowych pracowników. Bezpieczne ługowanie kwasem solnym wiąże się z wyższymi nakładami inwestycyjnymi na bezpieczną instalację produkcyjną.

I.3.2.2. Alkaliczne ługowanie uranu

Ługowanie alkaliczne uranu stosuje się w przypadku wysokiej koncentracji wapnia lub/i magnezu w surowcu. W czasie ługowania kwasem siarkowym (VI) tworzą się nierozpuszczalne siarczany tych metali. Ponadto duża część kwasu jest konsumowana przez wapń i magnez, co powoduje podwyższenie kosztów procesu i zwiększenie ilości odpadów stałych [26,35,36].

Ługowanie alkaliczne jest bardziej przyjazne dla środowiska niż ługowanie kwaśne. Dlatego w wielu krajach, które wydobywają uran z wykorzystaniem ługowania podziemnego, jako substancje ługujące dozwolone są tylko roztwory węglanów [15,20].

Głównymi reakcjami chemicznymi roztwarzania minerałów uranowych metodą alkaliczną jest utlenienie uranu +IV, a następnie kompleksowanie jonu uranylowego anionami węglanowymi. W środowisku alkalicznym jony Fe^{3+} praktycznie nie istnieją, dlatego utlenianie uranu zachodzi pod wpływem tlenu, drobiny nadtlencowej (O_2^{2-}) lub innych silnych utleniaczy działających w środowisku alkalicznym (np. MnO_4^-) z jednoczesnym przyłączeniem anionów węglanowych. Mechanizm tych reakcji jest skomplikowany, a produktem przejściowym są drobiny uranylowo-hydroksylowe [53,54]. Za pomocą równań 6-9 przedstawiono proces sumaryczny.



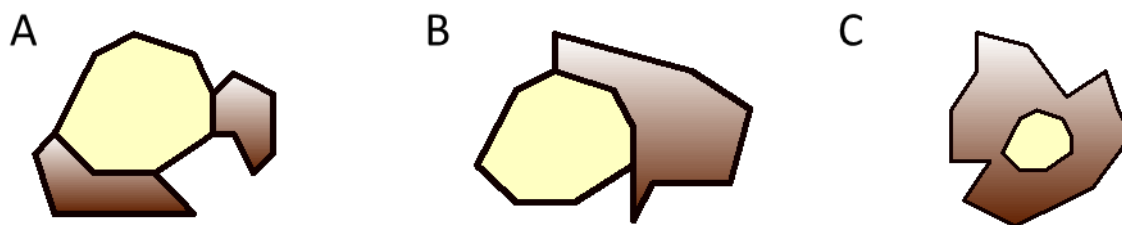
Reakcja prowadzona jest w obecności jonów wodorowęglanowych, które wychwytyją jony hydroksylowe (równanie 10). Obecność jonów HCO_3^- wpływa na kinetykę utleniania oraz roztwarzania uranu w środowisku alkalicznym – im wyższe jest stężenie tych jonów tym większa szybkość tych procesów [55].

Najczęściej stosowanym utleniaczem jest roztwór nadtlenku wodoru. Jego zaletami są relatywnie niska cena i łatwa dostępność. W środowisku kwaśnym produktem rozpadu nadtlenku wodoru jest woda, czyli jest on neutralny dla środowiska naturalnego. Ponadto dzięki zastosowaniu tego utleniacza nie są wprowadzane do mieszaniny ługującej żadne dodatkowe metale, co ma znaczenie w późniejszych etapach wydzielenia uranu z mieszaniny potrawiennej. Tlen z powietrza używany jest rzadziej jako utleniacz.

Stabilność kompleksu $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ jest bardzo wysoka, a szybkość reakcji przyłączania kolejnych jonów węglanowych do kationu uranyłowego stosunkowo duża. Dlatego w roztworach wodnych jest to forma dominująca [34,48].

I.3.2.3. Wpływ wielkości ziaren surowca na stopień wylugowania uranu

Uran może tworzyć minerały własne lub mieszane, być zaadsorbowany przez związek będący naturalnym wymiennikiem jonowym (kwasy humusowe, ily) lub występować w formie metaloorganicznej. Zazwyczaj uran nie tworzy dużych minerałów i jest silnie rozproszony w skale macierzystej, jako narosty na innych minerałach lub też jest zokludowany przez inne twory mineralne. Możliwości ułożenia minerału uranowego w skale macierzystej przedstawiono na rysunku 6, gdzie kolorem żółtym oznaczono minerał uranu, natomiast brązowym - skalę płonną.



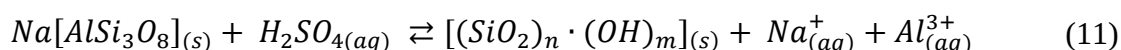
Rysunek 6. Możliwości rozkładu minerału uranowego w skale płonnej: a – duże ziarno minerału uranowego z narostem skały płonnej, B – zrost minerału uranowego ze skalą płonną o podobnej wielkości, C – minerał uranowy całkowicie zokludowany w skale płonnej

Minerał uranu, który jest całkowicie zokludowany w skale płonnej nie ma możliwości kontaktu z mieszaniną ługującą, dlatego też nie może być przeniesiony do fazy ciekłej.

Im większa jest powierzchnia wyeksponowania minerału uranowego, tym większa powierzchnia kontaktu z mieszaniną ługującą. Dlatego, aby zapewnić jak najlepsze warunki ługowania poszczególnych substancji należy zwiększyć ich powierzchnię ekspozycyjną przez kruszenie, a następnie mielenie rudy [56,57].

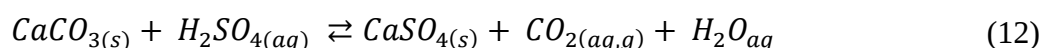
I.3.2.4. Reakcje towarzyszące ługowaniu uranu

Podczas ługowania uranu zachodzi szereg reakcji, które mogą mieć pozytywny lub negatywny wpływ na stopień odzysku tego metalu [36,49,50]. Ługowanie kwasami, które są bardziej agresywne niż alkalia, w przypadku większości skał powoduje roztwarzanie części skały płonnej i uwolnienie kryształów uranowych. Skutkiem tego jest odsłanianie ich powierzchni ekspozycyjnej. Przykładem tego typu reakcji jest ługowanie glinokrzemianów (równanie 11).

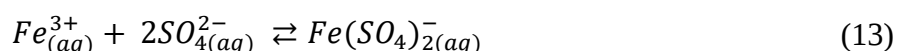


W wyniku reakcji roztwarzania minerałów pirytu do roztworu przechodzą jony żelaza, które po utlenieniu do jonu żelazowego stają się utleniaczem uranu [50].

Przykładem niekorzystnych reakcji zachodzących podczas ługowania uranu kwasem siarkowym są jego reakcje z minerałami wapniowymi (równanie 12) i magnezowymi. Powstaje trudno rozpuszczalny siarczan(VI)wapnia (lub/i magnezu), który może zatykać pory w ziarnach rudy skutecznie uniemożliwiając migrację jonów uranylowych z ziarna do roztworu.



Nadmiar jonów żelaza Fe^{3+} może być szkodliwy w dalszych etapach przetwarzania roztworu potrawiennego. Dzieje się to na skutek tworzenia się jednoujemnych anionów siarczanowo-żelazowych (równanie 13), które mogą zajmować miejsca aktywne na żywicy jonowymiennej i w ten sposób konkurować z kompleksami uranylowymi o miejsce na anionie [52].



Dlatego już na wstępnych etapach projektowania procesu należy wziąć pod uwagę zawartość żelaza w rudzie oraz ilość i rodzaj dodawanego utleniacza.

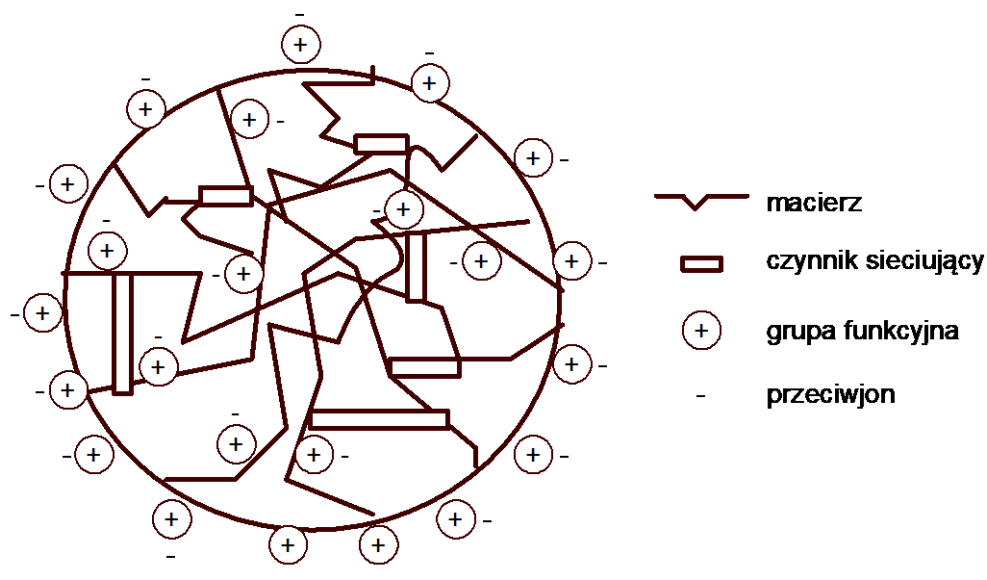
I.4. Oczyszczanie roztworu potrawiennego

Uzyskany w procesie ługowania roztwór oddziela się od pozostałości stałej przez filtrację. W kolejnym etapie roztwór potrawienny, w którym znajduje się wiele różnych jonów metali, poddaje się procesom oczyszczania połączonych z wydzieleniem uranu. W przemysłowych procesach pozyskiwania uranu stosuje się dwie metody: ekstrakcję rozpuszczalnikową [58,59] oraz procesy oparte na chromatografii jonowymiennej [52,60]. Można zastosować również oba procesy postępujące jeden po drugim. W załączniku nr 6 przedstawiono schemat przemysłowego pozyskiwania *yellowcake*, z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej do rafinacji roztworu potrawiennego.

I.4.1. Zastosowanie chromatografii jonowymiennej do oczyszczania roztworu potrawiennego

Wymieniacze jonowe można podzielić na dwie główne klasy: jonity nieorganiczne oraz organiczne. W procesach oczyszczania płynów potrawiennych najczęściej stosuje się syntetyczne żywice jonowymienne. W żywicach tych nośnikiem ładunku elektrycznego są grupy jonogenne, które dość łatwo wprowadza się do matrycy polimerowej. Żywice charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi i odpornością chemiczną oraz są praktycznie całkowicie nierozpuszczalne we wszystkich znanych rozpuszczalnikach [61].

Przy procesach rozdzielania metali znajdujących się w roztworze potrawiennym zazwyczaj stosowane są jonity o sferycznym kształcie ziarna. Na rysunku 7 schematycznie przedstawiono budowę ziarna żywicy jonowymiennej [52].

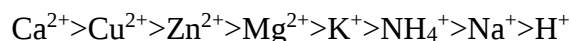


Rysunek 7. Ziarno żywicy jonowymiennej

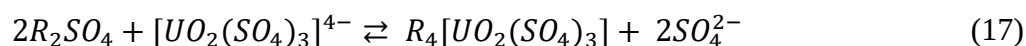
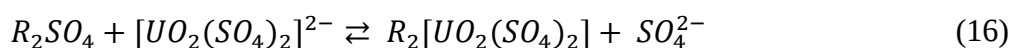
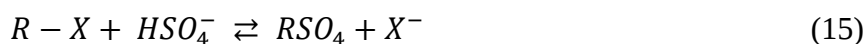
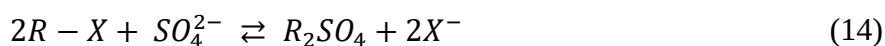
Metale można wydzielać z roztworu za pomocą kationitów lub anionitów. Wybór odpowiedniego złoża zależy od rodzaju roztworu potrawiennego oraz jego pH.

Kationity w formie wodorowej mogą być stosowane do wychwytu uranu przy optymalnym pH 2,5-3,5. W tych warunkach wydajności wychwytu uranu wynoszą 90-95 %. Należy jednak dodać, że kationity w tych warunkach są wysoce nieselektywne dla uranu i wraz z jonami uranowymi odzyskiwane są praktycznie wszystkie kationy. Odzysk uranu z kationitów w formie sodowej oraz wapniowej jest jeszcze niższy i dochodzi odpowiednio do 70 % i 50 %.

[62]. Poniżej przedstawiono szereg selektywności wychwyty metali względem kationu wodorowego [52]:



W procesach przemysłowych główną rolę w oczyszczaniu roztworu potrawiennego z uranu mają anionity. Wykorzystuje się w tym przypadku zdolność tworzenia kompleksów jonów uranylowych (UO_2^{2+}) z resztami kwasu siarkowego. W roztworze potrawiennym występują wszystkie 4 formy jonów uranu (równanie 2-5), jednakże ich stężenie zależne jest od ilości dostępnych jonów siarczanowych oraz od pH roztworu. Stałe trwałości kompleksów uranylowo siarczanowych wynoszą odpowiednio: $\text{UO}_2\text{SO}_{4(aq)}$: $10^{2,98}$; $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}_{(aq)}$: $10^{2,83}$; $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}_{(aq)}$: $10^{3,45}$ [61]. Kompleksy te silnie sorbuja się na anionicie przy niskich stężeniach kwasu wg równań 14-17 [52,63]:

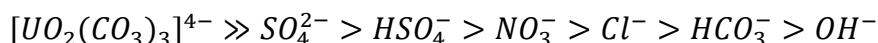


Gdzie R – matryca ziarna żywicy, X – reszta kwasowa

Metale, które nie tworzą silnych anionowych kompleksów, takie jak Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} czy Zn^{2+} , nie są wiązane na anionicie i przepływają przez złożę w formie niezmienionej. Natomiast jeżeli w roztworze znajduje się zbyt dużo jonów żelaza Fe^{3+} , które tworzą anionowe formy z resztami kwasu siarkowego, wtedy jony $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ również sorbuja się na anionicie, przez co konkurują z anionami uranylowo-siarczanowymi [52].

W środowisku węglanowym szybkość tworzenia się kompleksów uranylowo-węglanowych jest bardzo duża i praktycznie można zaobserwować tylko przemianę z UO_2^{2+} do jonu $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

Poniżej przedstawiono szereg selektywności wychwyty anionów na silnie zasadowych żywicach anionowymiennych (*ang. Strong Base Anion exchange resins - SBA*) względem anionu hydroksylowego [52]:

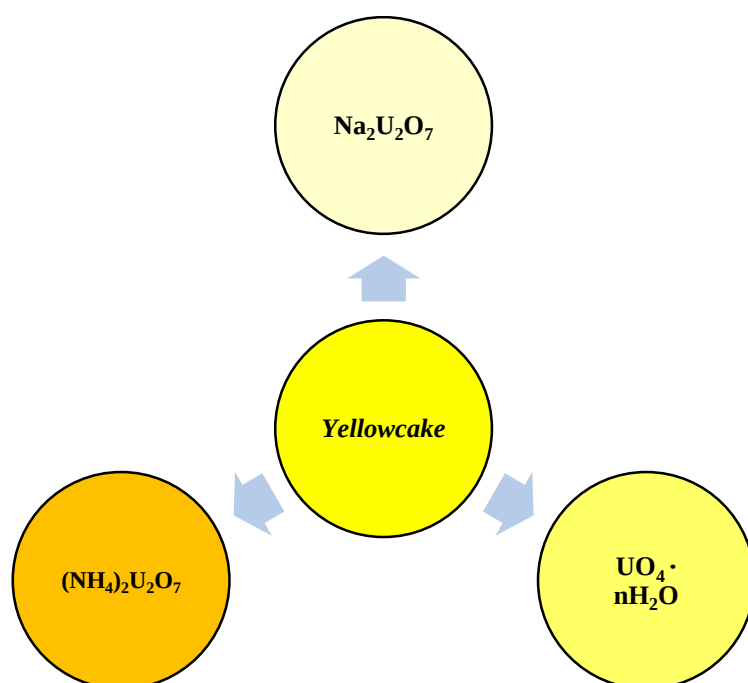


Jak wspomniano wcześniej, w środowisku alkalicznym wraz z uranem ługuje się wanad i molibden. Metale te mogą również osadzać się na anionicie. Całkowita pojemność żywicy w środowisku alkalicznym zależy od koncentracji jonów węglanowych i wodorowęglanowych. Aniony wanadowe VO_3^- oraz VO_4^{3-} zdecydowanie lepiej sorbuja się na anionicie w środowisku o podwyższonym stężeniu jonów HCO_3^- niż jonów CO_3^{2-} . Aby zminimalizować sorpcję

anionów wanadowych na anionicie roztwór zasilający powinien mieć pH wyższe niż 10. Możliwe jest też prowadzenie elucji tylko jonów wanadowych wykorzystując roztwory węgla sodu. Ponadto kompleksy SBA - $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ są silniejsze niż kompleksy z anionami molibdenowymi, dlatego też oczyszczanie uranu z alkalicznych roztworów potrawiennych daje bardzo wysokie stopnie oczyszczenia uranu od pozostałych metali towarzyszących [52,64,65].

I.5. Otrzymywanie produktu handlowego – *yellowcake*

Ostatnim etapem otrzymywania uranowego produktu handlowego uranu tzw. *yellowcake* jest wytrącanie uranu w postaci trudno rozpuszczalnych soli. Możliwe jest bezpośrednie wytrącanie poliuranianów z roztworów potrawiennych jeżeli charakteryzują się one odpowiednio czystością. Zazwyczaj jednak uran wytrąca się z oczyszczonych po ługowaniu roztworów, aby uniknąć zanieczyszczenia produktu końcowego takimi metalami, jak: wanad, molibden, żelazo czy metale ziem rzadkich. Najczęściej w przemyśle stosuje się trzy formy *yellowcake*: diuranian sodu (SDU – *ang. sodium diuranate*), diuranian amonu (ADU – *ang. amonium diuranate*) oraz uwodniony nadtlenek uranu (UOC – *ang. uranium oxide concentrate*) [66-68] (Rysunek 8).

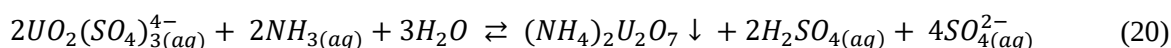
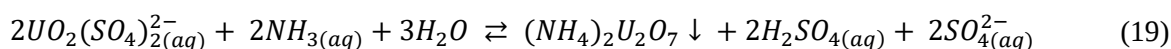
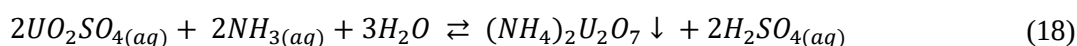


Rysunek 8. Główne formy handlowe *yellowcake*

Obecnie w przemyśle najczęściej stosuje się strącanie poliuranianów za pomocą amoniaku oraz nadtlenku wodoru [69,70]. Natomiast najbardziej selektywną metodą wytrącania soli

uranowych w obecności wanadu i molibdenu jest precypitacja nadtlenu uranylu [71,72]. Zaletą tej metody jest niższy, niż w przypadku stosowania amoniaku, negatywny wpływ na środowisko naturalne. Dodatkowo dosyć łatwo jest usunąć wodę hydratacyjną z tego związku i w tej formie można poddawać go procesowi fluorowania, bez wcześniejszej kalcynacji wysokotemperaturowej, która jest konieczna w przypadku pozostałych soli.

Poniżej przedstawiono precypitację ADU (równania 18-20).



Produkt końcowy musi odznaczać się wysoką czystością. W szczególności nie powinien zawierać boru, kadmu oraz innych pierwiastków charakteryzujących się wysoką absorpcją neutronów. Również pierwiastki z grupy fluorowców tj. chlor, brom, jod, które powodują korozję elementów instalacji oraz inne, które utrudniają przetwórstwo uranu tj. żelazo, wanad, molibden, cyrkon, fosforany i siarczany, muszą zostać wcześniej usunięte [73].

I.6. Podsumowanie części literaturowej

Ogólna technologia pozyskiwania uranu z rud uranowych jest dobrze opracowana. Potrzebne jest jednak stałe jej ulepszanie w oparciu o nowe zdobycze nauki, choćby na polu nowoczesnych materiałów i rozwiązań aparaturowych. Należy pamiętać, że konieczna jest optymalizacja parametrów procesu ekstrakcji uranu dla każdego materiału mineralnego. Każdy z materiałów wymaga odmiennego podejścia, innych warunków procesowych, czynników ługujących i aparaturowych. Ponadto, warto zwrócić uwagę, że obecnie są eksploatowane bogate złoża uranu, natomiast wraz z ich wyczerpywaniem się będą musiały być eksploatowane zasoby o niskiej zawartości tego pierwiastka [15]. Dlatego badania ekstrakcji uranu z różnych materiałów uranonośnych, z których uran może być pozyskiwany, jako produkt główny lub uboczny, są jak najbardziej uzasadnione.

Jednym z badanych materiałów są fosforyty [74,75], których zasoby na świecie są znaczące [15,76] (patrz załącznik nr 2). Stosowane są zarówno ługowania kwasami [77-79] jak i alkaliami [80], a ich celem jest pozyskanie uranu oraz innych cennych metali obecnych w rudzie, np. metali ziem rzadkich [81,82].

Uran występuje również w wielu materiałach miedzionośnych i może być z nich odzyskiwany jako surowiec do otrzymywania paliwa jądrowego lub w celu oczyszczenia strumieni miedziowych [83,84] (patrz załącznik nr 2).

Dla celów energetycznych, oprócz uranu, również rozpatrywany jest tor, którego duże zasoby są skumulowane w piaskach monacytowych [85-87].

Szeroko badane są również surowce łupkowe, które charakteryzują się niską zawartością uranu, jednakże są potencjalnym materiałem uranonośnym, który przyszłości może być istotny dla pozyskiwania tego metalu [88-90]. Również w Polsce łupki dictyonemowe były szeroko badane w kontekście pozyskania uranu oraz innych cennych metali [31,91]. Oprócz materiału skalnego badane również były płyny zwrotne po szczelinowaniu hydraulicznym łupków gazonośnych, które zawierają niewielkie ilości uranu [92,93] (patrz załącznik nr 2).

Źródłem uranu mogą okazać się odpady pokopalniane, z których ponowny odzysk metali mógłby mieć na względzie ochronę środowiska naturalnego oraz zdrowia [94-96]. (patrz załącznik nr 2).

Płyn potrawienny poddawany jest rafinacji z wykorzystaniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej lub wymiennicy jonowych. Sorpcja uranu na żywicy jonowymiennej może zachodzić metodą statyczną [97] lub w metodą dynamiczną [98]. Podobnie jak w przypadku ługowania, potrzebne są szeroko zakrojone badania mające na celu dobranie odpowiedniej żywicy jonowymiennej do rodzaju i zawartości płynu potrawiennego.

Badania nad wytrącaniem zarówno *crude yellowcake*, jak również rafinowanego *yellowcake* mają na celu znalezienie metody otrzymania jak najczystszej produktu [99], który musi spełniać odpowiednie normy [73], aby był użyteczny do poddania go konwersji do UF₆.

Prowadzone obecnie w światowych laboratoriach prace badawcze mają na celu pozyskiwanie i charakteryzowanie nowych materiałów uranonośnych, optymalizację procesu separacji uranu lub wprowadzenie zmian w istniejącej technologii w celu jej usprawnienia. W ten nurt badań wpisuje się przedkładana praca doktorska.

II. CEL PRACY

Głównym celem niniejszej rozprawy było opracowanie wydajnych metod pozyskiwania uranu z wybranych, krajowych surowców mineralnych. W badaniach skupiono się na następujących po sobie etapach:

- A. ługowanie uranu oraz metali towarzyszących z surowców, takich jak: piaskowce syneklizy perybałtyckiej, łupki dictyonemowe obniżenia podlaskiego, ruda miedzionośna oraz odpady pochodzące z przemysłu miedziowego, jak również materiałów odpadowych pochodzących z dawnego kopalnictwa uranu w Polsce,
- B. oczyszczenie roztworów potrawiennych z wykorzystaniem chromatografii jonowymiennej, w celu otrzymania czystej frakcji uranowej;
- C. selektywne wytrącania *yellowcake* z oczyszczonych płynów potrawiennych.

Każdy materiał skalny lub odpadowy wymaga odmiennego podejścia, dlatego poszukiwano metod specyficznych dla poszczególnych surowców. Obok procesów tradycyjnych, stosowanych do oddzielenia uranu, zaproponowano nowe metody, które mogą prowadzić do selektywnego ługowania poszczególnych grup metali.

W wyniku serii ługowań metali z badanych próbek otrzymano roztwory potrawienne, które następnie oczyszczano za pomocą chromatografii jonowymiennej. Zaproponowano metody, które były dostosowane do każdego rodzaju otrzymanego roztworu potrawiennego w zależności od jego pH oraz matrycy jonów głównych i pozwalały otrzymać czyste frakcje uranowe.

W końcowym etapie badań testowano na roztworach modelowych wytrącanie tzw. „*crude yellowcake*”, czyli takiego, który w warunkach przemysłowych poddawany jest dalszej rafinacji. Po serii badań z roztworami modelowymi dostosowano sposób wytrącania do oczyszczonego płynu uzyskanego po bioługowaniu uranu z łądy Radoniów.

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

III. 1. Materiały i aparatura

III.1.1. Materiał badawczy

Badaniom poddano następujące surowce mineralne oraz próbki ciekłe:

- a. Triasowe piaskowce syneklizy perybałtyckiej, przekazane przez Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy (próbki pozyskano w latach 70. i 80. XX w., a następnie przechowywano w PIG-PIB w opakowaniach kartonowych);
- b. Ordowickie łupki dictyonemowe obniżenia podlaskiego, przekazane przez Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy (próbki pozyskano w latach 70. i 80. XX w., a następnie przechowywano w PIG-PIB w opakowaniach kartonowych);
- c. odpadową rudę z hałdy „Radoniów” (**RH**) – ruda pozyskana przez zespół ICHTJ w 2015 roku z hałdy małej w Radoniowie;
- d. próbki pochodzące z przemysłu miedziowego, takie jak: ruda miedzi (**RM**), odpady poflotacyjne (**OP**), odpady ze zbiornika retencyjnego Gilów (**OG**) – próbki zostały przekazane przez KGHM i były przechowywane w pojemnikach z tworzywa sztucznego.

III.1.2. Odczynniki chemiczne

Do badań zostały użyte odczynniki nieorganiczne i żywice jonowymienne, przedstawione w tabeli 4.

Tabela 4. Odczynniki chemiczne i żywice jonowymienne stosowane do badań

Nazwa	Wzór chemiczny	Stężenie i/lub czystość	Producent	Przeznaczenie
Kwas siarkowy VI	H ₂ SO ₄	95 % cz.d.a.	Chempur	Czynnik ługujący
Kwas chlorowodorowy	HCl	35-38 % cz.d.a.	Chempur	Czynnik ługujący
Kwas azotowy V	HNO ₃	65 % cz.d.a.	Chempur	Do przygotowanie próbek na ICP-MS
Wodorowęglan sodu	NaHCO ₃	Cz.d.a.	Chempur	Czynnik ługujący
Węglan disodu	Na ₂ CO ₃	Cz.d.a.	POCH Gliwice	Czynnik ługujący
Wodorotlenek sodu	NaOH	Cz.d.a.	POCH Gliwice	Czynnik ługujący
Chlorek amonu	NH ₄ Cl	Cz.d.a.	POCH Gliwice	Czynnik ługujący
Węglan diamonu	(NH ₄) ₂ CO ₃	Cz.d.a.	POCH Gliwice	Czynnik ługujący
Tlenek manganu IV	MnO ₂	Cz.d.a.	SIGMA	Utleniacz
Manganian VII potasu	KMnO ₄	Cz.d.a.	Chempur	Utleniacz
Chloran VI potasu	KClO ₃	Cz.d.a.	POCH Gliwice	Utleniacz
Nadtlenek wodoru	H ₂ O ₂	30 % cz.d.a.	Chempur	Utleniacz
Amoniak	NH ₃ · H ₂ O	25 % cz.d.a.	Chempur	Czynnik ługujący
Amoniak	NH ₃ · H ₂ O	28 % cz.d.a.	Chempur	Czynnik strącający
Amoniak	NH ₃ · H ₂ O	32 % cz.d.a.	Chempur	Czynnik strącający
Dowex 1 X10, 200-400 mesh	-	-	SIGMA Aldrich	Żywica jonowymienna
Dowex 1 X8, 100-200 mesh	-	-	SIGMA Aldrich	Żywica jonowymienna
Dowex 1 X8, 200-400 mesh	-	-	SIGMA Aldrich	Żywica jonowymienna
Dowex 1 X4, 100-200 mesh	-	-	SIGMA Aldrich	Żywica jonowymienna
Dowex 1 X4, 200-400 mesh	-	-	POCH Organics	Żywica jonowymienna
Dowex 50 WX8, 100-200 mesh	-	-	POCH Organics	Żywica jonowymienna

III.1.3. Aparatura chemiczna

Do badań procesu ekstrakcji ciało stałe – ciecz zostały wykorzystane następujące urządzenia i aparaty:

- a. aparat wielostanowiskowy do syntez StarFish® firmy Radleys, Wielka Brytania; zaopatrzony w mieszadło magnetyczne z funkcją grzania oraz chłodnice zwrotne. Aparat ten umożliwiał sterowanie temperaturą reakcji w zakresie od temperatury

pokojujowej do 260 °C oraz szybkością mieszania w zakresie od 0 do 1400 rpm. Aparat można dostosować do kolb okrągłodennych o objętościach 50, 100 lub 250 cm³;

- b. reaktor wykonany ze stali nierdzewnej o objętości czynnej 100 dm³, zaopatrzony w mieszadło mechaniczne (dwurzędowe mieszadło Rushton'a), z pomiarem pH oraz temperatury, Kates Polska sp. z o.o., Polska.

W procesach rozdzielania roztworu potrawiennego od skały płonnej zastosowano następujące aparaty i urządzenia:

- a. kolba ssawkowa i pompa próżniowa VP100, VWR, USA;
- b. moduł membranowy z przepływem helikoidalnym i membraną metaliczną do mikrofiltracji (kontaktor membranowy, w którym można prowadzić proces ługowania i filtracji jednocześnie, (patent IChTJ, EP2604713 (2015)).

Oczyszczanie roztworu potrawiennego po bioługowaniu uranu z materiału pozyskanego z hałdy Radoniów było realizowane za pomocą następującego sprzętu i urządzeń: pompa perystaltyczna, Aqua-Trend Łukasz Pawłowski, Polska, podłączona do dużej kolumny wypełnionej anionitem.

W eksperymentach wytrącania *yellowcake* z oczyszczonego roztworu potrawiennego wykorzystano następującą aparaturę laboratoryjną:

- a. mieszadło IKA RCT, IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Niemcy.
- b. wirówka laboratoryjna Centrifuge MPW 351L, MPW MED. INSTRUMENTS, Polska.

III.2. Techniki analityczne wykorzystywane w pracy

W celu określenie całkowitej zawartości metali oraz jonów nieorganicznych w materiale surowym, jak i w próbkach ciekłych, w trakcie badań zostały zastosowane następujące metody analityczne:

- a. Spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS – ang. *Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*);
- b. Neutronowa analiza aktywacyjna (NAA - ang. *Neutron Activation Analysis*);
- c. Chromatografia jonowa (IC – ang. *Ion Chromatography*);
- d. Spektrometria promieniowania alfa;
- e. Spektroskopia UV-VIS;
- f. Mikroskopia optyczna

III.3. Badanie procesu ługowania metali z rud i surowców odpadowych

III.3.1. Metodologia badań

Materiał do badań był poddany analizie sitowej, w której uzyskano następujące frakcje: 0-0,2 mm; 0,2-0,4 mm; 0,4-0,6 mm; 0,6-0,8 mm oraz frakcję >0,8mm. We wszystkich eksperymentach ługowania metali z piaskowców syneklizy perybałtyckiej, łupków dictyonemowych oraz odpadów z przemysłu miedziowego badano frakcję ziarnową 0-0,2 mm. Badania prowadzono w kolbach okrągłodennych o objętości 50 cm³, gdzie umieszczano ~ 0,5 g materiału skalnego, a następnie dodawano substancje ługujące i utleniacz (ok. 2 % masy w stosunku do masy rudy lub 0,5 cm³ 30 % H₂O₂). Kolbę umieszczano w aparacie wielostanowiskowym do syntez StarFish®, a następnie ustawiano prędkość mieszania na 500 rpm, oraz zadawano ustaloną temperaturę: 25 °C, 40 °C, 60 °C lub 80 °C. Próbkę były ługowane w czasie 0,5 h, 1 h i 2 h. Wyniki badań kinetyki ługowania rudy uranonośnej zostały zamieszczone w załączniku nr 3. W tabeli 5 przedstawiono wszystkie zastosowane kombinacje ługowania materiałów mineralnych wykonane w skali laboratoryjnej.

Roztwór potrawienny oddzielano od skały płonnej na bibule filtracyjnej umieszczonej na szklanym lejku Buchnera, zaopatrzonym w pompę próżniową (VP100, VWR, USA). W celu ograniczenia strat odzyskiwanych metali stałą pozostałość przemywano kilkakrotnie wodą demineralizowaną. Otrzymany przesącz przenoszono do kolby jednomiarowej o objętości 50 cm³ i uzupełniano wodą demineralizowaną. Z otrzymanego roztworu za pomocą pipety pobierano 50 µl roztworu, który przenoszono do kolby miarowej 10 cm³ i uzupełniono 1 % HNO₃. Tak przygotowaną próbkę poddawano analizie metali, wykonywanej metodą ICP-MS. Wydajność wyługowania poszczególnych metali z materiału wyjściowego wyznaczano z wykorzystaniem wzoru:

$$\%W_{\text{Ług}} = C/C_o \cdot 100 \%$$

Gdzie: C - całkowita ilość wyługowanego metalu oznaczonego w roztworze potrawiennym, C_o – zawartość metalu w materiale wyjściowym.

Tabela 5. Kombinacje zastosowane w niniejszej pracy do ługowania badanych surowców

Substancja ługująca	Objętość substancji ługującej	Utleniacz	Materiał ługowany
H ₂ SO ₄ (stężenie 5 %, 10 %, 48 % lub 60 %)	4 cm ³	~0,01g utleniacza (MnO ₂ , KMnO ₄ , KClO ₃)	piaskowce, RM, OP, OG
		0,5 cm ³ 30 % H ₂ O ₂ ,	
		bez utleniacza	
HCl (stężenie 5 % lub 10 %)	4 cm ³	~0,01g utleniacza (MnO ₂ , KMnO ₄ , KClO ₃)	piaskowce, RM
		0,5 cm ³ 30 % H ₂ O ₂	
		bez utleniacza	
5 %Na ₂ CO ₃ /5 % NaHCO ₃	4 cm ³	~0,01g utleniacza (MnO ₂ , KMnO ₄ , KClO ₃)	piaskowce, RM
		0,5 cm ³ 30 % H ₂ O ₂	
		bez utleniacza	
8 %NaOH/18 % Na ₂ CO ₃	5 cm ³	~0,01g utleniacza (MnO ₂ , KMnO ₄ , KClO ₃)	piaskowce
		0,5 cm ³ 30 % H ₂ O ₂	
		bez utleniacza	
5 %(NH ₄)CO ₃ /5 % NH ₄ HCO ₃	5 cm ³	0,5 cm ³ 30 % H ₂ O ₂	RM
roztwór HNO ₃ o pH=3, imitujący deszczówkę	4 cm ³	Bez utleniacza	piaskowce, łupki
H ₂ O demineralizowana	4 cm ³	~0,01g utleniacza MnO ₂ , KMnO ₄	piaskowce
		0,5 cm ³ 30 %H ₂ O ₂	
roztwór H ₂ SO ₄ o pH=2	2,95 dm ³	50 cm ³	OP
5,6 % Na ₂ CO ₃	100dm ³	1 dm ³ 30 % H ₂ O ₂	RH

III.3.2. Analiza materiałów stałych

Analiza chemiczna materiałów stałych została przeprowadzona przez zespół analityków z Laboratorium Jądrowych Technik Analitycznych Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej.

W tabeli 6 zestawiono średnie wartości zawartości wybranych metali w piaskowcach syneklizy perybałtyckiej oraz w próbce łupków dictyonemowych, które były wykorzystane w procesach ługowania. Dane szczegółowe dla poszczególnych frakcji ziarnowych zostały przedstawione

w załączniku nr 4 do pracy (tabela 1Z4). Analiza metali w materiałach mineralnych została wykonana metodą ICP-MS.

Tabela 6. Średnia zawartość wybranych metali w próbkach piaskowców syneklizy perybałtyckiej oraz łupków dictyonemowych wytypowanych do badań.

	metal, [ppm]							
Próbka ^{a)}	U	Th	Cu	Co	La	V	Yb	Fe
21/10/138	1120	4	42	127	14	142	0,8	8080
21/10/140	1316	5,1	28	81	47	625	1,7	12680
21/10/141	1144	14	47	117	51	717	2,5	21590
21/10/148	526	10	46	71	43	232	2,3	28270
21/10/160	565	4,3	59	96	14	371	2,0	16000
21/10/161	355	4,1	78	65	25	158	2,1	13280
21/10/166	260	5,3	33	35	33	230	2,9	75000
21/10/169	457	7,8	65	97	33	83	5,3	20780
21/10/22	106	11	205	15	40	1350	(-)	27200

^{a)} Próbki piaskowców: 21/10/138-148 pochodzą z odwiertu Ptaszków IG-1, 21/10/160-161 pochodzą z odwiertu Krynica Morska IG-3I, 21/10/166-169 pochodzą z odwiertu Krynica Morska IG-3II, próbka łupków dictyonemowych 21/10/22 pochodzi z odwiertu Hacki IG5.

Dzięki uprzejmości Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego zostały wykonane badania metodą XRF mające na celu określenie zawartości głównych składników piaskowców syneklizy perybałtyckiej. Wyniki tych badań podano w tabeli 7.

Tabela 7. Przedział zawartości głównych składników dla wszystkich piaskowców syneklizy perybałtyckich), %

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	SO ₃
22-86	0,2-0,8	3-19	0,7-10	0,02-0,4	0,4-4,4	0,4-3,6	0,3-1,2	<0,01-0,56

Do badań nad powiększeniem skali procesu ługowania została użyta próbka z hałdy małej w Radoniowie. Rudę poddano analizie sitowej, z której wyodrębniono frakcję 0-0,5 mm. Zawartość wybranych metali w próbce pobranej z hałdy małej w Radoniowie (HR) przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Zawartość wybranych metali w próbkach pobranych z hałdy Radoniów

	metal, [ppm]							
Próbka	U	Th	Cu	Co	La	V	Yb	Fe
HR	1017	33	41	25	45	79	8	45528

Zawartość wybranych metali w surowcach miedzionośnych przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Zawartość wybranych metali w rudzie miedzionośnej i odpadach po produkcji miedzi

metal [ppm]								
Próbka	U	Th	Cu	Co	La	V	Yb	Fe
RM	27	8	44975	427	26	1370	b.d. ^{b)}	24500
OP	15	5	27500	558	21	788	b.d. ^{b)}	b.d. ^{b)}
OG	5	2	12225	79	8,2	55	b.d. ^{b)}	4750

^{b)} b.d. - brak danych

Analizę uranu w próbce RM przeprowadzono również za pomocą spektrometrii alfa. W tabeli 10 przedstawiono porównanie wyników analizy U-238 uzyskanych obiema metodami (ICP-MS oraz spektrometrii alfa).

Tabela 10. Porównanie wyników analiz uranu metodą ICP-MS oraz spektrometrii alfa, ppm

Próbka	U-238	
	ICP-MS	Spektrometria alfa
RM	27	20

Niepewność pomiarów uranu uzyskana za pomocą ICP-MS została wyznaczona na poziomie 5 %. Metoda ta dla U-238 charakteryzuje się wysoką czułością. Niepewność pomiarów uranu metodą spektrometrii alfa oszacowano na 10 %.

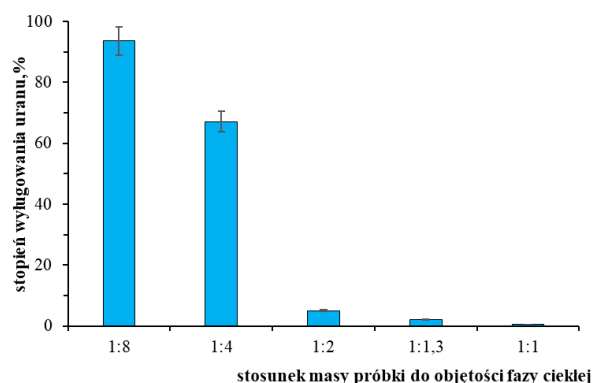
Wyniki analiz uranu uzyskanych za pomocą spektrometrii alfa i ICP-MS pokazują zbliżone wartości.

III.3.3. Ługowanie piaskowców syneklizy perybałtyckiej i łupków dictyonemowych obniżenia podlaskiego

III.3.3.1. Wyznaczenie stosunku masy fazy stałej do objętości cieczy ługującej

Pierwszym etapem badań było wyznaczenie optymalnego stosunku fazy ciekłej do fazy stałej. W tym celu przygotowano serię 5 próbek 21/10/141. Próbki te ługowano roztworem 10 % H₂SO₄ z dodatkiem ~0,01g tlenku manganu IV przez 1 godzinę. Proces prowadzono w temp. 60 °C.

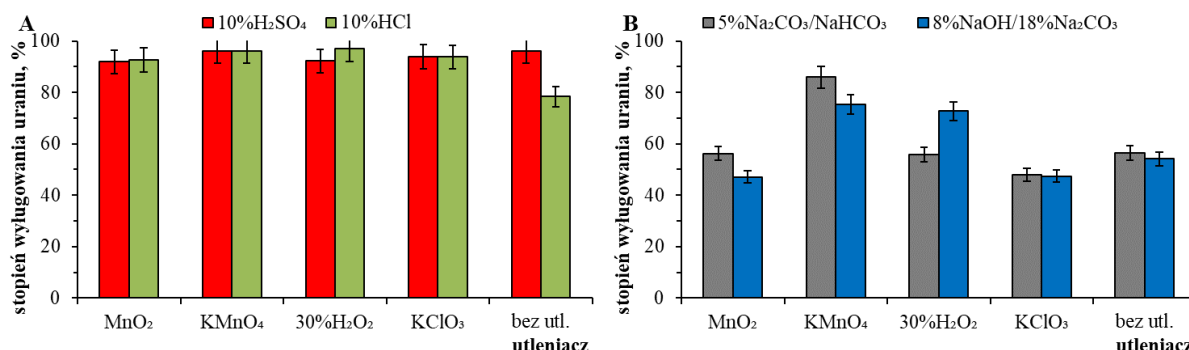
Wyniki ekstrakcji uranu z próbki rudy przedstawiono na rysunku 9. Najwyższy stopień ekstrakcji uranu z fazy stałej otrzymano dla stosunku ciało stałe/ciecz 1:8 i kolejne eksperymenty były prowadzone dla takiej proporcji.



Rysunek 9. Stopień wylugowania uranu z próbki 21/10/141 za pomocą 10 % H_2SO_4/MnO_2 , przy różnym stosunku objętości fazy ciekłej do masy rudy, 1 godzina, 60 °C

III.3.3.2. Wpływ dodatku i rodzaju utleniacza

Kolejnym parametrem, który optymalizowano w procesie ługowania uranu było znalezienie efektywnego utleniacza. W tym celu przeprowadzono serię badań na jednej próbce piaskowca - 21/10/169. Do badań wytypowano 4 komercyjnie dostępne utleniacze: MnO_2 , $KMnO_4$, $KClO_3$ oraz 30 % H_2O_2 (~0,01g dla utleniacza stałego oraz 0,5 cm³ utleniacza ciekłego), a jako czynniki ługujące zastosowano 10 % H_2SO_4 , 10 % HCl , 5 % Na_2CO_3 /5 % $NaHCO_3$, 8 % $NaOH$ /18 % Na_2CO_3 . Wyniki eksperymentów przedstawiono na rysunku 10.



Rysunek 10. Stopień wylugowania uranu z próbki 21/10/169, po czasie 1 godziny, w temperaturze 60 °C, przy użyciu ekstrahentów a – o charakterze kwasowym, B – o charakterze alkalicznym

W przypadku ługowania kwasami nie zaobserwowano znacznego wpływu zastosowanego utleniacza na wydajność ługowania uranu. Jak opisano wcześniej, rolą utleniacza jest utlenienie jonów żelazowych (Fe^{2+}) do jonów żelazowych (Fe^{3+}). Jon żelazowy jest środkiem zdolnym utlenić wszystkie formy uranu znajdujące się w materiale skalnym do formy łatwo rozpuszczalnej w wodzie tj. uranu na +VI stopniu utlenienia (patrz I.3.2.1. równanie 2).

W skałach macierzystych oprócz żelaza na +II stopniu utlenienia występuje również żelazo na +III stopniu utlenienia, dlatego w procesie roztwarzania skał w kwasie część jonów Fe^{3+}

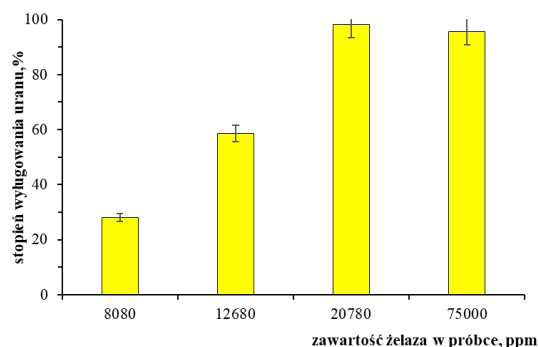
przechodzi do roztworu stając się utleniaczem dla uranu. Dodatkowo kwas siarkowy jest utleniaczem zdolnym do utlenienia części jonów Fe^{2+} . Można to zaobserwować w procesach prowadzonych bez dodatku utleniacza. Stopień wyługowania uranu z próbki ługowanej kwasem solnym był niższy (78 %) niż gdy zastosowano kwas siarkowy (96 %).

W procesach ekstrakcji rud roztworami alkalicznymi otrzymano niższe stopnie wyługowania uranu niż w przypadku zastosowania ekstrahentów kwasowych. Dla roztworu 5 % Na_2CO_3 /5 % NaHCO_3 uzyskano stopnie ekstrakcji uranu rzędu ~50 % dla takich utleniaczy jak MnO_2 , KClO_3 , H_2O_2 oraz bez stosowania utleniacza, natomiast przy zastosowaniu KMnO_4 stopień wyługowania wzrósł i wynosił 86 %. Dla roztworu 8 % NaOH /18 % Na_2CO_3 uzyskano podobne stopnie odzysku uranu jak dla pierwszego ekstrahenta alkalicznego, jednakże tu zarówno dla KMnO_4 jak i H_2O_2 jako utleniaczy uzyskano stopnie ekstrakcji tego metalu przekraczające odpowiednio 70 % i 80 %

W środowisku alkalicznym, gdzie mechanizm utleniania uranu jest inny, najlepiej sprawdzają się takie utleniacze jak manganian(VII)potasu oraz nadtlenek wodoru (patrz I.3.2.2. równanie 7-9).

Ponadto kwas zwiększa stopień roztwarzania minerałów, co wpływa na zwiększenie ekspozycji minerałów uranowych i skutkuje wyższym stopniem wyługowania tego metalu w porównaniu z ługowaniem alkalicznym.

Dla próbki 21/10/169 osiągnięto wysoki stopień ekstrakcji uranu za pomocą 10 % H_2SO_4 bez dodatku utleniacza. W związku z tym zdecydowano sprawdzić, jaki jest wpływ zawartości żelaza w próbce piaskowca na wydajność wyługowania uranu. W tym celu przeprowadzono badania ługowania 4 próbek skalnych o różnej zawartości żelaza (21/10/138 – 8080 ppm, 21/10/140 – 12680 ppm, 21/10/166 – 75000 ppm oraz 21/10/169 – 20780 ppm) bez dodatku utleniacza. Wyniki eksperymentów przedstawiono na rysunku 11. Uzyskane wyniki wskazują, że im większa zawartość żelaza w wyjściowym materiale skalnym, tym większe jest prawdopodobieństwo wystąpienia żelaza na +III stopniu utlenienia, co przyczyni się do obniżenia ilości użytego utleniacza (czyli wpływa na obniżenie kosztów procesu).



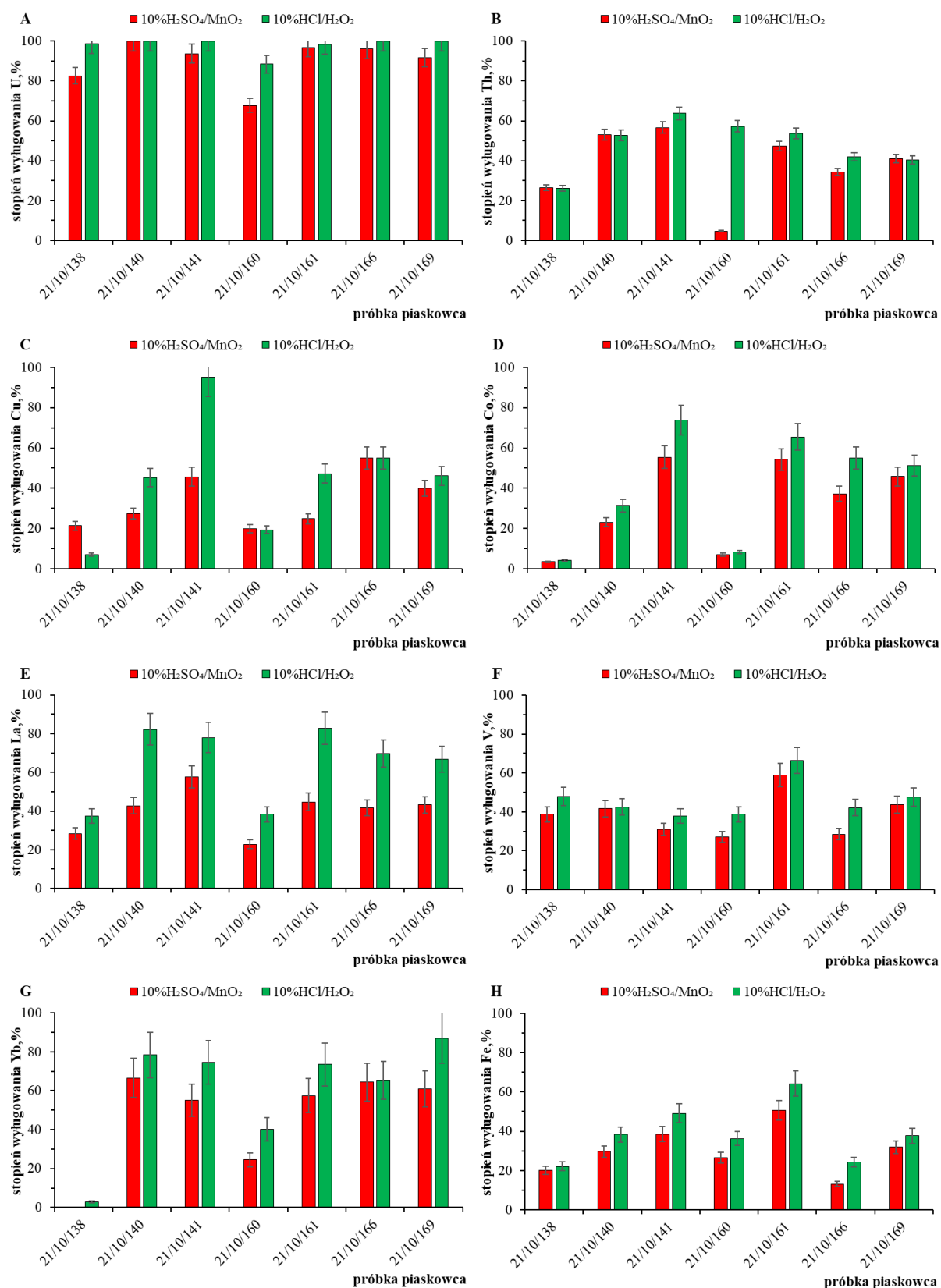
Rysunek 11. Stopień wylugowania uranu z surowego materiału skalnego z użyciem 10 % H_2SO_4 bez dodatku utleniacza w zależności od zawartości żelaza w próbce piaskowca, po czasie 1 godziny, w temperaturze 60°C

III.3.3.3. Wpływ składu mieszaniny ługującej na odzysk metali z materiałów skalnych

Ługowanie kwasowe metali z piaskowców

W trakcie eksperymentów badano wpływ takich parametrów jak: rodzaj i stężenie czynnika ekstrahującego, temperatura procesu oraz rodzaj próbki piaskowca na wydajność ługowania metali z surowców.

W pierwszym etapie badań testowano dwa różne czynniki ekstrahujące przy zachowaniu jednego stężenia procentowego: 10 % H_2SO_4/MnO_2 oraz 10 % HCl/H_2O_2 . Jako utleniacz dla kwasu siarkowego wybrano tlenek manganu IV, jako kontynuację wcześniejszych prac badawczych zespołu [31]. Dla ługowania kwasem solnym wybrano perhydrol, który jest tani, łatwo dostępny, a w środowisku kwaśnym produktem jego rozpadu jest woda (neutralna dla środowiska naturalnego). Badania prowadzono w temperaturze 60 °C. Ługowaniu poddano próbki piaskowca 21/10/138, 21/10/140, 21/10/141, 21/10/160, 21/10/161, 21/10/166 oraz 21/10/169 (rysunek 12).



Rysunek 12. Stopnie wyługowania metali z próbek piaskowców syneklizy perybaltyckiej z wykorzystaniem ekstrahenta kwasowego w temperaturze 60 °C, przez 1 godzinę. a - uran; B-tor; C-miedź; D-kobalt, E-lantan; F-wanad; G-iterb, H-żelazo.

W eksperymentach zaobserwowano różnice w wydajnościach wyługowania poszczególnych metali zarówno w zależności od miejsca pochodzenia danej próbki, jak i zastosowanego ekstrahenta.

Uran ługował się z wydajnością od 69 % (próbka 21/10/160) do ~100 % (próbka 21/10/140) przy zastosowaniu kwasu siarkowego, natomiast kwasem solnym ługował się z wydajnością od 88 % (próbka 21/10/160) do ~100 % (próbki 21/10/140, 21/10/141, 21/10/166 oraz 21/10/169). Zaobserwowano, że w przypadku ługowania kwasem solnym stopnie wyługowania uranu dla wszystkich badanych próbek były wyraźnie wyższe.

Tor ługował się z wydajnością od 5 % (próbka 21/10/160) do ~57 % (próbka 21/10/141) przy zastosowaniu kwasu siarkowego, natomiast kwasem solnym ługował się z wydajnością od 26 % (próbka 21/10/138) do 64 % (próbka 21/10/141). Zaobserwowano, że w przypadku ługowania kwasem solnym stopnie wyługowania toru z próbek 21/10/141, 21/10/160 oraz 21/10/166 są wyraźnie wyższe, natomiast dla próbek 21/10/138, 21/10/140, 21/10/169 wydajność wyługowania toru jest praktycznie taka sama jak dla kwasu siarkowego.

Miedź ługowała się z wydajnością od 20% (próbka 21/10/160) do 55 % (próbka 21/10/166) przy zastosowaniu kwasu siarkowego, natomiast dla kwasu solnego ługowała się z wydajnością od 7 % (próbka 21/10/138) do 95 % (próbka 21/10/141). Zaobserwowano, że w przypadku ługowania kwasem solnym stopnie wyługowania miedzi z próbek 21/10/140, 21/10/141, 21/10/161 oraz 21/10/169 są wyższe, natomiast dla próbki 21/10/138 wydajność wyługowania miedzi jest niższa w porównaniu do wydajności ługowania kwasem siarkowym. Dla próbek 21/10/160 oraz 21/10/166 wydajność wyługowania miedzi są takie same.

Kobalt ługował się z wydajnością od 4 % (próbka 21/10/138) do 56 % (próbka 21/10/141) przy zastosowaniu kwasu siarkowego, natomiast ługowanie kwasem solnym zachodziło z wydajnością od 4 % (próbka 21/10/138) do 74 % (próbka 21/10/141). Zaobserwowano, że w przypadku ługowania kwasem solnym stopnie wyługowania kobaltu z próbek 21/10/140, 21/10/141, 21/10/161, 21/10/166 oraz 21/10/169 są wyższe. Dla próbek 21/10/138 oraz 21/10/160 wydajność wyługowania kobaltu pozostawała praktycznie bez zmian.

Lantan ługował się z wydajnością od 21 % (próbka 21/10/160) do 58 % (próbka 21/10/141) przy zastosowaniu kwasu siarkowego, natomiast dla kwasu solnego ługował się z wydajnością od 37 % (próbka 21/10/138) do 83 % (próbka 21/10/161). Zaobserwowano, że w przypadku ługowania kwasem solnym stopnie wyługowania lantanu ze wszystkich badanych próbek są wyraźnie wyższe.

Wanad ługował się z wydajnością od 23 % (próbka 21/10/160) do 59 % (próbka 21/10/161) przy zastosowaniu kwasu siarkowego, natomiast dla kwasu solnego ługował się z wydajnością

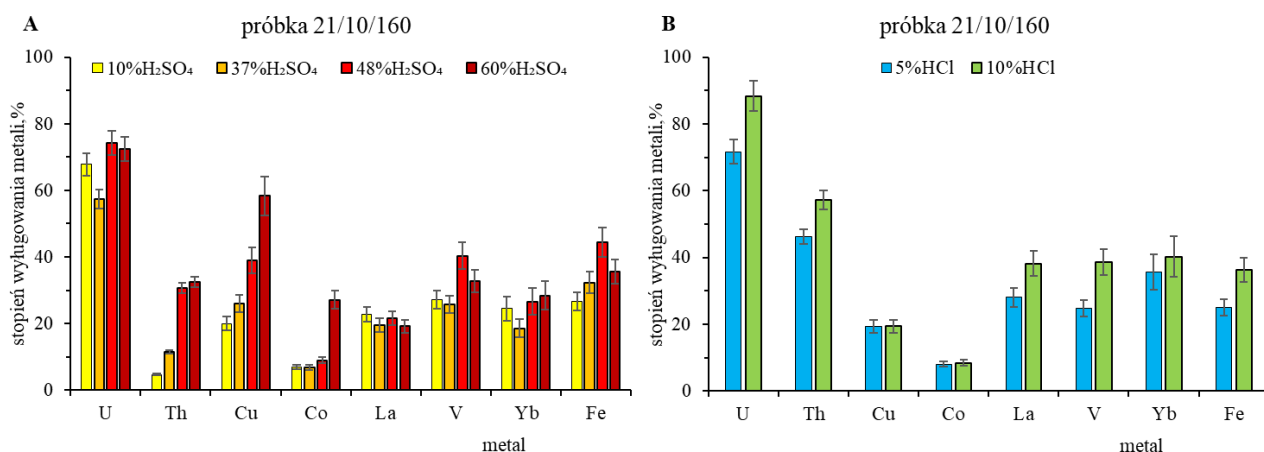
od 38 % (próbka 21/10/141) do 66 % (próbka 21/10/161). Zaobserwowano, że w przypadku ługowania kwasem solnym stopnie wyługowania wanadu z próbek 21/10/138, 21/10/141, 21/10/160, 21/10/161, 21/10/166 oraz 21/10/169 są nieco wyższe, natomiast dla próbki 21/10/140 wydajności wyługowania wanadu są takie same jak wydajności ługowania kwasem siarkowym.

Iterb ługował się z wydajnością od 0 % (próbka 21/10/138) do 67 % (próbka 21/10/140) przy zastosowaniu kwasu siarkowego, natomiast dla kwasu solnego ługował się z wydajnością od 3 % (próbka 21/10/138) do 87 % (próbka 21/10/169). Zaobserwowano, że w przypadku ługowania kwasem solnym stopnie wyługowania iterbu z próbek, 21/10/140, 21/10/141, 21/10/160, 21/10/161 oraz 21/10/169 są wyraźnie wyższe, natomiast z próbek 21/10/138 oraz 21/10/166 wydajność wyługowania iterbu pozostawała praktycznie bez zmian.

Żelazo ługowało się z wydajnością od 13 % (próbka 21/10/166) do 51 % (próbka 21/10/161) przy zastosowaniu kwasu siarkowego, natomiast wydajność ługowania kwasem solnym wynosiła od 21 % (próbka 21/10/138) do 64 % (próbka 21/10/161). Zaobserwowano, że w przypadku ługowania kwasem solnym stopnie wyługowania żelaza ze wszystkich badanych próbek wyraźnie wzrosły.

Podsumowując, wyższe wydajności wyługowania metali z próbek osiągnięto gdy zastosowano kwas solny. Jest to zapewne związane z faktem, że kompleksy chlorkowe wszystkich badanych metali lepiej rozpuszczają się w wodzie, niż ich formy siarczanowe.

Ze względu na duże różnice w wydajnościach wyługowania poszczególnych metali postanowiono sprawdzić, jak stężenie czynnika ekstrahującego wpływa na odzysk metali z badanego materiału. Do analiz wybrano próbkę 21/10/160. W tym celu przygotowano kwasy o następujących stężeniach: 10 % H_2SO_4 , 37 % H_2SO_4 , 48 % H_2SO_4 , 60 % H_2SO_4 , 5 % HCl oraz 10 % HCl . W eksperymentach z kwasem siarkowym zawsze stosowano MnO_2 jako utleniacz, natomiast w eksperymentach, w których HCl był środkiem ługującym stosowano 30 % H_2O_2 . Wyniki badań przedstawiono na rysunku 13.



Rysunek 13. Stopnie wyługowania metali z próbki 21/10/160 z wykorzystaniem ekstrahenta kwasowego, w temperaturze 60 °C i w czasie 1 godziny, a – dla H₂SO₄; B – dla HCl

Zaobserwowano wpływ stężenia ekstrahenta kwasowego na wydajność wyługowania metali. W przypadku kwasu siarkowego najwyższe stopnie wyługowania takich metali jak: uran (74 %), wanad (40 %) i żelazo (45 %) zaobserwowano dla 48 % H₂SO₄. natomiast miedź (58 %), tor (33 %) i kobalt (27 %) najlepiej ługowały się za pomocą 60 % H₂SO₄.

Różnice w stopniach przejścia metali do roztworów były zapewne związane z różnymi formami chemicznymi i krystalicznymi tych metali w minerałach. Kwas siarkowy VI jest zdolny roztwarzać większość soli już przy stężeniu 10 % H₂SO₄, a wzrost stężenia tego kwasu powoduje, iż staje się silniejszym utleniaczem oraz staje się silnie higroskopijny. Dlatego też możliwe, że do roztworu chętniej przechodziły te metale, których formy utlenione są lepiej rozpuszczalne w wodzie. Również ze względu na właściwości higroskopijne tego kwasu w wyższych stężeniach możliwe jest uwalnianie wody z kryształów minerałów, co za tym idzie ich niszczenie, przez co metal swobodniej może być uwolniony do roztworu.

Ze względu na wysoką korozyjność kwasu siarkowego przy wyższych stężeniach oraz przy braku znaczącego wzrostu wydajności odzysku większości metali (wraz ze wzrostem stężenia kwasu) podjęto decyzję, aby w dalszych badaniach nie stosować roztworu o stężeniu wyższym niż 10 %.

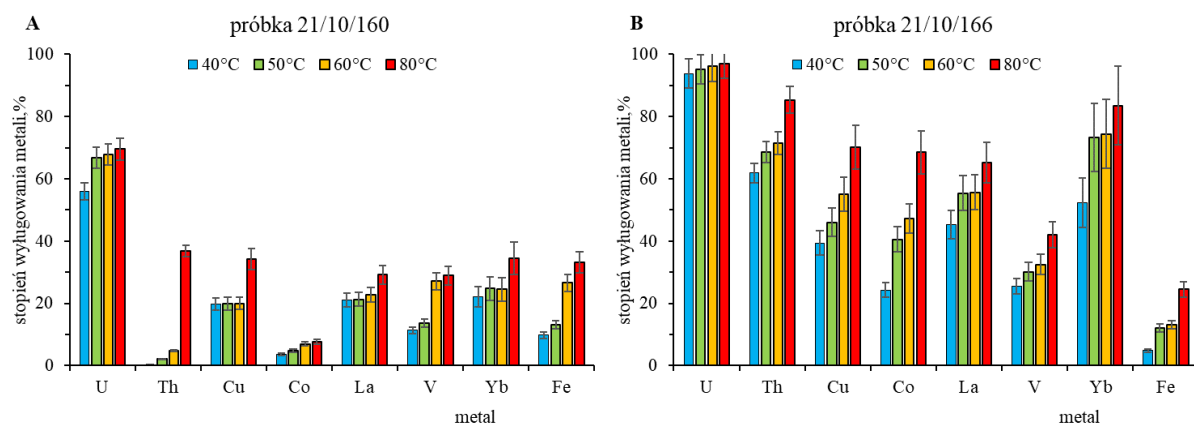
W procesach ługowania kwasem solnym w przypadku roztworu o wyższym stężeniu lepiej ługowały się takie metale jak uran (88 %), tor (57 %), lantan (38 %), wanad (39 %), iterb (40 %) i żelazo (36 %). Stopnie wyługowania miedzi i kobaltu były praktycznie takie same dla obu zastosowanych stężeń kwasu solnego i wynosiły dla Cu ok. 19 %, a dla Co ok. 8 %.

Kwas solny nie posiada właściwości utleniających, dlatego wzrost wydajności odzysku metali gdy zastosowano kwas o wyższym stężeniu był związany z wyższą siłą jonową oraz większą dostępnością kationów H₃O⁺, które miały wpływ na trawienie minerałów. Ze względu na

lotność kwasu solnego oraz możliwość tworzenia mgieł w wyższych stężeniach nie stosowano stężenia wyższego niż 10 % HCl.

Zaobserwowano, że w procesach ługowania 10 % HCl, metale takie jak uran, tor, lantan, wanad, iterb oraz żelazo ługowały się zdecydowanie lepiej, niż w przypadku ługowania 10 % H₂SO₄. Różnica w stopniu wyługowania dla porównywanych metod ługowania wynosiła ponad 10 %. Miedź oraz kobalt były ługowane z podobną wydajnością przez oba kwasy.

Wszystkie powyżej opisane badania (rodział III.3.3.1. – III.3.3.3) były prowadzone w temperaturze 60°C. Postanowiono również sprawdzić, czy w innych temperaturach metale będą się ługowały z podobną wydajnością. W tym celu dwie próbki piaskowców 21/10/160 oraz 21/10/166 poddano ługowaniu za pomocą 10 % H₂SO₄ w temperaturze 40 °C, 50 °C, 60 °C oraz 80 °C. Jako utleniacz zastosowano MnO₂. Na rysunku 14 przedstawiono wyniki tych eksperymentów.



Rysunek 14. Stopnie wyługowania metali z próbki 21/10/160 – A oraz 21/10/166 – B z wykorzystaniem 10 % H₂SO₄/MnO₂, w temperaturach 40 °C, 50 °C, 60 °C oraz 80 °C, w czasie 1 godziny.

Zaobserwowano wpływ temperatury na stopień wyługowania wszystkich badanych metali.

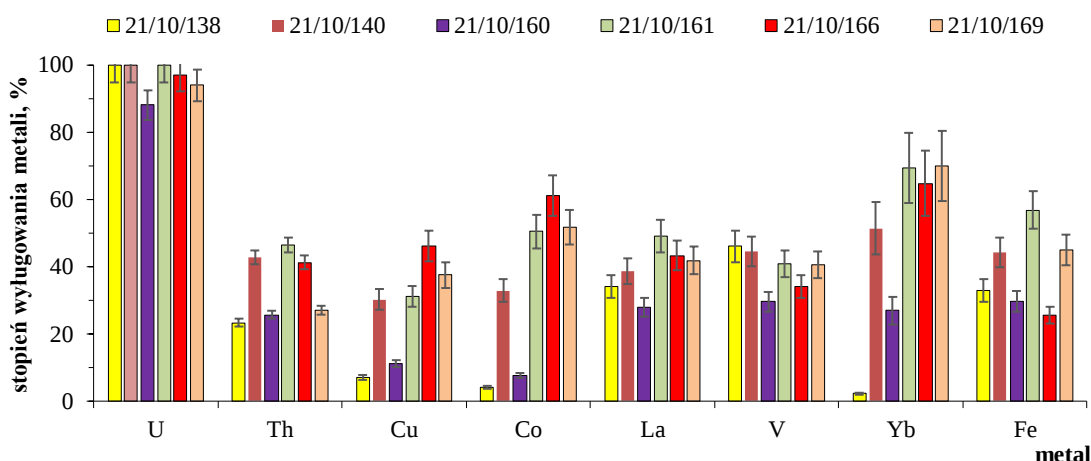
Dla próbki 21/10/160 stopnie wyługowania metali wynosiły: U-56 %, Th-0,3 %, Cu-20 %, Co-4 %, La-21 %, V-11 %, Yb-22 %, Fe-10 % dla temperatury 40 °C i rosły wraz ze wzrostem temperatury. W temperaturze 80 °C wynosiły one U-70 %, Th-37 %, Cu-34 %, Co-8 %, La-29 %, V-29 %, Yb-35 %, Fe-33 %.

Dla próbki 21/10/166 stopnie wyługowanych metali były o wiele wyższe niż dla próbki 21/10/160 i wynosiły odpowiednio U-94 %, Th-62 %, Cu-39 %, Co-24 %, La-45 %, V-26 %, Yb-52 %, Fe-5 % dla temperatury 40 °C i wszystkie rosły wraz z temperaturą. W temperaturze 80 °C stopnie wyługowania metali wynosiły U-97 %, Th-85 %, Cu-70 %, Co-69 %, La-65 %, V-42 %, Yb-84 % oraz Fe-25 %.

Najwyższy wzrost w wydajności wylugowania metali zaobserwowano między temperaturą 60 °C i 80 °C. We wszystkich kolejnych eksperymentach zdecydowano nie przekraczać temperatury 60 °C, ze względu na stratę wody związaną z jej parowaniem z przestrzeni reakcyjnej w wyższych temperaturach.

W kolejnym etapie prac zbadano wpływ prażenia piaskowców przed ich ługowaniem, na proces odzysku metali z rudy. Próbkę umieszczano w piecu muflowym, który następnie był ogrzewany do temperatury 550 °C z szybkością 10 °C/min. Piaskowce kalcynowano w takich warunkach przez 4 godziny, a następnie studzono piec. Po kalcynacji próbki ważono i stwierdzono, że ubytek masy wynosił nie więcej niż 5 %, stąd wniosek, że zawartość wody i materii organicznej w próbkach była niewielka. Woda całkowicie uwalniana jest w ok. 200 °C, a materia organiczna całkowicie utlenia się w temp. 550 °C. Dodatkowo wszystkie próbki po prażeniu zmieniły kolor na barwę ceglaną, co świadczy o utlenieniu się związków żelaza do +III stopnia utlenienia.

Po wyprażeniu próbki ługowano mieszaniną 10 % H_2SO_4/MnO_2 , w temperaturze 60 °C, przez 1 godzinę. Wyniki badań przedstawiono w na rysunku 15.



Rysunek 15. Stopnie wylugowania metali z próbek prażonych w 550 °C z wykorzystaniem 10 % H_2SO_4/MnO_2 , w temperaturze 60 °C, przez 1 godzinę

Wpływ prażenia piaskowców na stopień wylugowania metali zaobserwowano praktycznie dla wszystkich badanych próbek. Wzrost stopnia ekstrakcji (w porównaniu do eksperymentu bez prażenia próbek – rysunek 12) zaobserwowano dla wszystkich próbek dla uranu (od 0 do 20 %) oraz dla żelaza (od 3 do 15 %). Dla pozostałych metali zależność prażenia nie była już jednoznaczna. Spadek stopnia wylugowania toru zaobserwowano dla próbki 21/10/138, 21/10/140, 21/10/161 oraz 21/10/169 (między 1 a 14 %), natomiast wzrost dla próbki 21/10/160 (21 %) oraz 21/10/166 (7 %). Miedź ługowała się w niższym stopniu dla próbek 21/10/138 (o 14 %), 21/10/160 (o 9 %), 21/10/166 (o 9 %) oraz 21/10/169 (o 3 %), natomiast w wyższym dla próbek 21/10/140 (o 3%) oraz 21/10/161 (o 6 %). Dla kobaltu zaobserwowano wzrost

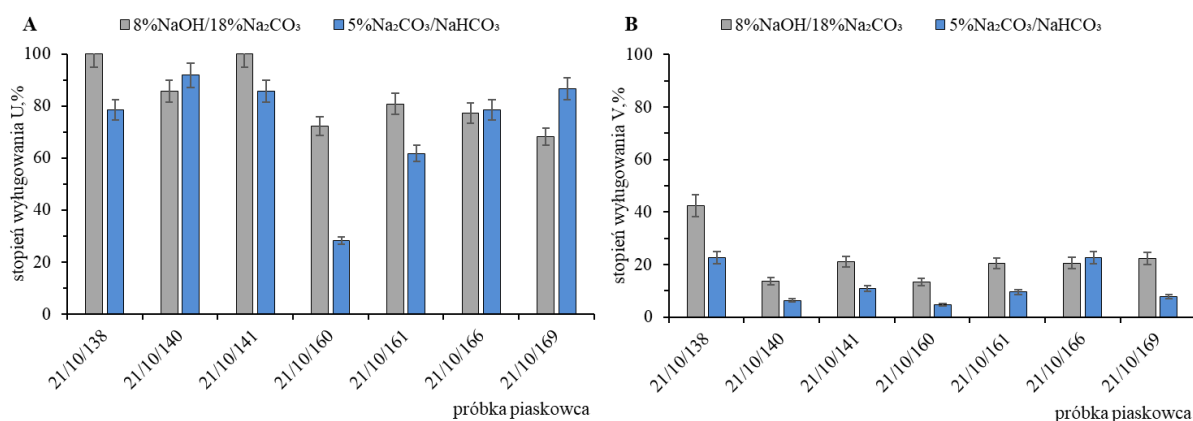
stopnia wyługowania (od 1 do 24 %) dla większości próbek, natomiast dla próbki 21/10/160 zaobserwowano spadek stopnia wyługowania wynoszący 4 %. Niewielki wzrost stopnia wyługowania lantanu (od 2 do 6 %) zaobserwowano dla próbek 21/10/138, 21/10/160, 21/10/161 oraz 21/10/166, tymczasem dla próbki 21/10/140 i 21/10/169 odnotowano niewielki spadek w stopniu wyługowania wynoszący odpowiednio 4 % oraz 1 %. Dla próbki 21/10/140 zaobserwowano spadek w stopniu wyługowania iterbu wynoszący 15 %. Dla pozostałych próbek stopień wyługowania tego metalu nieznacznie wzrósł – od 0,5 do 12 %.

Pomimo wzrostu stopnia wyługowania uranu, prażenie próbek piaskowców syneklizy perybałtyckiej nie jest procesem wskazanym przed ich ługowaniem, ze względu na dodatkowe koszty procesowe.

Ługowanie alkaliczne metali z piaskowców

W kolejnym etapie prac testowano wpływ różnych wariantów ługowania alkalicznego na stopień wyługowania wszystkich badanych metali. Zastosowano dwa typy ekstrahentów alkalicznych. W pierwszym wariantcie zastosowano rozpuszczalne węglany do ekstrakcji uranu z piaskowców, czyli metodą stosowaną przemysłowo. Drugim wariantem było zastosowanie mieszanych roztworów wodorotlenku sodu oraz rozpuszczalnych węglanów. Badano wpływ użycia różnych kombinacji ekstrahentów alkalicznych oraz ich stężenia na stopień wyługowania metali.

Na początku zbadano wpływ rodzaju zastosowanego ekstrahenta na przebieg procesu ługowania. Próbki mineralne 21/10/138, 21/10/140, 21/10/141, 21/10/160, 21/10/161, 21/10/166 oraz 21/10/169 potraktowano dwoma różnymi mieszaninami ługującymi: 5%Na₂CO₃/5 % NaHCO₃ z dodatkiem KMnO₄ oraz 8 % NaOH/18 % Na₂CO₃ z dodatkiem 30 % H₂O₂. Proces prowadzono w temperaturze 60 °C, w czasie 1 godziny przy prędkości mieszania 500 rpm. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 16.



Rysunek 16. Stopnie wylugowania metali z próbek piaskowców syneklizy perybałtyckiej z wykorzystaniem ekstrahenta alkalicznego, temperatura 60 °C, czas 1 godzina. : A-stopień wylugowania uranu ; B- stopień wylugowania wanadu

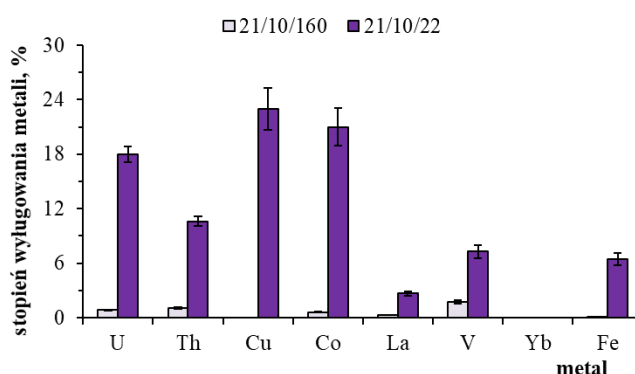
W procesie ługowania metali z próbek alkaicznym roztworem 8 % NaOH/18 % Na₂CO₃ otrzymano wysokie wydajności ekstrakcji uranu, powyżej 72 % (średnio 83 %). Oprócz uranu z piaskowców ługował się tylko jeden pierwiastek – wanad, a odzysk tego metalu zawierał się w granicach 13-42 % (średnio 22 %).

Ługowanie uranu mieszaniną 5 % Na₂CO₃/5 % NaHCO₃ zachodzi z niższymi wydajnościami 28-92 % (średnio 73 %). Również w tym przypadku obok uranu ługował się tylko jeden pierwiastek – wanad, z wydajnością 5-23 % (średnio 12 %). Wyższe wydajności wylugowania metali roztworem 8 % NaOH/18 % Na₂CO₃ można tłumaczyć wysoko agresywnym środowiskiem alkalicznym. Minerale krzemianowe roztwarzają się częściowo pod wpływem roztworu NaOH. Dzięki temu procesowi zwiększa się dostępność minerałów uranowych dla utleniacza i jonów CO_3^{2-} , które szybko kompleksują jony uranowe tworząc $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. Zaletą ługowania alkalicznego jest wysoka selektywność. Z badanych materiałów ługowały się tylko uran i wanad. Dlatego główny produkt – uran można łatwiej oddzielić od metali towarzyszących, niż w przypadku mieszaniny po ługowaniu kwasowym. Wadą stosowania KMnO₄ jako utleniacza w procesach ługowania alkalicznego jest wprowadzanie dodatkowego metalu, który jest obecny w roztworze potrawiennym. Ługowanie metodą alkaliczną jest wskazane w przypadku gdy materiał zawiera znaczną ilość minerałów wapnia (tzw. liczba wapniowa) oraz magnezu (dolomitu) (patrz rozdział I.3.2.2.). W przypadku piaskowców syneklizy perybałtyckiej zasadność zastosowania ługowania alkalicznego mogłaby mieć uzasadnienie raczej środowiskowe niż ze względu na wysoką zawartość wyżej wymienionych minerałów.

Warunkiem zastosowania ekstrahentów alkalicznych byłaby również decyzja, że przy odzysku nie byłyby rozpatrywane metale inne niż wanad i uran.

Porównanie wymywania metali z piaskowców oraz łupków dictyonemowych

Ze względu na wysokie koszty wydobycia rudy oraz ekstrakcji metali sprawdzono, czy jest możliwość prowadzenia odzysku metali zarówno z piaskowców syneklizy perybałtyckiej, jak i łupków dictyonemowych obniżenia podlaskiego w łagodniejszych warunkach – aby obniżyć koszty procesowe. W tym celu wybrano dwie próbki: 21/10/160 (próbka piaskowca) oraz 21/10/22 (próbka łupka), które potraktowano roztworem HNO_3 o $\text{pH}=3$, o parametrach zbliżonych do wody deszczowej. Wyniki eksperymentu przedstawiono na rysunku 17.



Rysunek 17. Porównanie stopnia wylugowania metali z piaskowców syneklizy perybałtyckiej (21/10/160) oraz łupków dictyonemowych obniżenia podlaskiego (21/10/22) roztworem kwasu azotowego, pH 3, przez 1 godzinę, w temperaturze pokojowej (500 rpm)

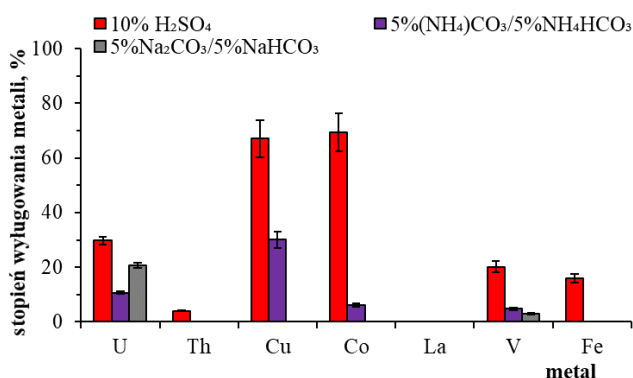
Eksperyment pokazał, że stopnie ekstrakcji takich metali jak U-18 %, Th-11 %, Cu-23 %, Co-21 %, La-3 %, V-7 % oraz Fe-6 % są wyższe dla próbki łupków dictyonemowych. Stopnie ekstrakcji metali z piaskowców są dużo niższe i wynoszą: U-1 %, Th-1 %, Cu-0 %, Co-1 %, La-0 %, V-2 % oraz Fe-0 %. Iterb nie wymywał się z obu próbek w zadanych warunkach.

Po analizie wyników eksperymentu można stwierdzić, że z wyjątkiem iterbu próbka łupków dictyonemowych zawierała więcej łatwo wymywalnych frakcji wszystkich metali. Najprawdopodobniej jest to spowodowane faktem, iż próbki łupków dictyonemowych zawierają więcej frakcji metaloorganicznych oraz soli kwasów organicznych mogących łatwiej przechodzić do roztworu. Innym wytłumaczeniem mogłoby być to, że w próbkach łupków większa ilość uranu mineralnego jest na +VI stopniu utlenienia. Jednak jest to mało prawdopodobne, gdyż łupki dictyonemowe zawierają znaczącą ilość substancji organicznych, będących reduktorami.

III.3.4. Ługowanie surowców miedzionośnych

Po serii badań piaskowców syneklizy perybałtyckiej sprawdzono, czy te same metody można zastosować do odzysku metali z surowców miedzionośnych. Podobnie jak w poprzednich eksperymentach, badano odzysk metali takich jak: uran, tor, miedź, kobalt, lantan, wanad oraz żelazo.

Do ługowania metali z próbki RM zastosowano ekstrahenty kwasowe i alkaliczne: 10 % H_2SO_4 , 5 % Na_2CO_3 /5 % NaHCO_3 oraz ekstrahent zawierający amoniak w postaci 5 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ /5 % $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$. Zastosowanie związków amonowych było spowodowane znacznymi ilościami miedzi w tym surowcu. Do wszystkich mieszanin reakcyjnych dodawano 30 % H_2O_2 jako utleniacz. Wyniki odzysku metali z RM przedstawiono na rysunku 18.

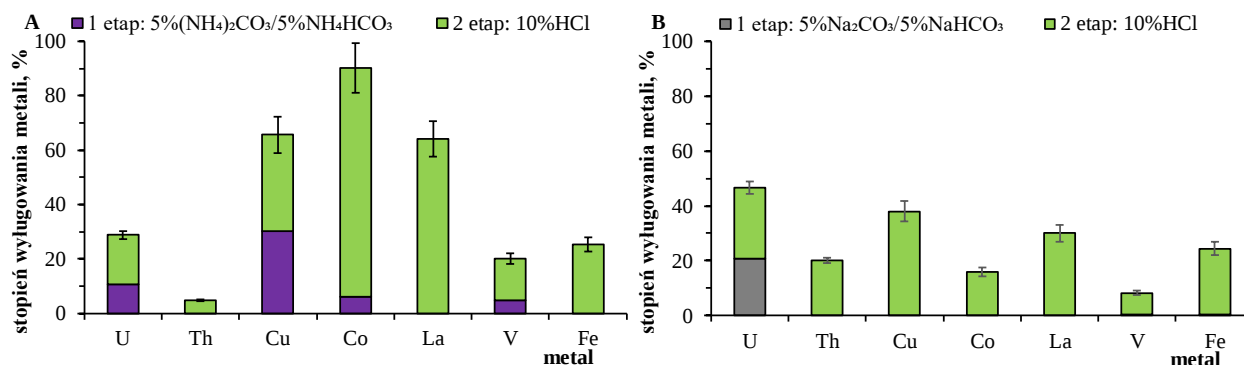


Rysunek 18. Stopień wylugowania metali z RM za pomocą ługowania kwaśnego i alkalicznego, w czasie 1 godziny, w temperaturze 60 °C, 500 rpm

Najwyższy stopień wylugowania uranu (30 %) został osiągnięty dla ługowania 10 % H_2SO_4 . Również inne metale ługowały się z najwyższą wydajnością w tych warunkach (Th-4 %, Cu-67 %, Co-69 %, V-20 % oraz Fe-16 %). W zadanych warunkach nie udało się odzyskać żadnych ilości lantanu.

W przypadku ługowania metali mieszaniną 5 % Na_2CO_3 /5 % NaHCO_3 udało się odzyskać dwa metale uran i wanad, z wydajnością odpowiednio 21 % oraz 3 %. Wydajność ługowania była zdecydowanie niższa niż dla ługowania piaskowców w takich samych warunkach (rysunek 16). Gdy zastosowano do ekstrakcji mieszaninę alkaliczną 5 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ /5 % $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ oprócz uranu i wanadu ługowały się dodatkowo metale, takie jak miedź oraz kobalt. O ile w przypadku pierwszych dwóch metali powstawały kompleksy węglanowe, o tyle w przypadku miedzi i kobaltu czynnikiem ułatwiającym przejście do roztworu był amoniak, jako czynnik kompleksujący te metale. Stopnie ekstrakcji tych metali z RM nie były wyższe niż dla 10 % H_2SO_4 i wynosiły U-11 %, Cu-30 %, Co-6 % oraz V-5 %.

W kolejnym etapie badań sprawdzano możliwość podwójnego ługowania metali w celu zaoszczędzenia kwasu, jak również selektywny odzysk poszczególnych grup metali. W pierwszym etapie przeprowadzono ługowanie alkaliczne z wykorzystaniem mieszaniny węglanów sodu lub amonu, natomiast w drugim etapie zastosowano ługowanie roztworem 10 %HCl. Wyniki eksperymentu przedstawiono na rysunku 19.



Rysunek 19. Stopień wylugowania metali z RM za pomocą podwójnego ługowania: a – 1 etap 5 % (NH₄)₂CO₃/5 % (NH₄)HCO₃, 2 etap 10 % HCl; B – 1 etap 5 % Na₂CO₃/5 % NaHCO₃, 2 etap 10 %HCl, w czasie 1 godziny, w temperaturze 60 °C

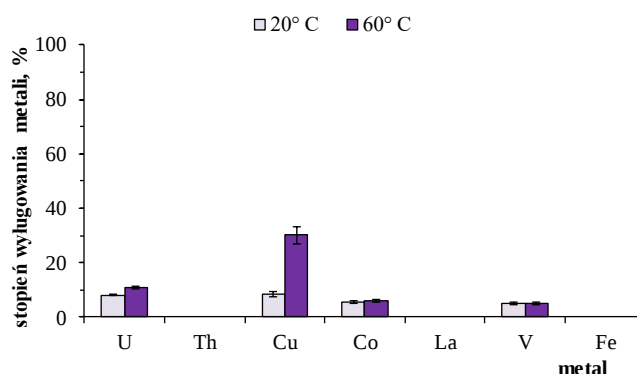
Przy zastosowaniu pierwszej kombinacji roztworów ługujących 5 %(NH₄)₂CO₃/5 %NH₄HCO₃ i 10 %HCl osiągnięto zdecydowanie wyższe stopnie odzysku wszystkich badanych metali (za wyjątkiem uranu) niż dla ługowania jednoetapowego 10 % H₂SO₄ (patrz rysunek 18). Wydajność ekstrakcji metali po pierwszym etapie wynosiła: U-11 %, Cu-30 %, Co-6 %, V-5 %, natomiast całkowity stopień odzysku metali po obu etapach wynosił U-29 %, Th-5 %, Cu-66 %, Co-90 %, La-64 %, V-20 % oraz Fe-25 %.

Odzysk uranu przy zastosowaniu drugiej kombinacji 5 % Na₂CO₃/5 % NaHCO₃ i 10 % HCl roztworów ługujących był wyższy nawet niż uzyskany w procesie ługowania za pomocą H₂SO₄ (rysunek 18). Po pierwszym etapie ekstrakcji, roztworem alkalicznym, zaobserwowano odzysk tylko dwóch metali z wydajnością: U-21 % oraz V-0,3 %. Po obu etapach uzyskano następującą wydajność odzysku metali U-47 %, Th-20 %, Cu-38 %, Co-16 %, La-30 %, V-8 % oraz Fe-24 %.

Zaobserwowano, że obecność amoniaku w roztworze ługującym ma znaczenie dla odzysku poszczególnych metali z RM. Przy zastosowaniu mieszaniny węglanów amonowych spada odzysk uranu (w porównaniu do ługowania za pomocą mieszaniny węglanów sodu), natomiast rośnie wydajność odzysku miedzi, kobaltu oraz wanadu. O ile wzrost wydajności odzysku Cu i Co można tłumaczyć tworzeniem stabilnych, łatwo rozpuszczalnych kompleksów z amoniakiem o tyle niższe wydajności odzysku uranu mogą być związane z częściowym

tworzeniem się trudno rozpuszczalnych kompleksów amonowo-uranylowych, które blokują dalsze przechodzenie uranu do roztworu.

Podobnie jak poprzednio, przy optymalizacji odzysku metali z piaskowców syneklizy perybałtyckiej, również dla rudy miedzi przeprowadzono badania mające na celu zbadanie wpływu temperatury na stopień wylugowania metali w procesie ługowania mieszaniną węglanów amonu (5 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ /5 % NH_4HCO_3), w czasie 1 godziny. Wyniki przedstawiono na rysunku 20.

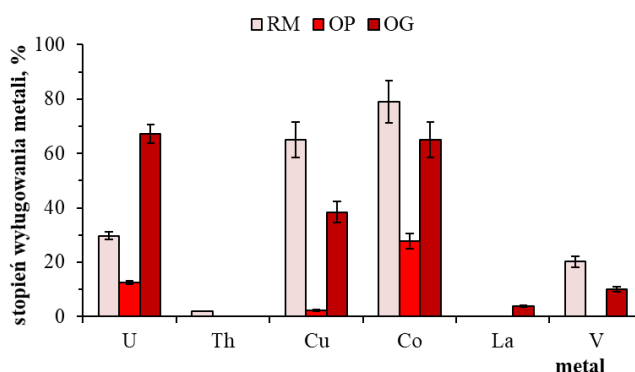


Rysunek 20. Wpływ temperatury procesu na stopień wylugowania metali z RM za pomocą 5 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ / $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, w czasie 1 godziny

Podwyższenie temperatury prowadzenia procesu o 40°C nie miało większego wpływu na stopień wylugowania takich metali, jak uran (niewielki wzrost z 8 % w temperaturze 20 °C do 11 % w temperaturze 60 °C), tymczasem stopnie wylugowania kobaltu oraz wanadu były bez zmian i wynosiły odpowiednio 6 % i 5 %. Wzrost temperatury procesu miał natomiast znaczący wpływ na zwiększenie odzysku miedzi z RM – z 9 % w temp. 20 °C do 30 % w temp. 60 °C.

Te same procedury ługowania metali (jak z RM) zastosowano również do dwóch odpadów z polskiego przemysłu miedziowego. Odpady OP oraz OG ługowano 10 % H_2SO_4 z dodatkiem 30 % H_2O_2 jako utleniacza, w czasie 2 godzin.

Porównanie wyników eksperymentów ługowania dla wszystkich trzech badanych materiałów miedzionośnych zostały przedstawione na rysunku 21.



Rysunek 21. Stopień wylugowania metali z RM, OP oraz OG na drodze ekstrakcji 10 % H_2SO_4/H_2O_2 , w czasie 2 godzin, w temperaturze 60 °C (Fe – brak danych)

Najwyższe stopnie wylugowania uranu oraz lantanu spośród wszystkich badanych próbek z przemysłu miedziowego otrzymano dla odpadu OG. Stopnie odzysku poszczególnych metali dla odpadu OG wynosiły: U-67 %, Th-0 %, Cu-38 %, Co-65 %, La-4 % oraz V-10 %. Natomiast z odpadu poflotacyjnego OP udało się odzyskać tylko trzy metale: U-13 %, Cu-2 % oraz Co-28 %.

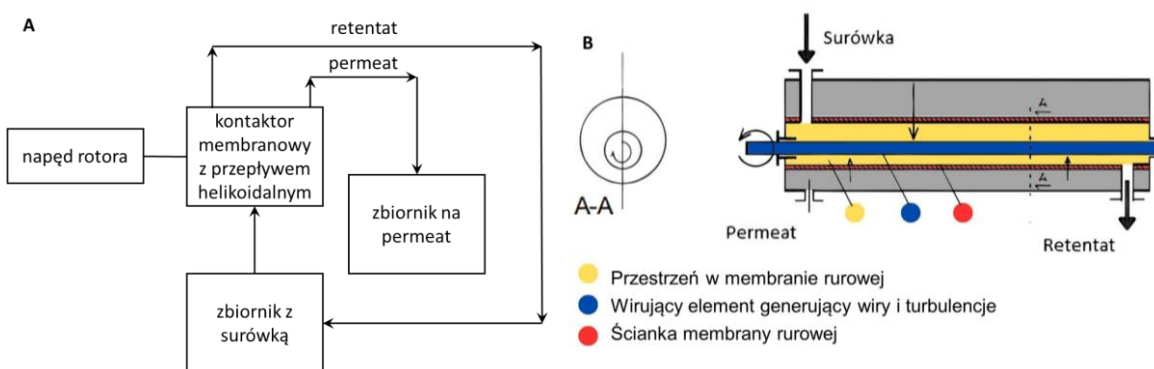
Zaobserwowano natomiast niewielki wpływ czasu ługowania na wydajność odzysku metali w procesie trwającym 2 godziny. Wydajność ługowania Th – spadła z 4 % do 2 % (odpowiednio 1 godzina i 2 godziny), Cu spadła z 67 % do 65 % oraz wydajność ługowania Co wzrosła z 69 % do 79 % po 2 godzinach ługowania. Wydajności odzysku uranu i wanadu nie zmieniły się po wydłużeniu czasu ługowania i wynosiły odpowiednio: U-30 % oraz V-20 %. Podsumowując, można stwierdzić, że wydłużenie czasu ługowania metali z RM o jedną godzinę praktycznie nie ma wpływu na stopnie odzysku badanych metali (za wyjątkiem kobaltu). Ponadto nie zaobserwowano ługowania lantanu zarówno z RM, jak i z OP w zadanych warunkach.

Najwyższy stopień odzysku uranu z OG może być związany z faktem, iż odpady te przez wiele lat przebywały w otwartym zbiorniku (środowisko utleniające), co zwiększyło prawdopodobieństwo utlenienia związków uranu do stopnia +VI oraz związków żelaza (będącego utleniaczem uranu) do +III.

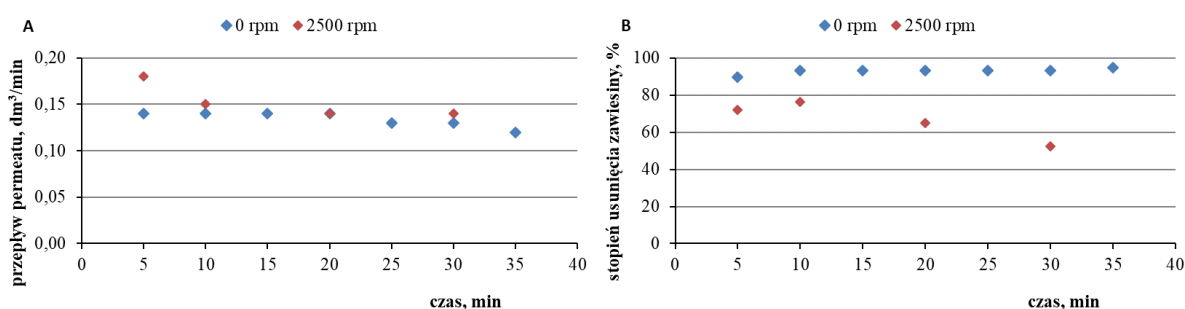
III.3.5. Ługowanie metali z odpadów poflotacyjnych w kontaktorze membranowym

Wszystkie omówione powyżej badania ługowania metali z materiałów mineralnych były wykonywane w reaktorach typu periodycznego. Postanowiono sprawdzić, czy można zwiększyć stopnie odzysku uranu w reaktorze przepływowym.

Badania wykonano z zastosowaniem mikrofiltracyjnego kontaktora membranowego [100]. W aparacie tym badano proces ługowania metali z OP oraz możliwość wykorzystania alternatywnej techniki filtracji zawiesiny – mikrofiltrację membranową. Układ do mikrofiltracji wyposażony był w moduł z przepływem helikoidalnym. W układzie zastosowano metaliczną membranę rurową SIKA-R 0,1 AS (GKN Sinter Metals). Wewnątrz membrany umieszczony był rotor, którego obroty powodują powstanie przepływu helikoidalnego Couette’a-Taylora (rysunek 22). W zbiorniku o pojemności 5 dm³ umieszczono 3 dm³ płynu ługującego (2,95 dm³ kwasu siarkowego o pH 2 wraz z 0,05 dm³ 30 % H₂O₂ oraz 1 g OP). Zbiornik zaopatrzony był w mieszadło mechaniczne, gdzie następowało ługowanie metali z odpadu OP. Po 5 min mieszaninę kierowano do kontaktora membranowego i prowadzono eksperyment pod ciśnieniem 0,5 bar. Nadawa (surówka) podawana była na kontaktor z prędkością 0,5 dm³/min. W trakcie eksperymentu zbierano próbki o objętości 30 cm³ i mierzono ich mętność. Eksperyment prowadzono dla 0 i 2500 obrotów rotora (rysunki 23-24).



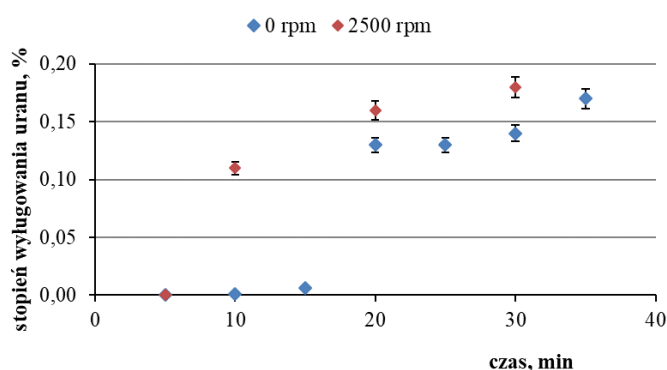
Rysunek 22. Schemat aparatury A: instalacji do mikrofiltracji B: kontaktora membranowego



Rysunek 23. Zmiany przepływu permeatu w czasie, bez obrotów rotora oraz z obrotami rotora 2500 rpm (A), stopień usunięcia cząstek stałych z permeatu w czasie bez obrotów rotora oraz z obrotami rotora 2500 rpm (B)

Zaobserwowano mniejszy spadek przepływu permeatu w czasie dla eksperymentu z obrotami rotora 2500 rpm. Było to związane z tym, że rotor pracując wytwarzał przepływ helikoidalny, który porywał cząstki ciała stałego uniemożliwiając ich osadzanie na membranie. Przy braku

obrotów rotora na membranie wytworzyła się warstwa osadu, tzw. placek filtracyjny, która dodatkowo pełniła funkcję filtra dla cząstek stałych. W tym doświadczeniu zaobserwowano wyższy stopień oczyszczenia płynu z cząstek stałych w porównaniu z eksperymentem, gdzie obroty rotora wynosiły 2500 rpm. Praca rotora uniemożliwiała tworzenia się placka filtracyjnego, dlatego też mniejsze cząstki mogły swobodnie przechodzić przez membranę, co skutkowało niższym stopniem całkowitego usunięcia cząstek stałych zawiesiny.



Rysunek 24. Stopień wylugowania uranu z OP w czasie bez obrotów rotora oraz z obrotami rotora 2500 rpm

Próbka OP okazała się trudno ługowalna w podanych warunkach i stopnie odzysku były niskie. Zaobserwowano nieznacznie wyższe stopnie wylugowania uranu z OP, dla eksperymentu, gdzie rotor pracował na 2500 rpm. Jest to zapewne związane z tym, że praca rotora spowodowała, iż przepływ w kontaktorze był bardziej burzliwy, a co za tym idzie, roztwór był lepiej wymieszany i mógł głębiej spenetrować ziarno ciała stałego. Porównując wyniki ługowania OP bardziej stężonym kwasem siarkowym (rysunek 21), można stwierdzić, że kwas siarkowy o pH = 2 stwarza zbyt łagodne warunki procesu.

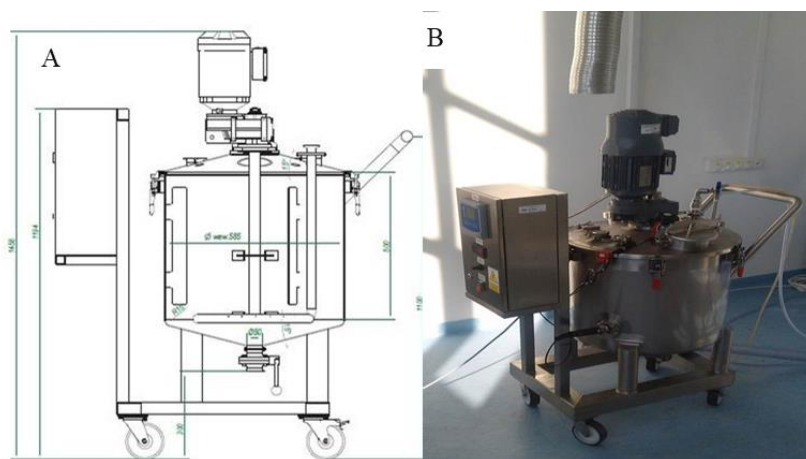
Na podstawie tego eksperymentu można również stwierdzić, że w OP nie ma łatwo wmywanych frakcji uranowych, jak miało to miejsce dla eksperymentu z upkami dictyonemowymi i piaskowcami (rysunek 17).

III.3.6. Ługowanie odpadów uranonośnych z hałdy Radoniów

Innym materiałem analizowanym w ramach tej pracy były odpady uranonośne pochodzące z dawnego kopalnictwa uranu w Polsce, z okolic Sudetów. Uzyskano wystarczającą ilość materiału do przeprowadzenia badań procesu ługowania periodycznego w reaktorze w skali ułamkowo-technicznej. W tabeli 11 przedstawiono parametry procesu, a na rysunku 25 schemat reaktora.

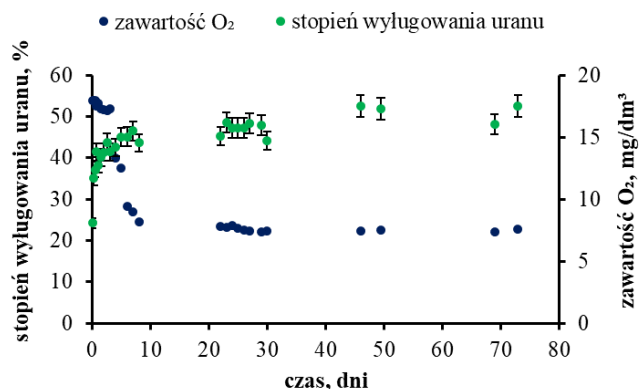
Tabela 11. Warunki prowadzenia procesu ługowania uranu z HR

Reaktor	Pojemność	100 dm ³
	Mieszadło	turbinowe Rushtone'a dwurzędowe
	zakres szybkości obrotów mieszadła	60-250 rpm
	pomiar pH i temperatury	zautomatyzowany
Wsad	Masa	1,2 kg
	czynnik ługujący	5 kg Na ₂ CO ₃
	woda demineralizowana	85 dm ³
	Utleniacz	1dm ³ 30 % H ₂ O ₂
parametry procesu	pH	11
	Temperatura	21-24 °C
	Czas	73 dni



Rysunek 25. A- schemat reaktora – schemat dostawcy technologii Kates sp. z o. o., B – zdjęcie reaktora w trakcie pracy

W pierwszym etapie eksperymentu do reaktora o pojemności 100 dm³ dodano 85 dm³ wody demineralizowanej i ustawiono mieszadło mechaniczne na obroty 250 rpm. W kolejnym kroku dodano porcjami 5 kg Na₂CO₃ i mieszano do momentu całkowitego rozpuszczenia się soli. Następnie dodano 1 dm³ 30 % H₂O₂ i 1,2 kg rudy frakcji 0-0,5 mm. Próbkę do badań pobierano wg porządku: pierwszą po 5 minutach, kolejne 4 w odstępach 6 godzinnych, następne 4 w odstępach 12 godzinnych. Pozostałe próbki pobierano w coraz dłuższych odstępach czasowych (rysunek 26). Eksperyment prowadzono 73 dni. Wraz z pobieraniem próbek do analizy składu wyługowanych metali mierzono natlenienie mieszaniny reakcyjnej oraz pH i temperaturę. Temperatura procesu oscylowała między 21 i 24 °C, natomiast pH wynosiło 11 przez cały czas trwania procesu. Na rysunku 26 przedstawiono wyniki eksperymentu.



Rysunek 26. Stopień wylugowania uranu z odpadowej rudy z HR w czasie 73 dni

W trakcie ługowania metali z surowca skalnego pochodzącego z hałdy Radoniów zaobserwowano ekstrakcję tylko jednego metalu – uranu. W początkowej fazie eksperymentu (do 7 dnia) szybkość ługowania uranu była najwyższa. Po 73 dniu procesu uzyskano 53 % odzysku uranu z HR.

III.4. Badanie procesu wydzielania metali z roztworów potrawiennych metodą chromatografii jonowymiennej

Wydzielanie metali z roztworów potrawiennych realizowano z wykorzystaniem żywic jonowymiennych w procesie wymiany jonowej.

Do badań wybrano cztery żywice anionowymienne typu Dowex1 o różnym stopniu usieciowania i wielkości ziaren. Charakterystykę tych żywic przedstawiono w tabeli 12.

Tabela 12. Charakterystyka wykorzystanych w eksperymentach żywic

Nr	Żywica	Stopień usieciowania	Wielkość ziaren
1	Dowex 1 X10-200 (200-400 mesh)	10 %	20-70 μm
2	Dowex1 X8-400 (200-400 mesh)	8 %	20-70 μm
3	Dowex1 X4-400 (200-400mesh)	4 %	20-70 μm
4	Dowex 1 X4-200 (100-200 mesh)	4 %	70-125 μm

Żywice jonowymienne przed eksperymentem zalewano wodą demineralizowaną, a następnie dekantowano w celu usunięcia pyłów unoszących się na powierzchni wody. Czynność tę powtarzano wielokrotnie, do momentu usunięcia wszystkich pyłów. Następnie sporządzano wodną zawiesinę żywicy jonowymiennej, którą wypełniano szklaną kolumnę chromatograficzną. Tak przygotowane kolumny kondycjonowano poprzez wprowadzenie na żel 10 cm³ 1 M H₂SO₄, i przepłukiwano wodą demineralizowaną do otrzymania odcieku o pH ~7.

III.4.1. Wydzielenie uranu z roztworów uzyskanych po ługowaniu rudy uranowej

Eksperymenty ługowania surowców uranonośnych dostarczyły szereg roztworów potrawiennych, które połączono tworząc Bazowe Roztwory do Badań (BRB). W tabeli 13 przedstawiono sposób przygotowania próbek BRB oraz ich pH.

Dla BRB1 oraz BRB2 zostały zmierzone stężenia jonów siarczanowych (SO_4^{2-}), które wynosiły odpowiednio BRB1 - 0,43 mol/dm³; BRB2 - 0,1 mol/dm³. Pomiary te zostały wykonane w Laboratorium Jądrowych Technik Analitycznych ICHTJ.

Tabela 13. Bazowe Roztwory do Badań

BRB1	1 litr roztworu uzyskano poprzez zmieszanie 20 próbek (po 50 cm ³) różnych roztworów uzyskanych po ługowaniu łupków dictyonemowych kwasem siarkowym	pH = 1,1
BRB2	1 litr roztworu uzyskano poprzez zmieszanie 20 próbek (po 50 cm ³) różnych roztworów uzyskanych po ługowaniu piaskowców syneklizy perybałtyckiej kwasem siarkowym	pH = 1,1
BRB3	80 cm ³ próbki otrzymano przez zmieszanie 4 próbek (po 50 cm ³) różnych roztworów uzyskanych po ługowaniu odpadów ze zbiornika retencyjnego Gilów kwasem siarkowym	pH = 1,1
BRBW1	1 litr roztworu uzyskano poprzez zmieszanie 20 próbek (po 50 cm ³) różnych roztworów uzyskanych po ługowaniu piaskowców syneklizy perybałtyckiej mieszaniną Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	pH = 9,9
BioBRB ^{c)}	Surowy roztwór po bioługowaniu rudy (30 dni) z Radoniowa otrzymany od Laboratorium Jądrowych Technik Analitycznych ICHTJ	pH = 3,3
BioBRB2 ^{c)}	Surowy roztwór po bioługowaniu rudy (180 dni) z Radoniowa otrzymany w Laboratorium Technik Jądrowych ICHTJ	pH = 2,1

^{c)}oba roztwory różniły się skalą procesu oraz czasem ługowania, dlatego zawartość poszczególnych metali jest w nich różna

Następnie zmierzono zawartość poszczególnych metali w przygotowanych BRB (tabela 14) z wykorzystaniem technik ICP-MS oraz NAA.

Stężenie metali w poszczególnych frakcjach wycieków z kolumny było oznaczane za pomocą ICP-MS. W celu wyznaczenia kinetyki wymywania poszczególnych metali z kolumny jonitowej posługiwano się stopniem elucji opisywanym wzorem:

$$SE = C/C_0$$

gdzie, C – stężenie metalu w danej frakcji wycieku, C_0 – początkowa zawartość metalu w Bazowym Roztworze do Badań.

Tabela 14. Zawartość metali w BRB oznaczona za pomocą ICP-MS¹⁾ oraz NAA²⁾

C_0 , $\mu\text{g}/\text{cm}^3$	U	Th	Cu	Co	La	V	Fe
BRB1	1,7 (1,68)	0,2 (0,21)	2,4	0,4 (0,364)	0,5 (0,64)	17,8	477,2 (440)
BRB2	14,1 (14,32)	0,0 (0,047)	0,4	0,1 (0,081)	0,1 (0,3)	1,8	41,5 (35,9)
BRB3	0,6	0,0	960,0	10,5	0,0	1,1	557,6
BRBW1	3,3 (3,5)	0,0	0,0	0,0 (0,02)	0,0 (0,006)	1,9	0,0
BioBRB1	7,5	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1	743,3
BioBRB2	271,8	2,0	2,2	3,9	2,7	n.d.	945,7

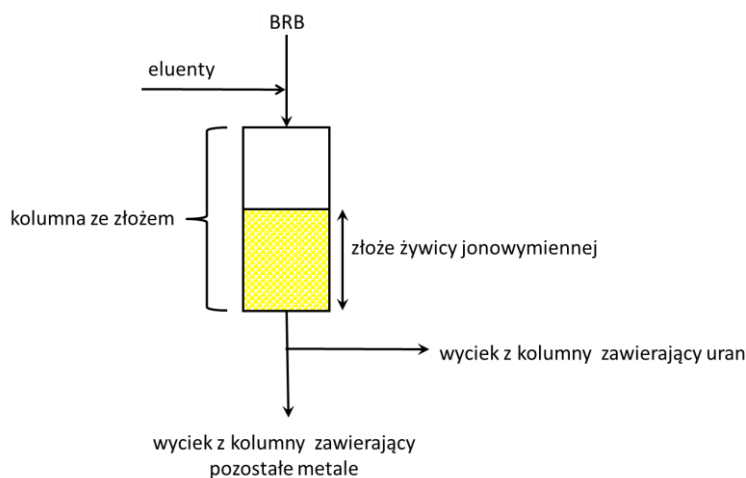
¹⁾ stężenie oznaczone za pomocą ICP MS podano bez nawiasu

²⁾ stężenie oznaczona za pomocą NAA podano w nawiasie

III.4.2. Badanie procesu elucji metali zawartych w kwasowym bazowym roztworze do badań z żywicy anionowymiennej

Pierwsze badania z wykorzystaniem żywic dotyczyły optymalizacji warunków selektywnej sorpcji kompleksów uranowych. Analizowano wpływ usieciowania żywic Dowex 1, wielkość ich ziarna oraz wpływ stężenia eluenta na możliwość selektywnego oddzielenia frakcji uranowej z roztworu zasilającego – BRB1.

Podczas tych eksperymentów w pierwszym kroku był podawany na wybraną żywicę roztwór zasilający – BRB1, a następnie eluent – 0,15 M H_2SO_4 lub 0,3 M H_2SO_4 (rysunek 27). Pełen opis prowadzenia elucji dla doświadczeń 1A – 6A przedstawiono w tabeli 15.

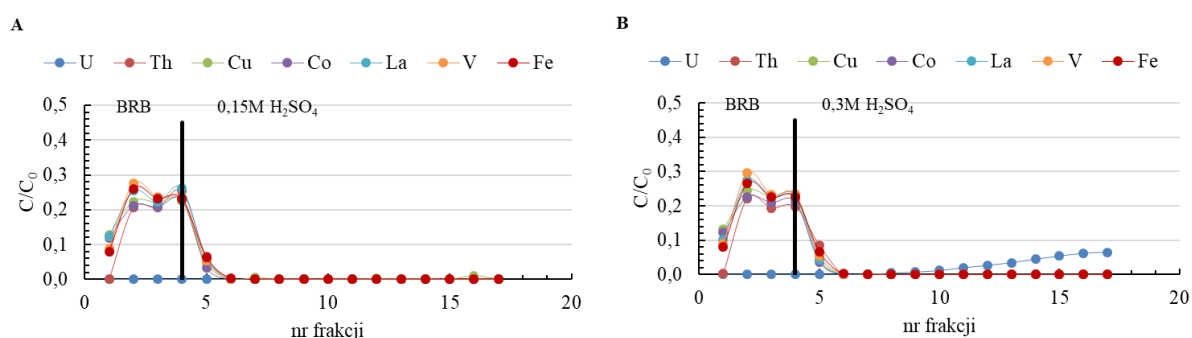


Rysunek 27. Schemat rozdzielania metali z roztworów BRB na anionicie typu Dowex1

W przypadku doświadczeń 1A i 2A zbierano eluowane frakcje cieczy po 2,5 cm³, natomiast w doświadczeniach 3A – 6A zbierano frakcje 1,25 cm³. Wyniki badania elucji metali z wybranych żywic jonowymiennych przedstawiono na rysunkach 28-30.

Tabela 15. Warunki doświadczeń wymywania metali z żywicy dla roztworu BRB1

Nr	Żywica	Eluenty
1A	DOWEX1 X8 – 400 [200 – 400mesh] $h_{\text{złoża}} = 3,2 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,9632 \text{ cm}^3$	1) 10cm ³ BRB1 2) 35 cm ³ 0,15M H ₂ SO ₄ – eluent
2A	DOWEX1 X8 – 400 [200 – 400mesh] $h_{\text{złoża}} = 3,2 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,9632 \text{ cm}^3$	1) 10cm ³ BRB1 2) 35 cm ³ 0,3M H ₂ SO ₄ – eluent
3A	DOWEX1 X4 – 400 [200 – 400mesh] $h_{\text{złoża}} = 3,1 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,9331 \text{ cm}^3$	1) 10cm ³ BRB1 2) 35 cm ³ 0,15M H ₂ SO ₄ – eluent
4A	DOWEX1 X4 – 400 [200 – 400mesh] $h_{\text{złoża}} = 3,1 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,9331 \text{ cm}^3$	1) 10cm ³ BRB1 2) 35 cm ³ 0,3M H ₂ SO ₄ – eluent
5A	DOWEX1 X4 – 200 [100 – 200mesh] $h_{\text{złoża}} = 3,1 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,9331 \text{ cm}^3$	1) 10cm ³ BRB1 2) 35 cm ³ 0,15M H ₂ SO ₄ – eluent
6A	DOWEX1 X4 – 200 [100 – 200mesh] $h_{\text{złoża}} = 3,1 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,9331 \text{ cm}^3$	1) 10cm ³ BRB1 2) 35 cm ³ 0,3M H ₂ SO ₄ – eluent

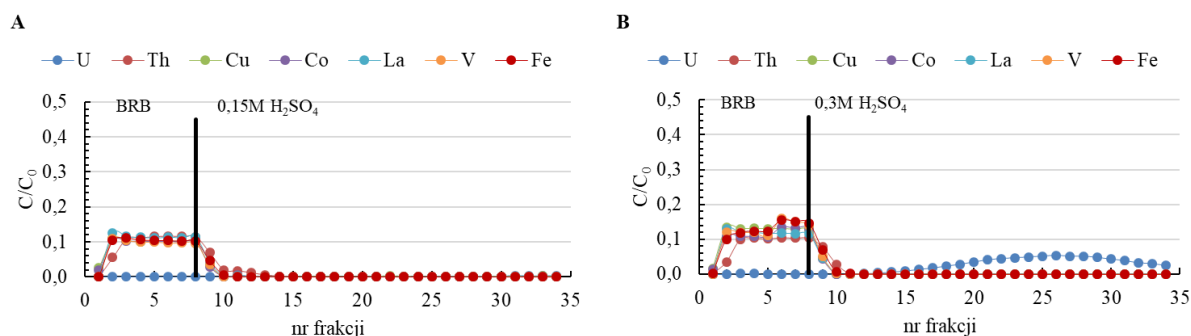


Rysunek 28. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy Dowex1 X8-400 przy zastosowaniu BRB1 jako roztworu zasilającego dla warunków: A: 1A, B: 2A

W warunkach elucji 0,15 M H₂SO₄ jony kompleksów uranowych pozostawały silnie zaadsorbowane na żywicy Dowex1 X8-400. Pozostałe metale tj. Th, Cu, Co, La, V, oraz Fe nie zaadsorbowały się na żywicy (elucja we frakcji 1-4 oraz we frakcji 5 jako odmycie z przestrzeni międzyziarnowej żywicy) (rysunek 28A)

Po zmianie eluentu na eluent o wyższej sile jonowej (0,3 M H₂SO₄) zaobserwowano powolne uwalnianie niewielkich ilości kompleksów uranowych z żywicy od 5 frakcji. Podobnie jak w przypadku doświadczenia 1A tak i w doświadczeniu 2A zaobserwowano brak zatrzymania na żywicy pozostałych badanych metali (rysunek 28B).

Analogiczne doświadczenia zostały przeprowadzone dla żywicy o niższym stopniu usieciowania – Dowex1 X4-400. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 29.

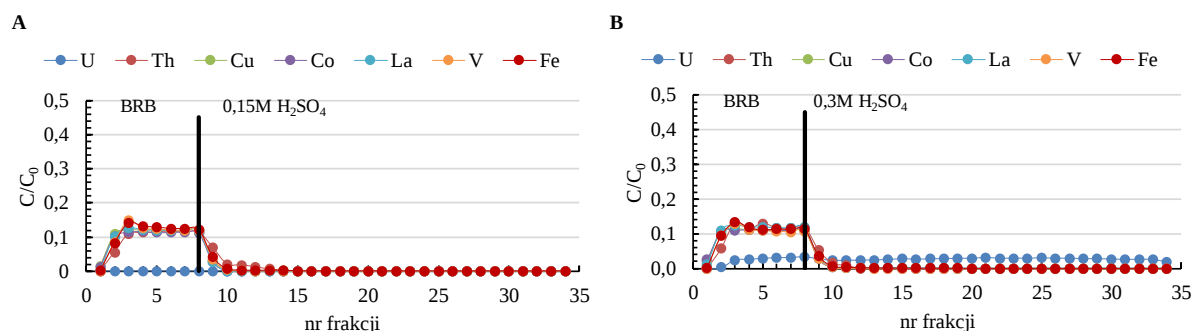


Rysunek 29. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy Dowex1 X4-400, przy zastosowaniu BRB1 jako roztworu zasilającego dla warunków: A: 3A i B: 4A

W doświadczeniu 3A podobnie jak w doświadczeniu 1A w początkowej fazie eksperymentu zaobserwowano całkowite zaadsorbowanie oraz unieruchomienie kompleksów uranowych na Dowex1 X4-400. Natomiast od 21 frakcji zaobserwowano niewielkie ilości zdesorbowanych kompleksów w eluowanych frakcjach cieczy. Pozostałe badane metale (Th, Cu, Co, La, V, Fe) nie zaadsorbowały się na anionicie i do 13 frakcji był obserwowany ich wyciek z żywicy.

Po zmianie eluenta na 0,3 M H_2SO_4 również zaobserwowano wyciek niezasorbowanych metali łącznie do frakcji 13, natomiast kompleksy uranowe, zasorbowane na żywicy w początkowej fazie eksperymentu od 14 frakcji zaczęły się stopniowo desorbować z anionitu.

W kolejnym eksperymencie testowana była żywica Dowex1 X4-200, która została poddana testom na sorpcję i wymywalność metali zawartych w płynach potrawiennych (rysunek 30). Pozostałe warunki procesu pozostały niezmienione.



Rysunek 30. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy Dowex1 X4-200, przy zastosowaniu BRB1 jako roztworu zasilającego dla warunków A: 5A oraz B: 6A

W zadanych warunkach procesowych uran w początkowej fazie eksperymentu osadził się na żywicy, a elucja 0,15 M H_2SO_4 nie spowodowała jego desorpcji z Dowex1 X4-200 (rysunek 30A). Pozostałe metale takie jak Th, Cu, Co, La, V oraz Fe podobnie jak w doświadczeniu 1A oraz 3A wymywały z kolumny się pod wpływem kolejnych nakładanych porcji BRB1, a następnie były wymywane z przestrzeni międzyziarnowej do 17 frakcji. Dla procedury 6A zaobserwowano, że część uranu zawartego w BRB1 się sorbowała, ale część była bezpośrednio

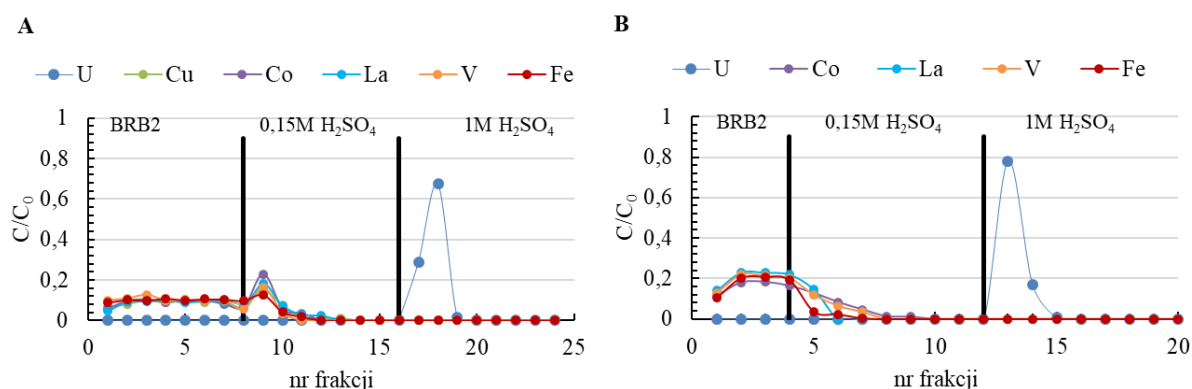
wymywana z przestrzeni międzyziarnowej (rysunek 30B) jeszcze w trakcie nakładania kolejnych porcji roztworu zasilającego. To powolne uwalnianie trwało przez cały czas prowadzenia procesu. Pozostałe badane metale nie osadziły się na żywicy i były wmywane z przestrzeni międzyziarnowej do 10 frakcji, czyli szybciej niż w przypadku żywicy o mniejszym ziarnie.

Dla trzech testowanych anionitów uzyskano całkowite rozdzielanie uranu od pozostałych metali towarzyszących, w warunkach elucji za pomocą 0,15 M H_2SO_4 – uran stabilnie był związany na żywicy. Przy zastosowaniu 0,3 M H_2SO_4 zaobserwowano wyraźne różnice w różnym stopniu wmywania uranu z anionitów. Dla żywic o mniejszej wielkości ziarna (200-400 mesh) otrzymano całkowite oddzielenie uranu od pozostałych badanych metali, jednak po czasie uran uwalniał się z nich tworząc dość dużą objętościowo frakcję uranową, co należałoby brać pod uwagę przy projektowaniu elucji po sobie następujących. Na żywicach charakteryzujących się większą wielkością ziarna uran tylko częściowo osadził się na złożu i przez cały czas trwania procesu był stopniowo z niej uwalniany. Nie uzyskano rozdzielania uranu od pozostałych badanych metali do 10 frakcji.

Przeprowadzono również testy oczyszczania roztworu po ługowaniu piaskowców syneklizy perybałtyckiej – BRB2, z wykorzystaniem wybranych żywic. Na żywicę podawano roztwór zasilający BRB2, następnie zmieniano eluent na 0,15 M H_2SO_4 w celu odmycia z żywicy metali innych niż uran. Następnie w końcowym etapie obu eksperymentów (7A i 7B) uran eluowano z żywicy za pomocą 1 M H_2SO_4 . Dzięki takiej procedurze pozyskano czystą frakcję uranową. W doświadczeniach 7A oraz 8A zbierano frakcje cieczy po 2,5 cm³. W tabeli 16 przedstawiono warunki procesu. Na rysunku 31 pokazano wyniki obu eksperymentów.

Tabela 16. Warunki doświadczeń wmywania metali z żywicy dla roztworu BRB2

7A	DOWEX1 X8 – 400 [200 – 400 mesh] $h_{\text{złoża}} = 1,6 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,33 \text{ cm}^3$	1) 20 cm ³ BRB2 2) 20 cm ³ 0,15 M H_2SO_4 – eluent 3) 20 cm ³ 1 M H_2SO_4 – eluent
8A	DOWEX1 X10 – 400 [200 – 400 mesh] $h_{\text{złoża}} = 1,6 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,33 \text{ cm}^3$	1) 10 cm ³ BRB2 2) 20 cm ³ 0,15 M H_2SO_4 – eluent 3) 20 cm ³ 1 M H_2SO_4 – eluent



Rysunek 31. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy A: Dowex1 X8-400 (7A), B: Dowex1 X10-400 (8A) przy zastosowaniu BRB2 jako roztworu zasilającego

W warunkach eksperymentu uran z roztworu BRB2 sorbował się na anionicie. Przy zastosowaniu 0,15 M H_2SO_4 jako eluentu uran stabilnie był osadzony na obu żywicach (eksperymenty 7A oraz 8A). Po zmianie eluentu na 1 M H_2SO_4 zaobserwowano wymycie całego zasorbowanego uranu w 3 pierwszych frakcjach (w obu przypadkach).

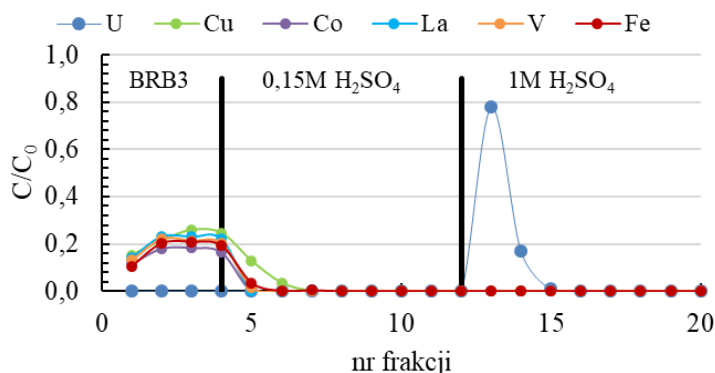
W eksperymencie 7A nie zaobserwowano osadzania się metali na żywicy Dowex1 X8-400, które były wymywane w przestrzeni międzyziarnowych. Zaobserwowano, że po zmianie eluentu na 0,15 M H_2SO_4 pojawił się niewielki pik w krzywej elucji dla wszystkich badanych metali (Th, Cu, Co, La, V oraz Fe). Ten pik mógł być następstwem chwilowego zatrzymania się roztworu w przestrzeni międzyziarnowej spowodowanej nierównomiernym ułożeniem złoża (np. bąbel powietrza). Po zejściu z kolumny całego roztworu BRB2 i wprowadzeniu nowego eluentu mogło dojść do chwilowego przemieszczania złoża, stąd „zator” mógł zostać usunięty i w jednej chwili zaobserwowano nieco wyższe stężenie pozostałych metali we frakcji 9. Do 14 frakcji zostały wymyte z kolumny wszystkie badane metale towarzyszące uranowi.

Również na anionicie Dowex1 X10-400 (eksperyment 8A) nie zaobserwowano sorpcji metali towarzyszących uranowi w BRB2. Wymywanie tych metali z przestrzeni międzyziarnowych Dowex1 X10-400 było płynne i zakończyło się w 9 frakcji.

Kolejnym badanym roztworem był roztwór po ługowaniu odpadów ze zbiornika Gilów – BRB3. Zastosowana procedura była analogiczna jak procedura użyta w eksperymentach 7A i 8A. Zbierano eluowane frakcje ciekłe po 2,5 cm³. W tabeli 17 przedstawiono kolejność podawania roztworów na żywicę Dowex1 X8-400, natomiast na rysunku 32 zostały przedstawione wyniki eksperymentu.

Tabela 17. Warunki doświadczenia wymywania metali z żywicy dla roztworu BRB3

9A	DOWEX1 X8 – 400 [200 – 400 mesh] $h_{\text{złoża}} = 1,6 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,33 \text{ cm}^3$	1) 10 cm^3 BRB3 2) 20 cm^3 $0,15 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ – eluent 3) 20 cm^3 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ – eluent
----	--	--



Rysunek 32. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy Dowex1 X8-400 przy zastosowaniu BRB3 jako roztworu zasilającego dla warunków 9A

W trakcie eksperymentu udało się uzyskać bardzo dobre rozdzielenie frakcji uranowej od pozostałych badanych metali towarzyszących. Kompleksy uranowe bardzo skutecznie zaadsorbowały się na anionicie w czasie przepuszczania BRB3 i po pierwszej zmianie eluentu na $0,15 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ nie zaobserwowano żadnych wycieków tego metalu z Dowex1 X8-400. Po kolejnej zmianie eluentu na $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ praktycznie cała ilość zasorbowanego uranu została wymyta z żywicy.

Natomiast pozostałe badane metale (Th, Cu, Co, La, V oraz Fe) nie osadzały się na żywicy i były wymywane z przestrzeni międzyciarnowej za pomocą $0,15 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ jako eluentu.

W tabeli 18 zebrano wyniki wydajności wymycia poszczególnych metali uzyskane w eksperymentach 1A-9A.

Tabela 18. Całkowita wydajność wymywania metalu z żywicy w zadanych warunkach (1A-9A), [%]

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A
U	0,0	32,7	1,9	75,2	0,0	87,6	98,2	95,9	96,8
Th	73,3	70,2	86,8	75,5	70,7	86,4	b.d.	b.d.	b.d.
Cu	87,1	87,2	81,4	97,6	88,1	83,7	98,1	b.d.	64,5
Co	80,2	80,4	77,8	89,0	82,1	82,5	99,6	92,9	81,8
La	88,3	87,8	85,4	88,6	85,0	88,1	98,5	96,3	78,2
V	88,8	91,0	74,2	97,6	88,5	79,7	98,7	98,8	75,1
Fe	86,9	86,9	79,0	99,8	91,2	85,2	99,7	77,3	95,9

b.d. brak danych

Najwyższą efektywność oddzielenia uranu od metali towarzyszących zaobserwowano na żywicach o mniejszej średnicy ziarna (200-400 mesh). Stężenie eluentu miało również duże znaczenie dla przebiegu procesu rozdzielania metali na wybranych żywicach. Większa siła jonowa eluentu powodowała szybsze wmywanie metali towarzyszących z żywicy. Uran w warunkach 0,3 M H_2SO_4 osadzał się na żywicy anionowymiennej, a następnie był równomiernie z niej wmywany. Na żywicy Dowex1 X4-200 zaobserwowano brak oddzielenia U od pozostałych metali towarzyszących w początkowej fazie eksperymentu. Dla wszystkich żywic (o stopniu usieciowania od X4 do X10) o mniejszej średnicy ziarna (200-400 mesh) otrzymano dobre rozdzielanie uranu od pozostałych metali towarzyszących zarówno sorbowanych z roztworu BRB1, BRB2, jak i BRB3. W późniejszych badaniach, do oddzielenia uranu od pozostałych metali towarzyszących (zawartych w bazowych roztworach do badań), stosowany był tylko kwas siarkowy o stężeniu 0,15 M lub niższym.

Żywice jonowymienne o wyższym stopniu usieciowania są bardziej stabilne mechanicznie i charakteryzują się niższym stopniem pęcznienia w trakcie procesu niż żywice o mniejszym stopniu usieciowania. Różnice te wpływają na zachowanie odpowiednich warunków przepływu płynu przez złożę żywicy. Dlatego do kolejnych doświadczeń zostały wybrane żywice o wyższych stopniach usieciowania - Dowex1 X8 oraz Dowex1 X10 (tabela 12).

W następnym etapie badań przygotowano serię doświadczeń mających na celu przetestowanie eluentów, innych niż kwas siarkowy, pod względem możliwości wmywania uranu osadzonego na żywicy.

W tym celu przygotowano roztwór uranu o stężeniu $C_0=100 \mu gU/ cm^3$ (wzorzec – W) w 0,1 M H_2SO_4 , który наносzony był na żywicę Dowex1 X10-400, a następnie eluowany. Po każdym eksperymencie kolumnę kondycjonowano $10 cm^3$ 1 M H_2SO_4 , a następnie przepłukiwano wodą do osiągnięcia $pH \sim 7$. W doświadczeniach 10A-12A zawartość uranu w każdej frakcji była badana metodą spektrofotometryczną z Arsenazo III. Objętość każdej frakcji wynosiła $2,5 cm^3$. Pomiar zawartości uranu w roztworze 10A-12A wykonywał zespół Laboratorium Jądrowych Technik Analitycznych ICHTJ. W tabeli 19 przedstawiono procedurę doświadczeń, a wyniki eksperymentu na rysunku 33.

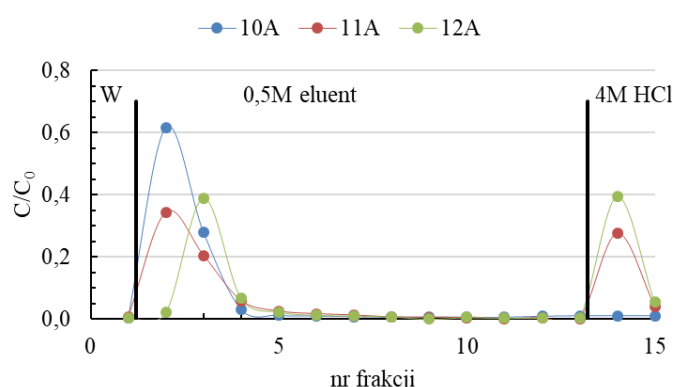
Stężenie uranu w roztworze obliczono ze wzoru, który dla potrzeb badań został wyznaczony doświadczalnie przez zespół analityczny ICHTJ:

$$A = 0,287C - 0,015$$

Gdzie: A – absorbancja, C – stężenie uranu w roztworze

Tabela 19. Warunki doświadczeń wymywania metali z żywicy dla roztworu wzorcowego (W) o stężeniu $100\mu\text{g U/cm}^3$

Nr	Żywica	Warunki elucji
10A	DOWEX1 X10 – 400 [200 – 400 mesh] $h_{\text{złoża}} = 2,3 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,69 \text{ cm}^3$	1) 3 cm^3 roztworu W 2) 30 cm^3 $0,5 \text{ M HCl}$ 3) 7 cm^3 4 M HCl
11A	DOWEX1 X10 – 400 [200 – 400 mesh] $h_{\text{złoża}} = 2,3 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,69 \text{ cm}^3$	1) 3 cm^3 roztworu W 2) 30 cm^3 $0,5 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ 3) 7 cm^3 4 M HCl
12A	DOWEX1 X10 – 400 [200 – 400 mesh] $h_{\text{złoża}} = 2,3 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,69 \text{ cm}^3$	1) 3 cm^3 roztworu W 2) 30 cm^3 $0,5 \text{ M NaCl}$ 3) 7 cm^3 4 M HCl



Rysunek 33. Krzywe elucji uranu osadzonego na żywicy Dowex1 X10-400 z roztworu W, przy zastosowaniu: 10A – $0,5 \text{ M HCl}$ oraz 4 M HCl ; 11A – $0,5 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ oraz 4 M HCl ; 12A – $0,5 \text{ M NaCl}$ oraz 4 M HCl

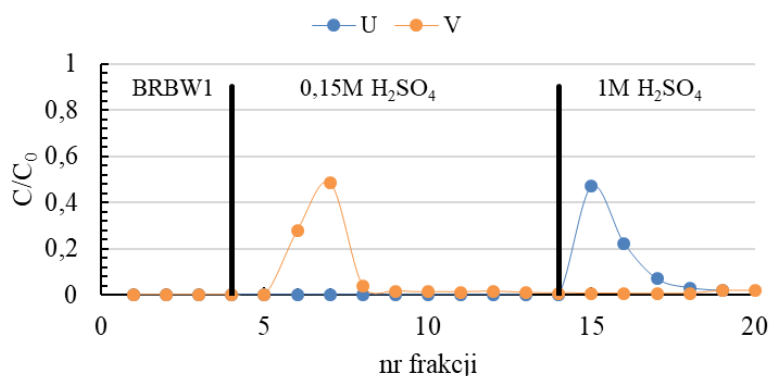
Najwyższą efektywność wymycia uranu z żywicy zaobserwowano dla $0,5 \text{ M HCl}$ jako eluenta (10A). Dla tego eksperymentu wymywanie uranu rozpoczęło się już od 2 frakcji. Praktycznie cała ilość uranu osadzonego na żywicy została wymyta w 3 pierwszych frakcjach po zmianie eluentu na $0,5 \text{ M HCl}$ (łącznie 92 %). Dla eksperymentu 11A wymywanie uranu rozpoczęło się od pierwszej frakcji po zmianie eluentu na $0,5 \text{ M NH}_4\text{Cl}$. Duża część uranu osadzonego na żywicy została wymyta w 3 pierwszych frakcjach (łącznie 61%), a następnie, jak zaobserwowano wymywanie się uranu odbywało się w niewielkim stopniu. Podobnie przebiegał proces elucji $0,5 \text{ M NaCl}$. Tu w czterech pierwszych frakcjach po zmianie eluentu zostało wymyte 48 % uranu osadzonego na kolumnie, a następnie obserwowano wymywanie w niewielkim stopniu. Po zmianie eluentu na 4 M HCl w zaobserwowano ponowne wymycie większych ilości uranu odpowiednio 32 % dla 11A oraz 45% dla 12A.

III.4.2. Badanie procesu elucji metali z żywicy anionowymiennej przy alkalicznym bazowym roztworze do badań

Po serii doświadczeń z kwasowymi roztworami BRB, których celem była optymalizacja procesu rozdzielania metali na żywicach jonowymiennych, wypracowane procedury zastosowano do oczyszczania roztworu alkalicznego – BRBW1. Roztwór ten zawierał tylko dwa badane metale: uran oraz wanad. W pierwszym etapie badań na kolumnę z żywicą był podawany roztwór BRB W1 i następowała sorpcja kompleksów uranylowo-węglanowych oraz anionów wanadowych. W kolejnym etapie podawany był eluent lub kolejno po sobie 2 eluenty. W tabeli 20 przedstawiono warunki doświadczeń, natomiast na rysunkach 34-36 ich wyniki.

Tabela 20. Warunki doświadczeń wymywania metali z żywicy dla roztworu BRBW1

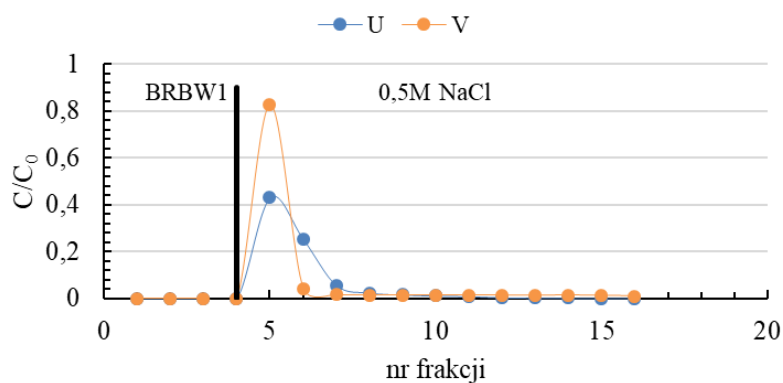
Nr	Żywica	Warunki elucji
13A	DOWEX1 X8 – 400 [200 – 400 mesh] $h_{\text{złoża}} = 2,5 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 1,11 \text{ cm}^3$	1) 10 cm^3 BRBW1 2) 25 cm^3 $0,15 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 3) 20 cm^3 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
14A	DOWEX1 X8 – 400 [200 – 400 mesh] $h_{\text{złoża}} = 2,5 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 1,11 \text{ cm}^3$	1) 10 cm^3 BRBW1 2) 30 cm^3 $0,5 \text{ M NaCl}$
15A	DOWEX1 X8 – 400 [200 – 400 mesh] $h_{\text{złoża}} = 2,5 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 1,11 \text{ cm}^3$	1) 10 cm^3 BRBW1 2) 30 cm^3 $0,5 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ 3) 10 cm^3 4 M HNO_3



Rysunek 34. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy Dowex1 X10-400, przy zastosowaniu BRBW1 jako roztworu zasilającego oraz przy zastosowaniu warunków 13A

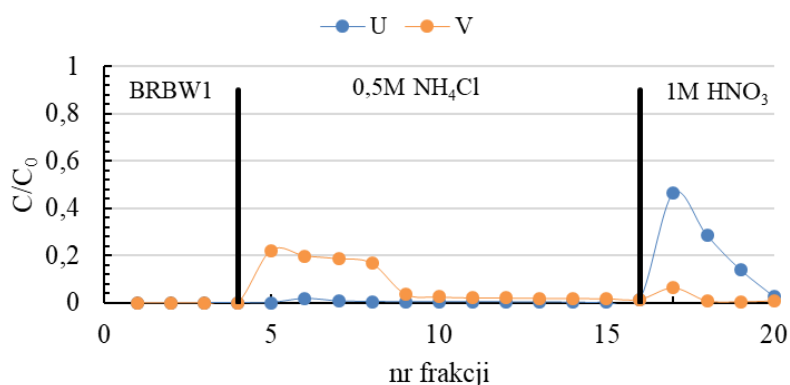
Kompleksy uranylowo-węglanowe oraz aniony wanadowe dobrze sorbowały się na anionicie w czasie osadzania ich z roztworu BRBW1. W momencie podania na anionit roztworu kwasu siarkowego zaobserwowano pojawienie się na złożu gazu. Wydzielający się gaz spowodował rozwarstwienie się żywicy, czego skutkiem był spadek przepływu eluentu praktycznie do zera. W tym doświadczeniu wymagane było ciągłe mieszanie złoża szklaną pipetą Pasteur’a, w celu uwolnienia jak największej ilości wydzielającego się gazu. Wymywanie wanadu

zaobserwowano dopiero po zamianie eluentu na 0,15 M H_2SO_4 . Wówczas praktycznie cała ilość wanadu została wymyta z kolumny w pierwszych kilku frakcjach (frakcje nr 6-8). Zaobserwowano brak wymywania uranu po zmianie eluentu na 0,15 M H_2SO_4 , co było dość zaskakujące ze względu na niszczenie kompleksów $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ i odpędzenie CO_2 . Najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem tego zjawiska była wysoka szybkość reakcji tworzenia się kompleksów uranylowo-siarczanowych tj. $UO_2(SO_4)_2^{4-}$, $UO_2(SO_4)_2^{2-}$, UO_2SO_4 oraz innych kompleksów mieszanych. Również szybkość sorbowania się na żywicy nowo wytworzonych kompleksów uranylowo-siarczanowych była wysoka, a dodatkowo wspomagało ją zatrzymanie przepływu cieczy w wyniku rozwarstwienia się złoża anionitu. Po zmianie eluentu na 1 M H_2SO_4 udało się uzyskać wolną od wanadu frakcję uranową. Uran całkowicie został wymyty z kolumny w 5 frakcjach. Tak długa elucja mogła być spowodowana wciąż trwającym rozkładem kompleksów uranylowo-węglanowych.



Rysunek 35. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy Dowex I X10-400, przy zastosowaniu 0,5 M NaCl jako eluentu (14A)

Osadzone na żywicy kompleksy uranylowo-węglanowe i aniony wanadowe wymyto za pomocą 0,5 M NaCl jako eluentu (rysunek 35). Po podaniu eluentu wanad został wymyty praktycznie w dwóch kolejnych frakcjach, natomiast uran w trzech. Zastosowaną metodą elucji nie udało się rozdzielić tych dwóch metali.



Rysunek 36. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy Dowex1 X10-400, przy zastosowaniu 0,5 M NH_4Cl oraz 1 M HNO_3 (15A)

W kolejnym eksperymencie zbadano elucję z zastosowaniem 0,5 M NH_4Cl oraz 1 M HNO_3 . Po całkowitym zasorbowaniu kompleksów uranylowo-węglanowych i anionów wanadowych z roztworu BRBW1 na żywicy Dowex1 X10-400, wprowadzano na kolumnę eluent, roztwór 0,5 M NH_4Cl . Zaobserwowano powolną elucję wanadu z żywicy oraz niewielkie wyciekanie uranu przez cały czas podawania zadanego eluentu. Największa ilość wanadu została wymyta z kolumny w pierwszych czterech frakcjach po podaniu eluentu, jednakże nadal obserwowano powolne, niewielkie wyciekanie tego metalu w każdej frakcji przez cały czas trwania elucji 0,5 M NH_4Cl . Po zmianie eluentu na 1 M HNO_3 zaobserwowano wymycie uranu z żywicy w czterech frakcjach. Pierwsza frakcja uranowa była niestety zanieczyszczona związkami wanadu. Pozostałe frakcje zawierały tylko uran. W tych warunkach nie udało się osiągnąć wysokiego stopnia odseparowania uranu od wanadu. Wszystkie główne wymyte z żywicy frakcje cieczy zawsze były w niewielkim stopniu zanieczyszczone drugim metalem.

W tabeli 21 przedstawiono zbiorcze wyniki wydajności wymycia poszczególnych metali uzyskanych w eksperymentach 13A-15A.

Tabela 21. Całkowita wydajność wymywania metalu z żywicy w zadanych warunkach (13A-15A), [%]

	13A	14A	15A
U	82,0±4	80,8±4	96,7±5
V	92,7±9	99,9±10	98,7±10

Najlepsze wyniki odseparowania uranu od wanadu uzyskano w eksperymencie elucji roztworem 0,15 M H_2SO_4 , a następnie 1 M H_2SO_4 . Jednakże w takich warunkach następował rozkład anionu $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ z wydzieleniem ditlenku węgla. Nie uzyskano ilościowego wymycia anionów uranylowych z żywicy. Tej metody rozdzielania uranu od pozostałych metali towarzyszących nie można wykorzystać przy projektowaniu procesu na skalę przemysłową. Aby uniknąć rozwarstwiania się złoża żywicy w trakcie elucji należy zakwasić

roztwór przed wprowadzeniem na kolumnę, a następnie prowadzić elucję wg procedury opracowanej dla roztworów kwaśnych.

Elucja chlorkiem sodu nie była efektywną metodą oddzielenia uranu od wanadu, gdyż wymycie obu tych metali z kolumny następowało jednocześnie. Również w tym przypadku nie udało się osiągnąć ilościowego wymycia anionów uranowych z żywicy.

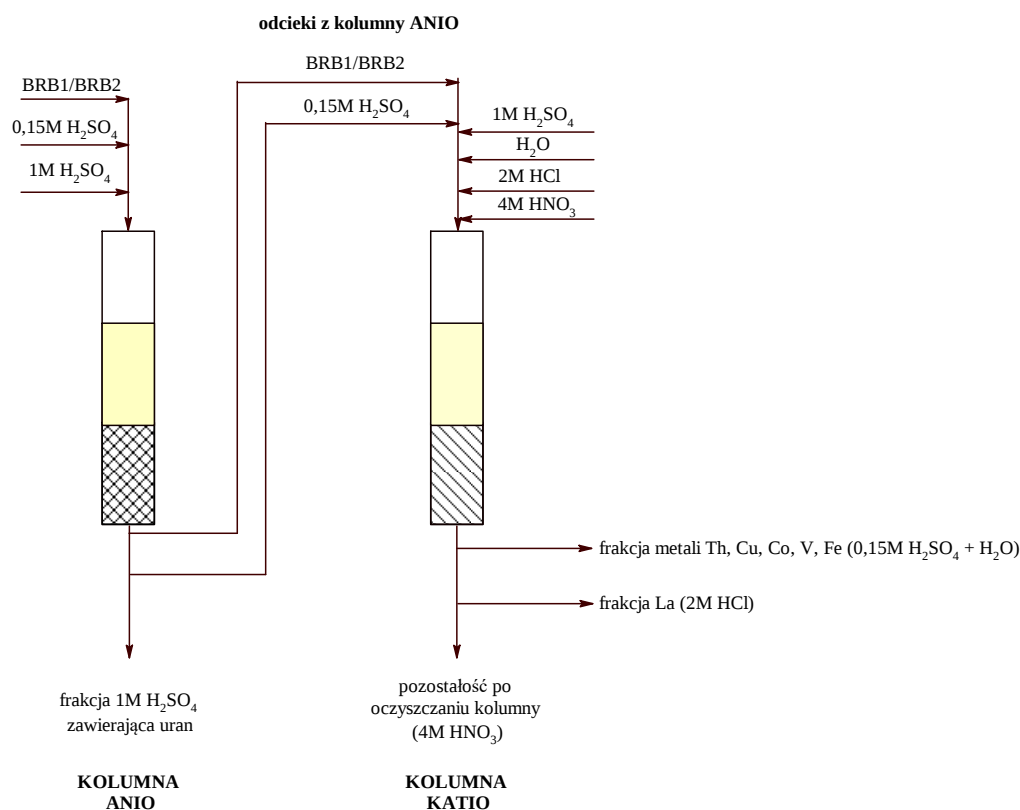
Lepsze wyniki rozdzielania metali otrzymano dla elucji chlorkiem amonu, a następnie 4 M HNO_3 . Jednakże w tym doświadczeniu również zaobserwowano niedogodności, mogące rzutować na prowadzenie procesu w skali przemysłowej. Podczas elucji wanadu zaobserwowano brak wąskiego przedziału wymycia tego metalu, a wręcz niewielkie ilości wanadu były wymywane w sposób ciągły przez cały czas trwania elucji 0,5 M NH_4Cl . Następnie po wprowadzeniu kwasu na żywicę, podobnie jak w przypadku doświadczenia 13A następowało rozwarstwienie się żywicy, choć w stopniu zdecydowanie mniejszym i pomimo spadku przepływu płynu wciąż było możliwe prowadzenie procesu. Ostatnia frakcja z wanadem (zawierająca ok 10 % całkowitej ilości tego metalu wprowadzonego na kolumnę) została wymyta wraz z pierwszą frakcją zawierającą uran. W tym przypadku również nie udało się całkowicie odseparować metali towarzyszących od uranu.

Wyniki eksperymentów wykazały znaczenie przeciwjonu w elucji roztworem zawierającym chlorki. W elucji roztworem NaCl praktycznie trzy pierwsze frakcje zawierały prawie całkowitą ilość zdesorbowanego uranu i wanadu. Natomiast gdy zastosowano roztwór NH_4Cl większość eluowanych frakcji zawierała tylko jeden metal.

III.4.3. Badanie procesu elucji metali z tandemu kolumn (anio i katio) dla kwasowych bazowych roztworów do badań

Wyniki przeprowadzonych badań nad uzyskaniem czystej frakcji uranowej i zdobyte doświadczenie stymulowały kolejne testy mające na celu sprawdzenie możliwości odzysku większej ilości metali obecnych w roztworach uzyskanych po ługowaniu materiałów uranonośnych, przy zastosowaniu tandemu kolumn jonowymiennych. Tandem ten zawsze składał się z kolumny wypełnionej złożem anionitu (Dowex1 X10-400) oraz kolumny wypełnionej złożem kationitu (Dowex50 WX8-400). W pierwszej fazie eksperymentu przez kolumnę ANIO był przepuszczony roztwór BRB, a następnie 0,15 M H_2SO_4 . Wycieki z kolumny ANIO zasilają kolumnę KATIO. W kolejnym kroku prowadzono osobne procesy elucji na obu kolumnach.

Na rysunku 37 został przedstawiony schemat układu badawczego.

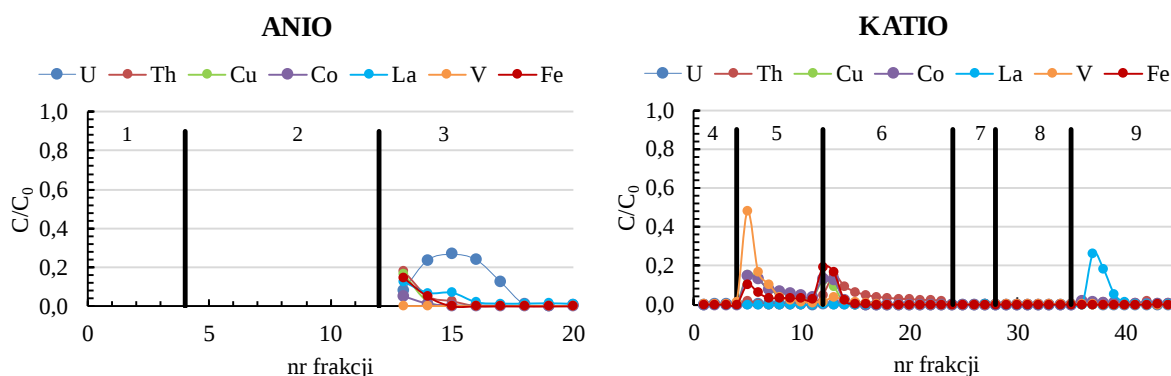


Rysunek 37. Schemat układu badawczego odzysku metali z roztworów potrawiennych BRB1 oraz BRB2 z wykorzystaniem tandemu kolumn jonowymiennych

Jako pierwszy poddano badaniom roztwór BRB1. W tabeli 22 przedstawiono kolejne podawane eluenty na każdą z kolumn, natomiast na rysunku 38 zaprezentowano wyniki eksperymentu. Dla eksperymentów 16AK oraz 17AK zbierano frakcje wycieku z kolumny o objętości 2,5 cm³.

Tabela 22. Warunki doświadczenia wmywania metali z tandemu kolumn dla roztworu BRB1

Nr	Żywica	Warunki elucji
16AK - Anio	DOWEX1 X8 – 400 [200 – 400mesh] $h_{\text{złoża}} = 1,9 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,85 \text{ cm}^3$	1) 10 cm ³ BRB1 2) 20 cm ³ 0,15 M H ₂ SO ₄ 3) 20 cm ³ 1 M H ₂ SO ₄
16AK -katio	DOWEX1 WX8 – 400 [200 – 400mesh] $h_{\text{złoża}} = 2,79 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,78 \text{ cm}^3$	4) 10 cm ³ odciek BRB1 z kolumny anio 5) 20 cm ³ odciek 0,15 M H ₂ SO ₄ 6) 30 cm ³ 1 M H ₂ SO ₄ 7) 10 cm ³ H ₂ O 8) 20 cm ³ 2 M HCl 9) 20 cm ³ 4 M HNO ₃



Rysunek 38. Krzywa elucji metali z tandemu dwóch kolumn: anionitowej, Dowex 1 X10-400 oraz kationitowej Dowex50 WX8, przy zastosowaniu BRB1 jako roztworu zasilającego, gdzie: 1 – BRB1; 2 – 0,15 M H_2SO_4 ; 3 – 1 M H_2SO_4 ; 4 – BRB1 wyciek z kolumny ANIO; 5 – BRB1 wyciek z kolumny ANIO, 6 – 1 M H_2SO_4 ; 7 – H_2O ; 8 – 2 M HCl ; 9 – 4 M HNO_3

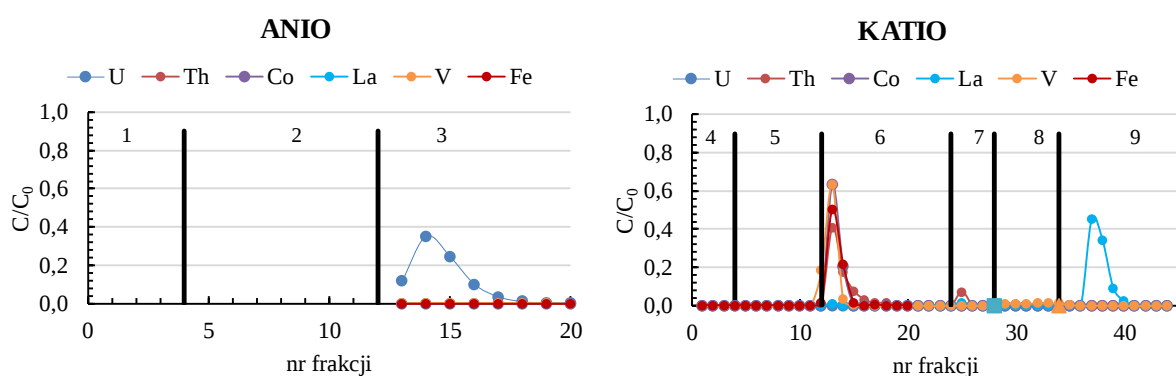
Dzięki opracowanej wcześniej procedurze oddzielania uranu od metali towarzyszących udało się zatrzymać kompleksy uranylowo-siarczanowe na kolumnie anionitowej w pierwszej fazie doświadczenia. Kolumnę ANIO oczyszczono z metali towarzyszących uranowi w BRB1 za pomocą 0,15 M H_2SO_4 . Po przeprowadzeniu elucji 1 M H_2SO_4 uzyskano z kolumny anionitowej 5 frakcji zawierających uran, z czego pierwsze 4 były w niewielkim stopniu zanieczyszczone innymi badanymi metalami. Przy projektowaniu procesu przemysłowego warto będzie rozważyć wydłużenie przemywania anionitu 0,15 M H_2SO_4 , w celu dokładniejszego odmycia metali towarzyszących uranowi z przestrzeni międzyziarnowych.

W czasie przepuszczania odcieków BRB1 wszystkie kationy metali towarzyszących uranowi osadziły się na kationicie, a po zmianie eluentu na odciek 0,15 M H_2SO_4 z pierwszej kolumny rozpoczęła się nieselektywna elucja metali, która swój drugi pik miała przy kolejnej zmianie eluenta na 1 M H_2SO_4 . Z kolumny zostały usunięte tor, miedź, kobalt, wanad oraz żelazo. Po odmyciu kolumny wodą, podano kolejny eluent 2 M HCl , a następnie przeprowadzono elucję z użyciem 4 M HNO_3 . Dzięki takiej sekwencji eluentów udało się wydzielić 3 frakcje eluowanej cieczy zawierające tylko lantan.

Taki sam eksperyment przeprowadzono dla roztworu zasilającego BRB2. W tabeli 23 zostały zaprezentowane kolejno podawane porcje eluentu, natomiast na rysunku 39 przedstawiono wyniki eksperymentu.

Tabela 23. Warunki doświadczenia wymywania metali z tandemu kolumn dla roztworu BRB2

Nr	Żywica	Warunki elucji
17AK - Anio	DOWEX1 X8 – 400 [200 – 400mesh] $h_{\text{złoża}} = 2,5 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 1,11 \text{ cm}^3$	1) 10 cm^3 BRB2 2) 20 cm^3 $0,15 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 3) 20 cm^3 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
17AK - katio	DOWEX1 WX8 – 400 [200 – 400mesh] $h_{\text{złoża}} = 2,7 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,76 \text{ cm}^3$	4) 10 cm^3 odciek BRB2 z kolumny ANIO 5) 20 cm^3 odciek $0,15 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 6) 30 cm^3 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 7) 10 cm^3 H_2O 8) 20 cm^3 2 M HCl 9) 20 cm^3 4 M HNO_3



Rysunek 39. Krzywa elucji metali z tandemu dwóch kolumn: anionitowej, Dowex 1 X10-400 oraz kationitowej Dowex50 WX8, przy zastosowaniu BRB2 jako roztworu zasilającego (17AK), gdzie 1 – BRB2; 2 – $0,15 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; 3 – $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; 4 – BRB2 wyciek z kolumny ANIO; 5 – wyciek $0,15 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ z kolumny ANIO; 6 – $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; 7 – H_2O ; 8 – 2 M HCl ; 9 – 4 M HNO_3

Zgodnie z przewidywaniami udało się zatrzymać kompleksy uranylowo-siarczanowe na anionicie w pierwszej fazie eksperymentu. Dzięki przemywaniu Dowex1 X8-400 $0,15 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ uzyskano całkowite oczyszczenie żywicy z metali towarzyszących uranowi w BRB2.

Po przeprowadzeniu elucji $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ uzyskano z kolumny anionitowej 5 czystych frakcji wycieku zawierających uran.

Z dwóch porcji odcieków z anionitu – odcieku BRB2 oraz odcieku $0,15 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ na kationicie osadziły się tor, kobalt, lantan, wanad oraz żelazo. Po zmianie eluenta na $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ z kationitu zostały wymyte wszystkie ww. metale z wyjątkiem lantanu. Cały zaadsorbowany lantan został wymyty z kationitu za pomocą 4 M HNO_3

Ze względu na niewystarczające ilości roztworów BRB1, BRB2, BRB3 oraz BRBW1 do otrzymania znaczącej ilości yellowcake rozpoczęto badania nad roztworem BioBRB, który był wyprodukowany w znacznie większej ilości. W fazie badań na skalę laboratoryjną korzystano z roztworu BioBRB1, który wykorzystano do optymalizacji procesu selektywnego rozdzielania metali. Do rozdzielania metali z BioBRB1 stosowano selektywną elucję wg podobnej

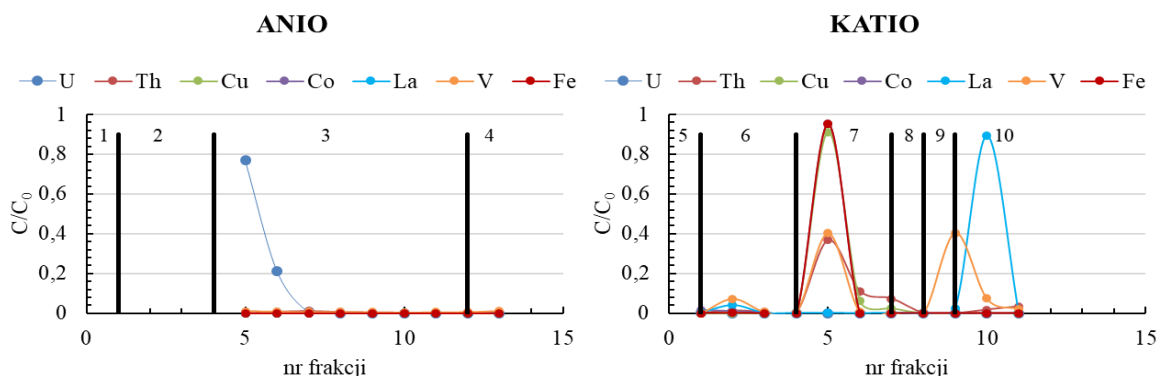
procedury, jaką zastosowano dla eksperymentów 16AK oraz 17AK. Ze względu na wyższe pH roztworu BioBRB1 (pH = 3,3) niż BRB1 oraz BRB2 zastosowano jako eluent 0,02 M H₂SO₄. W tabeli 24 przedstawiono warunki eksperymentu, natomiast uzyskane wyniki są zaprezentowane na rysunku 40.

Tabela 24. Warunki doświadczenia wmywania metali z tandemu kolumn zastosowana dla roztworu BioBRB1

Nr	Żywica	Warunki elucji
18AK - Anio	DOWEX1 X8 – 400 [200 – 400 mesh] $h_{\text{złoża}} = 1,4 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,62 \text{ cm}^3$	1) 10 cm ³ BioBRB1 2) 15 cm ³ 0,02 M H ₂ SO ₄ 3) 8 cm ³ 1 M H ₂ SO ₄ 4) 5 cm ³ HNO ₃
18AK- Katio	DOWEX1 WX8 – 400 [200 – 400 mesh] $h_{\text{złoża}} = 2,2 \text{ cm}$; $V_{\text{złoża}} = 0,45 \text{ cm}^3$	5) 10 cm ³ odciek BioBRB1 6) 15 cm ³ odciek 0,02 M H ₂ SO ₄ 7) 15 cm ³ 1 M H ₂ SO ₄ 8) 5 cm ³ H ₂ O 9) 5 cm ³ 2 M HCl 10) 10 cm ³ 4 M HNO ₃

W tym eksperymencie nie zbierano równych objętościowo frakcji wycieku. Poniżej przedstawiono objętości zbieranych w trakcie eksperymentu frakcji wycieku, które poddano analizie:

- Anio: 8 frakcji 1 M H₂SO₄ po 2 cm³; 1 frakcja 4 M HNO₃ po 5 cm³;
- Katio: 1 frakcja odcieku BioBRB1 po 10 cm³; 3 frakcje odcieku 0,02 M H₂SO₄ po 5 cm³; 3 frakcje 1 M H₂SO₄ po 5 cm³; 1 frakcja H₂O po 5 cm³, 1 frakcja 2 M HCl po 5 cm³, 2 frakcje 4 M HNO₃ po 5 cm³.



Rysunek 40. Krzywa elucji metali z tandemu dwóch kolumn: anionitowej, Dowex 1 X10-400 oraz kationitowej Dowex50 WX8, przy zastosowaniu BioBRB1 jako roztworu zasilającego, gdzie 1 – BioBRB1; 2 – 0,02 M H₂SO₄; 3 – 1 M H₂SO₄; 4 – 4 M HNO₃; 5 – wyciek BioBRB1 z kolumny ANIO; 6 – wyciek 0,02 M H₂SO₄ z kolumny ANIO; 7 – 1 M H₂SO₄; 8 – H₂O; 9 – 2 M HCl; 10 – 4 M HNO₃

W pierwszej fazie eksperymentu wszystkie badane metale z roztworu BioBRB1 zostały osadzone się na anionicie. Następnie przeprowadzono elucję metali z wykorzystaniem 0,02 M

H₂SO₄. W tej fazie eksperymentu praktycznie wszystkie metale (oprócz uranu) zostały wymyte z anionitu. W kolejnym kroku, kolumnę anionitową poddano elucji 1 M H₂SO₄ i w tych warunkach otrzymano frakcję uranową zanieczyszczoną w niewielkim stopniu torem.

Pomimo zastosowania sekwencyjnej elucji, uzyskane z kolumny kationitowej w frakcje nie były czyste a tylko wzbogacone w niektóre jony. Frakcja lantanowa była w niewielkim stopniu zanieczyszczona jonami wanadu.

Wyniki trzech eksperymentów – 16AK, 17AK oraz 18AK pokazały iż zbędny jest etap elucji kwasem solnym i można go pominąć w projektowaniu procesu odzysku metali. Dla każdego metalu uzyskano wysokie stopnie wymycia z kolumny, jednakże tylko w eksperymencie 17AK udało się wydzielić dwie czyste od zanieczyszczeń roztwory – uranu oraz lantanu.

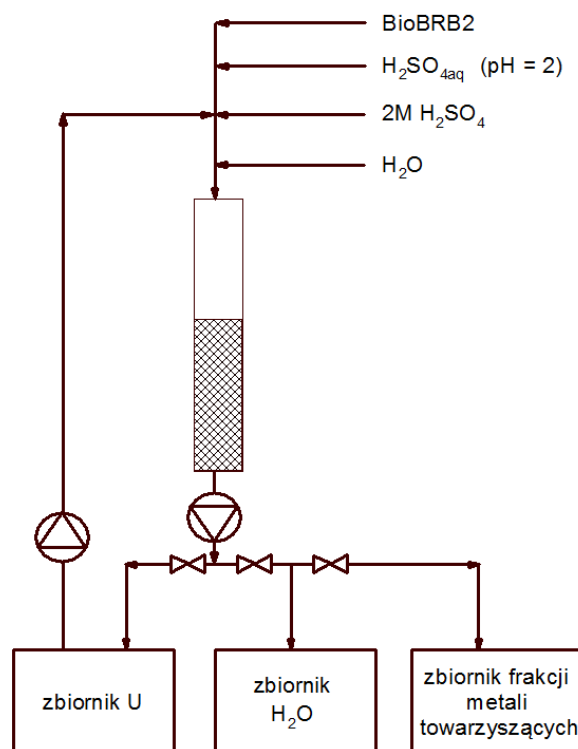
W tabeli 25 przedstawiono zbiorcze wyniki wydajności wymycia poszczególnych metali uzyskanych w eksperymentach 16AK-18AK uzyskane dla obu kolumn.

Tabela 25. Całkowita wydajność wmywania metalu z żywic w zadanych warunkach (16AK-18AK, %

	16AK	17AK	18AK
U	99,4	86,6	99,9
Th	98,3	79,3	68,1
Cu	94,0	b.d.	99,9
Co	97,4	93,4	97,0
La	84,4	97,5	98,2
V	95,2	95,3	99,5
Fe	89,8	99,5	95,8

III.4.4. Powiększenie skali elucji uranu dla roztworu zasilającego po bioługowaniu uranu z hałdy Radoniów

Na podstawie wyników eksperymentu z BioBRB1 przeprowadzono dodatkowy eksperyment z roztworem BioBRB2. Celem eksperymentu było uzyskanie jak największej frakcji uranowej, z którego w kolejnym etapie byłby wytrącony *yellowcake*. Schemat użytej aparatury przedstawiono na rysunku 41.



Rysunek 41. Schemat aparatury do wydzielania uranu z roztworu potrawiennego BioBRB2

W pierwszym etapie pierwszej szarży na złożo Dowex 1 X8-400 ($h_{\text{złoża}} = 18,3 \text{ cm}$, $V_{\text{złoża}} = 221 \text{ cm}^3$) wprowadzono 70 cm^3 roztworu BioBRB2. Następnie, po osadzeniu się kompleksów uranylowo-siarczanowych na złożu, na kolumnę wprowadzano 3000 cm^3 roztworu kwasu siarkowego o $\text{pH} \sim 2$ w celu odmycia frakcji metali towarzyszących uranowi w BioBRB2. Odciek z obu tych etapów zbierano w zbiorniku frakcji metali towarzyszących. Następnie na kolumnę wprowadzane było 1200 cm^3 $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ w celu wymycia ze złoża frakcji zawierającej uran. Odciek był zbierany w zbiorniku U (frakcja uranowa). W celu regeneracji kolumny przemywano ją wodą do momentu uzyskania pH odcieku w granicach 5,5-6. Odciek gromadzono w zbiorniku H_2O .

W drugiej i każdej kolejnej szarży wprowadzano (po etapie osadzania kompleksów uranylowo-siarczanowych z BioBRB2) na kolumnę najpierw 900 cm^3 roztworu ze zbiornika U (czyli $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ wzbogaconego w uran), a następnie dodawano na kolumnę porcję 300 cm^3 świeżo przygotowanego $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Tak skonstruowany cykl pozwalał zwiększyć stężenie jonów uranu w roztworze zbieranym w zbiorniku U.

Łącznie przeprowadzono siedemnaście szarż. Przepływ eluentów przez złożo był stały, regulowany pompą perystaltyczną i wynosił $7,77 \text{ cm}^3/\text{min}$. Po I, X, XIV oraz XVII szarży pobierano próbkę ze zbiornika U w celu jej analizy i określenia stopnia zagęszczenia uranu (Z_U)

w roztworze w stosunku do stężenia roztworu (wyrażonego w ppm) otrzymanego po pierwszej szarży. Wyniki eksperymentu przedstawiono w tabeli 26.

$$Z_U = C_n/C_I$$

Gdzie, C_n – zawartość uranu w roztworze w pojemniku U po n-tej szarży, C_I – zawartość uranu w roztworze w pojemniku U po I-szej szarży.

Tabela 26. Stężenie uranu w poszczególnych szarżach [ppm] oraz stopień zagęszczenia uranu w trakcie kolejnych szarż

Nr	Nr szarży	U	Stopień zagęszczenia uranu w stosunku do pierwszej szarży
U-1	I	272	-
U-2	X	327	1,20
U-3	XIV	375	1,38
U-4	XVII	413	1,52

W wyniku doświadczenia udało się odzyskać oraz zagęścić uran w odcieku z kolumny anionitowej ponad 1,5 krotnie w stosunku do pierwszej szarży. Dzięki wykonanym doświadczeniom zaproponowano zagospodarowanie ciekłych strumieni procesowych po bioługowaniu odpadowej rudy z hałdy Radoniów, które zostały przedstawione w załączniku 5.

III.5. Opracowanie metody precypitacji poliuranianów

Po procesie rafinacji i zagęszczania uranu na kolumnach jonowymiennych przystąpiono do ostatniego etapu badań – wytrącania *yellowcake* w postaci poliuranianów.

Pierwsze badania wytrącania poliuranianów wykonano z użyciem roztworów modelowych i miały one na celu wybranie metody do wytrącania *yellowcake* z roztworów rzeczywistych. Optymalizowano takie parametry jak: rodzaj czynnika strącającego oraz jego stężenie, temperatura, czas procesu oraz pH.

W pierwszej części eksperymentu optymalizowano precypitację poliuranianów z rozcieńczonych roztworów modelowych, przygotowanych przez rozpuszczenie azotanu uranylu $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ w roztworze kwasu siarkowego.

Strącanie trudno rozpuszczalnej soli uranu, prowadzono w zlewkach szklanych 600 cm³, umieszczonych na płycie grzejnej mieszadła magnetycznego, w których umieszczano 200 cm³ badanego roztworu. Szybkość obrotów mieszadła wynosiła 210 rpm. Aby zapobiec parowaniu roztworu, zlewki w czasie eksperymentów były przykryte szkiełkiem zegarkowym. Po osiągnięciu przez roztwór odpowiedniej temperatury wprowadzano do niego porcjami czynnik strącający. W trakcie wkraplania cały czas było kontrolowane pH roztworu za pomocą papierka uniwersalnego. Po osiągnięciu przez mieszaninę odpowiedniego pH zaprzestawano wkraplania

i pozostawiano roztwór na płycie grzejnej przez określony czas, po czym zestawiano z mieszadła i pozostawiano roztwór do ostygnięcia.

Wytrącony osad oddzielano od roztworu i suszono w suszarce przez 2 h, w temperaturze 105 °C. Po wysuszeniu osad ważono. Jako czynnik strącający stosowano wodny roztwór amoniaku, wodorotlenek sodu lub 30 % nadtlenek wodoru.

Wydajność procesu precypitacji obliczono ze wzoru:

$$\%W = C_{mU}/C_{tU} \cdot 100 \%$$

Gdzie C_{mU} – masa uranu w precypitacie, obliczona na przy założeniu, że 100 % związku było wybraną solą, C_{tU} – całkowita masa uranu w roztworze wyjściowym

III.5.1. Wytrącanie poliuranianów z roztworów kwaśnych

Roztwory modelowe uranu o stężeniu 0,3 mgU/cm³, 0,5 mgU/cm³, 0,9 mgU/cm³, 1 mgU/cm³, 2 mgU/cm³, 2,4 mgU/cm³, 4 mgU/cm³ oraz 9,5 mgU/cm³ zostały przygotowane przez rozpuszczenie naważki azotanu uranylu $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ w roztworze kwasu siarkowego o stężeniu 0,1 M, 0,5 M lub 2 M.

III.5.1.1. Diuranian amonu

Pierwszym etapem prac była optymalizacja wytrącania diuranianu amonu. Do roztworu modelowego, po osiągnięciu założonej temperatury wkraplano 32 % roztwór amoniaku do uzyskania pH równego 7-8 lub 10, po czym pozostawiano roztwór na płycie grzejnej mieszadła na określony czas. Badano parametry takie jak temperatura roztworu oraz początkowa zawartość uranu w roztworze, przy zachowaniu początkowego stężenia kwasu siarkowego VI. W tabeli 27 przedstawiono warunki eksperymentów i uzyskane wydajności precypitacji diuranianu amonu.

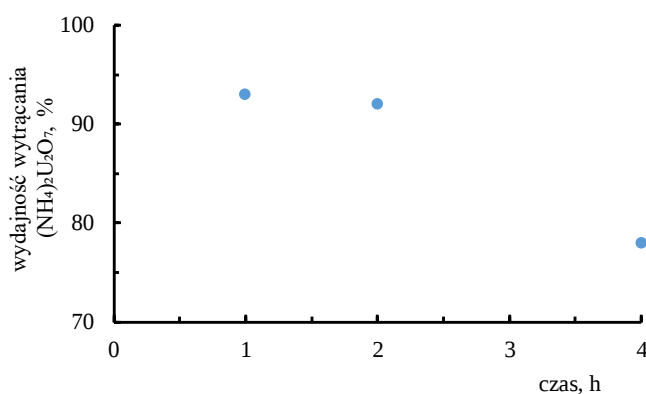
Zaobserwowano znikomy wpływ temperatury w przedziale 40- 90 °C na wydajność wytrącania soli w przedziale początkowego stężenia 0,3-2,4 mgU/cm³. Natomiast temperatura miała wpływ na wydajność precypitacji tej soli dla wyższego stężenia początkowego, wynoszącego 9,5 mgU/cm³ i tu wraz z temperaturą wydajność wytrącania soli rosła.

Tabela 27. Wydajność wytrącania diuranianu amonu amoniakiem z roztworów 2 M H₂SO₄

Nr	Stężenie U [mg/cm ³]	Temp /czas [°C / godz.]	Wydajność ^{d)} [%]	pH
1	0,3	40°C / 4 h	88	10
2	0,3	60°C / 4 h	84	10
3	0,3	90°C / 4 h	83	10
4	0,5	40°C / 4 h	98	10
5	0,5	60°C / 4 h	97	10
6	0,9	40°C / 4 h	95	10
7	0,9	60°C / 4 h	99	10
8	2,4	40°C / 7 h	94	7-8
9	2,4	60°C / 7 h	95	7-8
10	9,5	40°C / 4 h	75	7-8
11	9,5	60°C / 4 h	88	7-8
12	9,5	90°C / 4 h	94	7-8

^{d)}w przeliczeniu na (NH₄)₂U₂O₇

Dla początkowego stężenia azotanu uranylu w roztworze (2,4 mgU/cm³), oraz początkowego stężenia kwasu siarkowego wynoszącego 0,5 M zbadano zależność wydajności wytrącania soli od czasu reakcji. Wyniki przedstawiono na rysunku 42.



Rysunek 42. Wydajność wytrącania diuranianu amonu, w temperaturze 60 °C od czasu prowadzenia reakcji

Po pierwszej godzinie reakcji uzyskano 93 % wydajność wytrącania soli, która malała wraz z czasem reakcji. W tym czasie zachodziło roztwarzanie małych krystalitów wytrąconej soli celem nabudowania jonów do większych kryształów dlatego też rosło stężenie uranu w roztworze i chwilowo wydajność wytrącania spadała. Niestety, po czasie wytrącania 4 godziny nadal nie udało się osiągnąć zamierzonego efektu w postaci kryształów, które nie przechodziłyby przez bibułę filtracyjną w czasie separacji cieczy od ciała stałego.

III.5.1.2. Diuranian sodu

W drugim etapie badań optymalizowano proces wytrącania diuranianu sodu z roztworu kwasowego. W celu wytrącenia diuranianu sodu odpowiedni roztwór soli uranowej był podgrzewany do temperatury 40 °C lub 60 °C. Następnie wkraplano do niego 40 % roztwór NaOH, do uzyskania pH 7-8. Otrzymany roztwór utrzymywano w zadanej temperaturze przez 4h.

Wydajność wytrącania soli była zdecydowanie wyższa niż obliczona wydajność dla samej soli uranowej (wydajność wynosiła ~200 % w przeliczeniu na czysty $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$). Prawdopodobnie w tych eksperymentach zachodziło współstrącanie innej soli (uwodnionego Na_2SO_4) lub/i też następowało zatrzymanie wody kryształach, co podniosło masę całego precypitatu.

III.5.1.3. Nadtlenek uranu

Trzecim etapem eksperymentów z roztworami modelowymi była optymalizacja wytrącania nadtlenu uranu z roztworów kwaśnych. W tym celu roztwór soli uranowej był roztworzony w 2 M H_2SO_4 , a następnie podgrzewany do temperatury 40, 60 lub 90 °C. W kolejnym kroku dodawano 9 cm³ 30 % H_2O_2 , po czym wprowadzano do mieszaniny reakcyjnej 32 % roztwór amoniaku aż do uzyskania pH wynoszącego 7-8, po czym pozostawiano roztwór na płycie grzejnej mieszadła jeszcze przez 4 godziny. W tabeli 28 przedstawiono warunki procesu i otrzymane wydajności precypitacji.

Tabela 28. Wydajność wytrącania nadtlenu uranu nadtlakiem wodoru z roztworów 2 M H_2SO_4

Nr	Stężenie U [mg/cm ³]	Temp /czas [°C / godz.]	Wydajność ^{e)} [%]
1	1	60°C /4 h	17
2	1	90°C /4 h	100
3	4	27°C /4 h	13
4	4	40°C /4 h	28
5	4	60°C /4 h	65

^{e)}w przeliczeniu na $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zaobserwowano, że reakcja jest bardzo wrażliwa na pH. Jeżeli pH spadnie do odpowiedniego poziomu (~ 3,5) osad się nie wytrąci. Dlatego też w tych doświadczeniach ważnym było, aby kontrolować pH roztworu, przez cały zadany czas wytrącania i regulować je amoniakiem wedle potrzeby.

Przy niższym początkowym stężeniu uranu w roztworze zaobserwowano skok w wydajności wytrącania nadtlenku uranylu w przedziale temperatur 60-90 °C. W zadanych warunkach udało się uzyskać praktycznie 100 % wydajność wytrącania tej soli.

Przy wyższym początkowym stężeniu, wynoszącym 4 mgU/cm³ również zaobserwowano wzrost wydajności wytrącania wraz ze wzrostem temperatury.

III.5.2. Wytrącanie poliuranianów z roztworów alkalicznych

W kolejnym etapie prac badano możliwość wytrącania poliuranianów z roztworów alkalicznych. Roztwory modelowe zostały przygotowane przez rozpuszczenie naważki azotanu uranylu $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w jednym z wymienionych roztworów węglanu amonu lub węglanu sodu. Roztwór był podgrzewany i zakwaszany przy użyciu kwasu siarkowego w celu odpędzenia CO_2 , gdyż przy wysokiej zawartości jonów CO_3^{2-} oraz HCO_3^- uran tworzy stabilne kompleksy, co utrudnia wytrącanie się soli. Następnie, wytrącano poliuraniany z wykorzystaniem wodnego roztworu amoniaku lub roztworu wodorotlenku sodu.

III.5.2.1. Diuranian amonu

Po osiągnięciu temperatury równej 60 °C do układu wkraplano 2 M kwas siarkowy (VI) aż do całkowitego odpędzenia ditlenku węgla. Następnie dodawano kroplami amoniak (28 %) do uzyskania pH równego 7-8. Roztwór pozostawiano, na płycie grzejnej mieszadła na 4 h. Warunki eksperymentów oraz uzyskane wydajności wytrącania diuranianu amonu z roztworów alkalicznych przedstawiono w tabeli 29.

Tabela 29. Wydajność wytrącania diuranianu amonu amoniakiem z roztworów 0,5M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Nr	Stężenie U [mg/cm ³]	Temp /czas [°C / godz.]	Wydajność ^{f)} [%]
1	0,9	60°C/4 h	1
2	2,4	60°C/4 h	74
3	4,7	60°C/4 h	94

^{f)}w przeliczeniu na $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$

W eksperymentach uzyskano bardzo niską wydajność wytrącania diuranianu amonu; przy najniższym początkowym stężeniu uranu 0,9 mg/cm³, wynosiła ona 1 %. W miarę zwiększania początkowego stężenia uranu w roztworze, przy zachowaniu takich samych warunków procesowych, obserwowano zwiększenie wydajności wytrącania diuranianu amonu. Związek ten otrzymano z 94 % wydajnością wytrącania przy początkowym stężeniu uranu wynoszącym 4,7 mg/cm³.

III.5.2.2. Diuranian sodu wytrącany roztworem amoniaku

Mieszaninę reakcyjną ogrzewano, a po osiągnięciu założonej temperatury wkrapłano do niej 2 M kwas siarkowy (VI), w celu odpędzenia CO₂, co było kontrolowane za pomocą papierka lakmusowego. Następnie dodawano kroplami wodny roztwór amoniaku (32 %) do uzyskania pH równego 7-8, po czym pozostawiano roztwór na płycie grzejnej mieszadła na założony czas. W tabeli 30 przedstawiono warunki prowadzenia eksperymentów oraz uzyskane wydajności wytrącania Na₂U₂O₇.

Tabela 30. Wydajność wytrącania diuranianu sodu amoniakiem z roztworów alkalicznych

Nr	Stężenie U[mg/cm ³]	Stężenie i typ alkaliów	Temp /czas [°C / godz.]	Wydajność ^{g)} [%]	Uwagi
1	4,7	1,0 M Na ₂ CO ₃	40°C /1 h	108	po odpędzeniu CO ₂ pH 4
2	4,7	1,0 M Na ₂ CO ₃	60°C /1 h	120	po odpędzeniu CO ₂ pH 6
3	4,7	1,0 M Na ₂ CO ₃	40°C /4 h	116	po odpędzeniu CO ₂ pH 5
4	4,7	1,0 M Na ₂ CO ₃	60°C /4 h	126	po odpędzeniu CO ₂ pH 3
5	9,5	1,0 M Na ₂ CO ₃	40°C /1 h	72	po odpędzeniu CO ₂ pH 5
6	9,5	1,0 M Na ₂ CO ₃	40°C /4 h	106	po odpędzeniu CO ₂ pH 4

^{g)}w przeliczeniu na Na₂U₂O₇

Zaobserwowano wpływ temperatury oraz czasu na wydajność wytrącania soli – im wyższe były wartości tych parametrów (w badanym przedziale) tym wydajność wytrącania soli była wyższa. Podobnie jak przy wytrącaniu diuranianu sodu z roztworu kwaśnego prawdopodobnie wystąpiło współstrącanie uwodnionego Na₂SO₄ lub/i zamykanie wody w kryształach. Dlatego przeliczone wydajności wytrącania tej soli uranowej są zawyżone.

Podsumowując badania opisane w rozdziałach III.5.1.1 do III.5.2.2, można stwierdzić, że każda z badanych metod wytrącania danej soli uranowej ma swoje wady i zalety. Wytrącanie soli z roztworu alkalicznego wymaga wcześniejszego zakwaszenia w celu odpędzenia ditlenku węgla, który tworzy bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie, stabilne kompleksy z jonami uranowymi. W przypadku wytrącania z roztworów zawierających duże ilości jonów sodowych zachodzi współstrącanie z Na₂SO₄ lub/i zamykanie wody w kryształach (prawdopodobnie oba te procesy zachodzą równolegle), które zanieczyszczają produkt końcowy.

Na skalę przemysłową najczęściej stosuje się wytrącanie trudno rozpuszczalnych soli w postaci $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ oraz otrzymywanie $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Wytrącanie nadtlenu uranu jest najbardziej wymagające ze względu na stałe utrzymywanie odpowiedniego pH, na które ta reakcja jest wrażliwa. Jednakże właśnie ten związek jest najbardziej pożądanym ze względu na niski stopień zanieczyszczeń innymi pierwiastkami po jego prażeniu do U_3O_8 . Reakcja wytrącania diuranianu amonu nie jest natomiast tak wrażliwa jak wytrącanie $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ale ze względu na stosowane duże ilości amoniaku wymaga zabezpieczeń przy transporcie i przechowywaniu w miejscach przerobu rudy, które zazwyczaj znajdują się w niewielkiej odległości od kopalni. Ze względu na brak dodatkowych badań (np. krystalograficznych lub ICP-MS) nie było możliwe dokładne określenie wydajności wytrącania w którejkolwiek z form *yellowcake*. Brak badań krystalograficznych był spowodowany powstawaniem zbyt małych kryształów, aby można je było poddać takiej analizie. Wydaje się, że wartości stopni wytrącania precypitatów mogą być zawyżone ze względu na przyjęte do obliczeń założenia powstawania czystych soli, a nie ich uwodnionych form. Inną przyjmowaną tezę jest skomplikowana stechiometria soli uranowych, stąd też należy założyć, że przy przeliczaniu wydajności wytrącania soli według przyjętej stechiometrii związku mogą wystąpić błędy.

III.5.3. Wytrącanie poliuranianów z roztworów zawierających jony wanadowe

W kolejnym etapie prac badano możliwość selektywnego oddzielenia uranu od wanadu w procesie strącania. Roztwory modelowe uranowo-wanadowe o stężeniu $9,5 \text{ mgU/cm}^3$ oraz $0,1 \text{ mgV/cm}^3$ przygotowywano rozpuszczając azotan uranylu $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i sól wanadu NaVO_3 w roztworze kwasu siarkowego, o stężeniu 2 M. Stosunek jonów uranowych do jonów wanadu został dobrany tak, aby imitował stosunek zawartości tych metali w płynach po ługowaniu alkalicznym piaskowców z syneklizy perybałtyckiej. Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury wkraplano do układu amoniak (32 %) do uzyskania pH równego 7-8, po czym pozostawiano roztwór na płycie grzejnej mieszadła na 4 godziny.

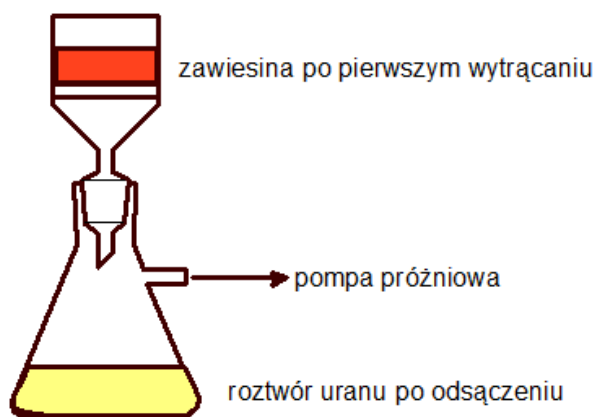
W eksperymencie uzyskano wysoką wydajność wytrącania soli uranowej wynoszącą 97 %. Metodą ICP-MS oznaczono czystość tej soli, która wynosiła 99 %. Biorąc pod uwagę początkowy stosunek masy uranu do wanadu można stwierdzić, że zaszła reakcja współstrącania soli uranowej i soli wanadu $(\text{NH}_3)_2 \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

III.5.4. Wytrącanie poliuranianów z roztworu rzeczywistego

W ostatnim etapie prac wytrącano poliuraniany z roztworu rzeczywistego, uzyskanego po rafinacji i zagęszczeniu na żywicy anionowymiennej Dowex1 roztworu potrawiennego BioBRB2. Wybrano metodę wytrącania amoniakiem, gdyż początkowe stężenie uranu w roztworze zawarte było w granicach stężeń zbadanych w rozdziale III.5.1.1. roztworów modelowych. W tym celu zostały pobrane próbki ze zbiornika U. Ponieważ roztwór był nadal zanieczyszczony żelazem przeprowadzono podwójne wytrącanie. Pierwsze, mające na celu wytrącić tlenki żelaza z roztworu, drugie - sole uranu. Parametry procesu zostały przedstawione w tabeli 31.

Do zlewki 600 cm³ wprowadzono 200 cm³ roztworu ze zbiornika U i podgrzewano do temperatury 60 °C. Wykorzystując 32 % NH_{3aq} doprowadzano roztwór do pH w przedziale 4-6 a następnie pozostawiano na 1 godzinę w celu ostudzenia.

Otrzymana zawiesina miała kolor rdzawy, co wskazywało na wytrącenie wodorotlenków i tlenków żelaza. Osad odsączało pod podciśnieniem na lejku ze spiekem G5 (rysunek 43).



Rysunek 43. Zestaw do oddzielania związków żelaza po pierwszym wytrącaniu

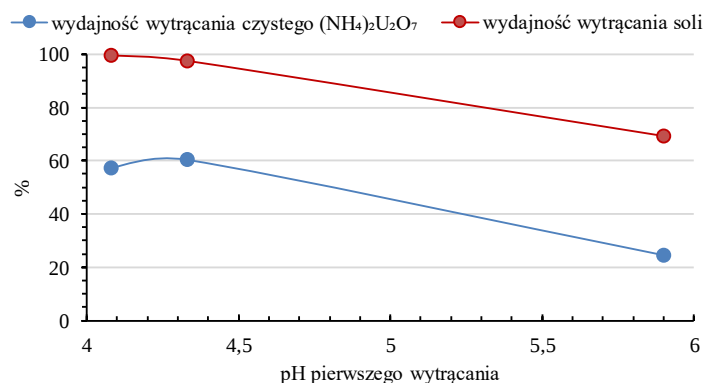
Przesącz ponownie umieszczono w zlewce i ogrzewano do temperatury 60 °C, a następnie doprowadzano amoniakiem do pH ~10 i pozostawiano na 4 godziny. W kolejnym kroku usuwano zlewkę z mieszadła magnetycznego z grzaniem, przykrywano szkiełkiem zegarkowym i pozostawiano do całkowitego wystudzenia.

Osad odsączało i suszono w 105 °C przez 6 godzin. Po wysuszeniu osad ważono. Próbkę osadu zbadano pod kątem zawartości metali (U, Th, Cu, Co, Mn, La, V, Yb, Mo, Sb, Fe, Cd, Pb) metodą ICP-MS. Na rysunku 44 przedstawiono wydajność procesu strącania U (w przeliczeniu na (NH₄)₂U₂O₇ w funkcji pH pierwszego wytrącania.

Tabela 31. Parametry procesu wytrącania diuranianu amonu

	Ua	Ub	Uc
Zawartość U w płynie po oczyszczaniu na jonitach mg/cm ³	0,375	0,375	0,275
Zawartość Fe w płynie po oczyszczaniu na jonitach, mg/cm ³	0,0757	0,0757	0,0851
Ilość roztworu wzięta do wytrącania, cm ³	200	200	200
Mieszanie	250 rpm	250 rpm	250 rpm
pH pierwszego wytrącania (usuwanie żelaza z roztworu)	4,08	4,33	5,9
Masowa wydajność wytrącania soli	99,6	97,6	69,4
Wydajność wytrącania uranu w przeliczeniu na (NH ₄) ₂ U ₂ O ₇ , %	57,3	60,3	24,6
zanieczyszczenie produktu Fe w osadzie, %	0,11	1,05	1,43

Gdzie: Ua, Ub oraz Uc – nr kolejnych eksperymentów wytrącania diuranianu amonu z oczyszczonego roztworu BioBRB2.

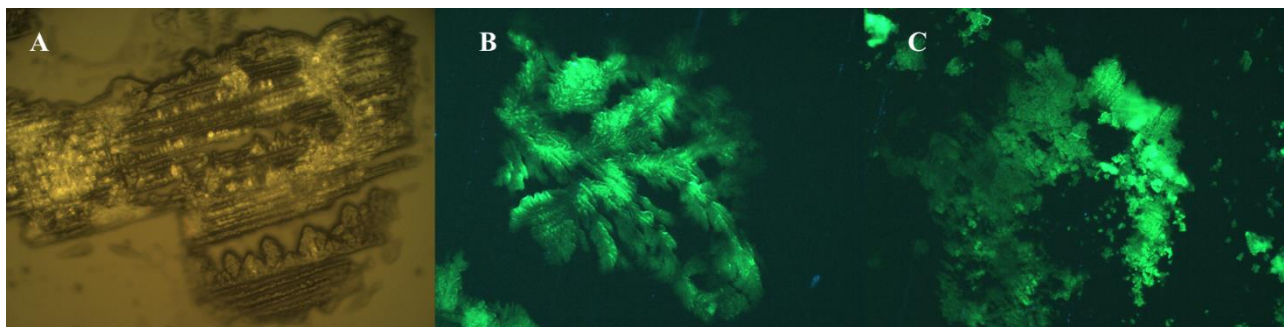


Rysunek 44. Wydajność wytrącania diuranianu amonu oraz jego czystość w funkcji pH wytrącania żelaza

W przedziale pH 4-4,5 pierwszego wytrącania osiągnięto masową wydajność wytrącania soli rzędu 100 %, natomiast po uwzględnieniu zawartości uranu w tej soli wydajność wytrącania diuranianu amonu wyniosła ok 60 %. Wzrost pH do wartości 5,9 spowodował spadek masowej wydajności do ok 70 %, natomiast po uwzględnieniu zawartości uranu w tej soli wydajność wytrącania diuranianu amonu wyniosła ok 25 %. Współstrącaną solą wraz diuranianem amonu był siarczan diamonu. Najprawdopodobniej obie sole wytrąciły się w postaci uwodnionej. Straty uranu są zapewne związane z faktem, że w czasie pierwszego wytrącania część uranu sorbuje na wytrąconych związkach żelaza. Im wyższe pH tym ta sorpcja jest wydajniejsza. Produkt końcowy był wolny od takich metali jak: Th, Cu, Co, Mn, La, V, Yb, Mo, Sb, Fe, Cd, Pb.

Dla otrzymanych kryształów diuranianu amonu wykonano zdjęcia mikroskopem optycznym (rysunek 45). Zdjęcia wykonano w dwóch wariantach. Pierwszym z nich było zdjęcie w świetle

widzialnym. Zaobserwowano aglomeraty niewielkich kryształów soli (rysunek 45 A). Ze względu na właściwości fluorescencyjne uranu drugie zdjęcie było wykonane na mikroskopie z przesłoną fluorescencyjną. Tu zaobserwowano wyraźniejsze struktury przypominające liść paproci (rysunek 45 B) oraz na wyraźniejsze już aglomeraty kryształów soli z rozpoznawalnymi pojedynczymi kryształami (rysunek 45 C).



Rysunek 45. Zdjęcie wytrąconego diuranianu amonu wykonanego z mikroskopu optycznego A: zdjęcie w świetle widzialnym, powiększenie 100x B: z przesłoną fluorescencyjną, powiększenie 40x , C: z przesłoną fluorescencyjną, powiększenie 100x

IV Dyskusja wyników

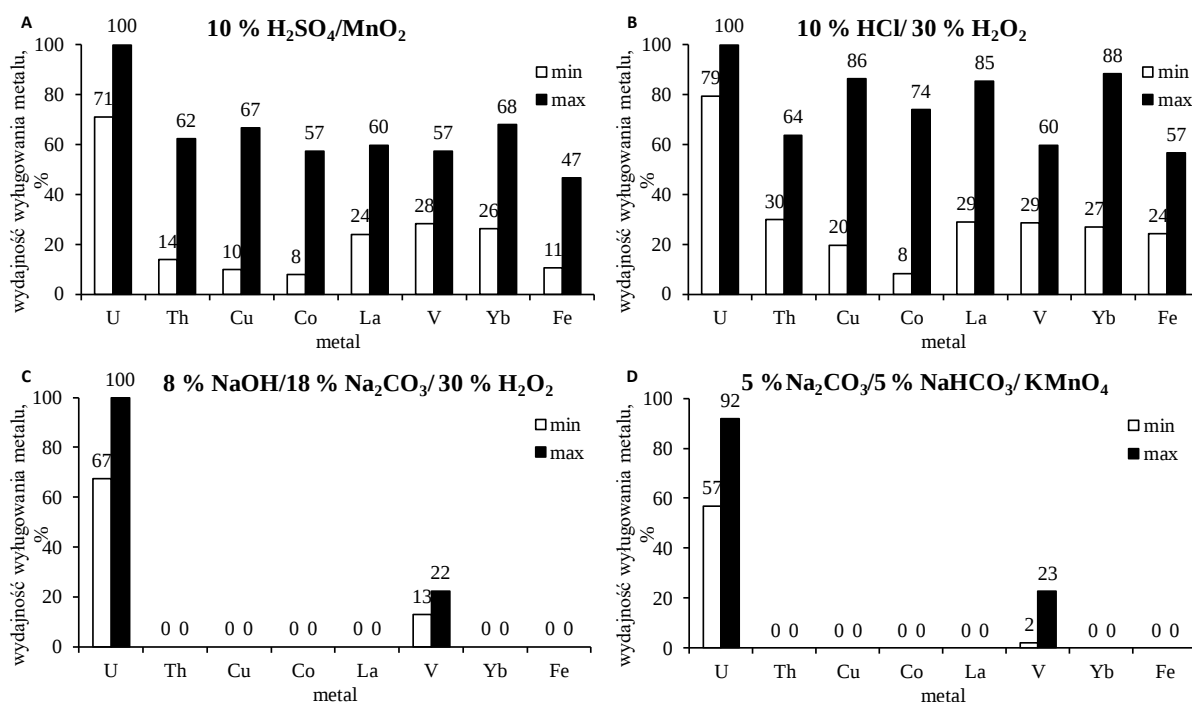
Głównym celem niniejszej rozprawy było opracowanie metody pozyskiwania *crude yellowcake* z mineralnych materiałów uranonośnych. Tematyka prowadzonych badań była powiązana z pracami realizowanymi w ramach Programu polskiej energetyki jądrowej, w którym zapewnienie paliwa do przyszłych reaktorów jądrowych zostało postawione wśród ważnych zagadnień do rozwiązania. Analiza możliwości pozyskiwania uranu z zasobów rodzimych i włączenie nauki w opracowanie odpowiednich technologii, jest istotnym elementem polityki wdrażania energetyki jądrowej w celu zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego kraju.

Podczas prowadzonych prac wykonano liczne eksperymenty, mające na celu opracowanie ekonomicznej i wydajnej metody wydzielenia uranu oraz innych cennych metali z pierwotnych (np. piaskowców syneklizy perybałtyckiej) i wtórnych (np. odpady wydobywcze) surowców rodzimych.

Nowatorskim rozwiązaniem było zastosowanie kwasu solnego oraz mieszaniny 8 % NaOH/ 18 % Na₂CO₃ do ługowania metali z piaskowców syneklizy perybałtyckiej. W wyniku ługowania kwasem solnym uzyskano najwyższą wydajność odzysku, metali takich jak: tor, miedź, żelazo, iterb, kobalt, lantan oraz wanad. Trzy ostatnie z wymienionych metali znalazły się w 2020 roku na liście Komisji Europejskiej jako surowce krytyczne, które są niezbędne do funkcjonowania i integralności wielu różnych ekosystemów przemysłowych Unii Europejskiej [101].

Ługowanie kwasowe piaskowców syneklizy perybałtyckiej umożliwiło pozyskanie uranu oraz innych metali towarzyszących z wysoką wydajnością. Maksymalne i minimalne stopnie wyługowania metali zebrano na rysunku 45.

Wydajność ekstrakcji uranu prowadzonej w warunkach laboratoryjnych dochodziła do ~ 100 %. Badaniom poddano rdzenie pozyskane z otworów Ptaszków oraz Krynica Morska, dla których wyznaczono dokładne składy pierwiastkowe. Materiał rudny jest w swojej objętości bardzo zróżnicowany pod kątem mineralogicznym i zawartości poszczególnych metali. Oszacowałam, że w warunkach przemysłowych wydajność ekstrakcji uranu z piaskowców może znajdować się w przedziale 50 % - 70 % dla jednoetapowego procesu, jak miało to miejsce w przypadku ługowania metali z materiału skalnego pozyskanego z hałdy małej w Radoniowie.



Rysunek 46. Maksymalne i minimalne stopnie wylugowania metali ze wszystkich badanych próbek piaskowców syneklizy perybaltyckiej z zastosowaniem A: 10 % H_2SO_4 , B: 10 % HCl , C: 8 % $\text{NaOH}/18\% \text{Na}_2\text{CO}_3/30\% \text{H}_2\text{O}_2$, D: 5 % $\text{Na}_2\text{CO}_3/5\% \text{NaHCO}_3/\text{KMnO}_4$, w czasie 1 godziny oraz w temperaturze 60 °C

Badania w pracy były prowadzone jednoetapowo, dlatego stosowano wyższe stężenie ekstrahentów, niż zazwyczaj stosuje się w przemyśle [34]. Jednak warto dodać, że przy zastosowaniu kaskady reaktorów przepływowych z mieszaniem odzysk uranu może wzrosnąć do ok. 90 % (patrz załącznik nr 6).

Należy również dodać, że próbki piaskowców oraz łupków były pozyskane w latach 70. i 80. XX wieku, a później przechowywane w opakowaniach kartonowych, dlatego też mogło dojść do częściowego utlenienia materiału badawczego. Stąd przewiduje się, że ilość zastosowanego utleniacza w warunkach przemysłowych może być trochę wyższa niż używana w badaniach laboratoryjnych. Aby zaoszczędzić dodatkowe chemikalia możliwe byłoby napowietrzanie mieszaniny reakcyjnej.

Porównując wyniki uzyskane dla łupków dictyonemowych obniżenia podlaskiego oraz piaskowców syneklizy perybaltyckiej stwierdzono, że tych ostatnich nie powinno się poddawać kalcynacji gdyż nie zawierają znaczących ilości substancji organicznych.

Odzysk uranu oraz pozostałych, badanych metali (poza miedzią) z surowców miedzionośnych był niższy niż w przypadku piaskowców syneklizy perybaltyckiej. Wynika to przede wszystkim z różnic mineralogicznych. Matryca rudy miedzionośnej (RM) i odpadów poflotacyjnych (OP) charakteryzuje się zwartą, niskoporowatą budową, dlatego penetracja ekstrahenta w głąb ziarna

tych materiałów była utrudniona. Nieco wyższe stopnie odzysku uranu osiągnięto dla odpadów ze zbiornika retencyjnego Gilów (OG), jednak należy zwrócić uwagę, że te odpady przez wiele lat były poddane czynnikom środowiskowym, co przyczyniło się do zajścia licznych procesów chemicznych zmieniających skład wyjściowego materiału. Pomimo niższych wydajności odzysku badanych metali z OP oraz OG wydaje się on bardziej zasadny, niż z piaskowców syneklizy perybałtyckiej, czy łupków dictyonemowych, gdyż jako materiał odpadowy jest łatwiej dostępny niż rudy z nowych kopalni; oszacowano, że koszt wydobycia 1 tony łupków dictyonemowych wyniosłby ok. 800 \$ (koszty na 2016 rok) [102].

Innowacją w tej pracy było zastosowanie metody podwójnego ługowania uranu z materiałów wtórnych. W tym celu materiał skalny ługowano roztworem 5 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ / 5 % NH_4HCO_3 w pierwszym etapie oraz roztworem 10 % HCl w drugim etapie, co pozwoliło na ponad 90 % odzysk kobaltu oraz ~70 % odzysk miedzi z RM, większy niż dla ługowania jednoetapowego. Choć nie wykonano badań dla OP, to ze względu na podobny skład mineralogiczny można spodziewać się, że odzysk metali z OP również będzie wydajniejszy przy ługowaniu podwójnym, niż przy jednoetapowym. Odzysk metali metodą hydrometalurgiczną z zastosowaniem podwójnego ługowania mógłby być atrakcyjną formą zagospodarowania odpadów poflotacyjnych. Dodanie kolejnych stopni ekstrakcji ciecz-ciało stałe mogłoby również umożliwić wydzielenie innych metali z OP.

Materiał z hałdy małej Radoniów został poddany ługowaniu alkalicznemu, a stopień ekstrakcji uranu z tego materiału wyniósł 53 % po 73 dniach. Ze względu na dość niską średnią koncentrację uranu w tym materiale (306 ppm – hałda duża oraz 801 ppm hałda mała) oraz całkowitą zawartość uranu, która wynosi ok. 160 ton (patrz załącznik nr 2), stwierdza się, że hałdy te nie będą stanowić zasobów perspektywicznych dla pozyskiwania uranu na skalę przemysłową. Z drugiej strony, hałdy i wyrobiska po dawnym kopalnictwie uranu w Polsce nie są zabezpieczone przed czynnikami atmosferycznymi i mogą stwarzać realne zagrożenie dla populacji zamieszkujących tamte rejony. Wydaje się, że jedynym uzasadnieniem dla odzyskiwania uranu z hałd jest rekultywacja terenu. Tu warto nadmienić, że koszty przygotowania hałdy, jako konstrukcji inżynierskiej, byłyby znaczne, dlatego też proponuje się rozważyć metodę ługowania „na zwałowisku” w sposób kontrolowany lub metodę ługowania w kadziach. Ta druga metoda zajmie więcej czasu, ale będzie bezpieczniejsza dla środowiska niż ługowanie na zwałowisku. Obie te metody, oprócz załadunku i wyładunku materiału nie konsumują zbyt dużych ilości energii elektrycznej, co obecnie jest niezwykle ważne ze względu na jej koszty.

Dla zwiększenia stopnia oddzielenia uranu od pozostałych metali zaproponowano zastosowanie chromatografii jonowymiennej. Optymalizacja prowadzonych procesów pozwoliła na otrzymanie czystej, ciekłej frakcji zawierającej kompleksy uranowe. Aby poprawić ekonomikę procesu zastosowano zestaw dwóch kolumn, pierwszą wypełniono anionitem, a drugą kationitem. Taki zabieg pozwolił na oddzielenie czystej frakcji uranowej oraz frakcji lantanu, który jak wspomniano powyżej, należy do grupy pierwiastków krytycznych. W zależności od warunków procesu możliwe było wydzielenie odpowiedniego metalu.

Dzięki badaniom przeprowadzonym w skali laboratoryjnej z kwasowymi roztworami potrawiennymi opracowano metodę sekwencyjnej elucji metali. Wyniki skłoniły do powiększenia skali procesu do wielkolaboratoryjnej. Jako materiał surowcowy posłużyła próbka BioBRB2. Zastosowana metoda umożliwiła otrzymanie frakcji uranowej zanieczyszczonej w niewielkim stopniu jonami żelaza. Wszystkie badania rafinacji roztworów potrawiennych były wykonywane z zastosowaniem roztworów wysoko rozcieńczonych.

Ze względu na fakt, iż roztwory potrawienne były rozcieńczone udało się opracować metodę wydajnej rafinacji z wykorzystaniem żywic jonowymiennych. Dzięki temu przy projektowaniu procesu wielkoskalowego możliwe byłoby pominięcie etapu zagęszczania roztworu potrawiennego po procesie separacji ciecz-ciało stałe (patrz załącznik nr 6).

W kolejnym etapie prac wyznaczono optymalne warunki wytrącania poliuranianów z roztworów modelowych, dla soli takich, jak: diuranian amonu $((\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7)$ oraz uwodniony nadutlenek uranu $(\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Zebrane wyniki stanowiły wstęp do ostatniego etapu prac, wytrącenia *yellowcake* z oczyszczonego roztworu rzeczywistego. Innowacyjnym osiągnięciem było wykorzystanie podwójnego wytrącania. Dzięki zastosowaniu tej metody zanieczyszczenie produktu końcowego żelazem nie przekraczało 0,11 %.

V Wnioski z pracy

1. Szerokie badania i optymalizacja procesów jednostkowych pozwoliły na opracowanie podstaw technologii pozyskiwania *crude yellowcake* – od materiału skalnego do produktu handlowego.
2. Wykorzystanie kwasu solnego jako ekstrahenta oraz nadtlenu wodoru, jako utleniacza, pozwoliło na najbardziej efektywne wyługowanie badanych metali, w tym uranu, z piaskowców syneklizy perybałtyckiej.
3. Opracowano wydajną i selektywną metodę z wykorzystaniem mieszaniny 8 % NaOH/ 18 % Na₂CO₃ jako ekstrahenta oraz nadtlenu wodoru jako utleniacza. Optymalizacja tego procesu pozwoliła na uzyskanie wyższego stopnia odzysku uranu oraz wanadu z materiału uranonośnego niż w przypadku wcześniej badanej metody opierającej się na zastosowaniu wodnego roztworu węglanu sodu oraz wodorowęglanu sodu.
4. Metoda podwójnego ługowania metali z rudy miedzionośnej RM pozwoliła na odzysk metali w stopniu wyższym niż zastosowanie ługowania jednoetapowego. W pierwszym etapie użyty był roztwór węglanu oraz wodorowęglany amonu, a w drugim etapie kwas solny.
5. Z roztworów potrawiennych BRB1, BRB2 oraz BRB3 wydzielono za pomocą chromatografii jonowymiennej, w procesie jednoetapowym, czystą frakcję uranową.
6. Zastosowanie żywic jonowymiennych Dowex1 X10 – 400 umożliwiło rozdzielenie uranu i wanadu z roztworu BRBW1. Ze względu na możliwość rozwarstwiania złoża rekomendowano zakwaszanie roztworów przed rozdzielaniem za pomocą chromatografii jonowymiennej.
7. Zestaw dwóch kolumn chromatograficznych pozwolił na rozdzielenie metali z roztworów po ługowaniu rud uranowych: BRB1, BRB2, oraz BioBRB1. W procesie otrzymano dwie czyste ciekłe frakcje: pierwszą, z anionitu, zawierającą kompleksy uranu, drugą, z kationitu, zawierającą jony lantanu.
8. Najlepsze rezultaty oddzielenia uranu od pozostałych metali uzyskano dla żywic Dowex1 X8 oraz Dowex1 X10. W pracy stosowano uziarnienie jonitów 20-70 µm (200-400 mesh). W zależności od stopnia powiększenia skali, należy założyć, że ziarna anionitu powinny być odpowiednio większe (nawet do 2 mm), co pozwoli na zachowanie odpowiednich parametrów przepływu płynu przez złoża żywicy.

9. Udowodniono, że wysoko rozcieńczone roztwory zawierające kompleksy uranu można poddać procesowi precypitacji, a w jej wyniku, otrzymywać produkt z wysoką wydajnością (ponad 90 %).
10. Otrzymywane roztwory potrawienne były zanieczyszczone jonami żelaza. Zastosowanie podwójnego wytrącania, pozwoliło na uzyskanie kryształów diuranianu amonu o zanieczyszczeniu żelazem poniżej 0,11 %.

VII Indywidualny wkład doktorantki w powstanie niniejszej pracy

Moim wkładem w powstanie tej pracy doktorskiej było przeprowadzenie wszystkich eksperymentów ługowania metali z próbek piaskowców syneklizy perybałtyckiej, łupków dictyonemowych, próbek mineralnych pozyskanych z przemysłu miedziowego (ruda miedzionośna, odpady poflotacyjne oraz odpad ze zbiornika retencyjnego Gilów) oraz materiału skalnego pozyskanego z hałdy Radoniów.

Analizy chemiczne próbek metodą ICP-MS, NAA, chromatografii jonów oraz metodą spektrofotometryczną zostały wykonane przez pracowników Laboratorium Jądrowych Technik Analitycznych Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej. Analizy uranu metodą spektrometrii alfa wykonałam osobiście.

Wszystkie prace dotyczące rozdzielania metali na żywicach jonowymiennych również wykonałam osobiście, z pomocą Pani dr Bożeny Danko z Laboratorium Jądrowych Technik Analitycznych ICHTJ.

Prace laboratoryjne dotyczące wytrącania *yellowcake* z roztworów modelowych były wykonywane przez zespół Pracowni Procesów Membranowych w Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej ICHTJ, natomiast wszystkie eksperymenty otrzymywania *yellowcake* z roztworów rzeczywistych wykonałam osobiście.

Proponowany schemat zagospodarowania strumieni ciekłych po bioługowaniu rudy z hałdy Radoniów jest mojego autorstwa (załącznik nr 5).

Również wykonałam wszelkie, niezbędne prace obliczeniowe.

Wszystkie rysunki oraz zdjęcia (o ile w podpisie nie podano źródła inspiracji) są mojego autorstwa.

VIII Bibliografia

- [1] *World Nuclear Performance Report 2022*, World Nuclear Association, London 2022
- [2] Ł. Sawicki, T. Gołębiewski, K.W. Fornalski, D. Gajda, *Nuclear España, Journal Of Spanish Nuclear Professionals.*, 365 (2015) 14-16
- [3] *Program Polskiej Energetyki Jądrowej*, Warszawa 2020
- [4] Technical data for Uranium, periodictable, [dostęp 28 grudnia 2022]
<http://www.periodictable.com/Elements/092/data.html>
- [5] D.A. Atwood, *Radionuclides in environment*, Wiley, UK 2010
- [6] H.C. Hodge, J.N. Stannard, J.B. Hursh, *Uranium Plutonium Transplutonic Elements*, Springer, NY 1973
- [7] F.J. Dahlkamp, *Uranium ore deposits*, Berlin 1993
- [8] Z. Gontarz, *Związki tlenowe pierwiastków bloku sp*, OWPW, Warszawa 2003
- [9] W. Brzyska, *Lantanowce i aktynowce*, WNT, Warszawa 1996
- [10] R. J. M. Konings, L. R. Morss, J. Fuger, *Thermodynamic Properties of Actinides and Actinide Compounds*, Springer, The Netherlands 2010
- [11] J. Marçalo, M. Santos, A. Pires de Matos, J. K. Gibson, *Inorg. Chem.* (2009) 48 (12): 5055–5057
- [12] P.C. Burns, R. Finch, *Uranium: Mineralogy, Geochemistry, and the Environment*, MSA, Washington 1999
- [13] H. Kepler, P.J. Wyllie, *Nature* (1990) 348:531-533
- [14] *Uranium 2011: Resources, Production and Demand: OECD-NEA&IAEA*, Paryż 2012
- [15] *Uranium 2020: Resources, Production and Demand: OECD-NEA&IAEA*, Paryż 2020
- [16] T. Smakowski, S. Wołkowicz, J. B. Miecznik, *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polskiej Akademii Nauk* (2013) 85:295-307
- [17] I. Cieszykowska, K. Fornalski, D. Gajda, P. Gajda, J. Janczyszyn, S. Latek, R. Mikołajczak, M. Rabiński, K. Rzymkowski, M. Sobieszczak-Marciniak, R. Strzelecki, T. Szreder, S. Wołkowicz, *Polska atomistyka Polish nuclear science*, IZE, Kraków 2017
- [18] J.B. Miecznik, R. Strzelecki, S. Wołkowicz, *Przegląd Geologiczny* (2011) 59 (10):688-697
- [19] T. Chmielewski, *Physicochem. Probl. Miner. Process. / Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* (1996) 30:217-231
- [20] R. W. Bartlett, *Solution Mining, Leaching and Fluid Recovery of Minerals*, Taylor & Francis, NY 2007
- [21] Praca zbiorowa pod redakcją C. Suarez, *Light metals 2012*, Springer, Cham 2016
- [22] J.A. Munoz, F. Gonzalez, M.L. Blazquez, A. Ballester, *Hydrometallurgy* (1995) 38:39-57
- [23] J. Huang, M. Li, X. Zhang, C. Huang, X. Wu, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* (2017) 69, 012050
- [24] Z. Lv, M. Wei, D. Zhao, D. Wu, C. Liu, H. Cheng, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* (2022) 58(1), 1-14

- [25] M.R. Radwany, I.F. Barton, *Miner. Eng.* (2022) 180, 107811
- [26] D. Lunt, P. Boshoff, M. Boylett, Z. El-Ansary, *J South Afr Inst Min Metall*, (2008) 107, 419-426
- [27] G. Dunn, P. Bartsch, Y. Teo, prezentacja, *Uranium recovery from copper concentrate*, IAEA, 4-7 November 2014, Vienna, Austria
- [28] G. Zakrzewska Kołtuniewicz, I. Herdzik-Koniecko, C. Cojocar, E. Chajduk, *J. Hazard. Mater.*, (2014) 275:136-145
- [29] P. DiNuzzo, R. Bertinshaw, A. Daley, Form 43-101F1 *Lumwana Copper Project*, 2005 Australia
- [30] D. Wawszczak, A. Deptuła, W. Łada, T. Smoliński, T. Olczak, M. Brykała, P. Wojtowicz, M. Rogowski, M. Miłkowska, A.G. Chmielewski, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, (2014) 300:243-247
- [31] K. Frąckiewicz, , K. Kiegiel, I. Herdzik-Koniecko, E. Chajduk, G. Zakrzewska-Kołatuniewicz, S. Wołkowicz, J. Chwastowska, I. Bartosiewicz, *Nukleonika* (2012) 58, 451-459
- [32] J. Li, J. Gan, H. Hou, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* (2009) 24:376
- [33] X. Wang, K. Zhu, L. Zhang, A. Li, Ch. Chen, J. Huang, Y. Zhang, *J. Environ. Manage.* (2022) 301,113856
- [34] C.R. Edwards, A.J. Oliver, *JOM*, (2000) 52,12-20
- [35] G. Taylor, V. Farrington, P. Woods, R. Ring, R. Molloy, *Review of Environmental Impacts of the Acid In-situ Leach Uranium Mining Process*, CSIRO Land and Water Client Report, Australia 2004
- [36] D.C. Seidel, *IAEA Bulletin* (1981) 23(2), 24-28
- [37] T. Thenepalli, R. Chilakala, L. Habte, L.Q. Tuan , C.S. Kim, *Sustainability* (2019) 11(12), 3347,
- [38] M. S. Nagar, K. F. Mahmoud, F. A. El-Sayed, W. M. Morsy, A. H. Mady, A. M. Mohamed, *J. Res. Sci. Technol.* (2021) 2 (3), p. 24-34
- [39] L.M. Chitera, N. Chimwani, S. Gumbochuma, T.C. Madzokere, C. Bhondayi, *ICCBEE-22 Conf. Chem. Biol. Env. Eng* (2022), p. 21-25
- [40] M.S. Nagar, H. Arellano-Garcia, *Chem. Eng.* (2021) 8, 1
- [41] Sh. Zeng, Y. Shen, B. Sun, N. Zhang, Sh. Zhang, S. Feng, *Nucl. Eng. Technol.*(2021) 53(12), 4033-4041
- [42] K.S. More, Ch. Wolkersdorfer, N. Kang, A.S. Elmaghraby, *Water Resour. Ind.*(2020) 24, 100136
- [43] R. Gilligan, A.N. Nikoloski, *MINING METALL EXPLOR* (2021) 38, 763–773
- [44] Y. Ghorbani, M.R. Montenegro, *Hydrometallurgy* (2016) 161, 127-137
- [45] A.H. Orabi, E.M. El-Sheikh, W. H. Saleh, F.A. El-Saied, H.S. El-Gendy, D. A. Ismaiel, *Egyptian Journal of Radiation Sciences and Applications* (2019)12 (1) , 10-23
- [46] R. Du, X. Zhang, M. Li, T. Jiang, Ch. Chen, Y. Peng, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (2019).322, 839–846
- [47] Y.A. El-Nadi, J.A. Daoud, H.F. Aly, *Int J Miner Process* (2005) 76 (1-2), 101-110

- [48] Praca zbiorowa, Sprawozdanie z projektu *Analiza możliwości pozyskiwania uranu dla energetyki jądrowej z zasobów krajowych* POIG.01.01.02-14-094/09 Tom II, Warszawa 2014
- [49] Я.М. Степлин, *Металлургия урана*, Moskwa 1962
- [50] Praca zbiorowa, *Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья*, Moskwa 1979
- [51] B. Wang, Y. Luo, J-H. Liu, X. Li, Z-H. Zheng, Q-Q. Chen, L-Y. Li, H. Wu, Q-R. Fan, *J. Hydrol.* (2022) 615, 28634
- [52] E.J. Zaganiaris, *Ion Exchange Resins in Uranium Hydrometallurgy*, Niemcy 2009
- [53] F. Clarens, J. de Pablo, I. Casas, J. Giménez, M. Rovira, J. Merino, E. Cera, J. Bruno, J. Quiñones, A. Martínez-Esparza, *J. Nucl. Mater.* (2005) 345, (2-3), 225-231,
- [54] M.L. Schlegel, C. Jegou, *J. Nucl. Mater.* (2022) 572, 154056
- [55] K. Bobrowski, K. Skoticki, T. Szreder, *Top Curr Chem (Z)* (2016) 374, 60
- [56] F.R. Costa, G.P. Nery, C. de Carvalho Carneiro, H. Kahn, C. Ulsen, *J. Mater. Res. Technol.*, 21, 2022, 2841-2852,
- [57] X. Wang, Z. Sun, Y. Liu, X. Min, Y. Guo, P. Li, Z. Zheng, *Bioresour. Technol.* (2019) 281, 66-71
- [58] K. Kiegiel, A. Abramowska, P. Bieluszka, G. Zakrzewska-Kołodziej, S. Wołkowicz, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (2017) 311:589–598
- [59] X. Yang, Z. Zhang, Sh. Kuang, H. Wei, Y. Li, G. Wu, A. Geng, Y. Li, W. Liao, *Hydrometallurgy* (2020) 194, 105343]
- [60] X. Li, Z. Liu, M. Huang, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (2022) 331, 3043–3075
- [61] J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczyński, *Analiza śladowa. Metody rozdzielania i zagęszczania*, WNT, Warszawa 1973
- [62] F. DeSilva, *Wat. Qual. Prod.*, May 2005, 26-28, <https://www.wqpmag.com/filtration/resin/article/10955498/uranium-in-water-removal-by-ion-exchange>, dostęp na dzień 17.05.2023
- [63] M. S. Nagar, *International Journal of New Chemistry* (2020) 7 (2), 150-168
- [64] T.K.S. Murthy, *Anal. Chim. Acta* (1957) 16, 25-28
- [65] P. Orrego, J. Hernández, A. Reyes, *Hydrometallurgy* (2019) 184, 116-122
- [66] K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, D. Gajda, S. Sommer, S. Wołkowicz, G. Zakrzewska-Kołodziej, *Uranium - Safety, Resources, Separation and Thermodynamic Calculation: Uranium in Poland: Resources and Recovery from Low Grade Ores*, IntechOpen (editor: N. Awwad), Londyn 2018
- [67] D. Connelly, *Intern. Mining*, (2008) 58-61
- [68] Uranium Extraction Technology, Technical Reports Series No. 359, IAEA, Wiedeń 1993
- [69] Proceedings of an advisory group meeting Paris, 5-8 June 1979, *Production of yellow cake and uranium fluorides*, IAEA, Wiedeń 1980
- [70] S. Biswas, V. H. Rupawate K. N. Hareendran S. B. Roy J. K. Chakravartty, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, (2015) 304(3):1345–1351

- [72] R. Gupta, V. M. Pandey, S. R. Pranesh, A. B. Chakravarty, *Hydrometallurgy*, (2004) 71:429-434
- [72] A. E. Cahill, L. E. Burkhart, *Metall. Trans. B*, (1990) 21:819-826
- [73] ASTM C788-03 (2021)
- [74] L.A. Yousef, A.M.A. Morsy, M.S. Hagag, *Sep. Sci. Technol.* (2020) 55(4), 648-657
- [75] K. Kiegiel, D. Gajda, G. Zakrzewska-Kołodziej, *Sep. Sci. Technol.* (2020) 55(12), 2099-2107
- [76] G. Zakrzewska Kołodziej, A. Miśkiewicz, K. Kiegiel, S. Sommer, O. Roubinek, D. Gajda, A. Abramowska, P. Kalbarczyk, I. Bartosiewicz, *Niekonwencjonalne źródła uranu w Polsce*, Ekspertyza wykonana w ramach umowy nr IV/758/P/15004/43902/DEJ, Warszawa 2015
- [77] A.R. Bakry, M.D. Hashim, A.M. Elwy, *Radiochemistry* (2020) 62, 359–367
- [78] R.A. Ghazala, W.M. Fathy, F.H. Salem, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*(2019) 12(1), 78-86
- [79] S. Chegrouche, A. Mellah, D. Nibou, B. Bensmain, M.Barkat, A. Aknoun, *Engineering and Technology Journal* (2018) 3, 349-356
- [80] D.K. Singh, K.N. Hareendran, Sreenivas T., V. Kain, G.K. Dey, *Hydrometallurgy* (2017) 171, 228-235
- [81] D. Shang, B. Geissler, M. Mew, L. Satalkina, L. Zenk, H. Tulsidas, L. Barker, A. El-Yahyaoui, A. Hussein, M. Taha, Y. Zheng, M. Wang, Y. Yao, X. Liu, H. Deng, J. Zhong, Z. Li, G. Steiner, M. Bertau, N. Haneklaus, *Renew. Sust. Energ. Rev.* (2021) 140, 110740
- [82] K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, D. Gajda, I. Herdzik-Koniecko, G. Zakrzewska-Kołodziej, *INCT An. Rep.* (2018), 46-48
- [83] J. Hernández, D. Ruiz, *J. Hazard. Mater.* (2021) 420, 126582
- [84] W.A. Kassab, *J Radioanal Nucl Chem* (2023) 332, 273–287
- [85] G.T. Lapidus, F.M. Doyle, *Hydrometallurgy* (2015), 155, 161-167
- [86] T. E. Amer, E. M. El-Sheikh, M. A. Gado, H. A. Abu-Khoziem, S. A. Zaki, *Sep. Sci. Technol.* (2018) 53(10), 1522-1530
- [87] M.D.Samsonov, T.I. Trofimov, Y.M. Kulyako, S.E. Vinokurov, D.A. Malikov, G.Sh. Batorshin, B.F. Myasoedov, *Radiochemistry* (2015) 57, 343–347
- [88] H.N. Khoury, E.V. Sokol, I.D. Clark; *Can. Mineral.* (2015) 53 (1), 61–82
- [89] A. El-Kammar, *Arab. J. Geosci.* (2017) 10, 439
- [90] H.A. Abu Khoziem, M.S. Khalafalla & W. M. Abdellah, *Int J Environ Anal Chem.* (2021)
- [91] K. Kiegiel, G. Zakrzewska-Kołodziej, D. Gajda, A. Miśkiewicz, A. Abramowska, P. Biełuszka, B. Danko, E. Chajduk, S. Wołkowicz, *Nukleonika* (2015) 60(3), 515-522
- [92] A. Abramowska, D.K. Gajda, K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, P. Drzewicz, G. Zakrzewska-Kołodziej, *Sep. Sci. Technol.* (2018) 53(8), 1207-1217
- [93] T.T. Phan, R.C. Capo, B.W. Stewart, J.R. Graney, J.D. Johnson, Sh. Sharma, J. Toro, *App. Geochemistry* (2015) 60, 89-103
- [94] B. Rewerski, S. Mielnicki, I. Bartosiewicz, H. Polkowska-Motrenko, A. Skłodowska, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* (2013) 49(1), 5–11

- [95] K. Kiegiel, O. Roubinek, D. Gajda, P. Kalbarczyk, G. Zakrzewska-Kołodziej, A.G. Chmielewski, *Nukleonika* (2021) 66 (4), 115-119
- [96] R.L. Njinga, V.M. Tshivhase, M. Mathuthu, *Expos. Health* (2016) 8, 457–464
- [97] F. Chen, M. Lv, Y. Ye, Sh. Miao, X. Tang, Y. Liu, B. Liang, Z. Qin, Y. Chen, Z. He, Y. Wang, *Chem. Eng. J.* (2022) 434,134708
- [98] M.M. Abdel Aal, A.A. Abdel Samad, *Arab J. Nucl. Sci. Appl.* (2019) 52(2), 187-200
- [99] A.A. Eliwa, A.M. Morsy, Y.M. Khwassek, *Radiochemistry* (2019) 61 (5), 562-568
- [100] A. Miśkiewicz, G. Zakrzewska-Kołodziej, E. Dłuska, P. F. Walo, *Hydrometallurgy* (2016) 163, 108-114
- [101] ROZPORZĄDZENIE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY ustanawiające ramy na potrzeby zapewnienia bezpiecznych i zrównoważonych dostaw surowców krytycznych oraz zmieniające rozporządzenia (UE) nr 168/2013, (UE) 2018/858, (UE) 2018/1724 i (UE) 2019/1020
- [102] D. Galica, N. Dunst, S. Wołkiewicz, *Wiadomości Górnicze* (2016) 67(2), 94-99

Spis rysunków

Rysunek 1. A – drobiny tlenowe uranu o całkowitych liczbach elektronów walencyjnych i ilości elektronów wprowadzonych przez ligand tlenkowy, B – kierunek możliwych przekształceń drobin wzdłuż linii: redox, acbas oraz red-ac ox-bas.....	16
Rysunek 2. Cykl przemian cztero- oraz sześciowartościowego uranu w przyrodzie.....	17
Rysunek 3. Schematyczny obraz cząsteczki kwasu humusowego	18
Rysunek 4. Mapa Polski, na której zaznaczono obszary, gdzie stwierdzono występowanie mineralizacji uranowej (źródło Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy - PIG-PIB)	20
Rysunek 5. Schemat pozyskiwania metali metodą podziemnego ługowania otworowego [20]	23
Rysunek 6. Możliwości rozkładu minerału uranowego w skale płonnej: a – duże ziarno minerału uranowego z narostem skały płonnej, B – zrost minerału uranowego ze skałą płonną o podobnej wielkości, C – minerał uranowy całkowicie zokludowany w skale płonnej	26
Rysunek 7. Ziarno żywicy jonowymiennej	28
Rysunek 8. Główne formy handlowe yellowcake	30
Rysunek 9. Stopień wyługowania uranu z próbki 21/10/141 za pomocą 10 % H_2SO_4/MnO_2 , przy różnym stosunku objętości fazy ciekłej do masy rudy, 1 godzina, 60 °C.	41
Rysunek 10. Stopień wyługowania uranu z próbki 21/10/169, po czasie 1 godziny, w temperaturze 60 °C, przy użyciu ekstrahentów a – o charakterze kwasowym , B – o charakterze alkalicznym	41
Rysunek 11. Stopień wyługowania uranu z surowego materiału skalnego z użyciem 10 % H_2SO_4 bez dodatku utleniacza w zależności od zawartości żelaza w próbce piaskowca, po czasie 1 godziny, w temperaturze 60°C	43
Rysunek 12. Stopnie wyługowania metali z próbek piaskowców syneklizy perybałtyckiej z wykorzystaniem ekstrahenta kwasowego w temperaturze 60 °C, przez 1 godzinę. a - uran; B-tor; C-miedź; D-kobalt, E-lantan; F-wanad; G-iterb, H-żelazo.	44
Rysunek 13. Stopnie wyługowania metali z próbki 21/10/160 z wykorzystaniem ekstrahenta kwasowego, w temperaturze 60 °C i w czasie 1 godziny, a – dla H_2SO_4 ; B – dla HCl.....	47
Rysunek 14. Stopnie wyługowania metali z próbki 21/10/160 – a oraz 21/10/166 – B z wykorzystaniem 10 % H_2SO_4/MnO_2 , w temperaturach 40 °C, 50 °C, 60 °C oraz 80 °C, w czasie 1 godziny.	48
Rysunek 15. Stopnie wyługowania metali z próbek prażonych w 550 °C z wykorzystaniem 10 % H_2SO_4/MnO_2 , w temperaturze 60 °C, przez 1 godzinę.....	49

Rysunek 16. Stopnie wylugowania metali z próbek piaskowców syneklizy perybałtyckiej z wykorzystaniem ekstrahenta alkalicznego, temperatura 60 °C, czas 1 godzina. : A-stopień wylugowania uranu ; B- stopień wylugowania wanadu,.....	51
Rysunek 17. Porównanie stopnia wylugowania metali z piaskowców syneklizy perybałtyckiej (21/10/160) oraz łupków dictyonemowych obniżenia podlaskiego (21/10/22) roztworem kwasu azotowego, pH 3, przez 1 godzinę, w temperaturze pokojowej (500 rpm).....	52
Rysunek 18. Stopień wylugowania metali z RM za pomocą ługowania kwaśnego i alkalicznego, w czasie 1 godziny, w temperaturze 60 °C, 500 rpm.....	53
Rysunek 19. Stopień wylugowania metali z RM za pomocą podwójnego ługowania: a – 1 etap 5 % (NH ₄) ₂ CO ₃ /5 % (NH ₄)HCO ₃ , 2 etap 10 % HCl; B – 1 etap 5 % Na ₂ CO ₃ /5 % NaHCO ₃ , 2 etap 10 % HCl, w czasie 1 godziny, w temperaturze 60 °C	54
Rysunek 20. Wpływ temperatury procesu na stopień wylugowania metali z RM za pomocą 5 % (NH ₄) ₂ CO ₃ /(NH ₄)HCO ₃ , w czasie 1 godziny	55
Rysunek 21. Stopień wylugowania metali z RM, OP oraz OG na drodze ekstrakcji 10 % H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ , w czasie 2 godzin, w temperaturze 60 °C (Fe – brak danych)....	56
Rysunek 22. Schemat aparatury A: instalacji do mikrofiltracji B: kontaktora membranowego	57
Rysunek 23. Zmiany przepływu permeatu w czasie, bez obrotów rotora oraz z obrotami rotora 2500 rpm (A), stopień usunięcia cząstek stałych z permeatu w czasie bez obrotów rotora oraz z obrotami rotora 2500 rpm (B).....	57
Rysunek 24. Stopień wylugowania uranu z OP w czasie bez obrotów rotora oraz z obrotami rotora 2500 rpm.....	58
Rysunek 25. A- schemat reaktora – schemat dostawcy technologii Kates sp. z o. o., B – zdjęcie reaktora w trakcie pracy	59
Rysunek 26. Stopień wylugowania uranu z odpadowej rudy z HR w czasie 73 dni.....	60
Rysunek 27. Schemat rozdzielania metali z roztworów BRB na anionicie typu Dowex1	62
Rysunek 28. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy Dowex1 X8-400 przy zastosowaniu BRB1 jako roztworu zasilającego dla warunków: A: 1A, B: 2A	63
Rysunek 29. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy Dowex1 X4-400, przy zastosowaniu BRB1 jako roztworu zasilającego dla warunków: A: 3A i B: 4A	64
Rysunek 30. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy Dowex1 X4-200, przy zastosowaniu BRB1 jako roztworu zasilającego dla warunków A: 5A oraz B:6A.....	64
Rysunek 31. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy A: Dowex1 X8-400 (7A), B: Dowex1 X10-400 (8A) przy zastosowaniu BRB2 jako roztworu zasilającego	66
Rysunek 32. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy Dowex1 X8-400 przy zastosowaniu BRB3 jako roztworu zasilającego dla warunków 9A	67

- Rysunek 33. Krzywe elucji uranu osadzonego na żywicy Dowex1 X10-400 z roztworu W, przy zastosowaniu: 10A – 0,5 M HCl oraz 4 M HCl; 11A – 0,5 M NH₄Cl oraz 4 M HCl; 12A – 0,5 M NaCl oraz 4 M HCl.....69
- Rysunek 34. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy Dowex1 X10-400, przy zastosowaniu BRBW1 jako roztworu zasilającego oraz przy zastosowaniu warunków 13A.70
- Rysunek 35. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy Dowex1 X10-400, przy zastosowaniu 0,5 M NaCl jako eluentu (14A)71
- Rysunek 36. Krzywe elucji metali osadzonych na żywicy Dowex1 X10-400, przy zastosowaniu 0,5 M NH₄Cl oraz 1 M HNO₃ (15A)72
- Rysunek 37. Schemat układu badawczego odzysku metali z roztworów potrawiennych BRB1 oraz BRB2 z wykorzystaniem tandemu kolumn jonowymiennych.....74
- Rysunek 38. Krzywa elucji metali z tandemu dwóch kolumn: anionitowej, Dowex 1 X10-400 oraz kationitowej Dowex50 WX8, przy zastosowaniu BRB1 jako roztworu zasilającego, gdzie: 1 – BRB1; 2 – 0,15 M H₂SO₄; 3 – 1 M H₂SO₄; 4 – BRB1 wyciek z kolumny ANIO; 5 – BRB1 wyciek z kolumny ANIO, 6 – 1 M H₂SO₄; 7 – H₂O; 8 – 2 M HCl; 9 – 4 M HNO₃75
- Rysunek 39. Krzywa elucji metali z tandemu dwóch kolumn: anionitowej, Dowex 1 X10-400 oraz kationitowej Dowex50 WX8, przy zastosowaniu BRB2 jako roztworu zasilającego (17AK), gdzie 1 – BRB2; 2 – 0,15 M H₂SO₄; 3 – 1 M H₂SO₄; 4 – BRB2 wyciek z kolumny ANIO; 5 – wyciek 0,15 M H₂SO₄ z kolumny ANIO; 6 – 1 M H₂SO₄; 7 – H₂O; 8 – 2 M HCl; 9 – 4 M HNO₃76
- Rysunek 40. Krzywa elucji metali z tandemu dwóch kolumn: anionitowej, Dowex 1 X10-400 oraz kationitowej Dowex50 WX8, przy zastosowaniu BioBRB1 jako roztworu zasilającego, gdzie 1 – BioBRB1; 2 – 0,02 M H₂SO₄; 3 – 1 M H₂SO₄; 4 – 4 M HNO₃; 5 – wyciek BioBRB1 z kolumny ANIO; 6 – wyciek 0,02 M H₂SO₄ z kolumny ANIO; 7 – 1 M H₂SO₄; 8 – H₂O; 9 – 2 M HCl; 10 – 4 M HNO₃.....77
- Rysunek 41. Schemat aparatury do wydzielania uranu z roztworu potrawiennego BioBRB2 79
- Rysunek 42. Wydajność wytrącania diuranianu amonu, w temperaturze 60 °C od czasu prowadzenia reakcji82
- Rysunek 43. Zestaw do oddzielania związków żelaza po pierwszym wytrącaniu.....87
- Rysunek 44. Wydajność wytrącania diuranianu amonu oraz jego czystość w funkcji pH wytrącania żelaza88
- Rysunek 45. Zdjęcie wytrąconego diuranianu amonu wykonanego z mikroskopu optycznego A: zdjęcie w świetle widzialnym, powiększenie 100x B: z przesłoną fluorescencyjną, powiększenie 40x , C: z przesłoną fluorescencyjną, powiększenie 100x.....89
- Rysunek 46. Maksymalne i minimalne stopnie wylugowania metali ze wszystkich badanych próbek piaskowców syneklizy perybałtyckiej z zastosowaniem A: 10 % H₂SO₄, B: 10 % HCl, C: 8 % NaOH/18 % Na₂CO₃, D: 5 % Na₂CO₃/5 % NaHCO₃, w czasie 1 godziny oraz w temperaturze 60 °C91

Spis tabel

Tabela 1. Naturalnie występujące izotopy uranu oraz ich występowanie w skorupie ziemskiej	15
Tabela 2. Typy złóż uranu	19
Tabela 3. Podział metod ługowania	21
Tabela 4. Odczynniki chemiczne i żywice jonowymienne stosowane do badań	35
Tabela 5. Kombinacje zastosowane w niniejszej pracy do ługowania badanych surowców ...	38
Tabela 6. Średnia zawartość wybranych metali w próbkach piaskowców syneklizy perybaltyckiej oraz łupków dictyonemowych wytypowanych do badań.	39
Tabela 7. Przedział zawartości głównych składników dla wszystkich piaskowców syneklizy perybaltyckich), %	39
Tabela 8. Zawartość wybranych metali w próbkach pobranych z hałdy Radoniów	39
Tabela 9. Zawartość wybranych metali w rudzie miedzionośnej i odpadach po produkcji miedzi	40
Tabela 10. Porównanie wyników analiz uranu metodą ICP-MS oraz spektrometrii alfa, ppm	40
Tabela 11. Warunki prowadzenia procesu ługowania uranu z HR.....	59
Tabela 12. Charakterystyka wykorzystanych w eksperymentach żywic.....	60
Tabela 13. Bazowe Roztwory do Badań.....	61
Tabela 14. Zawartość metali w BRB oznaczona za pomocą ICP-MS ¹⁾ oraz NAA ²⁾	62
Tabela 15. Warunki doświadczeń wymywania metali z żywicy dla roztworu BRB1	63
Tabela 16. Warunki doświadczeń wymywania metali z żywicy dla roztworu BRB2.....	65
Tabela 17. Warunki doświadczenia wymywania metali z żywicy dla roztworu BRB3	67
Tabela 18. Całkowita wydajność wymywania metalu z żywicy w zadanych warunkach (1A-9A), [%].....	67
Tabela 19. Warunki doświadczeń wymywania metali z żywicy dla roztworu wzorcowego (W) o stężeniu 100µg U/cm ³).....	69
Tabela 20. Warunki doświadczeń wymywania metali z żywicy dla roztworu BRBW1	70
Tabela 21. Całkowita wydajność wymywania metalu z żywicy w zadanych warunkach (13A-15A), [%].....	72
Tabela 22. Warunki doświadczenia wymywania metali z tandemem kolumn dla roztworu BRB1	74

Tabela 23. Warunki doświadczenia wymywania metali z tandemu kolumn dla roztworu BRB2	76
Tabela 24. Warunki doświadczenia wymywania metali z tandemu kolumn zastosowana dla roztworu BioBRB1	77
Tabela 25. Całkowita wydajność wymywania metalu z żywic w zadanych warunkach (16AK-18AK, %.....	78
Tabela 26. Stężenie uranu w poszczególnych szarżach [ppm] oraz stopień zagęszczenia uranu w trakcie kolejnych szarż	80
Tabela 27. Wydajność wytrącania diuranianu amonu amoniakiem z roztworów 2 M H ₂ SO ₄ .	82
Tabela 28. Wydajność wytrącania nadtlenku uranu nadtlenkiem wodoru z roztworów 2 M H ₂ SO ₄	83
Tabela 29. Wydajność wytrącania diuranianu amonu amoniakiem z roztworów 0,5M (NH ₄) ₂ CO ₃	84
Tabela 30. Wydajność wytrącania diuranianu sodu amoniakiem z roztworów alkalicznych ..	85
Tabela 31. Parametry procesu wytrącania diuranianu amonu	88

Spis załączników

Załącznik nr 1 Mineralogia uranu.....	108
Załącznik nr 2 Polskie zasoby uranonośne	115
Załącznik nr 3 Kinetyka procesów ługowania rudy uranonośnej	124
Załącznik nr 4 Zawartość metali w poszczególnych frakcjach materiału uranonośnego	127
Załącznik nr 5 Proponowany schemat zagospodarowania strumieni ciekłych po bioługowaniu rudy z hałdy Radoniów	128
Załącznik nr 6 Technologiczny proces pozyskiwania <i>yellowcake</i> do celów energetycznych	130
Załącznik nr 7 Wnioski dla Programu polskiej energetyki jądrowej.....	131
Załącznik nr 8 Wykaz osiągnięć	133

Załącznik nr 1

Mineralogia uranu

Mineralogia uranu odgrywa bardzo ważną rolę w kontekście ekonomicznego pozyskiwania tego surowca z rud. Większość minerałów uranu jest łatwo ługowalna, jednak zdarzają się takie, które są odporne na działanie alkaliów oraz rozcieńczonych roztworów kwasów np. branneryt [1Z1].

A.1. Klasyfikacja minerałów uranu

Klasyfikacja minerałów przez wiele lat była obiektem badań geologów. Początkowo opierała się na 9 klasach, natomiast z biegiem lat była uzupełniana i udoskonalana przez kolejnych badaczy. Od 2009 r. obowiązuje tzw. klasyfikacja Nickel – Strunz’a, która zakłada 10 klas minerałów [1Z1-4Z1] (tabela 1Z1).

Minerały uranowe znalazły się na ważnej pozycji w klasyfikacji Nickel – Strunz’a; poświęcono im w całości kilka podklas. W klasie tlenków zawiera się podklasa 4H, w klasie węglanów – podklasa 5E, w klasie siarczanów – dwie podklasy, odpowiednio siarczany 7E oraz 7H czyli molibdeniany i wanadany oraz podklasa 8E w klasie fosforanów.

Tabela 1Z1 Klasyfikacja minerałów wg Nickel - Strunz'a

nr	Klasa	Opis
1	Pierwiastki rodzime	Minerały będące: metalami i ich stopami, metaliczne węgliki, krzemki, azotki i fosforki, półmetale i niemetalale, niemetaliczne węgliki i azotki oraz inne niezaklasyfikowane stopy, półmetale i niemetalale, węgliki, krzemki, azotki i fosforki
2	Siarczki	Minerały soli, takich jak: siarczki, selenki, arsenki, antymonki, bizmutki oraz tellurki, które mogą tworzyć sole proste lub złożone.
3	Halogenki	Chlorki, fluorki, bromki oraz jodki. Sole te mogą być tworzone zarówno z metalami, półmetalami, jak również domieszką innych niemetalali.
4	Tlenki	Grupa minerałów, do której należą: tlenki, wodorotlenki, tlenowodorotlenki, oraz sole z tlenoanionami metali, półmetali i niemetalali nie będące na maksymalnym stopniu utlenienia.
5	Węglany i Azotany	Minerały zawierające w swojej strukturze reszty kwasów, takich jak: azotowy V oraz węglowy
6	Borany	Sole kwasu borowego oraz jego formy polimerowe (wieloborany).

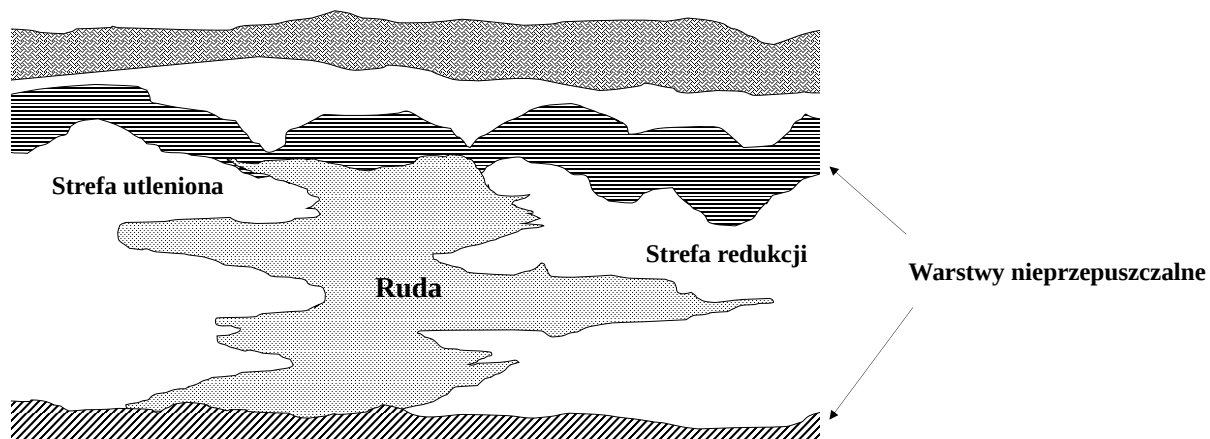
nr	Klasa	Opis
7	Siarczany	Minerały mające w swojej budowie tlenoanion na najwyższym stopniu utlenienia, pierwiastków takich jak: siarka, selen, tellur, chrom, molibden, wolfram czy niob. Do grupy tej należą również minerały zawierające resztę tiosiarczanową.
8	Fosforany	Minerały posiadające w swojej strukturze reszty anionotlenowe kwasów, takich pierwiastków jak: fosfor, arsen i wanad. Pierwiastki te muszą posiadać najwyższy stopień utlenienia.
9	Krzemiany	Krzemiany, polikrzemiany oraz germaniany.
10	Związki organiczne	Sole kwasów organicznych, szczawianów, cyjanków i tiocyjanków, wykrystalizowanych węglowodorów i innych złożonych związków organicznych, takich jak np. bursztyn.

A.1.1. Minerały zawierające uran na IV stopniu utlenienia

Typową liczbą koordynacyjną dla uranu na IV stopniu utlenienia jest 8. Wtedy pierwiastek ten jest otoczony 8 anionami (zazwyczaj tlenu). Liczba koordynacyjna 6 jest rzadziej spotykana dla tego stopnia utlenienia.

Tworzenie się minerałów uranu na IV stopniu utlenienia przeważa w środowisku magmowym oraz metamorficznym (włączając środowisko hydrotermalne). Głównymi tworzącymi się minerałami są wtedy uraninit oraz blenda smolista (nasturan). Oba te minerały zawierają ditlenek uranu IV. Uraninit w odróżnieniu do blendy posiada dobrze rozwiniętą strukturę krystaliczną. Bardzo często w strukturę uraninitu wbudowane są pierwiastki takie jak: tor, metale ziem rzadkich, ołów oraz inne pierwiastki w mniejszej koncentracji. Nasturan chętnie współkrystalizuje z wapniem, krzemem, tytanem oraz ołowiem, natomiast zanieczyszczenia torem i metalami z grupy lantanowców są rzadziej spotykane. Dodatkowo jony uranu IV mogą wbudowywać się w strukturę innych minerałów, gdzie zajmują miejsce kationu o tym samym ładunku i o zbliżonym promieniu jonowym [5Z1].

W skorupie ziemskiej występuje ponad 200 minerałów, w których uran stanowi główny składnik lub jest domieszką. Jednakże tylko niewielka grupa z tych minerałów zawiera uran w takiej koncentracji, aby można je było uznać za wystarczającą do ekonomicznej eksploatacji. Na rysunku 1Z1 przedstawiono schematycznie powstawanie skupisk minerałów uranowych na IV stopniu utlenienia [6Z1].



Rysunek 1Z1 Tworzenie się rudy uranowej na styku dwóch stref: utleniającej i redukującej

W przeważającej ilości zasobów, dla których stwierdzono opłacalność wydobycia uranu stwierdzono występowanie głównie prostego tlenku tego pierwiastka, czyli uraninitu lub blendy smolistej. Jednak tlenki w przyrodzie nigdy nie występują w formie czystej, są domieszkowane innymi metalami. Drugim najbardziej rozpowszechnionym minerałem występującym w koncentracjach nadających się do ekonomicznego wydobycia jest coffinit. Mineral ten najczęściej powiązany jest z piaskowcami. Mimo iż, oba te minerały zawsze towarzyszą sobie nawzajem, to jednak stwierdzono wyraźne różnice w złożach, w których jeden z tych minerałów jest dominujący. Branneryt jest trzecim minerałem, który najczęściej występuje w złożu w ilości możliwej do opłacalnego wydobycia [7Z1].

W tabeli 2Z1 przedstawiono wybrane minerały uranowe [1Z1-1Z4].

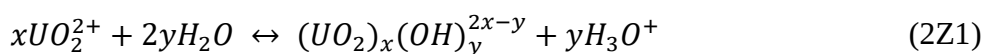
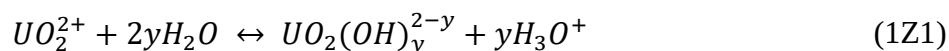
Tabela 2Z1 Minerale, w których uran IV występuje jako główny komponent (G) lub domieszka (D)

nazwa minerału		wzór chemiczny	gęstość, g/cm ³	twardość, skala Mohsa	grupa wg klasyfikacji Nickel-Strunz'a (wersja 10 od 2009r.)
Polska	angielska				
uraninit (G)	Uraninite	$(U_{1-x-y-z}^{4+}U_x^{6+}REE_y^{3+}M_z^{2+})O_{2+x-y-z}$	10,95	5,0-6,0	VI – tlenki
nasturan, blenda smolista (G)	Pitchblende	UO_2	b.d.	b.d.	VI – tlenki
branneryt (G)	Brannerite	$(U, Ca, Y, Ce)(Ti, Fe)_2O_6$	4,2-5,4	4,5-5,5	VI – tlenki
ortobranneryt (G)	Orthobrannerite	$(U^{6+}, U^{4+})(Ti, Fe)_2O_6(OH)$	b.d.	5,5	VI – tlenowodorotlenki
sedowit (G)	Sedowite	$U(MoO_4)_2$	4,2	3	VII – molibdeniany
wiaczesławit (G)	Vyacheslavite	$U(PO_4)(OH)(H_2O)_{2,5}$	4,9-5,1	b.d.	VIII – fosforany
coffinit (G)	Coffinite	$USiO_4 \cdot nH_2O$	3,5-3,7	5,0-6,0	IX – krzemiany
kobeit (D)	Kobeite	$(Y, U)(Ti, Nb)_2(O, OH)_6$	5,0	5,5	VI – tlenowodorotlenki
brokit (D)	Brockite	$(Ca, Th, REE)(PO_4) \cdot H_2O$	3,9	3,0-4,0	VIII – fosforany
monacyt (D)	Monazite	$(Ce, La, Nd, Y, Dy, Sm, U, Th)PO_4$	4,6-5,4	5,0-5,5	VIII – fosforany
thoryt (D)	Thorite	$(Th, U)SiO_4$	b.d.	4,5	IX – krzemiany

A.1.2. Minerały zawierające uran na VI stopniu utlenienia

Najwyższym stopniem utlenienia uranu jest U^{6+} . Uran na +VI stopniu utlenienia występuje głównie jako dwudodatni jon uranylowy UO_2^{2+} , który jest drobiną liniową. Jest to jon stabilny i najczęściej występuje w formie związanej w minerałach o budowie warstwowej o ogólnym wzorze: $A(UO_2)(RO_4)^- \cdot xH_2O$ lub $B(UO_2)(RO_4)^{2-} \cdot xH_2O$, gdzie A – K^+ lub Na^+ , B – Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} oraz Pb^{2+} , R – P^{5+} , V^{5+} lub As^{5+} .

Jony uranylowe nie podstawiają się łatwo w minerałach za inny metal, co jest związane z liniową budową tej drobin, której struktura nie jest kompatybilna do większości struktur mineralogicznych oraz z drugiej strony dlatego, że ten jon nie jest stabilny w środowisku, gdzie temperatura jest znacznie podniesiona (np. w środowisku metamorficznym lub magmowym) [5Z1]. W przypadku nieobecności jonów fluorkowych jon uranylowy jest przeważającą formą uranu w środowisku wodnym poniżej pH 5. W wyższych wartościach pH jon uranylowy hydrolizuje tworząc hydroksy kompleksy. Tworzenie się kompleksów uranylowo-hydroksylowych przedstawiono na za pomocą równań 1Z1 i 2Z1 [7Z1].



Kompleksy uranylowo-hydroksylowe są niestabilne w środowisku wodnym, a w obecności węglanów szybko przeorganizowują swoją strukturę tworząc stabilniejsze kompleksy. Jeżeli natomiast jony hydroksyuranylowe znajdują się w zasiarczonym środowisku utleniającym, szybko przereagują tworząc kompleksy uranylowo-siarczanowe. Kompleksy są najstabilniejszymi formami uranu w środowisku wodnym. Połączenie się jonu uranylowego z innymi tlenoanionami, takimi jak np. krzemiany, fosforany, arseniany, wanadany czy molibdeniany wiąże się z wytworzeniem słabiej rozpuszczalnych w wodzie soli i może doprowadzić do wytrącenia się nierozpuszczalnych związków. Zanim jednak to się stanie kompleksy te mogą migrować na wiele kilometrów w wodach podziemnych, rzekach, morzach, aż do napotkania środowiska, bądź to redukcyjnego bądź o podwyższonej zawartości ww. tlenoanionów. Wysoka mobilność jonu uranylowego spowodowała duże rozprzestrzenienie się tego pierwiastka na całej Ziemi. Dzięki temu zjawisku uran jest zawsze zawarty we wszystkich rodzajach skał (zazwyczaj w dość niskiej koncentracji) [7Z1].

W tabeli 3Z1 przedstawiono wybrane minerały, w których uran występuje na +VI stopniu utlenienia.

Tabela 3Z1 Minerale zawierające w swojej strukturze jon uranylowy

Nazwa minerału		Wzór chemiczny	gęstość, g/cm ³	twardość, skala Mohsa	Grupa wg klasyfikacji Nickel-Strunz'a (wersja 10 od 2009r.)
Polska	angielska				
Curit	Curite	$Pb_{1,5+x}(UO_2)_{4+2x}(OH)_6(H_2O)$ $0 < x < 0,15$	7,2	4-5	VI – wodorotlenki
Studyt	Studtite	$UO_4 \cdot 2H_2O$	2,6	1-2	VI – tlenki
Joliotyt	Joliotite	$UO_2CO_3 \cdot 2H_2O$	4,0	1-2	V – węglany
Urancalcaryt	Uranocalcarite	$Ca_2(UO_2)_3(CO_3)(OH)_6(H_2O)_3$	4,0	2-3	V – węglany
Johannit	Johannite	$Cu(UO_2)_2(SO_4)_2(OH)_2(H_2O)_{6-8}$	3,3	3-3,5	VII – siarczany
Haynesyt	Haynesite	$(UO_2)_3(OH)_2(SeO_3)_3(H_2O)_5$	4,1	1,5-2	VII – seleniany
Cliffordyt	Cliffordite	UTe_3O_9	6,6	4	VII – tellurany
Umohoit	Umohoite	$(UO_2)MoO_4(H_2O)_4$	4,5-4,7	2	VII – molibdeniany
uranotungstyt	Uranotungstite	$(Ba, Pb, Fe^{2+})(UO_2)_2(WO_4)(OH)_4(H_2O)_{12}$	4,3	2	VII – wolframiany
Autunit	Autunite	$Ca[(UO_2)(PO_4)]_2(H_2O)_{10-12}$	3,1-3,2	2-2,5	VIII – fosforany
Torbenit	Torbenite	$Cu[(UO_2)(PO_4)]_2(H_2O)_8$	3,2	2-3	VIII – fosforany
Uranocircyt	Uranocircite	$Ba[(UO_2)(PO_4)]_2(H_2O)_8$	3,6-4,1	2-3	VIII – fosforany
Uranospinit	Uranospinite	$Ca[(UO_2)(AsO_4)]_2(H_2O)_{10}$	3,5	2-3	VIII – arseniany
Karnotyt	Carnotite	$K_2(UO_2)_2(V_2O_8)(H_2O)_3$	4,7	2	VIII – wanadany
cuproskłodowski	Cuproskłodovskite	$Cu(UO_2)_2(SiO_3OH)_2(H_2O)_6$	3,5-3,9	3-4	IX – krzemiany

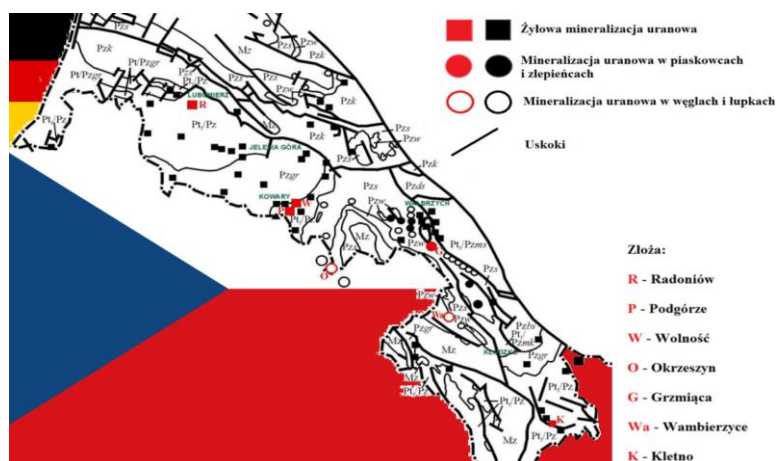
- [1Z1] S.J. Mills, F. Hatert, E. H. Nickel, G. Ferraris, *Eur. J. Mineral.*, (2009) 21, 1073–1080
- [2Z1] Mineralogy Database, www.webmineral.com [dostęp 28 grudnia 2022]
- [3Z1] Mineralogy Database, www.mindat.org [dostęp 28 grudnia 2022]
- [4Z1] e-Rocks, mineral collecting online, www.e-rocks.com [dostęp 28 grudnia 2022]
- [5Z1] F.J. Dählkamp, *Uranium ore deposits*, Berlin 1993
- [6Z1] R. W. Bartlett, *Solution Mining, Leaching and Fluid Recovery of Minerals*, Taylor & Francis, NY 2007
- [7Z1] P.C. Burns, R. Finch, *Uranium: Mineralogy, Geochemistry, and the Environment*, MSA, Washington 1999

Załącznik nr 2 Polskie zasoby uranonośne

Występowania uranu w Sudetach, Karpatach, Górach Świętokrzyskich oraz na terenie Górnego Śląska

Uran w Sudetach występuje głównie w złożach o prostej budowie, najczęściej typu żyłowego, które charakteryzują się dość dużymi koncentracjami tego pierwiastka. Najbardziej uranonośnym masywem w Sudetach jest granit karkonoski. Głównie występują tam małe złoża, które były eksploatowane jeszcze w czasie rozpoznawania. Tylko kilka złóż charakteryzowało się zasobnością powyżej 100 ton uranu [1Z2]. Z danych wynika, że w latach 1948 – 1963 ze złóż sudeckich łącznie wydobyto ok. 700 ton uranu, który był w większości wywieziony do dawnego Związku Radzieckiego [2Z2].

Na rysunku 1Z2 przedstawiono główne złoża w Sudetach oraz obszary odkrytej mineralizacji uranowej, natomiast w tabeli 1Z2 przedstawiono charakterystykę głównych złóż oraz wystąpień uranu z terenu Sudetów, Gór Świętokrzyskich oraz Górnego Śląska.



Rysunek 1Z2 Złoża uranu oraz punkty mineralizacji uranowej w Sudetach (źródło PIG-PIB)

W Karpatach odkryto uran w czarnych łupkach bitumicznych warstw menilitowych, gdzie koncentracja tego metalu wynosi 30 – 100 ppm, natomiast ich tło geochemiczne ok. 12 ppm. Najwyższe koncentracje uranu stwierdzono w rejonie Bezmiechowej-Monasterca, które wynosiły średnio 110 ppm, a dochodziły górnej granicy 620 ppm.

W pokładach węglowych Górnego Śląska koncentracja uranu dochodzi do 0,26 %_{wag.}, natomiast nie stwierdzono w nich większych ciał rudnych [3Z2].

Oprócz Sudetów uran był wydobywany jedynie w Górach Świętokrzyskich, w kopalni Staszic w Rudkach, gdzie eksploatowano go jako współprodukt wraz z rudami pirytu. Wysoka zawartość węgla w tym złożu spowodowała zaprzestanie wydobywania ze względu na zbyt wysokie koszty przetworzenia rudy w koncentrat uranowy [3Z2].

Tabela 1Z2 Charakterystyka głównych złóż oraz wystąpień uranu z terenu Sudetów, Gór Świętokrzyskich oraz Górnego Śląska

	nazwa złoża	zasoby szacowane [ton]	zasoby wydobyte [ton]	główne minerały uranu w złożu	typ złoża	Średnia zawartość uranu [%wag.]
Obszar Sudetów	Radoniów ¹⁾	375	214	uraninit, nasturan ²⁾ , metauranocyrct, autunit, torbernit, uranopilit	żyłowe	0,17
	Podgórze	280	199	nasturan, uranofan, autunit	żyłowe	0,2
	Rubezal (Liczyrzepa)	0,5	0,5	nasturan	żyłowe	0,24
	Wolność	118	94	nasturan ²⁾ i minerały wtórne	żyłowe	0,1-0,2
	Miedzianka	14,7	14,7	nasturan ²⁾ i minerały wtórne	żyłowe	0,61
	Mniszków	4,5	4,5	nasturan ²⁾ i minerały wtórne	żyłowe	0,42
	Wiktoria	0,28	0,28	nasturan ²⁾ i minerały wtórne	żyłowe	n,d,
	Wołowa Góra	2,5	2,5	braneryt, minerały wtórne	żyłowe	n,d,
	Wojcieszyce	14,4	12,3	nasturan, walpurgin, autunit	żyłowe	n,d,
	Okrzeszyn	938	~3	nasturan, związki uranoorganiczne	węgłe	(0,05-0,11)
	Grzmiąca	792	~3	nasturan ²⁾ i minerały wtórne	piaskowce	0,054
	Wambierzyce	217,5		związki uranoorganiczne	łupkowe	0,01-0,03
	Kletno-Kopaliny	20,71	20,7	nasturan, torbenit	żyłowe	0,26-1
Góry Świętokrzyskie	Staszic w Rudkach	40	10	nasturan ²⁾ , mikki okruszczowane uranem	innego typu (w piritach)	0,03-4
Góry Śląsk	Sobieski, dawniej Bierut i Siersza	b,d,			piaskowce w żyłach między pokładami węgla	0,26

¹⁾ dwie hałdy w Radoniowie, będące pozostałością po dawnym wydobyciu uranu w Polsce nadal odznaczają się dość wysoką koncentracją uranu, hałda mała ~800 ppm, natomiast hałda duża ~300ppm

²⁾ nasturan oraz jego odmiany o podwyższonej zawartości węgla: smółka węglowa, czerń uranowa

Piaskowce triasowe syneklizy perybałtyckiej

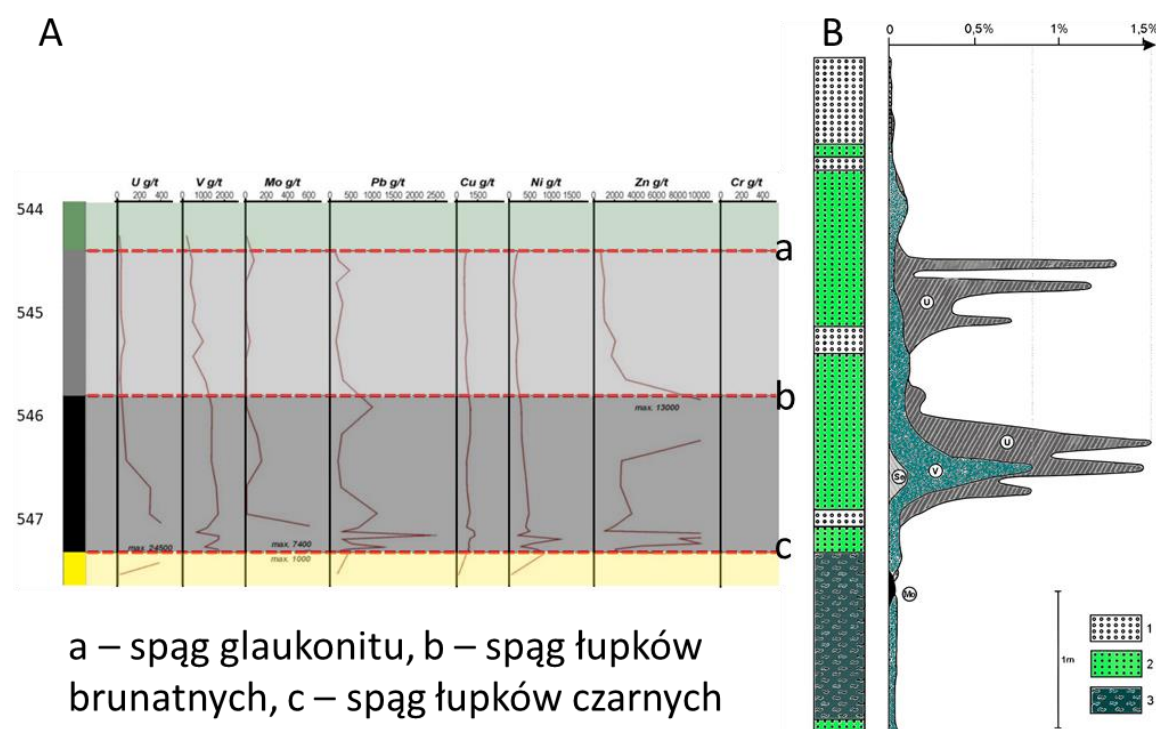
Prowadzone badania radiometryczne na obszarze Niżu Polskiego towarzyszące praktycznie wszystkim wierconym otworom wykonanym po 1957 r., doprowadziły do odkrycia mineralizacji uranowej typu piaskowcowego w rejonie monokliny przedsudeckiej, perykliny Żar, niecki szczecińskiej, niecki brzeźnej oraz syneklizy perybałtyckiej. Najlepiej zapowiadającym się odkryciem były piaskowce triasowe syneklizy perybałtyckiej występujące między Krynica Morską a Pasłękiem. Podobną mineralizacją charakteryzują się złoża uranu o dużym znaczeniu gospodarczym, które występują w USA, Nigrze, czy Kazachstanie [1Z2].

W tym rejonie wykonano łącznie 23 otwory badawcze, gdzie najbogatszą uranonośność stwierdzono na Mierzei Wiślanej, w utworach górnego pstrego piaskowca. W utworach mułowcowo-ilastych (trias dolny) został stwierdzony jeden poziom uranonośny w formacji lidzbarskiej, natomiast w utworach piaskowców i zlepieńców triasu środkowego zarejestrowano dwa poziomy uranonośne w formacji elbląskiej i fromborskiej. Poziomy uranonośne zalegają na głębokości od ok. 700 m pod poziomem terenu (p.p.t.) aż do 1170 m p.p.t. Głównymi minerałami uranu są nasturan oraz coffinit, natomiast dodatkowo uran jest zaadsorbowany w minerałach ilastych. Mineralizacja uranowa wypełnia spękania w kwarcu, pirycie, węglanach oraz innych minerałach będących formą spoiwa skalnego. Koncentracja uranu w piaskowcach syneklizy perybałtyckiej nie jest wysoka i wynosi średnio 0,005 – 0,26 %_{wag}, uranu, jednak miejscami dochodzi nawet do 1,5 %_{wag}. Jednakże są to sporadyczne wystąpienia, bez znaczenia gospodarczego. Wraz z uranem występują na tym obszarze podwyższone skupienia molibdenu, selenu, ołowiu, co zostało przedstawione na rysunku 2Z2A. Szacuje się, że zasobność ciał rudnych w uran w tych piaskowcach może sięgać 20 tysięcy ton [2Z2,4Z2,5Z2], jednakże nadal ten typ zasobów jest traktowany jako potencjalnie możliwy, a nie jako pewny [15].

Ordowickie łupki dictyonemowe obniżenia podlaskiego

Złoże ordowickich łupków dictyonemowych obniżenia podlaskiego zostało odkryte w 1967r. Prace mające na celu udokumentowanie uranonośności w tym złożu były prowadzone w latach 1968-1976. W tym czasie wykonano 62 otwory wiertnicze. Ordowickie łupki dictyonemowe zaliczane są do czarnych łupków uranonośnych, Tego typu zasoby uranonośne występują w różnych rejonach świata np., kambryjskie łupki alunowe w Szwecji, ordowickie łupki dictyonemowe w Estonii, dewońskie łupki Chattanooga w USA, czy łupki Chanziping w Chinach [1Z2, 2Z2, 6Z2].

Polskie łupki dictyonemowe występują na obszarze o powierzchni ok. 1900 km² i położone są na głębokości od 400 do ok. 1600m p.p.t. Całkowite zasoby uranu w złożu Rajsk szacowane są na 88850 ton tego pierwiastka o średniej koncentracji 70-130 ppm (maksymalna zaobserwowana zawartość uranu w złożu Rajsk wynosiła 2,4 %_{wag.}), choć najnowsze doniesienia mówią już o 151,6 tysięcy ton uranu we wszystkich zasobach łupków dictyonemowych [5Z2]. W złożu tym uranowi towarzyszy podwyższona koncentracja wanadu oraz molibdenu, która została przedstawiona na rysunku 2Z2B (rozmieszczenie mineralizacji w profilu łupków dictyonemowych otworu Rajsk-1). Dodatkowo w złożu skoncentrowana jest duża ilość związków organicznych (głównie są to kwasy humusowe oraz w niewielkim stopniu substancje bitumiczne), których zawartość szacuje się na ok 12,35 %_{wag.} Natomiast nie zaobserwowano wytrąceń minerałów uranowych (wyjątkiem jest otwór Rajsk 1 oraz Rajsk IG-4, gdzie zaobserwowano niewielkie ilości czerni uranowej), które związane są głównie z materią organiczną oraz zaadsorbowane są przez minerały ilaste [Z2, 5Z2].



Rysunek 2Z2 Rozmieszczenie mineralizacji w profilu łupków dictyonemowych otworu Rajsk-1 (A) (źródło PIG-PIB) oraz rozkład uranu, wanadu, molibdenu i selenu w poziomie środkowym w otworze Ptaszkowo IG-1, źródło PIG-PIB(B)

Inne niekonwencjonalne źródła uranu

Niekonwencjonalne zasoby uranu są to źródła o bardzo niskiej zawartości tego pierwiastka w materiale wyjściowym, w których często uran występuje obok innych surowców i może być pozyskiwany tylko jako cząstkowy produkt uboczny przy wydobyciu produktów głównych

[1Z2,4Z2,5Z2]. Według takiego zaklasyfikowania, źródła niekonwencjonalne to skały o niskiej zawartości uranu, produkty pośrednie z przemysłu oraz odpady. Przykładem takich źródeł są fosforyty, czarne łupki, węgiel brunatny czy woda morska. W Polsce, jako o niekonwencjonalnych zasobach uranu mówi się głównie o fosforytach pochodzących z krajów afrykańskich oraz o półproduktach i odpadach pochodzących z przemysłu wytwarzania fosforanowych nawozów sztucznych (kwas fosforowy oraz fosfogipsy), rudach miedzionośnych oraz odpadach poflotacyjnych pochodzących z ich przerobu, hałdach po dawnym wydobywaniu uranu oraz o płynach po szczelinowaniu hydraulicznym łupków gazonośnych, w których występuje podwyższona zawartość uranu. Należy jednak pamiętać, że w chwili obecnej w Polsce nie ma zasobów uranu zakwalifikowanych jako złoża, co oznacza, że wszystkie wymienione w tym opracowaniu surowce należą do zasobów niekonwencjonalnych.

Uran z przemysłu kwasu fosforowego

Największe światowe złoża fosforytów są położone w Ameryce Północnej, na Ukrainie, w Rosji a także w Maroku, Algierii, Tunezji, Egipcie i Mauretanii. W Polsce występują złoża fosforytów (w pasie wschodnim osadów albu (kreda górna), na odcinku Radom - Iłża - Annopol - Gościeradów – Modliborzyce), ale od lat 70-tych XX wieku nie są one już eksploatowane. Koncentracje uranu w fosforytach są dość niskie, fosforyty lądowe zawierają ok. 50 - 200 ppm uranu, morskie 6 - 120 ppm, lądowe typu organicznego do 600 ppm. Jednak ogromne pokłady tych złóż powodują, że w przyszłości najprawdopodobniej te zasoby będą miały kluczowe znaczenie dla światowej produkcji uranu na potrzeby energetyki jądrowej [5Z2,7Z2].

Podczas pierwszego etapu wytwarzania sztucznych nawozów fosforanowych fosforyty ługuje się stężonym kwasem siarkowym IV. Do fazy ciekłej (kwasu fosforowego V) przechodzi ponad 80 % uranu zawartego w skale. Pozostała, niewyekstrahowana część uranu zostaje uwięziona w fosfogipsie (odpadzie stałym). Uran zawarty w kwasie fosforowym przechodzi w późniejszych etapach przetwórstwa do nawozów sztucznych, a następnie jest wraz z nimi rozsypywany na polach uprawnych i może przedostawać się do produkowanej żywności. Dlatego tak ważne jest, aby pozyskiwanie kwasu fosforowego prowadzić z fosforytów o bardzo niskiej zawartości uranu. Jeżeli ta zawartość jest zbyt wysoka to należy ten pierwiastek usunąć z roztworu przed otrzymaniem finalnego produktu. Instalacje do odzysku uranu z kwasu fosforowego, były wykorzystywane w USA, Kanadzie, Hiszpanii, Belgii, Izraelu i Tajwanie, jednak ze względów ekonomicznych zaprzestano produkcji uranu tą metodą [7Z2].

Uran z przemysłu miedziowego

Najbardziej rozpowszechnionym procesem produkcji uranu, jako produktu ubocznego innego procesu metalurgicznego, jest jego otrzymywanie przy produkcji miedzi. Złoża miedzi zawierające znaczące ilości uranu, którego odzysk jest ekonomicznie uzasadniony, położone są w wielu krajach na wszystkich zamieszkałych kontynentach. Występowanie rud miedzi najbardziej zasobnych w uran przedstawiono na rysunku 3Z2 [8Z2].



Rysunek 3Z2 Światowe złoża miedzi zawierające znaczące ilości uranu

Polskie pokłady miedzi są z największymi tego typu złożami w Europie i położone są w południowo – zachodniej części Polski. Pokłady te występują w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym, gdzie eksploatację miedzi prowadzi się w trzech kopalniach. Uran w pokładach miedzi zawarty jest w permskich skałach osadowych pochodzenia morskiego (pokłady cechsztynu). Jest on związany w strefach o słabo redukującym środowisku. W tych strefach uran (jako wydzielenia) głównie występuje jako dodatek w minerałach miedzionośnych, takich jak: chalkopiryt (CuFeS_2), kowelin (CuS), bornit (Cu_5FeS_4) oraz dygenit (Cu_9S_5). W wyższych partiach warstwy piaskowców lokalnie zaobserwowano wtórne wydzielenia uranu występującego, jako thucholit (kopalina zbliżona wyglądem do węgla kamiennego, w skład której wchodzi węglowodory, uran, tor oraz metale ziem rzadkich) oraz żyły zawierające substancje organiczne i uraninit. W tych warstwach koncentracja uranu wynosi 13-166 ppm. Najwyższe koncentracje uranu zaobserwowano w skałach ilastych o podwyższonej zawartości węglanów. Koncentracja uranu wynosiła tam od 12,8 ppm do 360 ppm, a podawana średnia koncentracja była równa 61 ppm. Najwyższe koncentracje uranu,

wynoszące do 0,98 %_{wag.} zaobserwowano w kopalni Polkowice. [7Z2]. Całkowitą ilość uranu w polskich zasobach miedzionośnych szacuje się na ok. 144 tys. ton¹ [9Z2].

Hałdy po dawnym wydobywaniu uranu w Polsce

Eksploatacja rudy uranowej w Polsce zakończyła się w 1963 r. wraz z zakończeniem prac w kopalni Radoniów. Jeszcze przez kilka kolejnych lat, do roku 1972, pracowały Zakłady Przemysłowe R-1, które przerabiały nagromadzony urobek na koncentrat uranowy. Po zakończeniu działalności górniczej pozostawiono wydobyty urobek na hałdach, które znajdowały się przy eksploatowanych kopalniach [2Z2,7Z2,10Z2]. W tabeli 2Z2 podano koncentracje uranu w zdeponowanych na hałdach odpadach kopalnianych, przy kilku kopalniach [7Z2].

Tabela 2Z2 Zawartość uranu na hałdach pogórnich zdeponowanych na terenie Sudetów

nazwa kopalni	zawartość uranu [ppm]	ilość zalegających hałd
Grzmiąca	20,5-112,8	1
Okrzeszyn	86,3-130	2
Kletno	4,82-62,3	5
Bobrowniki	143	1
Dzieńmorowice	195	9
Radoniów	306-801	2
Kromnów	2261	2
Kopaniec	733-2400	1
Wojcieszce	193	3

Hałdy te nie były zabezpieczone i w wyniku działania warunków pogodowych oraz oddziaływania przyrody zostały rozmyte, całkowicie zarosły roślinnością lub rozebrane przez miejscową ludność na cele budowlane [11Z2]. Na rysunku 4Z2 przedstawiono obecny stan hałdy dużej oraz małej zdeponowanych przy dawnej kopalni uranu Radoniów.



Rysunek 4Z2 Pozostałości po dawnym wydobywaniu uranu w kopalni Radoniów, A: Hałda Mała, B: Hałda Duża

¹ KGHM, nie potwierdza tych doniesień literaturowych, natomiast mówi się, iż KGHM jest obecnie w trakcie inwentaryzacji wszystkich metali krytycznych występujących w złożach, jak i już zdeponowanych na składowiskach Gilów oraz Żelazny Most.

Płyny po szczelinowaniu hydraulicznym łupków gazonośnych

Po komercyjnym sukcesie amerykańskiego programu wydobywania gazu uwiecznionego w łupkach rozpoczęto na całym świecie badania nad możliwością wydobycia gazu łupkowego z zasobów rodzimych.

W Polsce położone są największe europejskie pokłady gazu łupkowego, a ich zasoby szacowane są według Amerykańskiej Agencji do spraw Energii na 5,3 bln m³, natomiast Państwowy Instytut Geologiczny określił te zasoby w granicach 346 – 768 mld m³ [12Z2,13Z2,14Z2]. Jedną z metod stosowanych przy stymulacji złoża (w celu zwiększenia możliwości wydobycia gazu) jest szczelinowanie hydrauliczne, które polega na wtłoczeniu pod ciśnieniem (dochodzącym nawet do 1000 bar) płynu szczelinującego, w celu wytworzenia mikrospeków w skałach, którymi gaz może swobodnie wędrować w górę odwiertu. Płyny szczelinujące mają bardzo różną kompozycję, która zależy głównie od rodzaju skały. Płyny te składają się głównie z wody 95 %_{wag.} oraz materiału podsadzkowego do 5 %_{wag.}. Dodatki chemiczne, których całkowita zawartość nie powinna przekraczać 0,1 %_{wag.}, mogą powodować wylugowanie różnych substancji mineralnych (w tym uranu), które następnie wraz z wypompowanym płynem przenoszone są w górę odwiertu. W płynach zwrotnych zaobserwowano podwyższoną aktywność w stosunku do innych zasobów wodnych, pochodzącą m.in. od radioizotopów uranu, którą przedstawiono w tabeli 3Z2 [15Z2,16Z2].

Tabela 3Z2 Aktywność izotopów uranu w różnych płynach

Izotop uranu	średnie aktywności izotopu U w płynie zwrotnym	średnia aktywność izotopów U w różnych zbiornikach wodnych w polsce		
		Wody gruntowe oraz podziemne	morza do 400m	woda pitna
		(Bq/m ³)		
U-238	578±42	14	40	2
U-234	416±32	150	46	-
U-235	22±6	n.d.	n.d.	n.d.

[1Z2] J.B. Miecznik, R. Strzelecki, S. Wołkowicz, *Przegląd Geologiczny* (2011) 59 (10),688-697

[2Z2] R. Klementowski, *W cieniu sudeckiego uranu. Kopalnictwo uranu w Polsce w latach 1948-1973*, IPN, Wrocław 2010

[3Z2] S. Wołkowicz, *Przegląd Geologiczny* (2019) 59(3): 139-145

[4Z2]] Uranium 2011: Resources, Production and Demand: OECD-NEA&IAEA, Paryż 2012

[5Z2] Uranium 2020: Resources, Production and Demand: OECD-NEA&IAEA, Paryż 2020

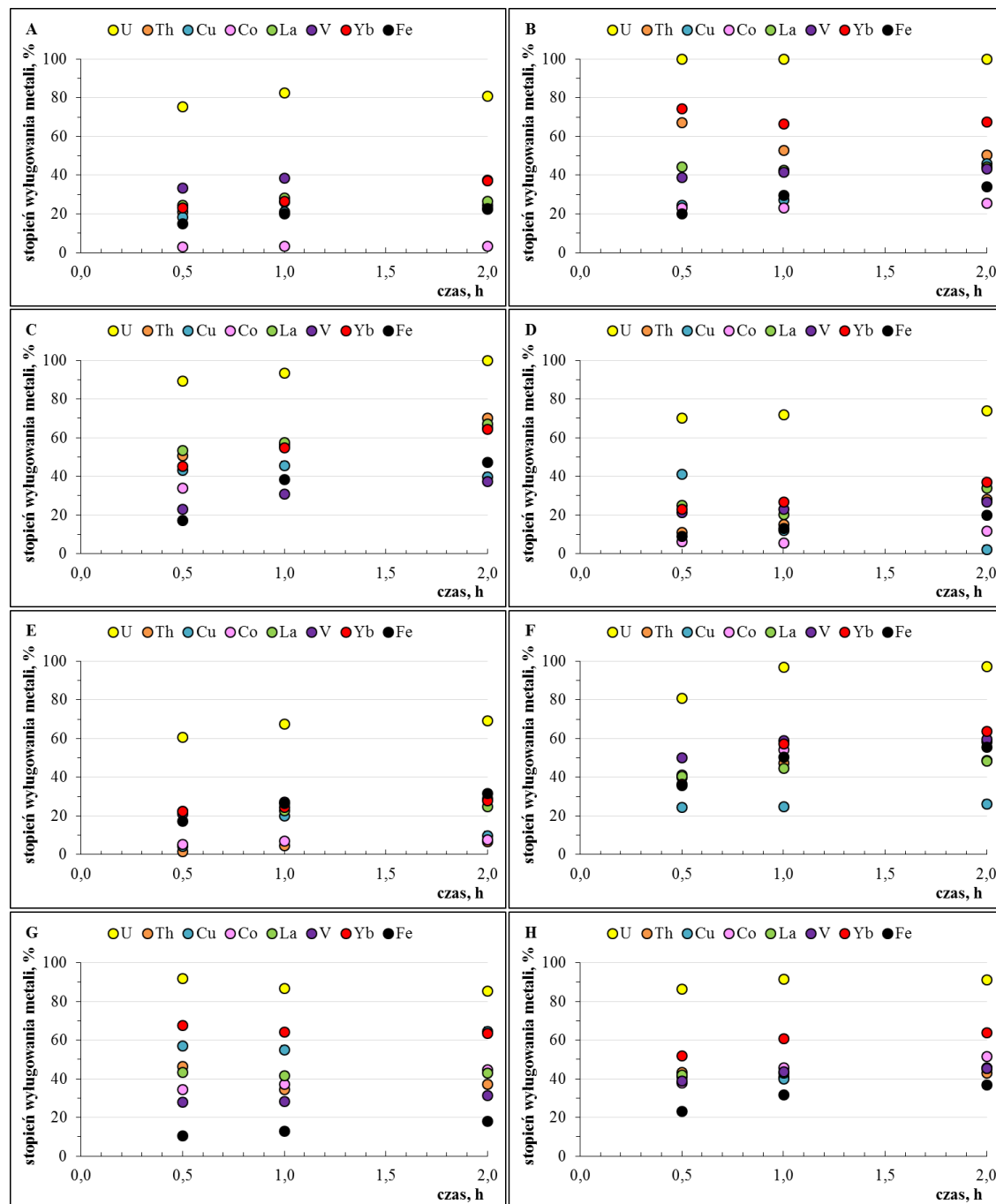
[6Z2] F.J. Dahlkamp, *Uranium ore deposits*, Berlin 1993

- [8Z2] G. Zakrzewska Kołtuniewicz, I. Herdzik-Koniecko, C. Cojocar, E. Chajduk, J. Hazard. Mater., (2014) 275,136-145
- [9Z2] A. Strupczewski, *Polityka Energetyczna* (2009) 12(2/2), 565 -575
- [10Z2] K. Kiegiel, O. Roubinek, D. Gajda, P. Kalbarczyk, G. Zakrzewska-Kołatuniewicz, A.G. Chmielewski, *Nukleonika* (2021) 66 (4), 115-119
- [11Z2] B. Rewerski, S. Mielnicki, I. Bartosiewicz, H. Polkowska-Motrenko, A. Skłodowska, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* (2013) 49(1), 5–11
- [12Z2] Poszukiwania i wydobywanie gazu ziemnego – Podstawowe fakty, OPPPW, 2015, strona www już nie istnieje, ale kopia strony znajduje się pod adresem <https://docplayer.pl/15784192-Gazu-ziemnego-podstawowe-fakty-poszukiwania-i-wydobywanie-organizacja-polskiego-przemyslu-poszukiwawczo-wydobywczego.html> [dostęp 20.08.2019]
- [13Z2] *Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: Poland*, U.S. Energy Information Administration, Waszyngton 2015
- [14Z2] *Ocena Zasobów Wydobywalnych Gazu Ziemnego i Ropy Naftowej w Formacjach Łupkowych Dolnego Paleozoiku w Polsce (Basen Bałtycko – Podlasko - Lubelski)*, Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2012
- [15Z2] A. Abramowska, D.K. Gajda, K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, P. Drzewicz, G. Zakrzewska-Kołatuniewicz, *Sep. Sci. Technol.* (2018) 53(8),1207-1217
- [16Z2] H. Bem, *Radioaktywność w środowisku naturalnym*, PAN, Łódź, 2005

Załącznik nr 3

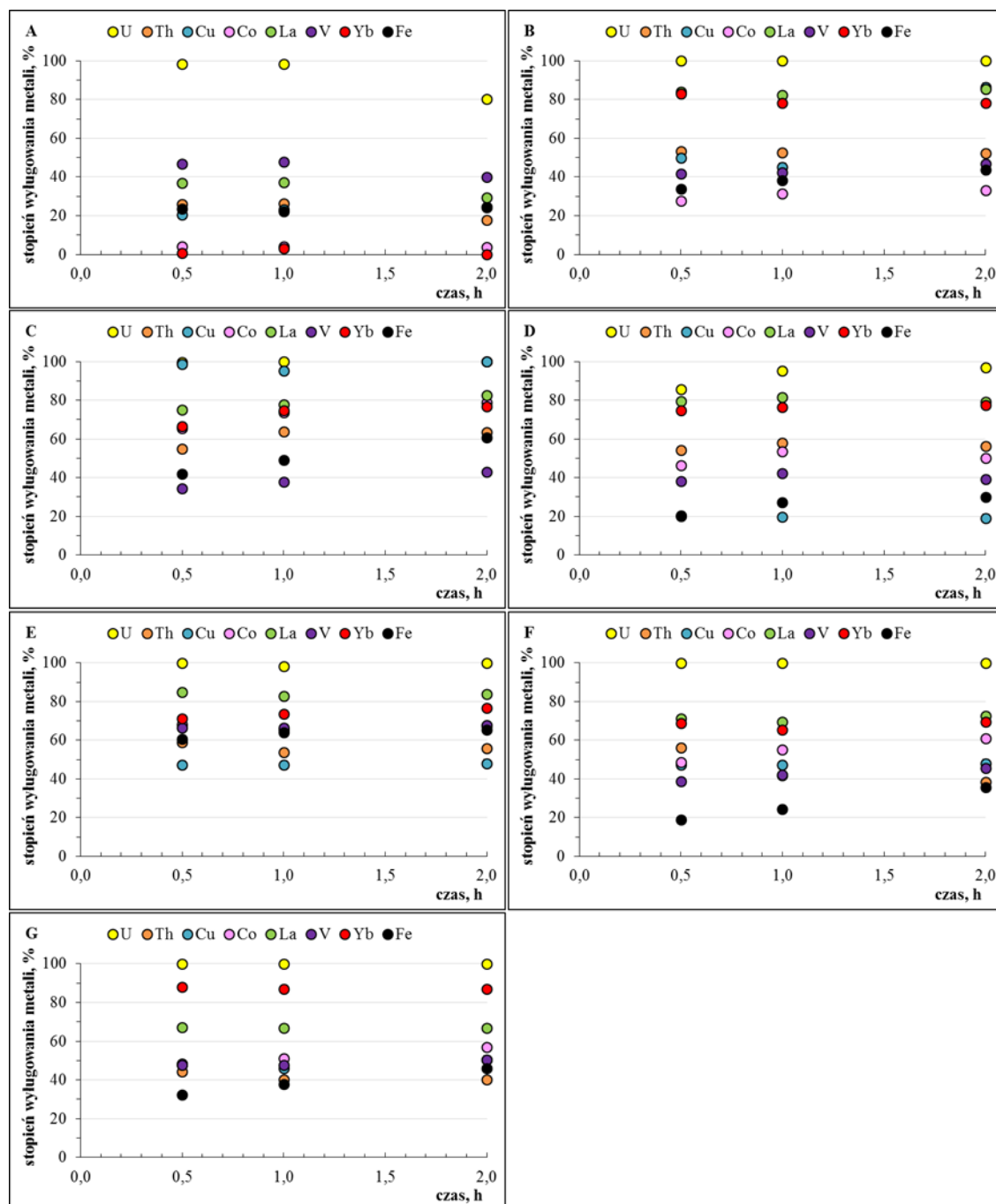
Kinetyka procesów ługowania rudy uranonośnej

Na rysunku 1Z3 przedstawiono kinetykę ługowania wybranych metali z próbek piaskowców syneklizy perybałtyckiej z wykorzystaniem 10 % H_2SO_4 .



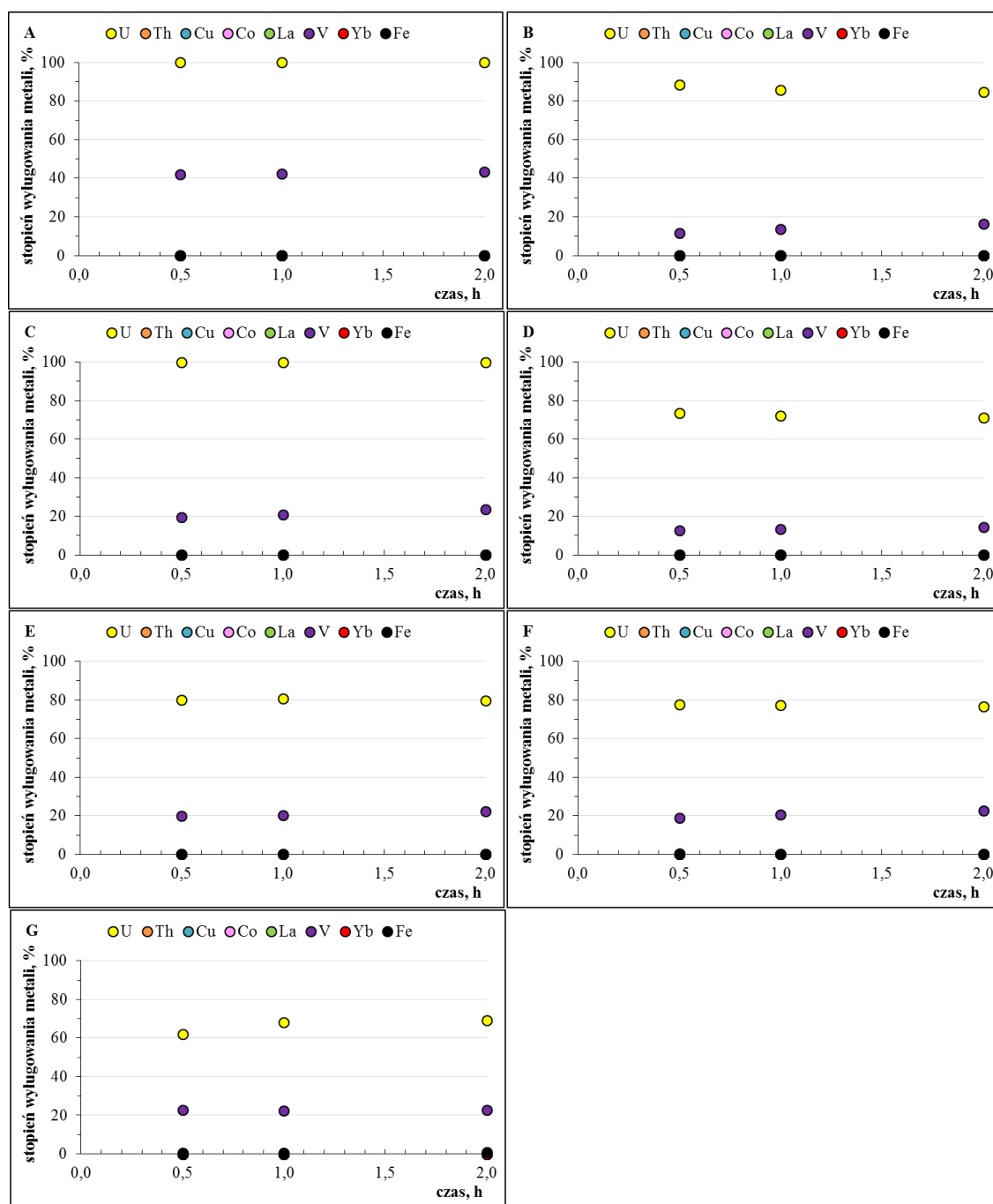
Rysunek 1Z3 Zależność stopnia wylugowania metali z próbek piaskowców syneklizy perybałtyckiej od czasu, gdzie: A-21/10/138; B-21/10/140; C-21/10/141; D-21/10/148; E-21/10/160; F-21/10/161; G-21/10/166; H-21/10/169. Próbkę ługowaną była mieszaniną ekstrakcyjną 10 % H_2SO_4 / MnO_2 w temperaturze 60 °C

Na rysunku 2Z3 przedstawiono kinetykę ługowania wybranych metali z próbek piaskowców syneklizy perybałtyckiej z wykorzystaniem 10 % HCl.



Rysunek Z7 Zależność stopnia wylugowania metali z próbek piaskowców syneklizy perybałtyckiej od czasu, gdzie: A-21/10/138; B-21/10/140; C-21/10/141; D-21/10/160; E-21/10/161; F-21/10/166; G-21/10/169. Próbkę ługowano były mieszaniną ekstrakcyjną 10 % HCl/ H₂O₂ w temperaturze 60 °C

Na rysunku 3Z3 przedstawiono kinetykę ługowania wybranych metali z próbek piaskowców syneklizy perybałtyckiej z wykorzystaniem 8 % NaOH/18 % Na₂CO₃.



Rysunek 3Z3 Zależność stopnia wylugowania metali z próbek piaskowców syneklizy perybaltyckiej od czasu, gdzie: A-21/10/138; B-21/10/140; C-21/10/141; D-21/10/160; E-21/10/161; F-21/10/166; G-21/10/169. Próbkę lutowane były mieszaniną ekstrakcyjną 8 % NaOH/18 % Na₂CO₃ w temperaturze 60 °C

Załącznik nr 4

Zawartość metali w poszczególnych frakcjach materiału uranonośnego

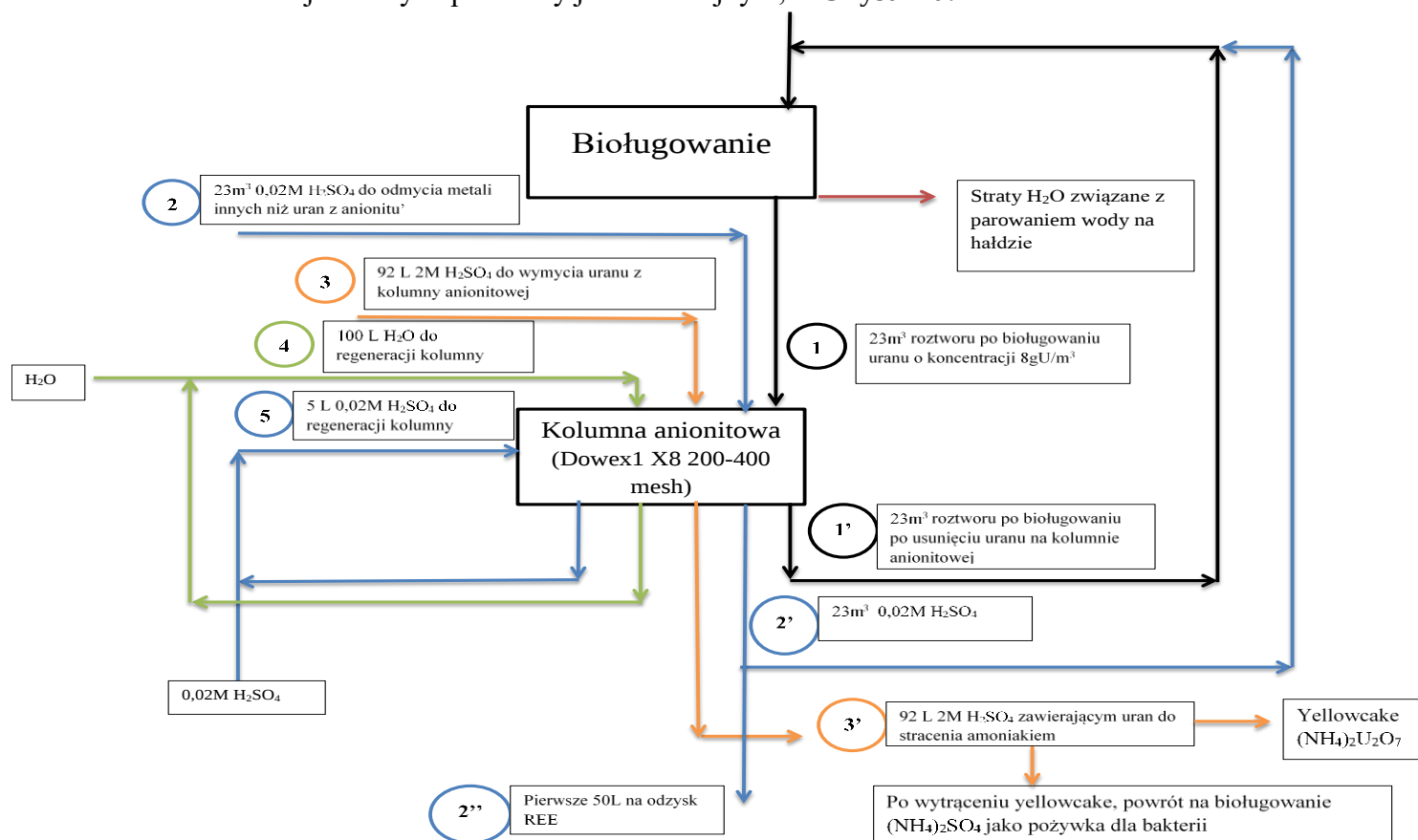
W tabeli 6 podano średnią zawartość metali w próbce piaskowca, która następnie była poddawana analizie sitowej. Do badań przedstawionych w rozdziałach III.3.1.1.-III.3.1.5., brano tylko frakcje sitowe z zakresu 0-0,2 mm, a wszystkie wyniki wydajności były przeliczane na zawartość metali w danej frakcji (tabela 1Z4).

Tabela 1Z4 Koncentracja metali w danej frakcji ziarnowej

Nazwa próbki	Frakcja ziarnowa	Metal, ppm
21/10/22	0-0,2 mm próbka była całkowicie zmielona	Zawartość metali jak w tabeli nr 14
21/10/138	0-0,2 mm próbka była całkowicie zmielona	Zawartość metali jak w tabeli nr 12
21/10/140	0-0,2 mm	U – 1350; Th – 4,9; Cu – 24; Co – 40; La – 46,8; V – 506; Fe – 20185
21/10/141	0-0,2 mm	U - 2154; Th - 7,5; Cu - 9; Co - 9,2; La - 24,7; V – 851; Fe – 9627
21/10/148	0-0,2 mm próbka była całkowicie zmielona	Zawartość metali jak w tabeli nr 12
21/10/160	0-0,2 mm	U – 565; Th – 4,4; Cu – 5,9; Co – 96; La – 14; V – 371; Fe – 16000
21/10/161	0-0,2 mm	U – 655; Th - 3,9; Cu – 24,7; Co - 18; La – 18,7, V - 157; Fe – 9222
21/10/161	0,2 -0,4 mm	U – 442; Th - 2,4; Cu – 34; Co – 26; La – 14,4; V - 108; Fe – 6462
21/10/161	0,4-0,6 mm	U – 467; Th - 3,3; Cu – 40,9; Co – 34,4; La – 20,6; V - 171; Fe – 11658
21/10/161	0,6-0,8 mm	U – 513; Th - 4; Cu – 40,9; Co – 34,4; La – 25,2; V - 210; Fe – 14630
21/10/161	>0,8 mm	U – 247; Th - 1,8; Cu – 24; Co – 16,5; La – 12,2; V - 105; Fe – 7552
21/10/166	0-0,2 mm	U - 901; Th - 6; Cu - 20; Co - 14; La - 25,8; V - 305,4; Fe – 331767
21/10/169	0-0,2 mm	U - 695; Th - 9; Cu - 43; Co -54; La - 34; V - 84,8; Fe - 20593,9
RH	0-0,5mm	Zawartość metali jak w tabeli nr 15
RM	0-0,2 mm	Zawartość metali jak w tabeli nr 16
OP	0-0,2 mm	
OG	0-0,2 mm	

Proponowany schemat zagospodarowania strumieni ciekłych po bioługowaniu rudy z hałdy Radoniów

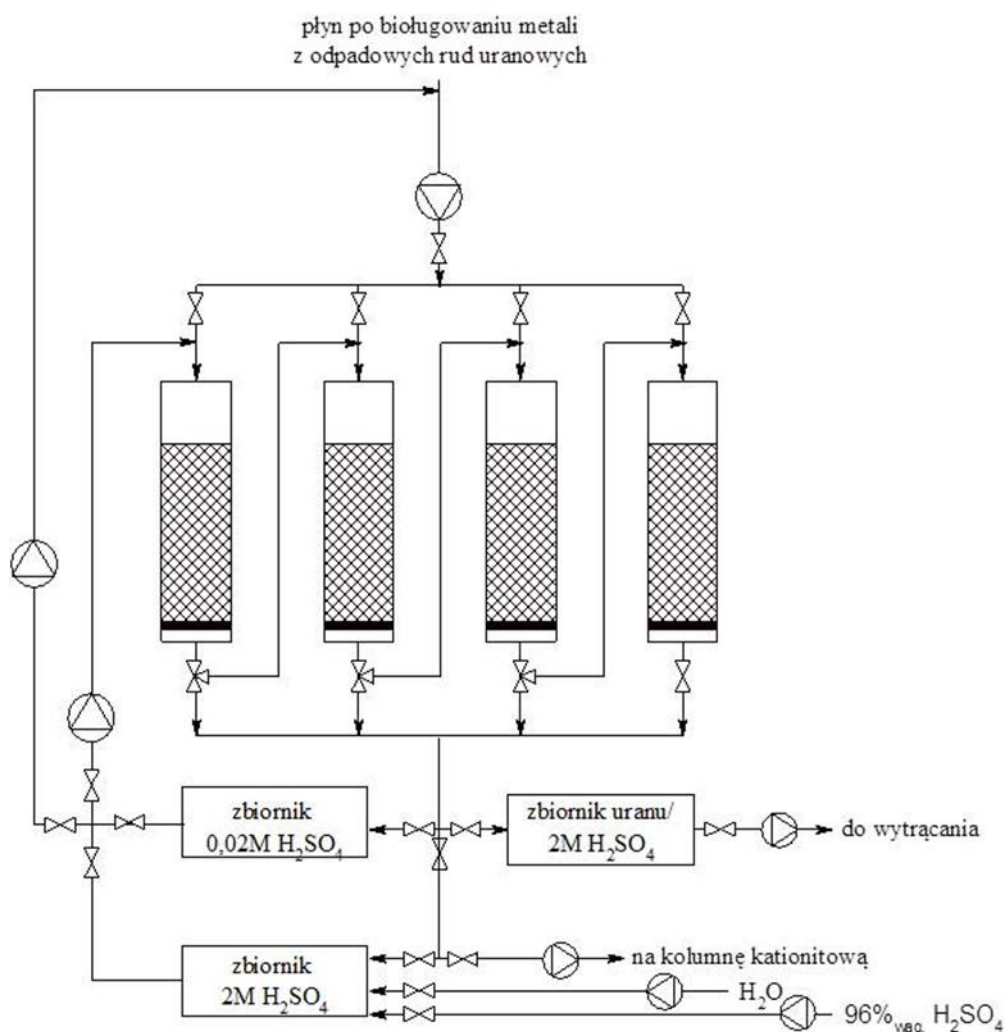
Na rysunku 1Z5 przedstawiono proponowany schemat zagospodarowania strumieni procesowych po bioługowaniu odpadowej rudy z hałdy Radoniów. Schemat działania kolumn jonitowych pokazany jest na kolejnym, 2Z5 rysunku.



Rysunek 1Z5 Schemat propozycji zagospodarowania strumieni procesowych po bioługowaniu rudy z hałdy Radoniów

Na rysunku 2Z5 przedstawiono schemat połączenia kolumn anionitowych w czasie sorpcji uranu z roztworu zasilającego, oczyszczania kolumny z metali towarzyszących uranowi w roztworze zasilającym oraz sposób wymycia i zagęszczenia czystej frakcji uranowej.

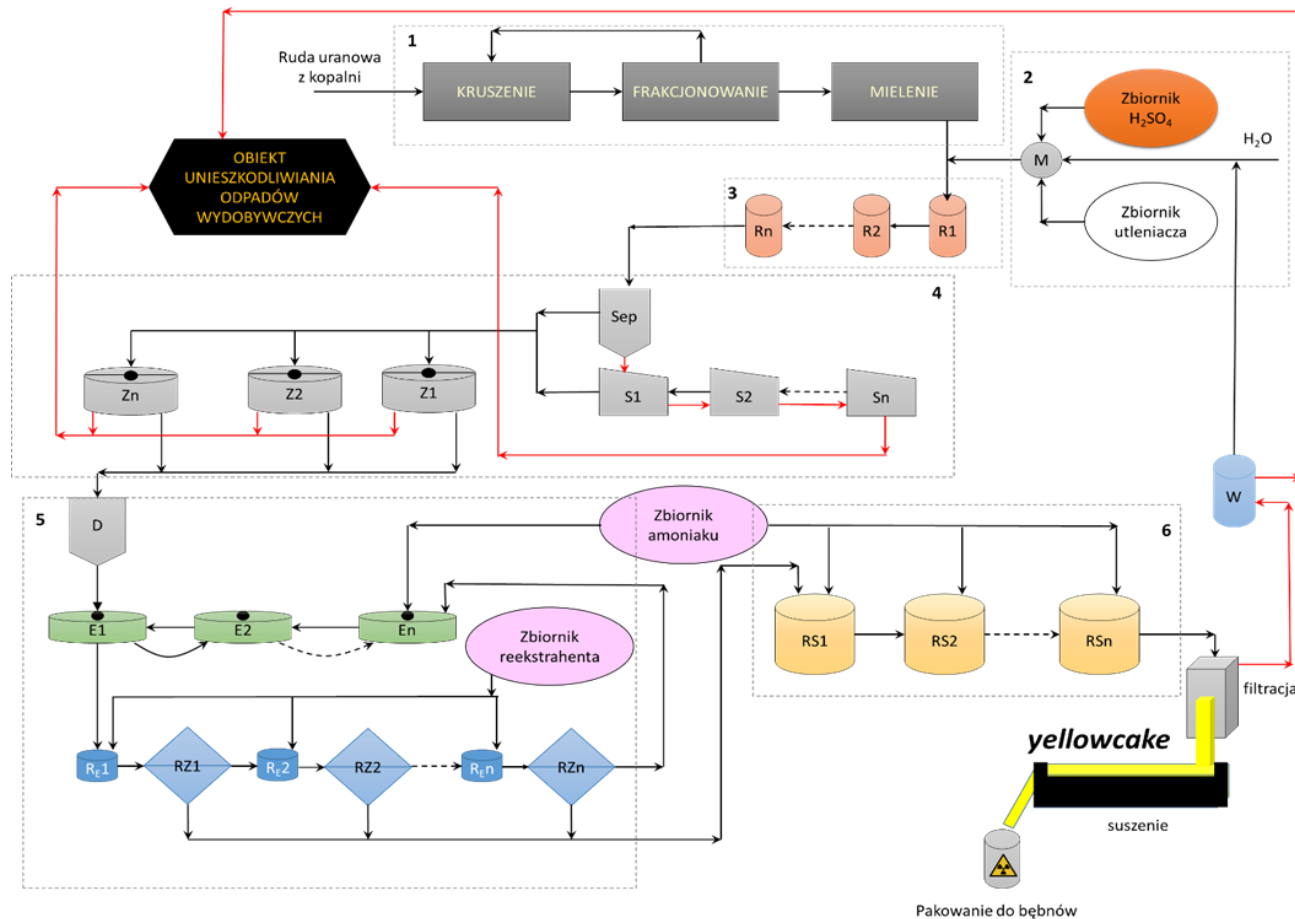
W pierwszym etapie procesu kolumny wypełnione 100 dm³ jonitu Dowex1 X8 byłyby połączone równolegle. W następnej fazie przez kolumny w tej samej konfiguracji byłby przepuszczony roztwór 0,02 M H₂SO₄ w celu wymycia z kolumn metali innych niż uran. Każda szarża wynosiłaby łącznie po 1,4 m³. W ostatnim etapie nastąpiłaby zmiana konfiguracji kolumn, tak, aby były one połączone szeregowo. W tym etapie nastąpiłoby wymywanie uranu z kolumn 2 M H₂SO₄



Rysunek 2Z5 Schemat instalacji do oczyszczania uranu metodą chromatografii jonowymiennej

Załącznik nr 6

Technologiczny proces pozyskiwania *yellowcake* do celów energetycznych



Gdzie:

- 1 – etap przygotowania odpowiedniej frakcji ziarnowej rudy
- 2 – etap przygotowania mieszaniny ługującej
- 3 – kaskada reaktorów ługowania rudy uranowej
- 4 – etap oczyszczania roztworu potrawiennego z cząstek stałych skały wyczerpanej oraz zagęszczanie roztworu potrawiennego
- 5 – etap rafinacji roztworu potrawiennego z uzyskaniem czystej frakcji uranowej
- 6 – etap wytrącania diuranianu amonu – $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$
- M – mieszalnik ekstrahentów
- R1 – Rn – zbiornikowe reaktory przepływowe
- Sep – separator ciec-ciało stałe
- S1 – Sn – sortowniki, w których zachodzi płukanie skały wyczerpanej
- Z1 – Zn – zagęszczacze roztworu potrawiennego
- D – dozownik roztworu potrawiennego
- E1 – En – ekstraktory
- R_E1 – R_En – reekstraktory
- RZ1 – RZn – rozdzielacze
- RS1 – RSn – reaktory strącania *yellowcake*

Załącznik nr 7

Wnioski dla Programu polskiej energetyki jądrowej

Praca doktorska była przygotowana w ścisłym powiązaniu z realizowanymi w Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej, IChTJ projektami badawczymi. Projekty te były wynikiem wdrażania Programu Polskiej Energetyki Jądrowej, którego jednym celów jest zapoznanie się ze stanem krajowych zasobów uranu. Cel ten jest realizowany poprzez analizę danych archiwalnych i prowadzone obecnie badania. Zawartość przedstawionej dysertacji uprawnia do wniosków o charakterze ogólnym, mogących wspomóc PPEJ i ewentualne decyzje w sprawie możliwości wykorzystania krajowych zasobów do produkcji paliwa do pierwszych reaktorów energetycznych. Przedstawiono je poniżej.

1. Piaskowce syneklizy perybałtyckiej są położone na terenach Natura 2000, dlatego dalsze badania geologiczne i prace górnicze muszą być ograniczone. Mogą również być nieakceptowane przez lokalną społeczność. Eksploatacja tych zasobów metodą otworową (ługowania w złożu) również byłaby utrudniona. Złoża te znajdują się na głębokości poniżej 700 m p.p.t., co sprawia że odzysk tą metodą byłby niezwykle trudny technologicznie, a koszty wydobywania i dalszego przerobu przewyższałyby koszt komercyjnie dostępnego na rynku uranu (średni koszt 1 kilograma U_3O_8 wynosi 116,6 \$, na dzień 31 marca 2023). Dlatego też zasoby uranu skumulowane w piaskowcach syneklizy perybałtyckiej, pomimo miejscowo wysokich koncentracji tego pierwiastka, należy uznać obecnie za tylko teoretyczne, ewentualnie stanowiące rezerwę.
2. Łupki dictyonemowe obniżenia podlaskiego są zasobami o większej całkowitej ilości zalegającego uranu niż piaskowce syneklizy perybałtyckiej, jednakże te zasoby również nie są obecnie uważane przez geologów za perspektywiczne. W Instytucie Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią oraz w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym oszacowano, że samo wydobywanie rudy zawierającej 1 kg U_3O_8 kosztowałoby ok. 800 \$ (koszty na 2016 rok) [1Z7], co kilkukrotnie przekracza koszty zakupu uranu na rynku światowym. Do tych kosztów należy dodać koszty przetwarzania chemicznego rudy łupkowej w celu otrzymania produktu handlowego.
3. Surowce miedzionośne, takie jak RM, OP oraz OG, mogą być głównie przeznaczone do odzysku miedzi, srebra, złota oraz renu. Uran, tor, kobalt, lantan, iterb i wanad, mogłyby być z tych surowców potencjalnie odzyskiwane tylko jako produkty uboczne. W przypadku odzysku uranu nie byłyby to ilości znaczące dla energetyki jądrowej.

4. Odzysk metali metodą hydrometalurgiczną z zastosowaniem podwójnego ługowania mógłby być atrakcyjną formą zagospodarowania odpadów poflotacyjnych z przemysłu miedziowego.
5. Pomimo, że Polska nie posiada obecnie perspektywicznych zasobów uranu, ani pierwotnych, ani wtórnych, to zasadnym jest odzysk uranu w celach ochrony środowiska z różnych odpadów oraz strumieni procesowych np. odpadów po dawnym kopalnictwie uranu w Polsce.
6. Niektóre metody opracowane w niniejszej rozprawie mogłyby stanowić w przyszłości rozwiązanie dla odzysku uranu oraz innych metali, z takich surowców jak: kwas fosforowy, płyny po szczelinowaniu hydraulicznym łupków oraz piaskowców, jak również z innych, odpadów stanowiących uciążliwy problem dla środowiska. Jest to zbieżne z realizacją PPEJ w kierunku ciągłego monitorowania strumieni zawierających uran, jako źródła pozyskiwania tego pierwiastka z zasobów krajowych na cele energetyczne i zgodne z celami polityki gospodarki o obiegu zamkniętym.

[1Z7] D. Galica, N. Dunst, S. Wołkowicz, *Wiadomości Górnicze* (2016) 67(2), 94-99

Publikacje

1. **D. Gajda**, K. Kiegiel, G. Zakrzewska-Kołodziej, E. Chajduk, I. Bartosiewicz, S. Wołkiewicz "Mineralogy and uranium leaching of ores from Triassic Peribaltic sandstones", *J Radioanal Nucl Chem* (2015) 303:521–529
2. K. Kiegiel, G. Zakrzewska Kołodziej, **D. Gajda**, A. Miśkiewicz, A. Abramowska, P. Bieluszka, B. Danko, E. Chajduk, S. Wołkiewicz „Dictyonema black shales and Triassic sandstones as potential source of uranium”, *Nukleonika*, (2015) 60 (3): 515-522
3. Ł. Sawicki, T. Gołębiewski, K.W. Fornalski, **D. Gajda**, Nuclear Poland? The second approach after 20 years., *Nuclear España, Journal Of Spanish Nuclear Professionals* No 365/2015 (BEZ IF)
4. B. Danko, R.S. Dybczyński, Z. Samczyński, **D. Gajda**, I. Herdzik-Koniecko, G. Zakrzewska-Kołodziej, E. Chajduk, Krzysztof Kulisa, „Ion exchange investigation for recovery of uranium from acidic pregnant leach solutions”, *Nukleonika*, (2017) 62(3): 213-221
5. KSIĄŻKA: "Polska Atomistyka Polish Nuclear Science", Izabela Cieszykowska, Krzysztof Fornalski, **Dorota Gajda**, Paweł Gajda, Jerzy Janczyszyn, Stanisław Latek, Renata Mikołajczak, Marek Rabiński, Krzysztof Rzymkowski, Małgorzata Sobieszczak-Marciniak, Ryszard Strzelecki, Tomasz Szreder, Stanisław Wołkiewicz, "Polska Atomistyka Polish Nuclear Science" Wydawnictwo Instytutu Zrównoważonej Energetyki, ISBN: 978-83-944254-5-6, Kraków 2017 (język polski i angielski)
6. A. Abramowska, **D. Gajda**, K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, P. Drzewicz, G. Zakrzewska-Kołodziej, „Purification of flowback fluids after hydraulic fracturing of Polish gas shales by hybrid methods” – *Sep Sci Technol* (2018) 53(8): 1207-1217
7. K. Kiegiel, **D. Gajda**, G. Zakrzewska-Kołodziej, „Secondary raw materials as a potential source of uranium”, *Journal of Nuclear Research and Development* (2018) 15: 19-22
8. K. Kiegiel, **D. Gajda**, G. Zakrzewska-Kołodziej, „Recovery of uranium and other valuable metals from substrates and waste from copper and phosphate industries”, *Sep Sci Technol* (2019) 55(12): 2099-2107
9. K. Kiegiel, O. Roubinek, **D. Gajda**, P. Kalbarczyk, G. Zakrzewska-Kołodziej, A.G. Chmielewski, “The studies on uranium recovery from U-bearing Radoniów dump”, *Nukleonika* (2021) 66(4): 115-119
10. **D. Gajda**, M. Kuligowski, M. Banach, M. Wiktorko, “Gospodarka odpadami promieniotwórczymi w Polsce”, *Przemysł Chem.*(2021) 100(12): 1198-1202
11. **D. Gajda**, T. Pietroń, J. Żebrowski, D. Kamionek, E. Kisielińska-Kot, “Zdarzenia radiacyjne”, *Przemysł Chem.*(2021) 100(12): 1181-1186

12. A.M. Kołacz, M. Wiśnik-Sawka, M. Maziejuk, M. Natora, W. Harmata, P. Rytel, **D. Gajda**, “Air Pollution and Radiation Monitoring in Collective Protection Facilities”, *Sensors* (2023) 23: 706

Artykuły w Annual Report INCT

1. G. Zakrzewska-Trznadel, K. Kiegiel, K. Frąckiewicz, **D. Gajda**, E. Chajduk, I. Bartosiewicz, J. Chwastowska, S. Wołkowicz, J.B. Miecznik, R. Strzelecki, „Studies on the leaching of uranium from lower triassic peribaltic sandstones” – Annual Report INCT 2011
2. G. Zakrzewska-Trznadel, **D. Gajda**, R. Dybczyński, Z. Samczyński, I. Herdzik-Koniecko, E. Chajduk, B. Danko, „The study on the separation of uranium from associated metals in the post-leaching solution by ion-exchange process” – Annual Report INCT 2012
3. G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, K. Kiegiel, **D. Gajda**, A. Miśkiewicz, P. Biełuszka, K. Frąckiewicz, I. Herdzik-Koniecko, B. Zielińska, A. Jaworska, K. Szczygłów, A. Abramowska, W. Olszewska, M. Harasimowicz, R. Dybczyński, H. Polkowska-Motrenko, B. Danko, Z. Samczyński, E. Chajduk, J. Chwastowska, I. Bartosiewicz, J. Dudek, S. Wołkowicz, J.B. Miecznik, „Analysis of the possibility of uranium supply from domestic resources” – Annual Report INCT 2013
4. K. Kiegiel, A. Abramowska, **D. Gajda**, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, “A study of precipitation of yellow cake from uranium liquors for production of nuclear fuel” Annual Report INCT 2014
5. G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, **D. Gajda**, A. Abramowska, A. Miśkiewicz, K. Kiegiel, “The recovery of valuable metals from flowback fluids after hydraulic fracturing of polish gas-bearing shales” Annual Report INCT 2015
6. K. Kiegiel, A. Abramowska, **D. Gajda**, A. Miśkiewicz, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, “Purification of flowback fluids from hydraulic fracturing of Polish gas-bearing shales by hybrid methods”, Annual Report INCT 2016
7. K. Kiegiel, **D. Gajda**, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, “Recovery of uranium and accompanying metals from secondary raw materials”, Annual Report INCT 2017
8. G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, A. Miśkiewicz, K. Kiegiel, **D. Gajda**, Application of advanced membrane systems in nuclear desalination as an effective use of cogeneration, Annual Report INCT 2017
9. K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, **D. Gajda**, I. Herdzik-Koniecko, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, The possibility of obtaining rare earth elements from potential sources in Poland” Annual Report INCT 2018
10. K. Kiegiel, **D. Gajda**, P. Kalbarczyk, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Analysis of uranium content in secondary raw materials using alfa spectrometry, Annual Report INCT 2019

Rozdziały w monografiach

1. G. Zakrzewska, K. Kiegiel, **D. Gajda**, P. Bieluszka, A. Miskiewicz, Bożena Danko, Ewelina Chajduk, Stanisław Wolkowicz, *Recovery of valuable metals from the waste deriving from uranium production and processing of secondary materials*, Proceedings – 2014 - SUSTAINABLE INDUSTRIAL PROCESSING SUMMIT/SHECHTMAN INTERNATIONAL SYMPOSIUM, edited by Florian Kongoli, FLOGEN, ISBN: 978-1- 987820-11-9, 2014, Vol. 2 Recycling, Secondary Battery, p. 267-277.
2. G. Zakrzewska, K. Kiegiel, **D. Gajda**, A. Miskiewicz, P. Bieluszka, K. Frąckiewicz, I. Herdzik, B. Zielińska, A. Jaworska, K. Szczygłów, A. Abramowska, W. Olszewska, R. Dybczyński, H. Polkowska-Motrenko, B. Danko, Z. Samczyński, E. Chajduk, J. Chwastowska, I. Bartosiewicz, S. Wołkowicz, J.B. Miecznik, *Analysis of the Possibility of Uranium Supply from Domestic Resources*, Proceedings of MINERAL ENGINEERING CONFERENCE MEC 2014, Lutynski M., Suponik T. (ed) Istebna, Poland 15-18, September, 2014, pp. 212-219
3. K. Kiegiel, A. Miskiewicz, **D. Gajda**, S. Sommer, S. Wolkowicz, G. Zakrzewska-Kołodziej, Chapter 4: *Uranium in Poland: resources and recovery from low-grade ores*, Uranium - Safety, Resources, Separation and Thermodynamic Calculation, 2018 IntechOpen, London
4. K. Kiegiel, **D. Gajda**, P. Kalbarczyk, G. Zakrzewska-Kołodziej, „Comparison of different methods for analysis of uranium content in secondary raw materials. Proceedings of NUCLEAR 2018. The 11. International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, Pitesti, Romania, 23-25.05.2018, pp. 161-166.
5. K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, I. Herdzik-Koniecko, **D. Gajda**, G. Zakrzewska-Kołodziej, Chapter 2: *Perspective of obtaining rare earth elements in Poland*, Lanthanides, 2019 IntechOpen, London

Analizy i raporty zewnętrzne

1. A. Abramowska, I. Bartosiewicz, Bieluszka, A. Bojanowska-Czajka, M. Brykała , E. Chajduk, A. Chmielewski, J. Chwastowska, E. Czerska, B. Danko, A. Deptuła, K. Doner, J. Dudek, R. Dybczyński, K. Frąckiewicz, **D. Gajda**, M. Harasimowicz, I. Herdzik-Koniecko, A. Jaworska-Sobczak, P. Kalbarczyk, K. Kiegiel, K. Kulisa, W. Łada, A. Markowska-Radomska, M. Miłkowska, A. Miśkiewicz, W. Niesłuchowska, J. Ostyk-Narbutt, A. Oszczak, A. Piecyk, H. Polkowska-Motrenko, L. Pszonicki, M. Pyszynska, M. Sadowska-Bratek, Z. Samczyński, W. Skwara, K. Szczygłów, Ł. Steczek, D. Wawszczak, B. Zielińska, I. Bojakowska, A. Chmielewski, M. Cichorski, J. Gąsior, E. Grabiec-Raczak, I. Jaroń, M. Jaskólska , D. Karmasz, D. Lech, E. Maciołek, J.B. Miecznik, M. Mrowiec, Z. Prasol, J. Retka, T. Smakowski, M. Stasiuk, K. Stojek, R. Strzelecki, A. Stuczyńska, E. Włodarczyk, S. Wołkowicz, I. Wysocka, G. Zakrzewska., SPRAWOZDANIE Tom II Zadania 5-7 Analiza możliwości pozyskiwania uranu dla energetyki jądrowej z zasobów krajowych POIG.01.01.02-14-094/09, Warszawa 2014
2. G. Zakrzewska-Kołodziej, K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, S. Sommer, O. Roubinek, **D. Gajda**, A. Abramowska, P. Kalbarczyk, I. Bartosiewicz, Ekspertyza wykonana w ramach umowy nr IV/758/P/15004/43902/DEJ pt. „Niekonwencjonalne źródła uranu w Polsce”, Warszawa 2015

3. G. Zakrzewska-Kołodziej, K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, **D. Gajda**, A. Abramowska, W. Olszewska, P. Nieścior-Borowińska, H. Polkowska-Motrenko, E. Chajduk, K. Kulisa, P. Kalbarczyk, I. Herdzik-Koniecko, J. Dudek, M. Buta, Z. Głębowicz, N. Pawlik, M. Wasek, M. Wysocka, M. Konieczńska, J. Fajfer, O. Lipińska, A. Konon, P. Drzewicz, J. Retka, I. Wysocka, D. Lech, M. Bellok, M. Białicka, J. Gąsior, M. Gembal, E. Grabiec-Raczak, I. Iwasińska-Budzyk, M. Janasz, I. Jaroń, M. Jaskólska, B. Kamińska, D. Karmasz, J. Kucharzyk, M. Liszewska, A. Maksymowicz, W. Narkiewicz, M. Stasiuk, A. Sztuczyńska, J. Dudziak, A. Panuszewski, T. Kabat, W. Skorulski, K. Kozak, Raport z projektu NCBR pt. Conspan-Bluegas-technologia oczyszczania płynów pozabiegowych po szczelinowaniu hydraulicznym łupków gazonośnych z możliwością ponownego wykorzystania wody i odzyskiem wartościowych metali, Warszawa 2016
4. M. Brykała, D. Chmielewska-Śmietanko, L. Fuks, **D. Gajda**, P. Kalbarczyk, I. Herdzik-Koniecko, K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, J. Narbutt, H. Polkowska-Motrenko, M. Siwek, W. Starosta, T. Smoliński, K. Skotnicki, S. Sommer, D. Wawszczak, G. Zakrzewska-Kołodziej, D. Miernicka, M. Banach, A. Grzegorzka, G. Kuciel, M. Kwaśniewski, Opracowanie wykonane w ramach umowy nr 156/II/P/15004/4390/17/DEJ pn. "Analiza - postępowanie z odpadami promieniotwórczymi i wypalonym paliwem jądrowym w Polsce - stan obecny i perspektywy", Warszawa 2017
5. **D. Gajda**, M. Banach, Rozdział V pt. "Kierunki rozwoju dla polskiego przemysłu związane z bezpiecznym postępowaniem z odpadami promieniotwórczymi i ich transport" w raporcie pt. Łańcuch wartości energetyki jądrowej w Polsce, Warszawa 2023

Patenty

1. *Sposób wytwarzania oktatlenku triuranu z roztworów o niskiej zawartości uranu*, G. Zakrzewska-Kołodziej, K. Kiegiel, A. Abramowska, **D. K. Gajda**, W. Łada, Pat.236018 (2020)

Udział w przygotowaniu założeń do projektu procesowego

1. „Projekt procesowy instalacji pozyskiwania uranu z rud uranowych i analiza kosztów” (2013)
2. „Założenia technologiczno-ekonomiczne projektu procesowego bioługowania rud odpadowych” (2014)

Wystąpienia konferencyjne

1. „Third General Assembly of Sustainable Nuclear Energy Technology Platform” , Warsaw, Poland, 2-30.11.2011 (prezentacja plakatu)
2. IX Chemsession'12 Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików, Warszawa, Polska, 10-05-2012r. (prezentacja plakatu)
3. 2nd International Nuclear Energy Congress. Warsaw, Poland, 22-24.05.2012r. (prezentacja plakatu)
4. I Seminarium Naukowe w ramach projektu POIG.01.01.02-14-094/09 „Analiza możliwości pozyskiwania uranu dla energetyki jądrowej z zasobów krajowych” Warszawa, Polska, 19.11.2012r. (wystąpienie ustne w języku polskim)

5. 7th International PhD Students and Young Scientists Conference, Warsaw, Poland, 17-20.09.2012r. (prezentacja plakatu)
6. Nauka i Technika Wobec Wyzwania Budowy Elektrowni Jądrowej „Mądralin 2013”, Warszawa, Polska, 17-20.09.2013 (prezentacja plakatu)
7. X Chemsession’13 Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików, Warszawa, Polska, 18-05-2013r. (prezentacja plakatu)
8. European Nuclear Young Generation Forum (ENYGF), Stockholm, Sweden, 17-20th June 2013 (wystąpienie ustne w języku angielskim)
9. II Seminarium Naukowe w ramach projektu POIG.01.01.02-14-094/09 „Analiza możliwości pozyskiwania uranu dla energetyki jądrowej z zasobów krajowych” Warszawa, Polska, 19.11.2013r. (2 wystąpienia ustne w języku polskim)
10. XI Chemsession’14 Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików, Warszawa, Polska, 16-05-2014r. (wystąpienie ustne w języku polskim)
11. International Symposium on Uranium Raw Material for the Nuclear Fuel Cycle: Exploration, Mining, Production, Supply and Demand, Economics and Environmental Issues, Vienna, Austria, 23-27.06.2014 (prezentacja plakatu)
12. NUTECH 2014 -The International Conference on Development and Application of Nuclear Technologies, Warsaw, Poland, 21-24.09.2014 (prezentacja plakatu – 2 plakaty)
13. 2014 Workshop Uranium from Unconventional Resources, Vienna, Austria 4-7.11.2014r (prezentacja ustna w języku angielskim)
14. Międzynarodowa Konferencja „Metalurgia Metali Nieżelaznych”, Kraków, Polska 17-19.11.2014r. (prezentacja plakatu – 2 plakaty)
15. European Nuclear Young Generation Forum (ENYGF), Paris, France 22-26th June 2015 (plakat)
16. SACSESS INTERNATIONAL WORKSHOP, Towards Safe And Optimised Separation Processes, a Challenge For Nuclear Scientists, Warsaw, Poland, 22-24. April 2015 (prezentacja plakatu)
17. Akademickie Forum Energetyki Jądrowej, Kraków, Polska, 18-19 maja 2016 (wystąpienie ustne – zaproszone)
18. Polish-French Forum of Science and Innovation, 8th June 2016, Cracow, Poland (prezentacja plakatu)
19. Festiwal Filozofii – Filozofia i Technika, Olsztyn, Polska 7-9 września 2016 (wystąpienie ustne – zaproszone)
20. European Nuclear Conference 2016, Warsaw, Poland 9-13th October, 2016 (plakat)
21. II Akademickie Forum Energii Jądrowej, Kraków, Polska, 17-18 maja 2017 (wystąpienie ustne – zaproszone)
22. European Nuclear Young Generation Forum 2017 (ENYGF2017), Manchester, United Kingdom, 11-16 June 2017 (prezentacja plakatu)
23. NUTECH 2017 -The International Conference on Development and Application of Nuclear Technologies, Cracow, Poland, 10-13.09.2014 (plakat)

24. III Akademickie Forum Energetyki Jądrowej, Kraków, Polska, 16-18 maja 2018 (wystąpienie ustne – zaproszone)
25. IAEA Technical Meeting on Ageing Management for Nuclear Fuel Cycle Facilities, 28th OCT – 1st Nov 2019, Vienna, Austria (wystąpienie ustne)
26. High Intensity CBRN, 29th-30th Jun 2023, Warszawa, Polska (plakat)

Udział w realizacji projektów badawczych

1. Analiza możliwości pozyskiwania uranu dla energetyki jądrowej POIG 01.01.02-14-094/09 w latach 2011-2013 - wykonawca projektu
2. Wdrażanie polityki współuczestnictwa społeczeństwa w procesach decyzyjnych związanych ze składowaniem odpadów radioaktywnych – The IPPA Project No 269849 w latach 2011-2013, - wykonawca projektu
3. Projekt NEWLANCER No 295826 (New MS Linking for an Advanced Cohesion in Euratom Research) (FP 7), w latach 2011-2013 – wykonawca projektu
4. Strategiczny projekt badawczy NCBiR pt. "Technologie wspomagające Rozwój Bezpiecznej Energetyki Jądrowej" Zadanie Badawcze Nr 4 "Rozwój technik i technologii wspomagających gospodarkę wypalonym paliwem i odpadami promieniotwórczymi"
 - a. Etap 1a „Zbadanie wpływu wybranych ligandów hydrofilowych na proces grupowej ekstrakcji aktynowców w procesie GANEX.” 2013 – wykonawca projektu
 - b. Etap Nr 6 „Procesy hybrydowe w oczyszczaniu ścieków”
5. Strategiczny projekt badawczy NCBiR pt. "Technologie wspomagające rozwój bezpiecznej energetyki jądrowej", Zadania badawcze Nr 3 pt.: „Podstawy zabezpieczenia potrzeb paliwowych polskiej energetyki jądrowej” – wykonawca projektu
6. IPPA - *Implementing Public Participation Approaches in Radioactive Waste Disposal* – wykonawca projektu
7. ARCADIA - *Assessment of regional capabilities for new reactors development through an integrated approach* (Ocena możliwości potencjału regionalnego dla rozwoju nowych reaktorów poprzez podejście zintegrowane) – wykonawca projektu
8. PLATENSO – *Building a platform for enhanced societal research related to nuclear energy in Central and Eastern Europe* (Budowa platformy dla wzmocnienia badań społecznych związanych z energetyką jądrową w Europie Środkowo-Wschodniej)- wykonawca projektu
9. 7 PR EUROATOM SACSESS WP12 – *Safety of Actinide Separation processes* (Zwiększenie bezpieczeństwa procesów separacji aktynowców) - wykonawca projektu
10. BLUE GAS - Conspan-BlueGas - technologia oczyszczania płynów pozabiegowych po szczelinowaniu hydraulicznym łupków gazonośnych z możliwością ponownego wykorzystania wody i odzyskiem metali – wykonawca projektu
11. EAGLE - *Enhancing education, training, and communication processes for informed behaviours and decision-making related to ionising radiation risks* (Działania na rzecz wzmocnienia procesów edukacyjnych, szkoleniowych i komunikacyjnych dla

kształtowania świadomych zachowań i decyzji związanych z ryzykiem promieniowania jonizującego) – wykonawca projektu

12. *Application of advanced membrane systems in nuclear desalination* (Odsalanie jądrowe z zastosowaniem zaawansowanych systemów membranowych) Projekt IAEA, CRP-I35005, Contract No 18539/RO – wykonawca projektu
13. *Recovery of uranium and accompanying metals from various types of industrial wastes* (Odzysk uranu i metali towarzyszących z odpadów przemysłowych różnego pochodzenia) Projekt IAEA, CRP-T11006, Contract No RC-18542 – wykonawca projektu
14. *Studying the social and socio-economic effects of the implementation of the Polish nuclear programme using new methodology*. No. 18541/RO – wykonawca projektu
15. Projekt w ramach dotacji celowej na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych służących rozwojowi młodych pracowników Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej
 - a. Wstępna analiza zagospodarowania zwiercin powstałych w przemyśle wydobywania ropy i gazu - kierownik i główny wykonawca projektu
 - b. Oczyszczanie niskoaktywnych płynów promieniotwórczych zawierających znaczące ilości związków organicznych” – kierownik i główny wykonawca projektu

Załącznik nr 9 Nagrody i wyróżnienia

1. Nagroda za najlepszą prezentację plakatową pt. „*Recovery of metals from the uranium ores by combination of double stage leaching and ion-exchange chromatography*” na konferencji 7th PhD Students and Young Scientists Conference, 17-20.09.2012 Warszawa
2. Nagroda w konkursie na najlepszą prezentację plakatową pt. „Analiza możliwości pozyskiwania uranu dla energetyki jądrowej z zasobów krajowych” przedstawioną na konferencji „Nauka i Technika Wobec Wyzwania Budowy Elektrowni Jądrowej „Mądralin 2013”, Warszawa, Polska, 13-15.02.2013
3. Nagroda za najciekawszą pracę w dziedzinie technologii chemicznej prezentowaną na „X Chemsession’13 Warszawskie Seminarium Doktorantów Chemików” pt. „Oddzielenie uranu od metali towarzyszących z roztworów po ługowaniu piaskowców pochodzących z polskich złóż, metodą chromatografii jonowymiennej” Warszawa, Polska, 18-05-2013r.
4. Stypendium Doktoranckie „Mazovia” - "Rozwój nauki - rozwojem regionu - stypendia i wsparcie towarzyszące dla mazowieckich doktorantów" na okres 01.10.2013-30.09.2014r.
5. I nagroda w konkursie Świadomie o Atomie na najlepsze publikacje naukowe dotyczące energetyki jądrowej za publikację pt. „*Mineralogy and uranium leaching of ores from Triassic Peribaltic sandstones*”, 13.04.2016r. Warszawa
6. iiA Scientific Award for best poster presentation “*Pre-treatment of radioactive waste using destructive processes of organic compounds followed by concentration of radionuclides*” na konferencji NUTECH 2017, 10-13.09.2017 Cracow
7. Nagroda II zespołowa, Stopnia Dyrektora Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej za cykl pięciu oryginalnych i wartościowych publikacji naukowych dotyczących zagadnień cyklu paliwowego oraz poszukiwań alternatywnych źródeł materiałów rozszczepialnych, Warszawa 2017r.