

**Chemiczne metody separacji uranu z zasobów  
niekonwencjonalnych w odniesieniu do wybranych aspektów  
cyklu jądrowego**

**dr Katarzyna Kiegiel**

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

Centrum Radiochemii i Chemii Jądrowej



Załącznik nr 3 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego  
AUTOREFERAT

Warszawa, kwiecień 2023

## Spis treści

|   |    |
|---|----|
| 1. Imię i nazwisko  | 3  |
| 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne   | 3  |
| 3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych   | 3  |
| 4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2020 r. poz. 85 z późn. zm.) | 4  |
| 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego  | 4  |
| 4.2 Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego  | 4  |
| 4.3 Opis osiągnięcia naukowego  | 9  |
| 5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej                    | 40 |
| 5.1 Międzynarodowa współpraca naukowa   | 40 |
| 5.2 Krajowa współpraca naukowa  | 42 |
| 6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę  | 42 |
| 7. Opis pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych  | 43 |
| 7.1 Inne publikacje/rozdziały w monografiach naukowych dotyczące tematu prezentowanego osiągnięcia nie wchodzące w skład cyklu  | 43 |
| 7.2 Uzyskany patent dotyczący tematu prezentowanego osiągnięcia   | 45 |
| 7.3 Informacja o wykonanych ekspertyzach dotyczących tematu prezentowanego osiągnięcia  | 45 |
| 7.4 Inne artykuły naukowe/rozdziały w monografiach naukowych (nie wymienione w pkt. 4.2 i 7.1)  | 46 |
| 7.5 Otrzymane nagrody i wyróżnienia   | 48 |

### 1. Imię i Nazwisko:

Katarzyna Barbara Kiegiel

### 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe:

- **Doktor nauk chemicznych w zakresie chemii** (20 maja 1998)

Tytuł rozprawa doktorskiej: Badanie Indukcji asymetrycznej w reakcjach addycji do grupy karbonylowej pochodnych N-glioksyloilo-(2R)-bornano-10,2-sultamu

Promotor: prof. dr hab. Janusz Jurczak, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski.

- **Magister chemii** (21 listopada 1994) Tytuł pracy magisterskiej Asymetryczna addycje związków metaloorganicznych do (2R)-N glioksyloilo i (2R)-N-fenyloglioksyliolo-10,2-sultamu

Promotor: prof. dr hab. Janusz Jurczak, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski.

### 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

- 14.02.2011-31.04.2015 - starszy specjalista, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa.
- 1.05.2015-obecnie - adiunkt, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa
- 1.04.2000–31.07.2001 - staż podoktorski, University of Kentucky, Department of Molecular and Cellular Biochemistry, Lexington, KY USA.
- 1.10.1998-03.04.2000 - asystent, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Pracownia Stereokontrolowanej Syntezy Organicznej.
- 01.12.1994-31.07.1998 - Studia doktoranckie, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Pracownia Stereokontrolowanej Syntezy Organicznej.

#### 4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.):

##### 4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego:

Chemiczne metody separacji uranu z zasobów niekonwencjonalnych w odniesieniu do wybranych aspektów cyklu jądrowego

##### 4.2 Wykaz publikacji naukowych stanowiących podstawę osiągnięcia naukowego

Materiałem źródłowym do opisu moich osiągnięć naukowych, będących podstawą do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego, jest zamieszczony poniżej cykl publikacji, składający się z 7 prac oryginalnych oraz 3 prac przeglądowych i 1 raportu z projektu.

[H1] K. Frąckiewicz, **K. Kiegiel\***, I. Herdzik-Koniecko, E. Chajduk, G. Zakrzewska-Trznadel, S. Wołkowicz, J. Chwastowska, I. Bartosiewicz, *Extraction of Uranium from Low-grade Polish Ores: Dictyonemic shales and Sandstones*, NUKLEONIKA, 2012, 58(4), 451-459.

IF<sub>2012/2021</sub> = 0,507/1,154      punkty MNiSW<sub>2012/2021</sub> = 15/70

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i opracowaniu koncepcji artykułu oraz wykonaniu części prac eksperymentalnych. Zaplanowałam i wykonałam ługowania piaskowców, opracowałam wyniki, brałam udział w sformułowaniu wniosków. Brałam także znaczny udział w wykonaniu analizy wyników, w przygotowaniu wykresów, w przygotowaniu i edycji tekstu manuskryptu, i uczestniczyłam w jego redakcji.

[H2] **K. Kiegiel\***, L. Steczek, G. Zakrzewska-Trznadel, *Application of calixarenes as macrocyclic ligands for Uranium(VI) - a review*, JOURNAL OF CHEMISTRY, 2013, Article ID 762819, 16 pages. <https://doi.org/10.1155/2013/762819>

IF<sub>2013/2021</sub> = 0,622/3,241      punkty MNiSW<sub>2013/2021</sub> = 15/40

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu konspektu publikacji, przeprowadzeniu analizy literatury, przygotowaniu znaczącej części manuskryptu, m.in. podrozdziałów: Introduction, Application of Calixarenes in Separation of Uranium(VI), The Potential Industrial Application of Calix[6]arenes for Uranium(VI), Conclusions oraz przygotowaniu rysunków i przeprowadzenie procesu publikacji.

[H3] D. Gajda, **K. Kiegiel\***, G. Zakrzewska-Koltuniewicz, E. Chajduk, I. Bartosiewicz, S. Wołkowicz, *Mineralogy and uranium leaching of ores from Triassic Peribaltic Sandstones*, JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY 2015, 303, 521-529. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3362-0>

IF<sub>2015/2021</sub> =0,983/1,754      punkty MNiSW<sub>2015/2021</sub> =20/40

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na określeniu celu naukowego, zaplanowaniu badań, opracowaniu koncepcji artykułu. Przeprowadziłam, w konsultacji z pozostałymi autorami, analizę i dyskusję uzyskanych wyników. Przygotowałam manuskrypt artykułu, obejmujący także podsumowanie i wnioski, z wyjątkiem części opisującej charakterystykę geologiczno-mineralogiczną oraz przygotowania wykresów. Przeprowadziłam proces publikacji.

[H4] **K. Kiegiel\***, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, D. Gajda, A. Miśkiewicz, A. Abramowska, P. Bieluszka, B. Danko, E. Chajduk, S. Wołkowicz, *Dictyonema black shale and Triassic sandstones as potential sources of uranium*, NUKLEONIKA, 2015, 60(3), 515-522. <https://doi.org/10.1515/nuka-2015-0096>

IF<sub>2015/2021</sub> =0,585/1,154      punkty MNiSW<sub>2015/2021</sub> =15/70

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na znaczącym merytorycznym wkładzie w wykonywaniu części prac badawczych, dotyczących ługowania, ekstrakcji i wytrącania prekursorów tlenku uranu. Opracowałam koncepcję artykułu, koordynowałam prace, składania poszczególnych części pracy. Zebrałam literaturę i napisałam znaczącą część artykułu. Przeprowadziłam proces publikacji.

[H5] **K. Kiegiel\***, A. Abramowska, P. Bieluszka, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, S. Wołkowicz, *Solvent extraction of uranium from leach solutions obtained in processing of Polish low grade ores*, JOURNAL OF RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY 2017, 311, 589-598. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-5029-5>

IF<sub>2017/2021</sub> =1,181/1,754      punkty MNiSW<sub>2017/2021</sub> =15/40

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na merytorycznym wkładzie w wykonywaniu prac badawczych. Określiłam cel naukowy, zaplanowałam badania, opracowałam koncepcję artykułu. Zebrałam literaturę i napisałam znaczną część manuskryptu, obejmującą także podsumowanie (poza częścią o analizie geochemicznej), przygotowałam tabele, rysunki, oprócz wykresów, przeprowadzenie procesu publikacji.

[H6] A. Abramowska, D. Gajda, **K. Kiegiel\***, A. Miśkiewicz, P. Drzewicz, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz' *Purification of flowback fluids after hydraulic fracturing of Polish gas shales by hybrid methods*, SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY 2018 53(8):1207-1217. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1344710>

IF<sub>2018/2021</sub> =1,354/2,779      punkty MNiSW<sub>2018/2021</sub> =25/40

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na merytorycznym wkładzie w wykonywaniu prac badawczych i opracowaniu schematu technologicznego oczyszczania płynów po szczelinowaniu oraz wykonaniu pomiarów alfa spektrometrycznych. Określiłam cel naukowy, opracowałam koncepcję artykułu. Przeprowadziłam, w konsultacji z pozostałymi autorami, analizę i dyskusje uzyskanych wyników. Przygotowałam manuskrypt, obejmujący także podsumowanie i przeprowadziłam proces publikacji.

[H7] F. Reitsma\*, P. Woods, M. Fairclough, Y. Kim, H. Tulsidas , L. Lopez, Y. Zheng, A. Hussein, G. Brinkmann, N. Haneklaus, A. R. Kacham, T. Sreenivas, A. Sumaryanto, K. Trinopiawan, N. Al Khaledi, A. Zahari, A. El Yahyaoui, J. Ahmad, R. Reyes, **K. Kiegiel**,

N. Abbas, D. Mwalongo, E.D. Greaves, *On the Sustainability and Progress of Energy Neutral Mineral Processing*, SUSTAINABILITY 2018, 10, 235. <https://doi.org/10.3390/su10010235>

IF<sub>2018/2021</sub> =2,592/3,889      punkty MNiSW<sub>2018/2021</sub> =70/100

Praca jest raportem z międzynarodowego projektu koordynowanego przez MEAE (IAEA's Coordinated Research Project "T11006", entitled "Uranium/Thorium Fuelled High Temperature Gas Cooled Reactor Applications for Energy Neutral and Sustainable Comprehensive Extraction and Mineral Product Development Processes"). Miała na celu na przedstawienie najnowszych osiągnięć w przetwarzaniu minerałów w celu uzyskania energii. Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w przygotowaniu koncepcji artykułu, dyskusji i konsultacji napisanego tekstu Przygotowałam fragment dotyczący fosfogipsów oraz ziem miedziowych, czym zajmowałam się w projekcie.

[H8] H. Tulsidas, S. Gabriel, **K. Kiegiel**, N. Haneklaus\*, *Uranium resources in EU phosphate rock imports*, RESOURCES POLICY, 2019, 61: 151–156.  
<https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.02.012>

IF<sub>2019/2021</sub> =3,986/8,222      punkty MNiSW<sub>2019/2021</sub> =140/140

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dyskusji i konsultacji koncepcji artykułu oraz przygotowanego tekstu.

[H9] **K. Kiegiel\***, D. Gajda, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, *Recovery of uranium and other valuable metals from substrates and waste from copper and phosphate industries*, SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2020, 55 (12): 2099-2107.  
<https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1642356>

IF<sub>2020/2021</sub> =2,475/2,779      punkty MNiSW<sub>2020/2021</sub> =40/40

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaproponowaniu tematyki badawczej, zaplanowaniu eksperymentów, opracowaniu koncepcji artykułu. Miałam znaczący udział w wykonywaniu prac badawczych (ługowanie odpadów poflotacyjnych z przemysłu miedziowego w autoklawie, ługowanie fosforytów, ługowanie fosfogipsów). Zebrałam literaturę, przeprowadziłam, w konsultacji z pozostałymi autorami, analizę i dyskusje uzyskanych wyników, przygotowałam manuskrypt (oprócz przygotowywania wykresów), przeprowadziłam proces publikacji.

[H10] **K. Kiegiel\***, O. Rubinek, D. Gajda, P. Kalbarczyk, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, A. G. Chmielewski, *The studies on uranium recovery from U-bearing Radoniów dump*, NUKLEONIKA 2021 66(4):115–119. <https://doi.org/10.2478/nuka-2021-0017>

IF<sub>2021</sub> =1,154            punkty MNiSW<sub>2021</sub> =70

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji artykułu. Przeprowadziłam, w konsultacji z pozostałymi autorami, analizę i dyskusje uzyskanych wyników. Napisałam znaczącą część manuskryptu, obejmującą także podsumowanie i wnioski, przeprowadziłam proces publikacji.

[H11] **K. Kiegiel\***, I. Herdzik-Koniecko, L. Fuks and G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, *Management of radioactive waste from HTGR reactors including spent TRISO fuel – state of the art*, ENERGIES **2022**, 15(3), 1099. <https://doi.org/10.3390/en15031099>

IF<sub>2021</sub> =3,252            punkty MNiSW<sub>2021</sub> =140

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na współudziale w zaplanowaniu konspektu publikacji, przeprowadzeniu analizy literatury, przygotowaniu znaczącej części manuskryptu, m.in. podrozdziałów: Introduction, The types of waste Generated in HTGR Cycle, Methods of Chemical Characterization of TRISO Spent Nuclear Fuel, TRISO spent Fuel Management, Conclusions oraz przygotowaniu rysunków i przeprowadzeniu procesu publikacji.



### 4.3 Opis osiągnięcia naukowego

#### Cel badań

Rozwój energetyki jądrowej na świecie wiąże się ze stałym wzrostem zapotrzebowania na uran będącego surowcem do produkcji paliwa jądrowego. Głównym źródłem dla światowej produkcji uranu jeszcze długo będą surowce pierwotne. Jednak zasoby niekonwencjonalne stanowią potencjalne źródła uranu, których znaczenie może wzrastać wraz z wyczerpywaniem się konwencjonalnych źródeł w przyszłości. Koncepcje strategiczne odnoszące się do eksploatacji surowców naturalnych zależą od aktualnej polityki państwa i jego sytuacji gospodarczej. W krajach, które dysponują tylko ubogimi zasobami uranu, analiza możliwości jego pozyskiwania ze źródeł niekonwencjonalnych jest w pełni uzasadniona.

Jądrowy cykl paliwowy jest to łańcuch procesów i operacji, który składa się z trzech części: wyprodukowania paliwa jądrowego (*ang.* front-end), wykorzystania paliwa do produkcji energii elektrycznej (wypalenia) oraz z końcowej części cyklu (*ang.* back-end) po wyładowaniu paliwa z reaktora, przechowywanie i przerób lub ostateczne składowanie. Początkowa część cyklu obejmuje zarówno wydobywanie rudy jak i jej przerób chemiczny.

Celem wykonanych przeze mnie badań była ocena możliwości odzysku uranu z wytypowanych złóż rud ubogich oraz odpadów przemysłowych różnego pochodzenia m.in. z przemysłu miedziowego i produkcji nawozów fosforowych. Procedura ekstrakcji uranu musi być dostosowana do specyficznych cech materiału: zawartości uranu w surowcu, jego postaci chemicznej, rodzaju minerałów, zanieczyszczeń towarzyszących, etc. Istnieją jednak pewne stałe elementy każdego schematu technologicznego wytwarzania tlenku uranu z surowców stanowiących źródło uranu, które dotyczą zarówno zasobów konwencjonalnych, jak i niekonwencjonalnych. Są to: rozdrabnianie materiału, które usprawnia następujące po nim ługowanie i zwiększa stopnie wyługowania, oczyszczanie i zatężanie uranu z roztworów poługowaniu (metodami ekstrakcji ciecz-ciecz lub wymiany jonowej) i wytrącanie produktu końcowego „yellow-cake” – w postaci poliuranianu lub nadtlenku uranu, produktów, które łatwo przeprowadzić w tlenek uranu  $U_3O_8$ .

Ekstrakcja ciało stałe-ciecz (ługowanie) jest istotnym etapem w technologii produkcji uranu z rud uranowych. Na efektywność i selektywność ługowania uranu oraz towarzyszących

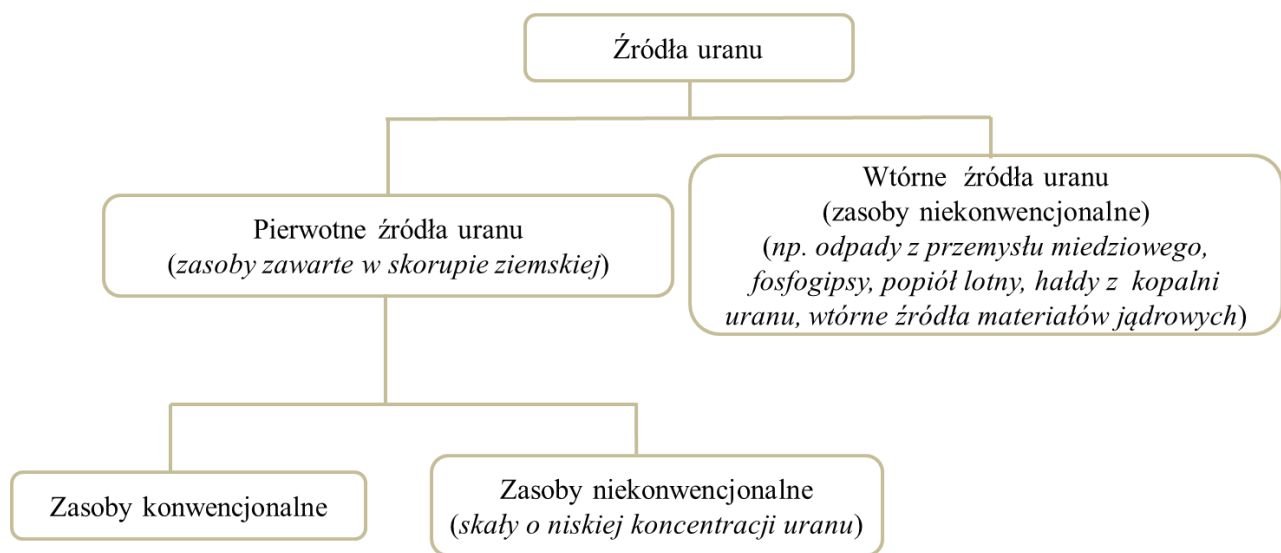
mu w surowcu metali ma wpływ wiele czynników m.in. wielkość separowanych cząsteczek, rodzaj użytego roztworu ługującego i jego stężenie, stosunek cieczy ługującej do materiału ługowanego, ciśnienie oraz temperatura. Znalezienie ogólnych procedur postępowania oraz optymalnych warunków procesu dla poszczególnych materiałów było pierwszym celem moich badań. Otrzymany na tym etapie roztwór po ługowaniu zawierał uran oraz metale towarzyszące. Na etapie oczyszczania tego roztworu możliwe jest sekwencyjne wydzielenie tych metali za pomocą wymiany jonowej, ekstrakcji ciecz-ciecz lub połączenia obu procesów. Dostosowanie procesu i dobór odpowiednich warunków oczyszczania roztworu otrzymanego po ługowaniu wymagał zaplanowania i wykonania wielu eksperymentów. Otrzymany zatężony i oczyszczony roztwór uranu stanowi źródło końcowego produktu „yellow-cake”, prekursora  $U_3O_8$  surowca do produkcji paliwa jądrowego. Wykonane przeze mnie badania w skali laboratoryjnej dostarczyły danych pozwalających na ustalenie schematu technologicznego i przygotowanie „Projektu procesowego instalacji pozyskiwania uranu z rud uranowych” kończącego projekt POIG [1].

W Polsce planowana jest budowa elektrowni jądrowej, jako jedna z dróg zaspokojenia rosnącego zapotrzebowania na energię elektryczną i zmniejszenia emisji dwutlenku węgla [2]. Rozpoznanie możliwości zaspokojenia zapotrzebowania na uran ze źródeł krajowych jest w pełni uzasadnione w kontekście planów wdrożenia energetyki jądrowej oraz planowanego zastosowania technologii reaktorów wysoko temperaturowych do zaopatrywania polskiego przemysłu w ciepło [3]. Zagadnienia paliwowe podnoszone w Polskim Programie Energetyki Jądrowej nie ograniczają się do początkowego fragmentu cyklu paliwowego. Równie ważnym aspektem tego cyklu jest zagospodarowanie wypalonego paliwa i odpadów promieniotwórczych pochodzących z reaktorów jądrowych. Początkowy etap cyklu paliwowego („front end”) jest ściśle powiązany z jego ostatnim etapem („back end”). Już na etapie przygotowania paliwa należy myśleć o jego utylizacji po wyjęciu z reaktora. Sposób postępowania z wypalonym paliwem ściśle zależy od jego początkowego składu i charakterystyki. W celu przybliżenia tego zagadnienia wykonałam analizę postępowania z wypalonym paliwem.

## **Wprowadzenie**

Na rozwój energetyki jądrowej mają wpływ zarówno czynniki ekonomiczne, środowiskowe, jak i społeczne. Paliwem wykorzystywanym w większości obecnie czynnych

reaktorów jądrowych jest uran, którego głównym źródłem są zasoby naturalne. Zasadniczo dzieli się je na konwencjonalne i niekonwencjonalne (Rys. 1). Za konwencjonalne uznaje się obecnie zasoby, z których odzysk uranu jest ekonomicznie opłacalny tzn. koszt produkcji jest niższy niż 130 USD/kg  $U_3O_8$  [4]. Wg wydania OECD/NEA Red Book z roku 2020 takich zasobów uranu jest na świecie 6 147 800 ton. Skały i materiały o bardzo niskiej zawartości uranu, w których występuje on przeważnie obok innych, wartościowych pierwiastków i uzyskiwany jest jako produkt uboczny przy wydobyciu głównego surowca określa się jako zasoby niekonwencjonalne. W tej grupie klasyfikowane są również zawierające uran odpady z przemysłu.



Rys. 1 Źródła uranu

Zasoby niekonwencjonalne stanowią potencjalne źródła uranu, których znaczenie może wzrastać wraz z wyczerpywaniem się konwencjonalnych źródeł w przyszłości. Wzrost zainteresowania tego typu źródłami oraz poszukiwania efektywnych technologii ich eksploatacji jest związany z przewidywanym wzrostem zapotrzebowania na uran w przyszłości. Międzynarodowa Agencja Energii i Atomistyki (MAEA) regularnie organizuje konferencje, w czasie których państwa członkowskie referują wielkość złóż uranu w swoich krajach, z uwzględnieniem źródeł niekonwencjonalnych. Szacuje się, że źródła niekonwencjonalne zawierają około 39 milionów ton uranu [4].

Należy również zaznaczyć, że pozyskiwanie uranu ze źródeł niekonwencjonalnych jest interesujące także w kontekście wyzwań badawczych, jakie stawia przed naukowcami opracowanie technologii pozyskiwania tego pierwiastka z rud ubogich oraz surowców wtórnych. Surowce wtórne, takie jak wspomniane wcześniej odpady z przemysłu miedziowego, kwas fosforowy i popiół lotny cieszą się coraz większym zainteresowaniem, jako potencjalne źródło uranu. W wielu ośrodkach badawczych na świecie są prowadzone prace nad otrzymywaniem uranu z surowców wtórnych. Badania w tym temacie prowadzone w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej podążają za tendencjami światowymi. Odzysk metali ciężkich z odpadów przemysłowych jest niezwykle ważny dla środowiska, przemysłu oraz z punktu widzenia zdrowia społeczeństwa.

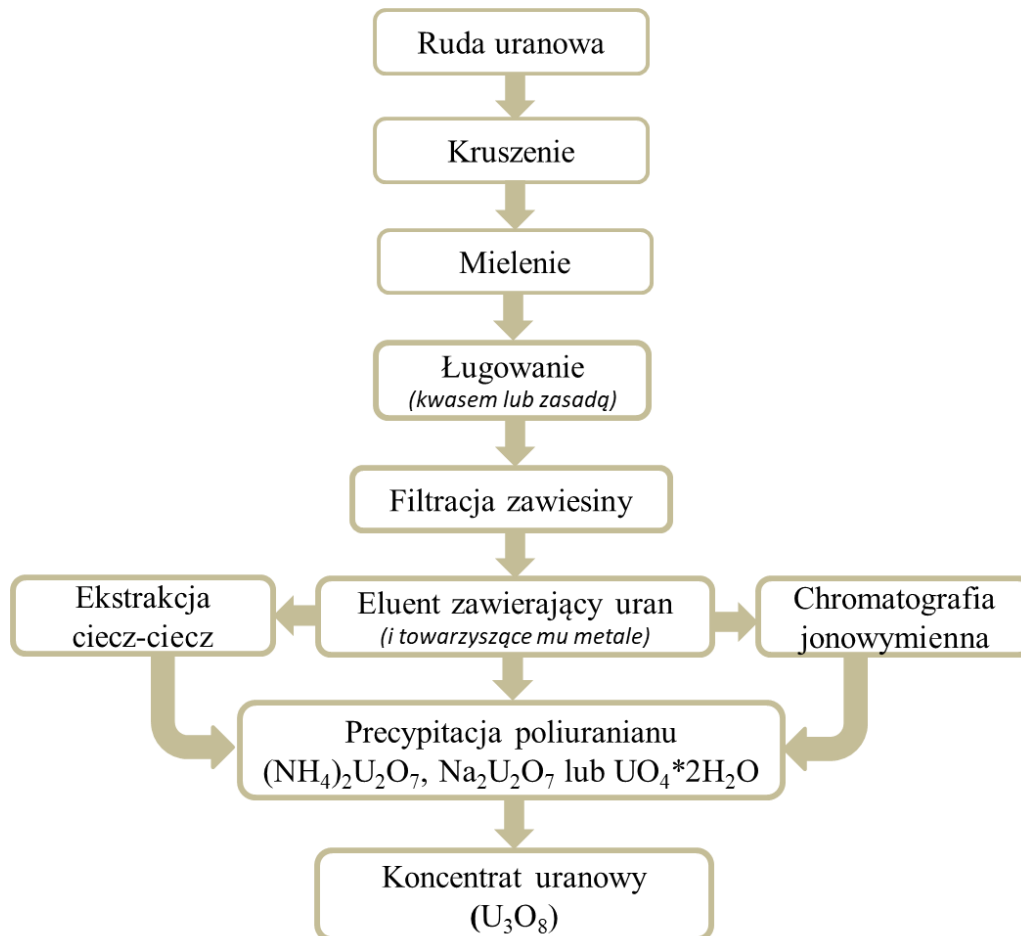
Materiały pochodzące z różnych złóż bardzo się różnią w zależności od złoża. Wpływ mineralogii rudy na uwalnianie uranu nie jest dobrze poznany. Dlatego procedurę odzysku uranu trzeba zaprojektować tak, aby odpowiadała specyficznym cechom danego materiału. Podstawowe etapy przerobu rud uranu, które można również zaadoptować do przerobu odpadów przemysłowych, to rozdrabnianie, ługowanie, separacja ciała stałego od cieczy, wymiana jonowa lub/i ekstrakcja ciecz-ciecz, a na końcu wytrącanie prekursora tlenku uranu ( $U_3O_8$ ) (Rys. 2) [5,6]. Do odzysku uranu z rud wykorzystuje się głównie wymywanie kwasami [7,8]. Zużycie kwasu zależy od składu rudy. Dla skał wapniowych, głównym konsumentem kwasu są węglany. W związku z tym, ten rodzaj rud wymaga zasadowej technologii przetwarzania w celu odzysku uranu. Zaletą ługowania alkaicznego jest jego selektywność względem uranu oraz mniejsza korozyjność niż ługowanie kwasem [9,10]. Do ługowania rud uranu niskiej jakości z powodzeniem można zastosować bioługowanie, metodę mniej energochłonną i przyjazną dla środowiska [11].

Uran na stopniu utlenienia 6+ jest lepiej rozpuszczalny w roztworach wodnych, w związku z tym będzie łatwiej się ługował z rudy, niż uran na stopniu utlenienia 4+. Dlatego w pierwszym etapie procesu ługowania, obecny w surowcu uran jest poddawany utlenianiu w celu poprawienia jego zdolności wymywania z materiału stałego.

Zakres podjętych przeze mnie badań obejmował elementy związane z arówny z pierwszym („front-end”) jak i końcowym fragmentem jądrowego cyklu paliwowego („back-end”):

- wytypowanie i analizę materiałów do badań,

- ługowanie uranu i metali towarzyszących z badanych surowców (ekstrakcja ciało stałe-ciecz),
- oddzielanie uranu od metali towarzyszących w roztworze po ługowaniu,
- wytrącanie prekursorów tlenku uranu, a także
- postępowanie z wypalonym paliwem jądrowym.



Rys. 2 Uproszczony schemat pozyskiwania uranu z rud uranowych

### Materiały wytypowane do badań i ich analiza

W Polsce występują jedynie złoża ubogich rud uranu. Wiadomo jednak, że bardzo opłacalne kopalnie rudy działają na zawartości 300 ppm (np. Rossing w Namibii), a nawet 126 ppm (Trekopje w Namibii). Wg szacunków wykonanych przez Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy (PIG-PIN) najbardziej perspektywiczne zasoby to ordowickie łupki dictyonemowe obniżenia podlaskiego o koncentracji uranu w zakresie

41-215 ppm (Tabela 1) oraz piaskowce syneklizy perybałtyckiej, (strefa Pasłęk-Krynica Morska), gdzie koncentracja tego pierwiastka zawiera się w bardzo szerokim przedziale 4-1316 ppm (Tabela 1) [H4]. Oprócz uranu w łupkach czarnych stwierdzono stosunkowo wysokie stężenia wanadu (100-2000 ppm) i molibdenu (od kilkunastu do 500 ppm) Łupki charakteryzuje duża zawartość materii organicznej (od kilku do ponad 10% TOC). Niska zawartość uranu przy dużej zawartości materii organicznej jest przyczyną technologicznych trudności w odzyskiwaniu uranu z tych rud [H1]. W piaskowcach uranowi towarzyszą podwyższone koncentracje wanadu (od 33 ppm do 0,46%), selenu (od <1 ppm do 0,43%), ołowiu (od 6,8 ppm do 0,62%). Badania wykazały występowanie substancji organicznej w skałach mineralizowanych uranem, ale jej zawartości są niskie, rzadko przekraczają 0,1%. [1].

Większość krajów europejskich importuje fosforyty stanowiące surowiec do produkcji nawozów fosforowych [H8]. Fosforyty mogą zawierać znaczące ilości uranu i metali ziem rzadkich, a ich zawartość zależy od miejsca pochodzenia surowca, np. fosforyt z Maroka zawiera średnio 97 ppm uranu, gdy zawartość uranu w fosforycie magmowym z Rosji jest niższa (średnio 26,5 ppm). W 2017 r. zapotrzebowanie państw Unii Europejskiej na uran do obsługi reaktorów jądrowych wynosiło ok 17537 ton. Ok. 91,7% potrzebnego uranu było importowane, 2,6% pochodziło krajów UE a 5,7% można przypisać oszczędnościom związanym z wykorzystania paliwa MOX. Oszacowania pokazują, że około 2% potrzebnego uranu można było uzyskać z importowanych fosforytów do krajów Unii Europejskich w 2017 r. W publikacji przeglądowej H8 szczegółowo omówiłam korzyści odzysku uranu z fosforytów, które są stosowane w produkcji kwasu fosforowego. W celu oceny potencjalnych ilości uranu, które mogą być odzyskane z tego typu minerałów poddałam ługowaniu próbki fosforytów stosowanych do produkcji kwasu fosforowego w zakładach w Policach. Przeprowadziłam również analizę składu i ługowanie fosfogipsów pobranych z hałdy w Wiślince, będących materiałem odpadowym z produkcji kwasu fosforowego ( Tabela 1) [H9].

Uran wydobywany jest w jednej z największych kopalni miedzi na świecie, Olympic Dam w Australii. Według danych z 2011 roku, potwierdzone zasoby wynoszą 146 mln ton rud zawierających 1,98% mas Cu, 0,58 kg/t U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 0,69 g/t Au i 4,01 g/t Ag [12]. W Polsce głównym ośrodkiem wydobywania miedzi jest region legnicko-głogowski, położony w województwie dolnośląskim. Zawartość uranu w rudzie z tego województwa wynosi od 12,8 ppm do 360 ppm, średnie stężenie to około 60 ppm, przy zawartości miedzi 2% [13].

Tabela 1. Zawartość uranu i wybranych metali towarzyszących w badanych surowcach oznaczone za pomocą ICP-MS

| Metal    | Polskie rudy uranowe                                       |  |   |  |
|----------|--|--|---|--|
|          | Łupki diocytynemowe  |  | Piaskowce   |  |
|          | [ppm]  |  | [ppm]   |  |
| <b>U</b> | <b>41 - 215</b>  |  | <b>4,2 – 1316</b>   |  |
| Th       | 6,6 – 15   |  | 2 - 82  |  |
| Cu       | 142 - 620  |  | 14 - 111  |  |
| Co       | <10 - 80   |  | 3,6 - 163   |  |
| La       | 31 - 62  |  | 4 - 53  |  |
| Yb       | 0 – 7  |  | 0,3 – 5.3   |  |
| V        | 805 – 2050   |  | 37 - 770  |  |
| Mo       | 10 - 270   |  | 0 – 9   |  |
| Fe       | 11500 – 78900  |  | 3700 – 180000   |  |
|          | <b>Fosforyty (produkt importowany)</b><br>Kraj pochodzenia |  |   | <b>Fosfogipsy</b>  |
|          | Syria  | Tunezja  | Maroko  | (Wiślinka)   |
|          | [ppm]  | [ppm]  | [ppm]   | [ppm]  |
| <b>U</b> | <b>61</b>  | <b>32</b>  | <b>117</b>  | <b>2</b>   |
| Th       | 1  | 5  | 4   | 4  |
| Cu       | 13   | 5  | 39  | 5  |
| Co       | 13   | 14   | 13  | 6  |
| La       | 26   | 64   | 90  | 40   |
| Yb       | 3  | 5  | 13  | 4  |
| V        | 134  | 53   | 250   | 5  |
| Fe       | 2911   | 3398   | 3880  | 2758   |
|          | <b>Ruda miedzi</b><br>(Okręg<br>Legnicko-<br>Głogowski)    | <b>Odpad</b><br><b>poflotacyjny</b><br>(Rejon<br>Lubiński) | <b>Odpad ze</b><br><b>zbiornika</b><br><b>poflotacyjnego</b><br>(Gilów) | <b>Materiał z malej</b><br><b>haldy w</b><br><b>Radoniowie</b> |
|          | [ppm]  | [ppm]  | [ppm]   | [ppm]  |
| <b>U</b> | <b>27</b>  | <b>15</b>  | <b>5</b>  | <b>747-801</b>   |
| Th       | 8  | 5  | 2   | 12-14  |
| Cu       | 44975  | 27500  | 12225   | 12-14  |
| Co       | 427  | 558  | 79  | 18-21  |
| La       | 26   | 21   | 8   | 24-29  |
| Yb       | brak danych  | brak danych  | brak danych   | 3  |
| V        | 1370   | 788  | 55  | 47-52  |
| Fe       | 24500  | brak danych  | 4750  | 23200-25200  |

W pracy **H9** przedstawiłam wyniki analizy i ługowania próbek rudy miedzi pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego oraz dwóch odpadów poflotacyjnych z produkcji miedzi (Tabela 1). W procesach odzysku uranu stosuje się te same metody, które stosuje się przy produkcji kwasu fosforowego czy miedzi. W ten sposób pewne etapy są dla produktu głównego oraz dla uranu wspólne (wydobywanie rudy, kruszenie, rozdrabnianie, ługowanie, separacja ciało stałe/ciecz). To mogłoby wpłynąć na obniżenie ogólnych kosztów pozyskania obu surowców.

W Polsce, w pierwszych latach po drugiej wojnie światowej intensywnie prowadzono wydobycie uranu, głównie w rejonie Sudetów. Materiał o koncentracji uranu niższej niż 0,2% wyrzucano na hałdy, na wielu z nich znajduje się tam nadal, co stanowi poważny problem ekologiczny. Zabezpieczanie i monitorowanie hałd generuje znaczne koszty. Odzysk uranu oraz innych cennych metali, pomógłby rozwiązać problem. Analiza chemiczna rudy pobranej z tzw. małej hałdy Radoniów (hałda utworzona koło kopalni pracującej w latach 1954-1960) wykazała, że zawartość uranu w pobranym materiale wynosiła 747-800 ppm (Tabela 1). W publikacji **H10** wykazałam potencjalną możliwość wykorzystania tej rudy jako drugorzędowe źródło uranu.

W literaturze światowej można znaleźć informacje na temat odzyskiwania uranu z łupków naftowych [14]. W Polsce, w latach 2010-2017 prowadzono prace badawcze nad możliwościami eksploatacji gazu łupkowego. Gaz łupkowy uwalniany jest ze skał na drodze szczelinowania hydraulicznego przy użyciu płynów, które powodują ługowanie składników skały macierzystej, w tym również cennych metali, m.in. uran. Analizy zawartości uranu w losowo wybranych płynach pozabiegowych pochodzących ze szczelinowań na terenie Polski wykazały, że maksymalne stężenie uranu wynosiło 3,5 ppm [15]. Podobnie jak woda morska (stężenie uranu ok. 3,3 ppb), płyny zwrotne mogą być rozpatrywane jako potencjalne źródło uranu, szczególnie w krajach w których gaz łupkowy jest eksploatowany na dużą skalę. Na ilość uranu w płynie zwrotnym wpływają właściwości geologiczne skały, ale ogromne znaczenie ma również skład zastosowanego płynu szczelinującego. Analizy chemiczne płynów po szczelinowaniu są bardzo utrudnione ze względu na wysokie zawartości związków organicznych oraz zasolenia próbek osiagającego nawet 100 g/L. Aby była możliwa analiza ICP MS, próbka wymaga bardzo dużych rozcieńczeń. To zmniejsza dokładność analizy i utrudnia oznaczanie metali gdy ich stężenie jest niskie. Pomiar spektrometrii alfa nie są tak bardzo ograniczone przez stężenie pierwiastków, jak analiza ICP-MS. Dlatego do oznaczenia uranu zastosowałam spektrometrię



alfa, natomiast inne pierwiastki promieniotwórcze oznaczyłam za pomocą spektrometrii gamma (Tabela 2) [H6]. Wykonałam również analizę innych materiałów odpadowych za pomocą spektrometrii alfa i porównałam z wynikami otrzymanymi na drodze analizy ICP MS. Rezultaty doświadczeń są dostępne w materiałach pokonferencyjnych konferencji NORM2020 [16].

Tabela 2. Zawartość radionuklidów w próbce płynu pozabiegowego

| Radionuklid   | $A/A_{tlo}$ |
|---------------|-------------|
| <b>U-238*</b> | <b>41</b>   |
| <b>U-234*</b> | <b>2,8</b>  |
| Ra-226**      | 8           |
| Pb-214**      | 11,5        |
| Bi-214**      | 6           |
| Pb-212**      | 6           |
| Tl-208**      | 2           |
| K-40**        | 1           |

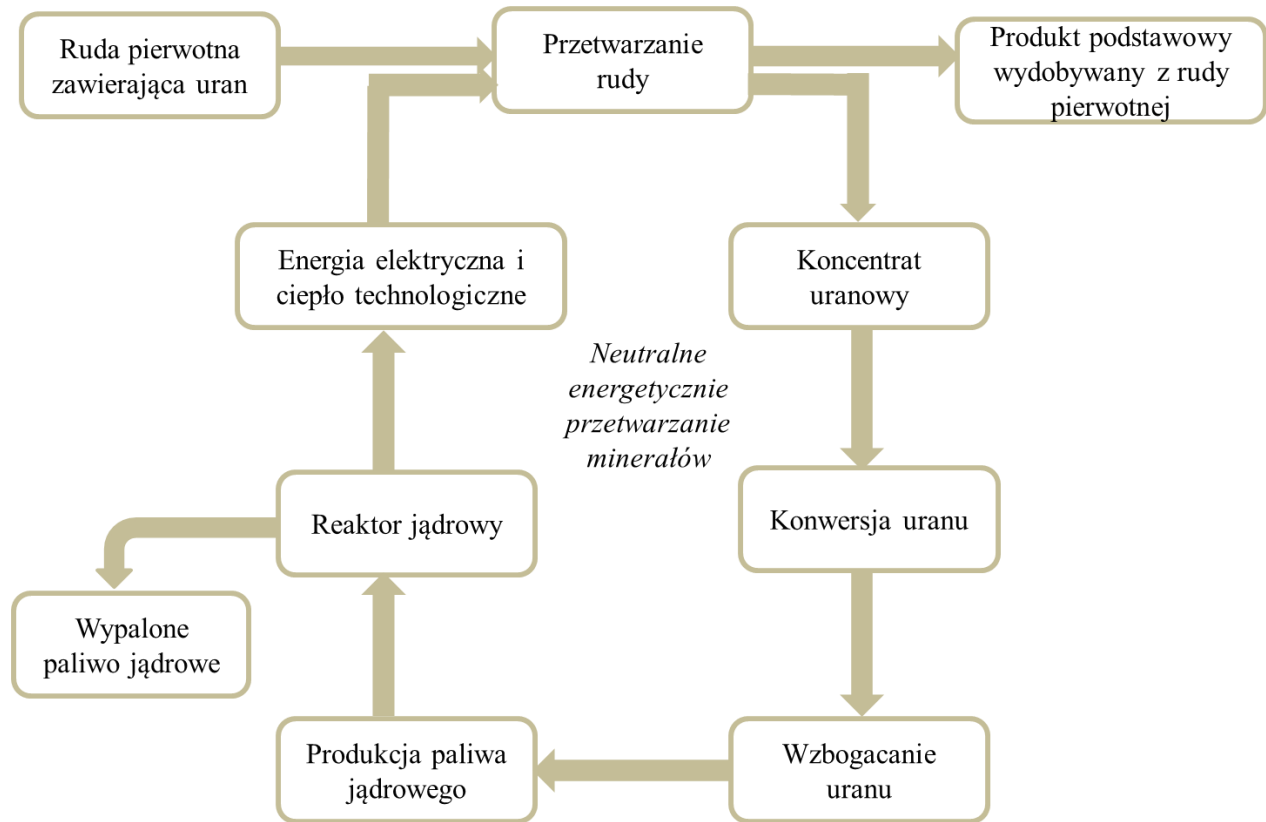
\* Radioaktywność alfa próbki odniesiona do wody gruntowej i podziemnej  
 $A_{tlo} = 14 \text{ Bq/m}^3$  (U-238) i  $A_{tlo} = 150 \text{ Bq/m}^3$  (U-234)

\*\*Radioaktywność gamma próbki odniesiona do tła naturalnego  $A_{tlo} = 0,04 \text{ Bq/L}$ .

Płyny pozabiegowe po szczelinowaniu hydraulicznym łupków gazowych (płyny pozabiegowe), po wstępnym oczyszczeniu (usunięciu zawieszonych w nich cząstek oraz substancji organicznej), mogą być wprowadzone na kaskadę kolumn jonowymiennych, co przedstawiłam na schemacie technologicznym w publikacji H6. Złóża anionowe i kationowe służą do usuwania wybranych anionów i kationów. Na tym etapie można oddzielić niektóre z wybranych do odzysku metali, w tym uran.

Neutralne energetycznie przetwarzanie takich minerałów, jak fosforyty, rudy miedzi i rudy metali ziem rzadkich, ma na celu odzyskiwanie uranu, jako produktu ubocznego w trakcie podstawowego procesu przerobu rudy i następnie wykorzystania go, po wzbogaceniu i produkcji paliwa, do wytworzenia energii w reaktorze jądrowym. Uproszczony schemat neutralnego energetycznie przetwarzania minerałów przedstawiłam to na Rys. 3 [H7].

Neutralność energetyczna jest osiągnięta, jeśli energia wyprodukowana z uzyskanego uranu jest równa lub większa od energii niezbędnej do podstawowego przetwarzania rudy, ekstrakcji uranu, jego konwersji, wzbogacenia i produkcji paliwa.



Rys. 3 Uproszczony schemat neutralnego energetycznie przetwarzania minerałów

Obecnie większość operacji przetwarzania minerałów jest napędzana przez spalanie paliw kopalnych. Niezależnie od odnawialnych źródeł energii, energia jądrowa może być realną opcją zapewnienia dużej ilości energii elektrycznej i ciepła technologicznego potrzebnego do obróbki kopalni. Elektrownie jądrowe wykorzystują paliwo uranowe (a w przyszłości ewentualnie paliwo torowe). Natomiast do produkcji odnawialnych źródeł energii potrzebne są metale ziem rzadkich (REE). Zapotrzebowanie na te pierwiastki może zostać pokryte częściowo lub w przypadku neutralnej energetycznie przeróbki kopalni w całości z zasobów niekonwencjonalnych. Jest to ekonomiczne rozwiązanie dla przeróbki surowca zawierającego wiele cennych składników, z których nie wszystkie występują w stężeniu uzasadniającym ich osobną produkcję.

### **Ługowanie uranu (*ekstrakcja ciało stałe-ciecz*)**

Ekstrakcja ciało stałe-ciecz (ługowanie) jest istotnym etapem w technologii produkcji uranu z rud uranowych. Wiele czynników, takich jak temperatura, ciśnienie, wielkość cząsteczek, rodzaj użytego roztworu ługującego i jego stężenie mają wpływ na przebieg i efektywność ługowania uranu i innych metali. W pracach **H1** i **H3** omówiłam wpływ wymienionych czynników na wydajność ługowania uranu z łupków dioctyonemowych i piaskowców, szukając optymalnych warunków procesu. W pracy **H9** przedstawiłam opracowane przeze mnie metody odzyskiwania uranu i innych cennych metali z surowców wtórnych – odpadów przemysłowych i produktów ubocznych przemysłu kwasu fosforowego i miedzi. Zbadałam pięć różnych materiałów jako potencjalne źródło uranu: fosforyty, fosfogips, rudę miedzi, odpady flotacyjne z przemysłu miedziowego oraz odpady z osadnika w Gilowie. W publikacji **H10** opisałam bioługowanie materiału z hałd pouranowych w Radoniowie.

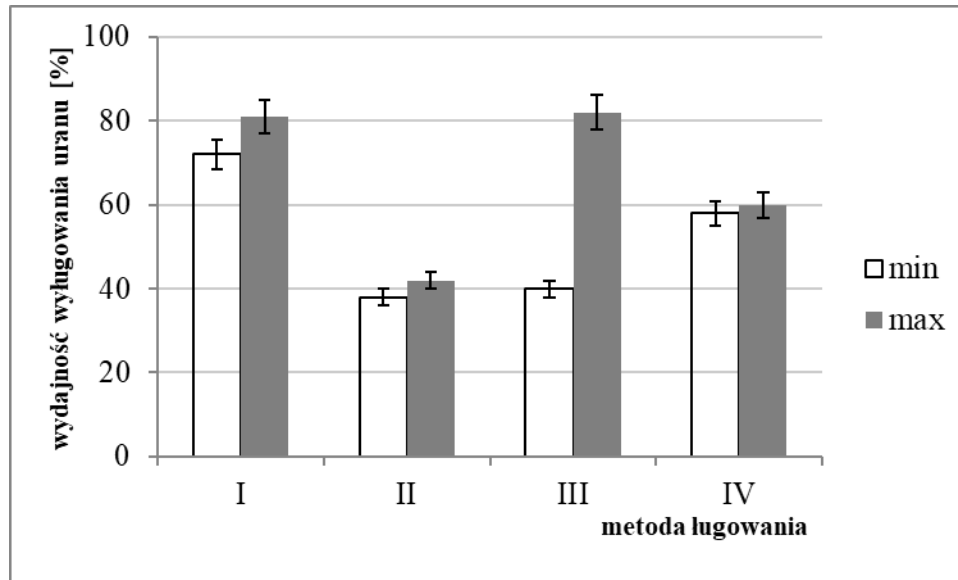
W pierwszym etapie wszystkie materiały były rozdrabniane i mielone. W oparciu o wstępne eksperymenty przeprowadzone dla frakcji łupków dioctyonemowych o różnym uziarnieniu 0-0,2 mm, 0,2-0,4 mm, 0,4-0,63 mm, 0,63-0,8 mm i 0,8-1 mm, wykazałam brak wyraźnej korelacji między uziarnieniem i wydajnością procesu ługowania uranu. Podobnie dla piaskowców nie zaobserwowałam wpływu wielkości cząsteczek materiału na efektywność ługowania [**H3**]. W łupkach dioctyonemowych uran jest mocno związany z materią organiczną co wpływa na zmniejszenie efektywności procesu ługowania. Rozwiązaniem okazało się wcześniejsze prażenie rud w temperaturze 550°C przez 4 godziny. Dla porównania ługowanie tej samej próbki 10% kwasem siarkowym w temperaturze 80°C, nieprażonej przebiegało z wydajnością 35%, prażonej z wydajnością 64% [**H1**]. Próbki piaskowców, które zawierają mniej materii organicznej, nie wymagały wcześniejszego prażenia.

Temperatura jest czynnikiem znacząco wpływającym na wydajność procesu ługowania. W wykonanych przeze mnie eksperymentach, wydajność ługowania uranu wzrastała wraz ze wzrostem temperatury w zakresie 30-80°C [**H1**, **H3**]. Wykazałam, że optymalna temperatura procesu ługowania łupków wynosi 80°C, a piaskowców 60°C. Ważnym czynnikiem jest również stosunek cieczy ługującej do materiału ługowanego. Znalazłam, że dla analizowanych przeze mnie materiałów optymalna wartość tego parametru wynosi 8:1 [**H3**]. Efektywność ługowania uranu malała wraz ze wzrostem gęstości zawiesiny.

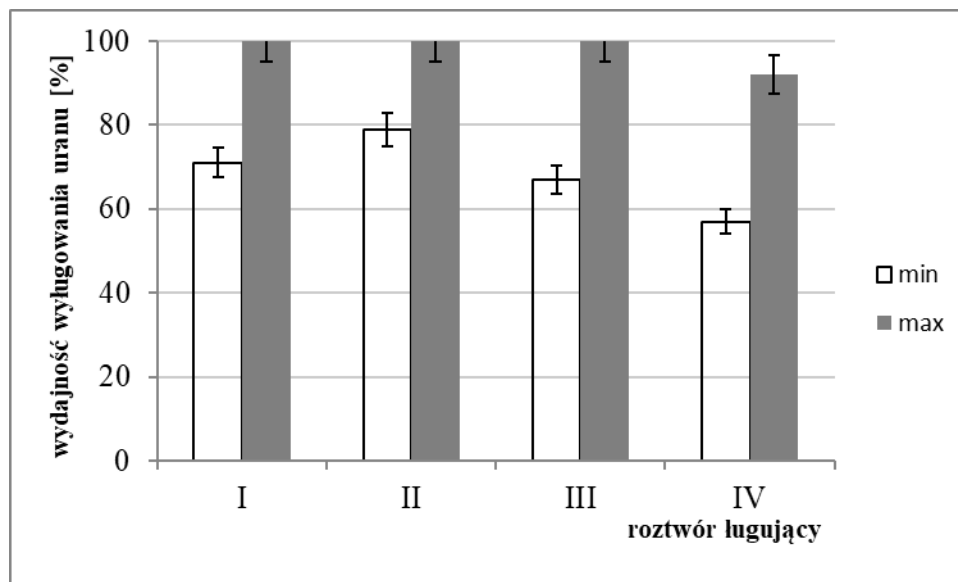
Porównując wyniki eksperymentów z różnymi odczynnikami utleniającymi pokazałam, że w procesach ługowania kwasem rodzaj odczynnika utleniającego nie wpływa na wydajność procesu. Natomiast w ługowaniu alkalicznym zaobserwowałam taki wpływ, przy czym największą efektywność wykazały nadtlenuk wodoru i nadmanganian potasu [H3]. Nie zaobserwowałam również wyraźnego wpływu ciśnienia na wydajność ługowania w zakresie 1-7 bar [H1]. **Wydajność ługowania uranu wynosiła 59-64%**, a lantanu 58-65%.

Wykonane przeze mnie badania wykazały, że piaskowce są znacznie łatwiejszym do ługowania materiałem niż łupki dioctyonemowe. Najwyższą efektywność ługowania łupków uzyskałam dla procesu w którym ruda była traktowana 10% kwasem siarkowym w temperaturze 80°C przez 8 godzin (Rys. 4). **Średnia wartość wyługowania metali z próbek łupków dioctyonemowych** pochodzących z różnych odwiertów mieściła się w zakresie: **U 64-81%**, Th 67-80%, V 25-52%, Mo 33-78%, Cu 28-52% and La 31-66% [H1]. Ługowanie uranu z piaskowców 10% kwasem siarkowym wymagało niższej temperatury (60°C) i krótszego czasu. Już po 1 godzinie osiągnęłam **wydajności rzędu 71-100%**. Wydajność ługowania innych metali była następująca Th: 13-62%, Cu: 10-67%, Co: 8-57%, La: 24-60%, V: 28-58%, Yb: 26-67% i Fe: 11-47% [H3]. Wysoką wydajność odzysku uranu uzyskałam również w procesach ługowania 10% kwasem solnym (Rys. 5).

Warto zauważyć, że ługowanie alkaliczne jest bardziej selektywne względem uranu niż ługowane kwaśne. W roztworze po ługowaniu alkalicznym łupków wykryłam tylko trzy metale: uran, molibden i wanad. Dla prażonych próbek uzyskana wydajność ługowania wynosiła **U-42%**, Mo-24%, Va-8%. Natomiast w roztworze po ługowaniu piaskowców uranowi towarzyszy tylko wanad, przy czym **wydajność ługowania wynosiła 57%-92% dla uranu** i 2-22% dla wanadu [H3]. Warto podkreślić, że w eksperymentach ługowania kwasami wraz z uranem obserwowałam również ługowanie metali ziem rzadkich, które są na ogłoszonej w 2020 roku liście surowców uznanych przez Komisję Europejską za krytyczne [17].



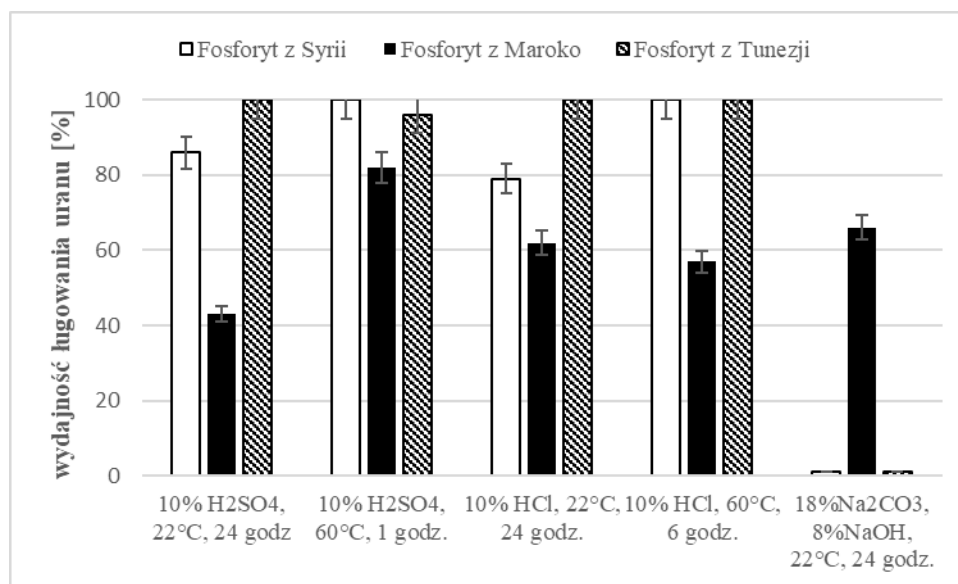
Rys. 4 Wydajność ługowania uranu z łupków dioctyonemowych z zastosowaniem różnych metod: **I**: próbka prażona, 10%  $H_2SO_4$ , stosunek ciecz/ciało stałe (V/wt) 8:1,  $MnO_2$ , 80°C, 8 godz.; **II**: próbka prażona, 5%  $Na_2CO_3$ /5%  $NaHCO_3$ , stosunek ciecz/ciało stałe (V/wt) 8:1,  $MnO_2$ , 80°C, 8 godz.; **III**: “acid-cure” 2 g rozdrobnionej rudy poddano działaniu 95%  $H_2SO_4$ ,  $MnO_2$ , 25°C, 18 dni, następnie spiekano w temp. 800°C i ługowano 10%  $H_2SO_4$ ,  $MnO_2$ , 80°C, 8 godz.; **IV**: próbka spiekana z  $NaCl$ , 840°C, 3 godz., następnie ługowano: 5%  $H_2SO_4$ , 80°C, 8 godz.



Rys. 5 Wydajność ługowania uranu z piaskowców z zastosowaniem różnych roztworów ługujących, stosunek ciecz/ciało stałe (V/wt) 8:1, **I**: 10%  $H_2SO_4$ ,  $MnO_2$ , 60°C, 1 godz.; **II**: 10%  $HCl$ , 30%  $H_2O_2$ , 60°C, 1 godz.; **III**: 8%  $NaOH$ /18%  $Na_2CO_3$ , 30%  $H_2O_2$ , 60°C, 1 godz.; **IV**: 5%  $Na_2CO_3$ /5%  $NaHCO_3$ ,  $KMnO_4$ , 60°C, 1 godz.

Rozdzielnie fazy ciekłej od pozostałości stałej po ługowaniu jest kolejnym etapem w procesie odzysku uranu z rud. W pracy **H4** przedstawiłam wykorzystanie kontaktor membranowego w celu połączenia w jednym aparacie dwóch etapów: ługowania i oddzielania fazy stałej z roztworów po ługowaniu. Badania były prowadzone w temperaturze otoczenia. Wydajność ługowania uranu była porównywalna z wynikami uzyskanymi w procesie ługowania prowadzonego w sposób konwencjonalny w temperaturze 80°C. Takie podejście umożliwia obniżenie całkowitego kosztu procesu bez wpływu na skuteczność ługowania i separacji.

Charakterystyka skał fosforanowych w znacznym stopniu zależy od pochodzenia próbki. Procedurę ekstrakcji uranu należy dostosować do konkretnego składu skały. Omawiane w tym opracowaniu fosforyty pochodziły z Tunezji, Maroka i Syrii. Podałam je ługowaniu za pomocą roztworów alkalicznych i kwaśnych [**H9**]. Zbadałam wpływ czasu i temperatury na wydajność wmywania uranu (Rys. 6). Wykazałam, że kwas siarkowy i kwas solny są efektywnymi czynnikami ługującymi dla fosforytów. Wydajność ługowania **uranu osiągnęła 100%**, optymalny czas i temperatura procesu zależały od miejsca wydobycia fosforytu. Uran z fosforytów z Syrii i Tunezji nie wmywał się w warunkach alkalicznych w temperaturze pokojowej. Natomiast z **fosforytu z Maroka uran ługował się z wydajnością 66%**.

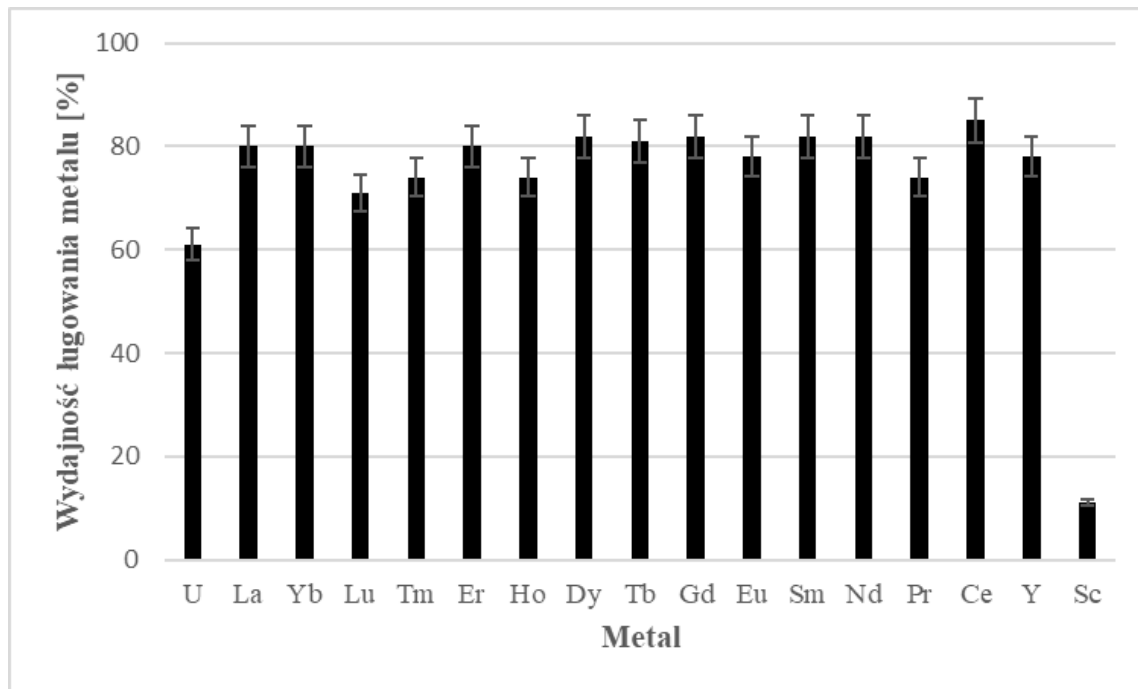


Rys. 6 Wydajność ługowania fosforytów pochodzących z Syrii, Maroka i Tunezji z zastosowaniem różnych roztworów ługujących. Proporcja ciecz/ciało stałe (V/wt) 8:1, utleniacz 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Uran łąguje się z fosforytów za pomocą kwasów z wysoką wydajnością. W czasie produkcji kwasu fosforowego przy zastosowaniu kwasu siarkowego około 80% uranu jest przeniesione do fazy ciekłej. Z tego względu przemysłowy kwas fosforowy, będący produktem pośrednim w procesie produkcji nawozów fosforowych, może być również traktowany jako potencjalne źródło uranu. Fosforyty zawierają ponadto znaczne ilości metali ziem rzadkich, które słabo łągują się za pomocą kwasu siarkowego. Pozostają w fosfogipsach stanowiących odpad z produkcji kwasu fosforowego. W analizowanym przeze mnie materiale fosfogipsie pobranym z hałdy Wiślinka, zawartość uranu wynosi tylko 2 ppm (Tabela 1). Odpady te zawierają jednak znaczącą ilość lantanowców, których stężenie osiąga nawet 40 ppm. Głównym założeniem pracy **H9** było znalezienie warunków pozwalających na odzysk uranu. Jednak roztwory po łągowaniu analizowałam również pod kątem oszacowania wydajności odzysku lantanowców.

Fosfogipsy są materiałem trudnym do łągowania. W moich badaniach wykazałam, że uran można łągować efektywnie metodą dwustopniową. W pierwszym etapie fosfogips poddawałam działaniu roztworu 30% wodorotlenku sodu z dodatkiem 30% nadtlenku wodoru, jako utleniacza, w temperaturze 22-60°C. Stałą pozostałość oddzielałam od roztworu, przemywałam wodą demineralizowaną i suszyłam w temperaturze 105°C. Otrzymany osad łągowałam za pomocą 10% kwasu solnego w obecności 30% nadtlenku wodoru w temperaturze 60°C. **Wydajność łągowania uranu i pierwiastków ziem rzadkich była stosunkowo wysoka (U - 66% i La - 81%)** (Rys. 7).

Alternatywną metodą łągowania metali, którą zastosowałam do przetwarzania fosfogipsów, jest proces spiekania łągującego. Fosfogips spiekałam z wodorotlenkiem sodu, chlorkiem sodu lub węglanem sodu, a następnie traktowałam stężonym kwasem siarkowym. W tych warunkach wydajność wymywania **uranu osiągnęła 66%** (Tabela 3, Lp 4). Lantanowce łągowały się z niską wydajnością, która nie przekraczała 15% .



Rys. 7 Wydajność ługowania uranu i metali ziem rzadkich z fosfogipsów. Warunki procesu: etap 1: 30% NaOH, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 22°C-60°C, etap 2: 10% HCl, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 60°C

Tabela 3 Wydajność odzysku uranu i innych metali z fosfogipsów (PG) z wykorzystaniem procesu spiekania ługującego z zastosowaniem kwasu siarkowego

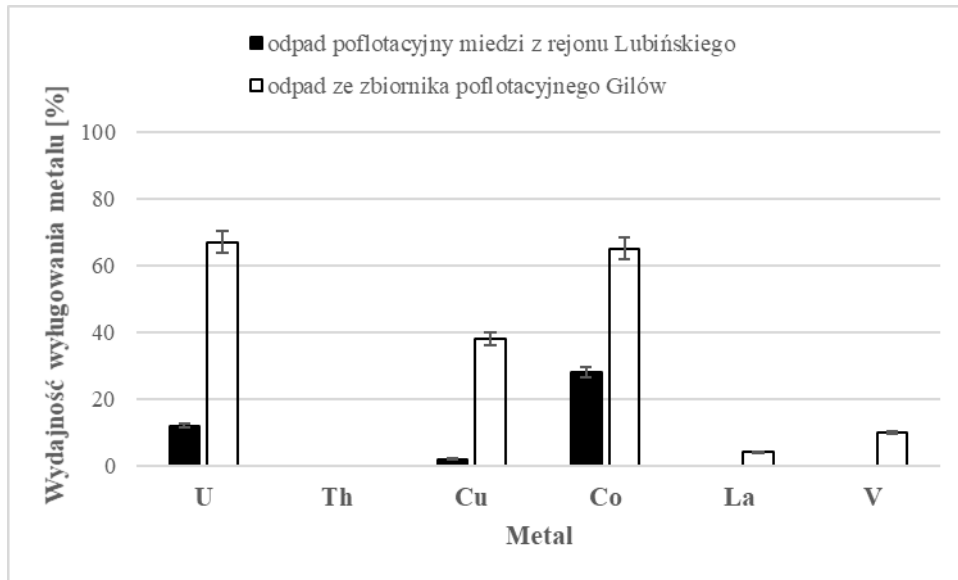
| Lp | Warunki procesu  | Wydajność spiekania ługującego fosfogipsów [%] |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|--|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|    |  | U  | Th | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Hp | Er | Tm | Yb | Lu |
| 1  | PG/NaOH<br>1:7 <sup>a)</sup>                             | <b>9</b>                                       | 3  | 10 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  |
| 2  | PG/NaOH<br>1:5 <sup>b)</sup>                             | <b>43</b>                                      | 9  | 10 | 2  | 3  | 3  | 2  | 2  | 3  | 3  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  | 2  |
| 3  | PG/NaOH<br>1:3 <sup>c)</sup>                             | <b>13</b>                                      | 9  | 3  | 3  | 3  | 3  | 3  | 3  | 5  | 3  | 3  | 3  | 4  | 4  | 4  | 4  |
| 4  | PG/NaCl<br>10:1 <sup>d)</sup>                            | <b>66</b>                                      | 9  | 13 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  |
| 5  | PG/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>10:1 <sup>e)</sup> | <b>21</b>                                      | 5  | 4  | 3  | 2  | 1  | 1  | 2  | 2  | 1  | 1  | 2  | 1  | 1  | 1  | 1  |

Warunki procesu: a) etap 1: 500°C, 3 godz.; etap 2: stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90°C, pH 1,8, 4 godz.; b) etap 1: 500°C, 3 godz.; etap 2: stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100°C, pH 1,8, 4 godz.; c) etap 1: 280°C, 3 godz.; etap 2: stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100°C, pH 1,8, 4 godz. d) etap 1: 700°C, 3 godz.; etap 2: stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C, pH 1,8, 4 godz. e) etap 1: 700°C, 3 godz.; etap 2: stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C, pH 1,8, 4 godz.

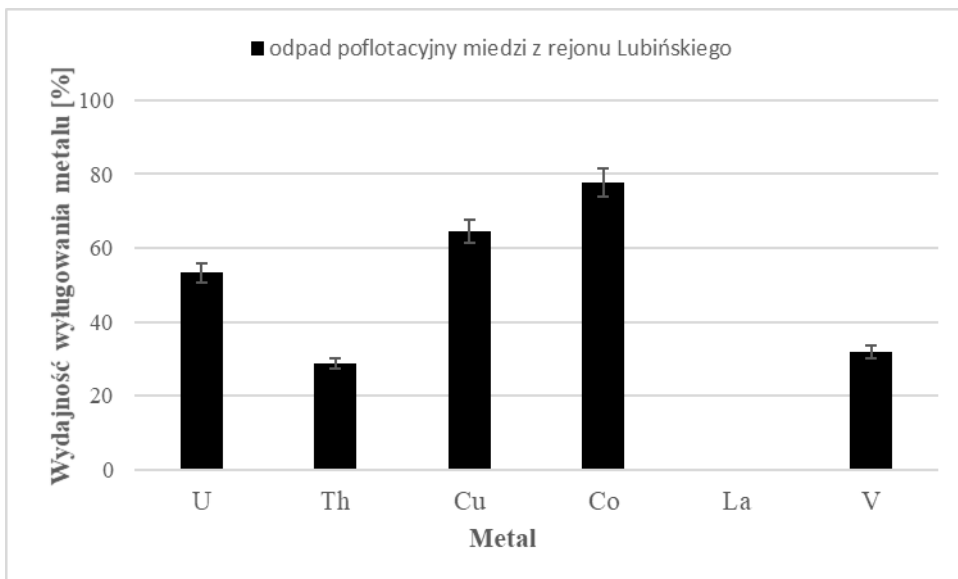


Na świecie działają kopalnie, w których obok miedzi wydobywa się także uran. Największa kopalnia uranu na świecie, Olympic Dam w Australii, jest przede wszystkim kopalnią miedzi. W Polsce głównym ośrodkiem wydobywania miedzi jest region legnicko-głogowski, położony w województwie dolnośląskim. Analizy wykazały, że zawartość uranu w rudzie z tego województwa wynosi od 12,8 ppm do 360 ppm, średnie stężenie to około 60 ppm, przy zawartości miedzi 2%. Złoża te można uznać jedynie za niewielkie zasoby o charakterze prognostycznym lub perspektywicznym. Wydobywanie uranu z odpadów poflotacyjnych miedzi wpłynęłoby na zmniejszenie niekorzystnego wpływu zakładów produkcyjnych na środowisko.

Analizowane przeze mnie w pracy **H9** próbki rudy nie są próbkami uśrednionymi dla całego złoża, a więc nie można na ich podstawie scharakteryzować całego złoża miedzianośnego. Podobnie próbki odpadów pobrane ze zbiornika nie są próbkami uśrednionymi. Ługowanie uranu z próbki rudy miedzi z wykorzystaniem metody podwójnego ługowania przebiegało z wydajnością poniżej 40%. Wykonałam również eksperymenty ługowania dwóch rodzajów odpadów miedzianych: odpadu poflotacyjnego miedzi z rejonu lubińskiego oraz próbki ze zbiornika poflotacyjnego Gilów (Tabela 1) ale uzyskane wydajności nie były zadowalające. Wydajność ługowania **uranu z odpadu poflotacyjnego** z rejonu Lubińskiego **wynosiła tylko 12%**, natomiast **z odpadu ze zbiornika w Gilowie uran ługował się z wydajnością 67%** (Rys. 8). Wzrost wydajności ługowania uranu z odpadu poflotacyjnego uzyskałam na drodze ługowania w autoklawie, pod podwyższonym ciśnieniem i temperaturą. Wydajność odzysku uranu wzrosła z 12 do **53%** (Rys. 9).



Rys. 8 Wydajność ługowania metali z odpadów poflotacyjnych miedzi z rejonu Lubińskiego i odpadów z osadnika Gilów. Warunki procesu: 1 bar, 60°C, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 godz.



Rys. 9 Wydajność ługowania metali z odpadów poflotacyjnych miedzi z rejonu Lubińskiego w autoklawie. Warunki procesu: 5 bar, 60°C, 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 16 godz.

Innym technicznie dostępnym rozwiązaniem odzysku uranu z surowców i odpadów przemysłowych jest bioługowanie. Bioługowanie to korzystny, ekonomiczny proces, który jest szeroko stosowany do odzyskiwania metali z różnych materiałów. W ramach niniejszych badań wskazałam, że odpady składowane na terenie zamkniętej kopalni w okolicach Radoniowa

(Sudety Zachodnie, Polska) mogą w przyszłości stanowić wtórne źródło uranu. Analiza materiału z tego rejonu wykazała, że koncentracja tego metalu wynosi 747-800 ppm [H10]. Należy jednak pamiętać, że pobrane nie są próbkami uśrednionymi dla całej hałdy. Opisałam proces bioługowania z wykorzystaniem konsorcjum mikroorganizmów, w którego skład weszły Bacillus, Pseudomonas, Sphingomonas, Thiobacillus, Halothiobacillus, Thiomonas i Geothrix. Skład pożywki bakteryjnej K0 stosowanej w procesie bioługowania był następujący:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  - 5 g/dm<sup>3</sup>, KCl – 0,166 g/dm<sup>3</sup>,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 0,083 g/dm<sup>3</sup>,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,830 g/dm<sup>3</sup>,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – 0,024 g/dm<sup>3</sup>, pH 2.

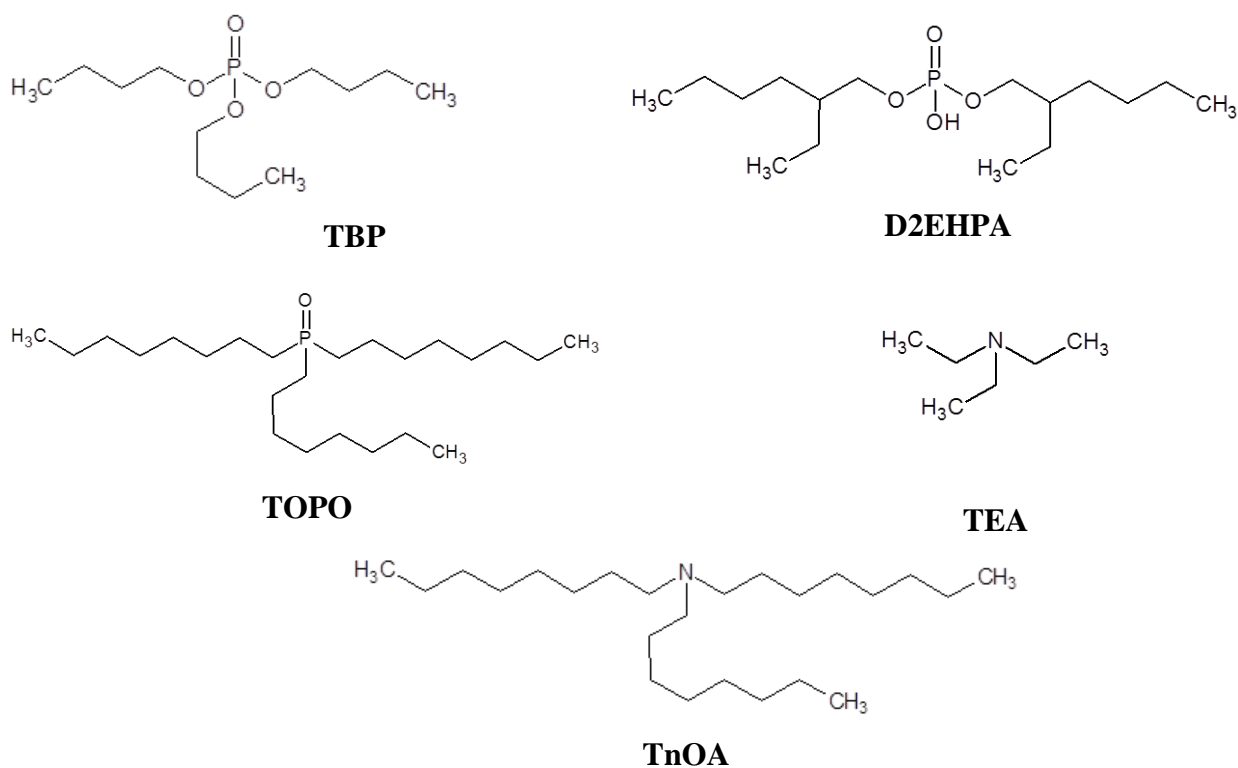
W procesie przeprowadzonym w bioreaktorze o pojemności 100 dm<sup>3</sup>, przez 51 dni, wydajność **wylugowania uranu** wyniosła **98%**. W publikacji przedstawiłam również badania w przyzmy modelowej o wymiarach (100x120x24) cm, które symulowały ługowanie na hałdzie. Masa rudy wynosiła 570 kg. Po 120 dniach procesu wydajność **wylugowania uranu osiągnęła 70%**. Uzyskane wyniki stanowią podstawowe wytyczne do przygotowania założeń technicznych do projektu instalacji bioługowania do przerobu 30 ton wsadu na zwałowisku. Powstała technologia może być w przyszłości zaimplementowana do wydobywania uranu z hałd pokopalnianych.

Ekstrakcja ciało stałe-ciecz jest pierwszym etapem technologii produkcji uranu i ma kluczowe znaczenie dla dalszych etapów przetwarzania rud i innych surowców zawierających uran. Odpowiedni dobór parametrów pozwala na kontrolę wydajności procesu. Istotne jest wydobywanie na tym etapie jak największej ilości metali, które są interesujące ze względów ekonomicznych, m.in. uwzględnia się odzysk takich pierwiastków jak molibden, wanad czy metale ziem rzadkich. Etap ługowania może być również selektywny w stosunku do niektórych składników poprzez odpowiedni dobór reagentów. Daje to pewną elastyczność w projektowaniu procesu i następnie schematu technologicznego. Po ekstrakcji ciało stałe-ciecz następują kolejne etapy: oczyszczanie-zatężanie żywicami jonowymiennymi lub ekstrakcja/reekstrakcja ciecz-ciecz i wytrącanie w celu uzyskania produktu końcowego, „yellow-cake”.

### **Oddzielanie uranu od metali towarzyszących w roztworze po ługowaniu**

Ponieważ w większości minerałów uranowych uranowi towarzyszą inne metale ciężkie, roztwory po ługowaniu materiałów zawierających uran zwykle zawierają mieszaninę różnych jonów metali, które należy oddzielić od jonów uranowych ( $\text{UO}_2^{2+}$ ). Ekstrakcja ciecz-ciecz to

wszechstronna technika oddzielania jonowych substancji znajdujących się w roztworze. W procesie ekstrakcji jonów metali korzysta się z odczynników chelatujących, rozpuszczonych w rozpuszczalniku organicznym [18]. Celem wykonanych przeze mnie badań był dobór odczynników chelatujących i warunków procesu odpowiednich do wyodrębnienia uranu z kwaśnych i zasadowych roztworów uzyskanych w wyniku ługowania polskich rud. Rozważałam użycie takich ekstrahentów, jak fosforan tributylu (TBP), kwas di(2-etyloheksylo) fosforowy (D2EHPA), tlenek trioktylofosfiny (TOPO), trietyloamina (TEA), tri-n-oktyloamina (TnOA) (Rys. 10).



Rys. 10 Ekstrahenty zastosowane do separacji uranu z roztworów po ługowaniu

Zbadałam efektywność rozdzielania uranu od innych metali obecnych w roztworze oraz określiłam wydajność ekstrakcji uranu. Wpływ rodzaju odczynnika chelatującego, stężenia kwasu siarkowego i stężenia uranu w roztworze na proces ekstrakcji sprawdziłam na podstawie badań wykonanych z wykorzystaniem roztworów modelowych uranu. Rezultaty tych eksperymentów zastosowałam w procesie ekstrakcji uranu z roztworów rzeczywistych po ługowaniu polskich rud uranowych. Sprawdziłam również eksperymentalnie efektywność

reekstrakcji uranu przy zastosowaniu różnych odczynników, takich jak roztwór węgla sodu, roztwór węgla amonu, kwasy siarkowy [H5].

Wydajność ekstrakcji wyznaczyłam za pomocą Równania 1.

$$\%E=100 D_c/(D_c+V_{aq}/V_{org}) \quad (1),$$

gdzie  $D_c$  to współczynnik dystrybucji, zdefiniowany jako stosunek stężenia metalu w fazie organicznej do jego stężenia w fazie wodnej,  $V_{aq}$  – objętość fazy wodnej,  $V_{org}$  – objętość fazy organicznej.

Wydajność reekstrakcji obliczyłam stosując Równanie 2

$$\%RE=100 D_{RE}/(D_{RE}+V_{aq}/V_{org}) \quad (2)$$

gdzie  $D_{RE}$  to współczynnik dystrybucji metalu w fazie reekstrahującej do jego stężenia w fazie organicznej

$\%W_M$  procent odzysku metalu w procesach ekstrakcji/reekstrakcji został określony przez równanie (3):

$$\%W_M=[\text{metal w fazie reekstrahującej}]/[\text{metal w roztworze poługowaniu}] \cdot 100\% \quad (3)$$

W oparciu o badania z wykorzystaniem roztworów modelowych wykazałam wysoką efektywność ekstrakcji uranu za pomocą D2EHPA oraz TnOA. Następnie przeprowadziłam eksperymenty z wykorzystaniem roztworu otrzymanego po ługowaniu rudy kwasem siarkowym, które potwierdziły ich efektywność. Wydajność ekstrakcji uranu wynosiła 99% dla D2EHPA i 98% dla TnOA. Wysoka była również wydajność ekstrakcji niektórych metali, innych niż uran (Th: 99%, Yb: 99% dla D2EHPA i Th: 51%, V: 68% dla TnOA).

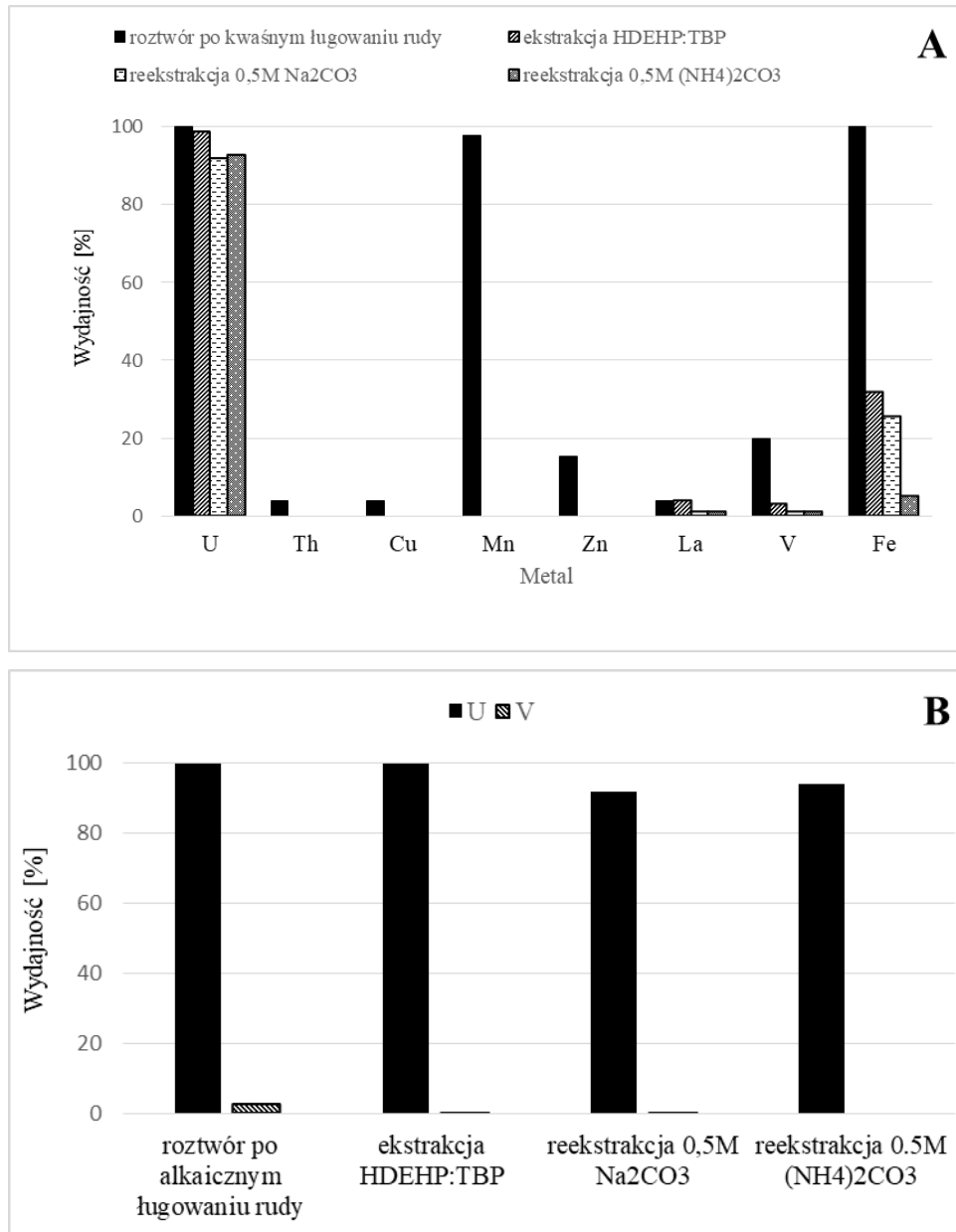
Kolejnym etapem procesu oczyszczania roztworu uranu jest reekstrakcja jonów z fazy organicznej do fazy wodnej. Wykonałam eksperymenty, które wykazały, że reekstrakcja uranu z fazy organicznej zawierającej D2EHPA za pomocą węgla sodu nie jest możliwa ze względu na oddzielenie się NaD2EHP w trzeciej fazie. Natomiast efektywność reekstrakcji uranu z fazy organicznej zawierającej TnOA nie była zadowalająca, ponieważ wynosiła tylko 5-11%. W kolejnych eksperymentach wykazałam, że można uniknąć tworzenie się trzeciej fazy, gdy etap ekstrakcji prowadzi się za pomocą **synergistycznej mieszaniny D2EHPA i TBP**. Uzyskane wyniki były bardzo obiecujące. Oba procesy: ekstrakcji i reekstrakcji przebiegały z wysoką wydajnością i zaobserwowałam **ponad 90% odzysku uranu** (Tabela 4).

**Tabela 4** Wpływ wydajności stężenia ekstrahentów i pH roztworu wyjściowego na wydajność ekstrakcji i reekstrakcji uranu. <sup>1)</sup>

| EKSTRAKCJA   |          |                   | REEKSTRAKCJA                          |                 |   |                 |                                    |                 |  |
|--|----------|-------------------|---------------------------------------|-----------------|---|-----------------|------------------------------------|-----------------|--|
| Proporcja ekstrahentów w mieszaninie synergistycznej |          |                   | 0,5 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |                 | 0,5 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |                 | 7 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |                 |  |
| [D2EHPA]:[TBP]                                       | pH       | %E                | %RE                                   | %W <sub>M</sub> | %RE   | %W <sub>M</sub> | %RE                                | %W <sub>M</sub> |  |
| 0,2M:0,2M  | 6        | 99%               | tworzenie się 3-fazy                  |                 |   |                 | -                                  | -               |  |
| 0,2M:0,2M  | 3        | 99%               | 88%                                   | 87%             | 97%   | 96%             | 29%                                | 28%             |  |
| <b>0,2M:0,2M</b>                                     | <b>1</b> | <b>99%</b>        | <b>93%</b>                            | <b>92%</b>      | <b>94%</b>  | <b>93%</b>      | -                                  | -               |  |
| 0,2M:0,07M   | 10       | tworzenie emulsji |                                       |                 |   |                 |                                    |                 |  |
| 0,2M:0,07M   | 6        | 99%               | tworzenie się 3-fazy                  |                 |   |                 | -                                  | -               |  |
| 0,2M:0,07M   | 1        | 99%               | tworzenie się 3-fazy                  |                 |   |                 | 34%                                | 33%             |  |
| 0,1M:0,1M  | 6        | 83%               | 64%                                   | 55%             | 82%   | 71%             | 47%                                | 41%             |  |
| 0,1M:0,1M  | 1        | 99%               | 99% <sup>2)</sup>                     | 98%             | 99% <sup>2)</sup>                                     | 98%             | 65%                                | 64%             |  |

<sup>1)</sup> %E-wydajność ekstrakcji, %RE-wydajność reekstrakcji, %W<sub>M</sub> – procent odzysku metalu w procesach ekstrakcji/reekstrakcji <sup>2)</sup> rozdzielenie warstwy wodnej i organicznej nastąpiło po 2 dniach

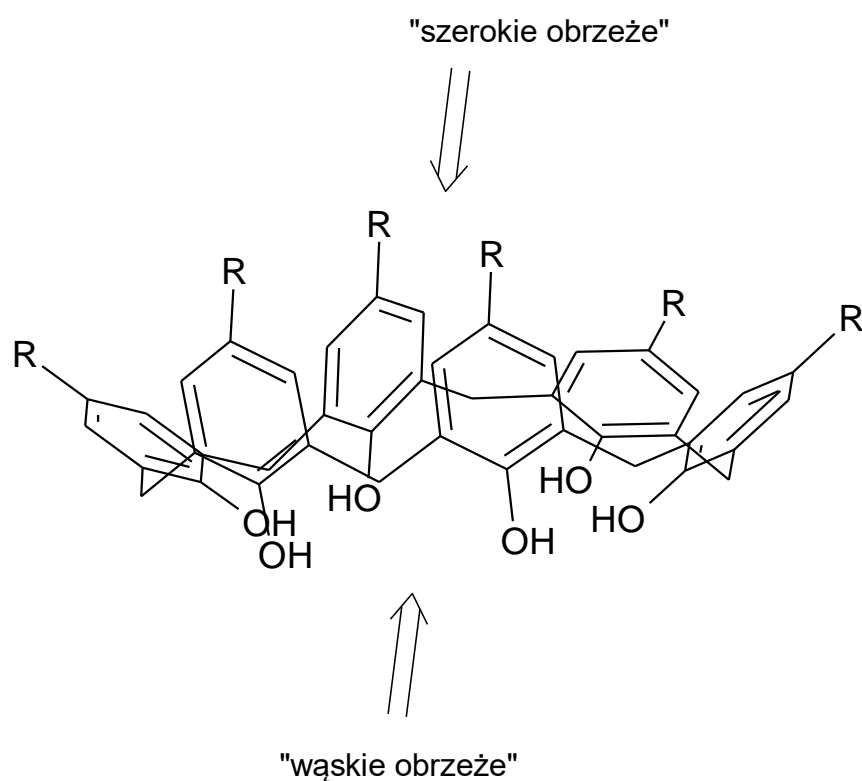
Dodanie TBP do fazy organicznej w etapie ekstrakcji miało zasadnicze znaczenie dla zapobiegania tworzenia się trzeciej fazy podczas reekstrakcji z zastosowaniem roztworów węgla. Faza organiczna składająca się z 0,2 M D2EHPA i 0,2 M TBP z kerosenem jako rozpuszczalnikiem stanowiła optymalne warunki do ekstrakcji uranu przy pH 1, w temperaturze pokojowej. Reekstrakcja uranu z fazy organicznej przy użyciu 0,5 M roztworu węgla amonu lub sodu przebiegała z wysoką wydajnością. **Odzysk uranu osiągał nawet 98%**. Jednostopniowa ekstrakcja uranu z kwaśnych roztworów po ługowaniu nie wystarczyła jednak do oddzielenia czystego uranu (Rys. 11A). Roztwór po reekstrakcji zawierał również lantan, wanad i żelazo. Wykazałam, że uran o wysokiej czystości można odzyskać z roztworu po ługowaniu alkalicznym (Rys. 11B).



Rys. 11 Wydajność ekstrakcji i reekstrakcji metali z: **A** – roztworu po kwaśnym ługowaniu rudy, **B** - roztworu po alkalicznym ługowaniu rudy. Warunki procesu: kerosen,  $V_{aq}/V_{org}$  1:1; [D2EHPA]:[TBP] 0,2 M:0,2 M; 25°C.

W literaturze opisano niewiele metod ekstrakcji ciecz-ciecz pozwalających na odzyskiwanie uranu z roztworów po ługowaniu alkalicznym. Wspólnym problemem było tworzenie się trzeciej fazy. Zaproponowana przeze mnie ekstrakcja wstępnie zakwaszonego alkalicznego roztworu po ługowaniu za pomocą mieszaniny synergistycznej D2EHPA:TBP może stanowić przyczynek do rozwiązania tego problemu.

Od wielu lat obserwuje się rosnące zainteresowanie kaliksarenami jako potencjalnymi czynnikami kompleksującymi metale, m.in. aktynowce. Kaliksareny są to związki makrocykliczne zbudowane z jednostek fenylowych połączonych w pierścienie w pozycji *orto* do grupy hydroksylowej mostkami metylenowymi (Rys. 12). Pierścień przyjmuje kształt koszyczka, w który mogą wbudowywać się jony metali tworząc kompleks molekularny. Konformację kaliksarenów można zmieniać modyfikując grupami funkcyjnymi zarówno grupy hydroksylowe położone w „wąskim obrzeżu” oraz wprowadzając podstawniki w pozycji *para* pierścienia aromatycznego „szerokiego obrzeżu”. Zmienia to ich właściwości kompleksujące.



Rys. 12. Struktura kaliksarenów

W pracy przeglądowej [H2] pokazałam, że kaliks[6]areny działają jako bardzo dobre uranofile i znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach, w tym w procesach separacji, np. ekstrakcji rozpuszczalnikiem, transporcie membranowym, procesach chromatograficznych. Mogą być przydatne do ekstrakcji jonów uranowych z roztworów po ługowaniu rud uranu, wody morskiej, odpadów radioaktywnych lub naturalnej gleby. Wykazałam, że kaliksareny niosące ligandy zawierające grupy P=O są bardziej wydajne niż TBP (fosforan tributylu), TOPO (tlenek



trioktylofosfiny), CMPO (karbamoilofosfonian) w ekstrakcji lantanowców i aktynowców. Zastosowanie takich ekstrahentów pozwala na zastosowanie od 10 do 100 razy niższych stężeń ligandów niezbędnych do osiągnięcia zakładanej wydajności ekstrakcji niż w przypadku innych znanych ekstrahentów.

W celu oddzielenia uranu od metali towarzyszących można również zastosować chromatografię jonową z wykorzystaniem żywic jonowymiennych. W opisanych przeze mnie badaniach uran był wydzielany z wykorzystaniem kolumny jonowymiennej wypełnionej silnie zasadowym anionitem (Dowex1 X8) stosując jako eluent 1M kwas siarkowy. **Wydajność odzysku uranu była prawie ilościowa i wynosiła 95-98%**. Kompleksy molibdenu są bardzo silnie związane z żywicą anionowymienną. Mogą być eluowane częściowo przez 1M kwas siarkowy. Dlatego frakcja uranu może być zanieczyszczona molibdenem. Warto zauważyć, że oczyszczanie kwaśnego roztworu po ługowaniu piaskowców, nie zawierających molibdenu, pozwoliło otrzymać czystą frakcję uranu [H5]. W procesie bioługowania uranu z rud pobranych z hałd w Radonowie obserwowałam współługowanie znacznych ilości jonów żelaza. Niestety nie rozdzieliły się one całkowicie na zastosowanej kolumnie [H10], co miało wpływ na kolejny etap badań jakim było wytrącanie prekursorów tlenku uranu ( $U_3O_8$ ).

### **Wytrącanie prekursorów tlenku uranu – „yellow cake”**

Produkcja „yellow cake” jest najważniejszym etapem przygotowania paliwa do zastosowania w elektrowniach jądrowych. Jest on bowiem substratem w produkcji pastylek wypełniających pręty paliwowe. Uran obecny w kwaśnych lub alkalicznych roztworach otrzymanych w procesie wymiany jonowej lub ekstrakcji ciec-ciecz jest zazwyczaj wytrącany jako poliuranian. W pierwszym etapie badań przeprowadziłam eksperymenty strącania trzech różnych form poliuranianu z roztworu modelowego uranu: diuranian amonu,  $(NH_4)_2U_2O_7$ , diuranian sodu  $Na_2U_2O_7$  i nadtlenek uranu -  $UO_4 \cdot 2H_2O$ . Zbadałam wpływ temperatury i stężenia jonów uranylowych w roztworze na wydajność wytrącania poliuranianu. Szczegóły badań przedstawiłam w Annual Report w 2014 [19]. Wyniki, o największym znaczeniu, zamieściłam w pracy H5. Znalazłam warunki wytrącania diuranianu amonu z roztworów o bardzo niskim stężeniu uranu (0,3-0,5 mg/mL) z wysoką wydajnością 88-98%. Uzyskana w moich badaniach wydajność wytrącania nadtlenku uranu była również wysoka - 99%,

ale stężenie uranu w roztworze wyjściowym wynosiło 1 mg/L. Diuranian amonu i nadtlenek uranylu można w prosty sposób, poprzez prażenie, przekształcić w  $U_3O_8$ . Wytrącanie soli uranu jest tematem patentu na wynalazek „Sposób wytwarzania okstatenu triuranu z roztworów o niskiej zawartości uranu” [20], którego jestem współautorem. Zaletą proponowanej przeze mnie metody wytrącania diuranianu amonu z roztworów alkalicznych o niskim stężeniu uranu jest prostota prowadzonego procesu w porównaniu do innych metod gdzie stężenie uranu musi być zdecydowanie wyższe.

Opracowana przeze mnie procedura wytrącania diuranianu amonu została wykorzystana do wytrącania uranu z roztworu po bioługowaniu materiału z hałd pouranowych w Radoniowie, co opisałam w pracy **H10**. Jak wspomniałam wyżej, roztwór otrzymany po oczyszczaniu uranu na kolumnie wypełnionej żywicą Dowex1 X8 zawierał jony żelaza. W związku z tym konieczna była modyfikacja procedury wytrącania diuranianu amonu. W pierwszym etapie zostały usunięte z roztworu jony żelaza. W tym celu dodano 25% wodny roztwór amoniaku do uzyskania pH 4-5 i mieszano w temperaturze 60°C przez 1 godzinę. Osad, który się wytrącił w tym czasie, został oddzielony. Uran pozostał w roztworze, do którego dodawano kroplami 25% wodny roztwór amoniaku aż do pojawienia się kryształów (pH 8-10). Mieszaninę pozostawiono na 4 godziny w temperaturze 60°C i następnie na noc w temperaturze otoczenia. **Wydajność wytrącania diuranianu amonu wynosiła 60% a stopień oczyszczenia od jonów żelazowych osiągnął 99%.**

## **Postępowanie z wypalonym paliwem jądrowym**

Łańcuch procesów i operacji niezbędnych do wytworzenia energii elektrycznej z paliwa jądrowego, jego produkcja, wykorzystanie (wypalenie) w reaktorze jądrowym oraz przechowywanie i przerób lub ostateczne składowanie jest określane jako jądrowy cykl paliwowy. Jądrowy cykl paliwowy rozpoczyna się od wydobycia uranu, a kończy na składowaniu odpadów nuklearnych. Ponowne przetwarzanie zużytego paliwa jest opcją dla pozyskiwania materiału dla energetyki jądrowej. Wypalone paliwo jądrowe, po wyjęciu z reaktora, poddawane jest dalszym etapom, takim jak tymczasowe składowanie, ponowne przetwarzanie (recykling) lub ostateczne składowanie. Te etapy są znane jako „back end” cyklu paliwowego. Aktualnie w świecie rozróżnia się dwie wiodące jądrowe strategie cyklu

paliwowego, cykl otwarty (*ang.* open cycle) oraz zamknięty (*ang.* closed cycle). W cyklu zamkniętym wypalone paliwo jądrowe poddawane jest szeregowi procesów chemicznych w celu odzyskania niewypalonego uranu i plutonu, które mogą być ponownie wykorzystywane w reaktorach jądrowych. Zaletą obiegu zamkniętego jest znaczne zmniejszenie ilości odpadów wysokoaktywnych. W kontekście rosnącego zapotrzebowania na uran i wyczerpywania się jego zasobów światowych badania w kierunku stosowania cyklu zamkniętego są bardzo ważne.

W pracy **H11** przedstawiłam przegląd metod postępowania z odpadami promieniotwórczymi na przykładzie odpadów pochodzących z wysokotemperaturowych reaktorów jądrowych chłodzonych gazem (HTGR), w tym wypalonym paliwem TRISO. Budowa reaktora HTGR jest planowana w Polsce [3]. Główną cechą reaktorów tego typu jest wydajna produkcja energii oraz dostarczanie ciepła procesowego o wysokiej temperaturze wykorzystywanego w wielu procesach przemysłowych. Wysokotemperaturowe reaktory jądrowe wykazują przewagę nad reaktorami PWR, która wyraża się m.in. w tworzeniu mniejszej ilości wysokoaktywnych odpadów promieniotwórczych (HLW). Ponadto wypalenie paliwa TRISO (stosowanego w reaktorach HTGR) jest wyższe niż paliwa do reaktorów PWR. Jakkolwiek do produkcji paliwa TRISO wymagane jest wyższe wzbogacenie uranu. Ilości produkowanych metali ciężkich i plutonu w elementach paliwowych są znacznie mniejsze dla HTGR i w tych reaktorach wymagana jest rzadsza wymiana paliwa.

W przypadku paliwa TRISO wydaje się, że najbardziej racjonalne będzie zastosowanie cyklu otwartego, czyli zużyte paliwo będzie składowane docelowo w składowisku głębokim. Może to jednak zmienić się w przyszłości w kontekście nieuniknionego rosnące zapotrzebowania na uran, wyczerpywanie się jego światowych zasobów i globalnych perspektyw rynku uranu. Dlatego w artykule **H11** omówiłam obie drogi w cyklu jądrowym w kontekście paliwa TRISO. Przeanalizowałam liczne metody stosowane w celu zapewnienia bezpiecznego dla ludzi i środowiska, zrównoważonego postępowania i długoterminowego składowania odpadów promieniotwórczych.

## **Podsumowanie i wnioski**

Przedstawione osiągnięcie naukowe dotyczy chemicznych metod separacji uranu z zasobów niekonwencjonalnych, które stanowią potencjalne źródła surowca do produkcji

paliwa, stosowanego w elektrowniach jądrowych nie emitujących CO<sub>2</sub>. Pozyskiwanie uranu z zasobów niekonwencjonalnych jest również interesującym wyzwaniem badawczym, które dąży do osiągnięcia neutralności energetycznej przetwarzania takich surowców.

Prezentowane przeze mnie badania miały na celu ustalenie schematu technologicznego i alternatywnych rozwiązań procesowych dla pozyskiwania uranu z rud ubogich i innych surowców niekonwencjonalnych. Skuteczność wmywania uranu i metali towarzyszących z analizowanych materiałów w układzie ciało stałe-ciecz wahała się w szerokim zakresie, jednak dla niektórych próbek sięgała prawie 100%. Bardzo ciekawe wyniki pod względem selektywności i wydajności ługowania uzyskałam w procesie ługowania roztworami alkalicznymi. Wykazałam, że można selektywnie wyługować uran i wanad. Natomiast w procesie ługowania kwasami otrzymuje się wszystkie pierwiastki towarzyszące uranowi w surowcu. Oczyszczanie uranu z metali towarzyszących przeprowadziłam metodą ekstrakcji ciecz-ciecz lub chromatografii jonowymiennej z zadowalającymi wynikami. Na szczególną uwagę zasługuje zaproponowana przeze mnie metoda ekstrakcji ciecz-ciecz, która sprawdza się w procesach odzyskiwania uranu, również z roztworów po ługowaniu alkalicznym. Zaproponowałam efektywne metody wytrącania związków uranu, prekursorów U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> z roztworów o niskiej procentowo zawartości uranu. Przeprowadzone badania wykazały wykonalność proponowanej technologii; jednak jej opłacalność w kontekście obecnej dostępności uranu może być kwestionowana. Mimo to, **stanowią one znaczący wkład do oceny krajowych zasobów uranu.**

Na podstawie wyników przeprowadzonych eksperymentów opracowano schemat procesu technologicznego wytwarzania „yellow cake” z polskich rud uranowych i został wykonany Projekt procesowy instalacji pozyskiwania uranu z rud uranowych, o wydajności 100 kg rud uranowych na dobę [1].

Według mojej opinii, **opisane w cyklu badania stanowią istotny element nowości naukowej i wnoszą znaczący wkład do badań nad pozyskiwaniem uranu ze źródeł niekonwencjonalnych.** Artykuły będące częścią przedstawionego osiągnięcia były wielokrotnie cytowane, co świadczy o ich wpływie na naukę światową.

Omówione powyżej badania odnoszą się do początkowego cyklu jądrowego, związanego z produkcją paliwa jądrowego. Jednak już na etapie przygotowania paliwa należy myśleć o jego utylizacji po wyjęciu z reaktora. Dlatego opracowanie zawiera również odniesienie do ostatniego

etapu cyklu jądrowego, jakim jest przechowywanie i przerób lub ostateczne składowanie wypalonego paliwa.

W przypadku ubogich rud uranowych istotne jest przeprowadzenie szczegółowej analizy geo-ekonomicznej, której celem jest rzetelne oszacowania wydobycia rudy. Analiza taka została wykonana dla złoża „Rajsk” i przedstawiona w Rozdziale 4 monografii “Uranium- Safety, Resources, Separations and Thermodynamic Calculations” [21], nie będącej częścią cyklu stanowiącego podstawę osiągnięcia naukowego. Oszacowany na podstawie opracowanego modelu koszt eksploatacji złoża i pozyskania rudy uranu z ordowickich łupków dictyonemowych obniżenia podlaskiego uzasadnia stwierdzenie nieopłacalności wydobycia uranu z tej formacji w bardzo długiej perspektywie. Jednak należy pamiętać, że chociaż obecna eksploatacja polskich złóż uranu nie ma znaczenia gospodarczego, sytuacja może ulec zmianie w przyszłości wraz z rozwojem energetyki jądrowej i dalszym wyczerpywaniem się światowych zasobów uranu.

Badane materiały są powszechnie uważane za potencjalne źródła uranu i innych cennych metali, jednak proces wydobycia tych metali jest nadal trudny i kosztowny. Jeśli jednak kiedykolwiek weźmie się je pod jako materiały do produkcji paliwa do reaktorów jądrowych, to prawdopodobnie w schemacie technologicznym trzeba będzie uwzględnić odzysk innych cennych metali, aby poprawić ekonomiczność takiego projektu. Możliwość ich praktycznego zastosowania należy rozważyć nie tylko w kontekście wykonalności technologicznej, ale także w odniesieniu do globalnej sytuacji na rynku uranu. Warto jednak zauważyć, że głównym składnikiem kosztów wzbogacania rudy jest koszt energii elektrycznej. Wysoką energochłonność wykazuje etap mielenia. Odpady przemysłowe posiadają tę zaletę, że już są rozdrobnione.

**Podsumowując, za najważniejsze osiągnięcie uzyskane ramach omówionych badań uważam opracowanie szeregu procesów chemicznych, składających się na schemat odzysku uranu z rud ubogich oraz surowców wtórnych, co stanowi znaczący wkład do badań nad pozyskiwaniem uranu, jako surowca do produkcji paliwa jądrowego, ze źródeł niekonwencjonalnych.**

Odzysk metali ciężkich i innych użytecznych materiałów z odpadów przemysłowych ma kluczowe znaczenie, ponieważ zmniejsza wpływ zakładów produkcyjnych na środowisko. Jednym z celów gospodarki o obiegu zamkniętym jest ograniczenie odpadów do minimum. Zawartość uranu w fosfogipsie okazała się bardzo niska, ale znaleziono znaczne ilości pierwiastka ziem rzadkich. Obecnie kontynuuję badania nad odzyskiem metali ziem rzadkich z

tego materiału w ramach projektu ERAMIN-3 Phosphogypsum Processing to Critical Raw Materials.

### Literatura

1. Analiza możliwości pozyskiwania uranu dla energetyki jądrowej z zasobów krajowych. Sprawozdanie z zadania 1-7, POIG.01.01.02-14-094/09 (Tom 1 i 2). Konsorcjum: Instytut Chemii i Techniki Jądrowej i Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa: IChTJ, 2013.
2. Program polskiej energetyki jądrowej. Monitor Polski Dziennik Urzędowy Rzeczypospolitej Polskiej , Poz. 946 Uchwała nr 141 Rady Ministrów z dnia 2 października 2020, Warszawa, dnia 16 października 2020 r. <https://www.gov.pl/web/polski-atom/program-polskiej-energetyki-jadrowej> (dostępne w dniu 25.02.2023).
3. Wysokotemperaturowe reaktory jądrowe chłodzone gazem (HTGR), [Ministerstwo Klimatu i Środowiska](https://www.gov.pl/web/klimat/wysokotemperaturowe-reaktory-jadrowe-chlodzone-gazem-htgr), <https://www.gov.pl/web/klimat/wysokotemperaturowe-reaktory-jadrowe-chlodzone-gazem-htgr> (dostępne w dniu 25.02.2023).
4. *Uranium 2020: Resources, production and demand.* (2021). NEA/IAEA. Paryż: OECD. <https://doi.org/10.1787/d82388ab-en>
5. Edwards C. R, Oliver A. J. (2000) Uranium Processing: A Review of current methods and technology, *JOM*, Sept., 12-20.
6. Guettaf H., Becis A., Ferhat K., Hanou K., Bouchiha D., Yakoubi K., Ferrad F. (2009) Concentration-purification of uranium from an acid leaching solution. *Phys Procedia*, 2, 765-771.
7. Lottering M. J., Lorenzen L., Phala N. S., Smit J. T., Schalkwyk G. A. C. (2008) Mineralogy and uranium leaching response of low grade South African ores. *Miner. Eng.*, 21, 16-22.
8. Kim J. S., Chung K. W., Lee H. I., Yoon H. S., Kumar J. R. (2014) Leaching behaviour of uranium and vanadium using strong sulphuric acid from Korean black shale ore. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 299, 81-87. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-013-2732-3>
9. El-Nadi Y. A., Daoud J. A., Aly H. F. (2005) Modified leaching and extraction of uranium from hydrous oxide cake of Egyptian monazite. *Int. J. Miner. Process.*, 76, 101-110.
10. Ghorbani Y., Montenegro M. R. (2016) Leaching behaviour and the solution consumption of uranium–vanadium ore in alkali carbonate–bicarbonate column leaching. *Hydrometall.*, 161, 127–137. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.02.004>

11. Wang Y., Li G., Ding D., Zhou Z., Deng Q., Hu N., Tan Y. (2013) Uranium leaching using mixed organic acids produced by *Aspergillus niger*. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 298, 769-773. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2664-y>
12. <https://www.mining-technology.com/projects/olympic-dam> (dostępne w dniu 25.02.2023).
13. Piestrzyński A. (1990) Uranium and thorium in the Kupferschiefer formation, Lower Zechstein, Poland, *Mineral. Deposita* 25: 146-151.
14. Dyni, J. R. (2006) Geology and resources of some world oil-shale deposits. Scientific investigations Report 2005-5294, U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. Retrieved 2007-07-09.
15. Zakrzewska-Kołtuniewicz G, Kiegiel K, Miśkiewicz A, Sommer S, Roubinek O, Gajda D, Abramowska A, Kalbarczyk P, Bartosiewicz I, Niekonwencjonalne źródła uranu w Polsce, Ekspertyza wykonana w ramach umowy nr IV/758/P/15004/43902/DEJ, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa 2015.
16. Kiegiel K., Kalbarczyk P., Zakrzewska-Kołtuniewicz G., #266 *The determination and recovery of radioactive metals from industrial waste stored in Poland*, IAEA, Management of Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) in Industry, Proceedings Series - International Atomic Energy Agency, IAEA, Vienna (2022). <http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/SupplementaryMaterials/PUB1998.zip> (dostępna w dniu 25.02.2023).
17. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, Odporność w zakresie surowców krytycznych: wytyczanie drogi do większego bezpieczeństwa i bardziej zrównoważonego rozwoju, Komisja Europejska, Bruksela, dnia 3.9.2020 r. COM(2020). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:52020DC0474&from=EN> (dostępne w dniu 25.02.2023).
18. Kumar J. R., Kim J. S., Lee J. Y., Yoon H. S. A. (2014) Brief Review on Solvent Extraction of Uranium from Acidic Solutions. *Sep. Purif. Rev.* 40, 77-125. <https://doi.org/10.1080/15422119.2010.549760>
19. Kiegiel K., Abramowska A., Gajda D., Zakrzewska-Kołtuniewicz G. (2015). The study of precipitation of yellow cake for production of nuclear fuel, *Annual Report 2014*, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 36-37.

20. Zakrzewska-Kołtuniewicz G., Kiegiel K., Abramowska A., Gajda D.K., Łada W., Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, *Sposób wytwarzania oktatlenku triuranu z roztworów o niskiej zawartości uranu* **236018**, Wiadomości Urzędu Patentowego, 19/2020, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, 30 listopad 2020.

21. Kiegiel K., Miśkiewicz A., Gajda D., Sommer S., Wołkowicz S., Zakrzewska-Kołtuniewicz G., Chapter 4: *Uranium in Poland: Resources and Recovery from Low-grade Ore*, URANIUM-SAFETY, RESOURCES, SEPARATIONS AND THERMODYNAMIC CALCULATIONS, ed. Nasser S Awwad, IntechOpen, London, United Kingdom, 2018. ISBN 978-1-78923-118-2. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.69413>

## **5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej, w szczególności zagranicznej:**

### **5.1 Międzynarodowa współpraca naukowa**

#### Po uzyskaniu stopnia doktora

W latach 2000-2001 odbyłam staż podoktorski w zespole w grupie prof. H Peter Spielmana na wydziale Biochemii Uniwersytetu Kentucky w Lexington, USA. W trakcie pobytu włączyłam się w projekt dotyczący badań aktywności biologicznej analogów pirofosforanu farnezyli. Moim zadaniem była synteza pochodnych FPP. Owocem tej pracy są dwie publikacje wydane w latach 2002 (Journal of the American Chemical Society) i 2004 (Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters), w których jestem współautorem.

W roku 2017 nawiązałam a współpracę naukową z dr. Nilsem Haneklaus, Freiberg University of Mining and Technology (TU-BAF), Niemcy. Jestem współautorem trzech wspólnych publikacji, dwukrotnie składaliśmy aplikacje grantowe Horyzont 2020, przy czym w roku 2022 projekt ERAMIN-3 Phosphogypsum Processing to Critical Raw Materials przeszedł pozytywna ewaluację i aktualnie go realizujemy. Biorę również udział w „mobility project *BeeWatch/Using Honeybees, Honey and Other Hive Products for Biomonitoring of Low-radioactive Phosphogypsum Tailings*, finansowanym przez the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF), którego kierownikiem jest dr Nils Haneklaus.



W latach 2013-2016 byłam głównym wykonawcą ze strony IChTJ w 7 projekcie ramowym UE, Arcadia - Assessment of regional capabilities for new reactors development through an integrated (Ocena możliwości potencjału regionalnego dla rozwoju nowych reaktorów poprzez podejście zintegrowane). Celem projektu było wsparcie rozwoju programów badań jądrowych w Nowych Państwach Członkowskich Unii Europejskiej. Projekt był realizowany przez konsorcjum 26 Instytucji z różnych krajów UE.

W latach 2015-2019 brałam udział w realizacji. skoordynowanego projektu badawczego (CRP) kierowanego przez Międzynarodową Agencję Energi Atomowej (MAEA) - IAEA's Coordinate Research Project T11006 entitled "Uranium/Thorium Fuelled High Temperature Gas Cooled Reactor Applications for Energy Neutral and Sustainable Comprehensive Extraction and Mineral Product Development Processes", jako kierownik zespołu w IChTJ realizującego projekt naukowy „Odzysk uranu i metali towarzyszących z odpadów przemysłowych różnego pochodzenia”. Jednym z efektów współpracy jest artykuł opublikowany w czasopiśmie *Sustainability* w 2018, który wchodzi w skład cyklu stanowiącego podstawę mojego osiągnięcia naukowego.

Kilkakrotnie uczestniczyłam w spotkaniach organizowanych przez MAEA, gdzie prezentowałam wyniki badań prowadzonych w IChTJ:

- First Research Coordination Meeting (RCM) on Uranium/Thorium fuelled High Temperature Gas Cooled Reactor Applications for Energy Neutral and Sustainable Comprehensive Extraction and Mineral Product Development Processes), 2-5.11.2015, MAEA, Wiedeń, Austria
- Second Research Coordination Meeting (RCM) on Uranium/Thorium fuelled High Temperature Gas Cooled Reactor Applications for Energy Neutral and Sustainable Comprehensive Extraction and Mineral Product Development Processes), 3-6.07.2017, MAEA, Wiedeń, Austria
- Third Research Coordination Meeting on "Management of Wastes Containing Long-lived Alpha Emitters: Characterization, Processing and Storage" 12-15.10.2021, MAEA, Wiedeń, Austria
- Technical Meeting on Advanced Fuel Cycles to Improve the Sustainability of Nuclear Power through the Minimization of High Level Waste, 17–19.10.2017, MAEA, Wiedeń, Austria
- Technical Meeting on Back End of the Fuel Cycle Considerations for Small Modular Reactors 19-24.09.2022, MAEA, Wiedeń, Austria.

W roku 2019 odbyłam miesięczny staż naukowy w jednostce JRC.G.III.8 – Waste Management, Karlsruhe, Niemcy w ramach projektu Modern Spent Fuel Disolution and Chemistry in Failed Container Conditions, (DiSCo - JRC In-situ Individual Training 2019).

## **5.2 Krajowa współpraca naukowa**

### Przed uzyskaniem stopnia doktora

W roku 1995 odbyłam trzymiesięczny staż naukowy w Instytucie Chemii Organicznej w Warszawie. To był początek współpracy z dr. Piotrem Propkopowiczem, która zaowocowała publikacją wydaną w Synthetic Communications w 1999 r

Studia doktoranckie (1994-1998) odbyłam na Wydziale Chemii, Uniwersytetu Warszawskiego. W tym czasie byłam opiekunem 2 prac magisterskich wykonywanych w Pracowni Stereokontrolowanej Syntezy Organicznej.

### Po uzyskaniu stopnia doktora

W latach 1998-2000 byłam zatrudniona na Wydziale Chemii, Uniwersytetu Warszawskiego jako asystent. Jestem współautorem 6 publikacji z afiliacją tej jednostki.

W roku 2019 odbyłam tygodniowy staż naukowy w Laboratorium Analiz Promieniotwórczości, Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego PAN, Kraków, Polska.

W roku 2018 byłam opiekunem naukowym pracy inżynierskiej Moniki Milaniuk, studentki Politechniki Warszawskiej, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, realizującej część eksperymentalną pracy w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej.

## **6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę**

### Przed uzyskaniem stopnia doktora:

- opiekun pracy magisterskiej Krzysztofa Raszplewicza „Asymetryczne addycje związków metaloorganicznych do N-glioksyloilo-, N-pirogronylo i N-fenyloglioksyloilo- (2R)-bornano-10,2-sultamu oraz glioksalanu (R)-mentylu”, promotor: dr Tomasz Bauer, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, 1994 r.

- opiekun pracy magisterskiej Anny Czapli, „Badania porównawcze addycji nukleofilowej do glioksalanu 10- dicykloheksylosulfamoilo- (R)izoborneolu i N- glioksyloilo- (2R)- bornano-10,2- sultamu”, promotor: dr Zbigniew Wielogórski, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, 1997 r.
- prowadzenie zajęć na Wydziale Chemii w latach 1994-1998 na Pracowni Chemii Organicznej dla studentów II roku

Po uzyskaniu stopnia doktora:

- prowadzenie zajęć na Wydziale Chemii w latach 1998-2000 na Pracowni Chemii Organicznej dla studentów II roku
- czynne uczestnictwo w Nocny Muzeów w latach 2013-2014 jako przedstawiciel Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie
- opiekun naukowy 4 studentów realizujących praktyki w IChTJ (w latach 2015-2020).
- opiekun naukowy pracy inżynierskiej Moniki Milaniuk, Analiza metod efektywnego odzysku metali ziem rzadkich (Analysis of methods for effective recovery of rare earth elements) promotor: dr hab. Ewa Dłuska, prof. PW, praca obroniona na Politechnice Warszawskiej, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, 2019 r.
- promotor pomocniczy pracy doktorskiej mgr inż. Doroty Gajdy „Odzysk uranu i wybranych metali ciężkich z rud i surowców odpadowych” realizowanej w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Grażyny Zakrzewskiej-Kołtuniewicz opiekun naukowy studentki Szkoły Doktorskiej IChTJ-NCBJ (od 2022 roku)

## **7.Opis pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych**

### **7.1 Inne publikacje/rozdziały w monografiach naukowych dotyczące tematu prezentowanego osiągnięcia nie wchodzące w skład cyklu:**

1. K. Kiegiel\*,P. Kalbarczyk,G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, #266 *The determination and recovery of radioactive metals from industrial waste stored in Poland*, IAEA, Management of Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) in Industry, Proceedings Series International Atomic Energy Agency, IAEA, Vienna (2022). <http://www->

[pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/SupplementaryMaterials/PUB1998.zip](http://pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/SupplementaryMaterials/PUB1998.zip) (dostępna w dniu 25.02.2023).

2. K. Kiegiel\*, I. Herdzyk-Koniecko, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Rodział 7: *The separation of uranium from the accompanying metals by solvent extraction and ion exchange chromatography*, PET-MOF-CLAENWATER Project, eds. Wojciech Starosta, Bożena Sartowska Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, 2020.
3. G. Zakrzewska-Kołtuniewicz\*, K. Kiegiel, S. Wołkowicz, *Uranium from domestic resources in Poland*, URANIUM RAW MATERIAL FOR THE NUCLEAR FUEL CYCLE: EXPLORATION, MINING, PRODUCTION, SUPPLY AND DEMAND, ECONOMICS AND ENVIRONMENTAL ISSUES (URAM-2018), IAEA, 2020.
4. K. Kiegiel\*, D. Gajda, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, *Secondary Raw Materials as a Potential Source of Uranium*, JOURNAL OF NUCLEAR RESEARCH AND DEVELOPMENT 15 5, 2018.
5. K. Kiegiel\*, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, *Zasoby uranu w Polsce – możliwości pozyskiwania uranu ze źródeł niekonwencjonalnych*, POSTĘPY TECHNIKI JĄDROWEJ, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, PTN, (*in Polish*), Vol. 61. Z.2, 2018, 17-22.
6. K. Kiegiel\*, A. Miśkiewicz, D. Gajda, S. Sommer, S. Wołkowicz, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Chapter 4: *Uranium in Poland: Resources and Recovery from Low-grade Ore*, URANIUM - SAFETY, RESOURCES, SEPARATIONS AND THERMODYNAMIC CALCULATIONS, ed. Nasser S Awwad, IntechOpen, London, United Kingdom, 2018. ISBN 978-1-78923-118-2. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.69413>
7. G. Zakrzewska\*, K. Kiegiel, D. Gajda, P. Bieluszka, A. Miśkiewicz, B. Danko, E. Chajduk, S. Wołkowicz, *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, 267-277.
8. G. Zakrzewska, K. Kiegiel\*, D. Gajda, A. Miśkiewicz, P. Bieluszka, K. Frąckiewicz, I. Herdzyk, 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*, str. 212-219, PROCEEDINGS OF THE MINERAL ENGINEERING CONFERENCE MEC2014, Red. M. Lutyński i T.Suponik, Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Górnictwa Gliwice, Polska 2014. ISBN 978-83-60837-83-2.

9. G. Zakrzewska-Trznadel, K. Kiegiel\*, A. Abramowska, B. Zielinska, P. Bieluszka, Ł. Steczek, E. Chajduk, S. Wołkowicz, *Recovery of uranium from post-leaching solutions by solvent extraction: state of the art and new technological possibilities*, Proceedings of NUCLEAR 2013 The 6th Annual International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education. Part 2/3, (p. 161-167). Romania: Institute for Nuclear Research – Pitesti, 2013.

## **7.2 Uzyskany patent dotyczący tematu prezentowanego osiągnięcia**

1. G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, K. Kiegiel, A. Abramowska, D.K. Gajda; W. Łada, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, *Sposób wytwarzania oktatlenku triuranu z roztworów o niskiej zawartości uranu*, (Method for producing ammonium diuranate from the solutions with low uranium content) 236018, Wiadomości Urzędu Patentowego, 19/2020, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, 30 listopad 2020.

## **7.3 Informacja o wykonanych ekspertyzach dotyczących tematu prezentowanego osiągnięcia**

1. G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, 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. Analiza zlecona przez DEJ, w Ministerstwie Gospodarki.

2. A. Bojanowska, 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-Kołtuniewicz, D. Miernicka, M. Banach, A. Grzegorzówka, G. Kuciel, M. Kwaśniewski, *Postępowanie z odpadami promieniotwórczymi i wypalonym paliwem jądrowym w Polsce – stan obecny i perspektywy*, 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, grudzień 2017. Analiza zlecona przez DEJ, w Ministerstwie Energii.

#### **7.4 Inne artykuły naukowe/rozdziały w monografiach naukowych**

(nie wymienione w pkt. 4.2 i 7.1)

1. A. Boettcher, A. Celińska, M. Frelek-Kozak, M. Migdal, M. P. Dąbrowski, P. Sęktas, A. Sidło, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, D. Wawszczak, M. Brykała, K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, L. Fuks, I. Herdzyk-Koniecko, E. Chajduk, W. Starosta, T. Smoliński, M. Rogowski, A. Pawelec, *Projekt Gospostrateg-HTR: Rezultaty Projektu* (The Gospostrateg-HTR project results), POSTĘPY TECHNIKI JĄDROWEJ, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, PTN., Vol. 66. Z.1, 2023, 9-19.
2. N. Haneklaus\*, S. Barbossa, M. D. Basallote, M. Bertau, E. Bilal, E. Chajduk, Y. Chernysh, V. Chubur, J. Cruz, K. Dziarczykowski, P. Fröhlich, P. Grosseau, H. Mazouz, K. Kiegiel, J.M. Nieto, S. Pavón, S. Pessanha, A. Pryzowicz, H. Roubík, C.R. Cánovas, H. Schmidt, R. Seeling, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, *Closing the upcoming EU gypsum gap with phosphogypsum*, RESOURCES, CONSERVATION AND RECYCLING 2022, 182, 106328. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106328>
3. L. Fuks\*, I. Herdzyk-Koniecko, K. Kiegiel\*, A. Miskiewicz, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, *Methods of thermal treatment of radioactive waste*, ENERGIES 2022, 15(1), 375. <https://doi.org/10.3390/en15010375>
4. L. Fuks\*, K. Kiegiel\*, A. Miskiewicz, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, *Management of Radioactive Waste Containing Graphite: Overview of Methods*, ENERGIES 2020, 13(18), 13184638. <https://doi.org/10.3390/en13184638>
5. K. Kiegiel\*, A. Miśkiewicz, I. Herdzyk-Koniecko, D. Gajda, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, *Rozdział 2 : Perspective of obtaining Rare Earth Elements in Poland*, LANTHANIDES, eds. Nasser S Awwad i Ahmed T. Mubarak IntechOpen, London, United Kingdom, 2019. ISBN 978-953-51-5792-2. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.76488>
6. K. Kiegiel\*, D. Gajda, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, *Secondary Raw Materials as a Potential Source of Uranium*, JOURNAL OF NUCLEAR RESEARCH AND DEVELOPMENT 15(5), 2018.

7. K. Kiegiel\*, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, *Zasoby uranu w Polsce – możliwości pozyskiwania uranu ze źródeł niekonwencjonalnych*, POSTĘPY TECHNIKI JĄDROWEJ, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, PTN, Vol. 61. Z.2, 2018, 17-22.
8. K. Kiegiel\*, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, K. Wołoszczuk, P. Krajewski, M. Poumander, C. Mays, D. Diaconu, *Assessment of Regional Capabilities for New Reactors Development Through an Integrated Approach – Evaluation of Polish Contribution to Alfred Demonstrator*, PROCEEDINGS - ENC 2016, European Nuclear Society, Bruksela 2016, s. 408-414, ISBN 978-92-95064-27-0.
9. K. Kiegiel, W. Starosta and J. Leciejewicz\*, *Pyrimidine-4-carboxylic acid*, ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E: STRUCTURE REPORTS ONLINE 2013, 69(6), o885. <https://doi.org/10.1107/S1600536813012610>
10. W. Starosta, J. Leciejewicz\*, K. Kiegiel, *Tetraaqua(pyrimidine-4,6-dicarboxylato- $\kappa^2$  N 1,O 6)magnesium monohydrate*, ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E: STRUCTURE REPORTS ONLINE 2013 Volume 69(4): m189. <https://doi.org/10.1107/S1600536813005850>
11. K. Raszplewicz, L. Sikorska, K. Kiegiel, T. Bałakier, J. Jurczak\*, *Diastereoselective addition of grignard reagents to chiral  $\alpha$ -ketoimides derived from Oppolzer's sultam*, POLISH JOURNAL OF CHEMISTRY, 2005, 79(12): 1901 – 1907.
12. K. Kiegiel, T. Bałakier, P. Kwiatkowski, J. Jurczak\*, *Diastereoselective allylation of N-glyoxyloyl-(2R)-bornane-10,2-sultam and (1R)-8-phenylmenthyl glyoxylate: Synthesis of (2S,4S)-2-hydroxy-4-hydroxymethyl-4-butanolide*, TETRAHEDRON ASYMMETRY, 2004, 15(24): 3869–3878. <https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2004.10.025>
13. J.M. Troutman, K.A.H. Chehade, K. Kiegiel, D.A. Andres, H.P. Spielmann\*, *Synthesis of acyloxymethyl ester prodrugs of the transferable protein farnesyl transferase substrate farnesyl methylenediphosphonate*, BIOORGANIC AND MEDICINAL CHEMISTRY LETTERS, 2004, 14(19): 4979–4982. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2004.07.017>
14. K.A.H. Chehade, K. Kiegiel, R.J. Isaacs, J.S. Pickett, K.E. Bowers, C.A. Fierke, D.A. Andres, H.P. Spielmann\*, *Photoaffinity analogues of farnesyl pyrophosphate transferable by protein farnesyl transferase*, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2002, 124(28): 8206–8219. <https://doi.org/10.1021/ja0124717>

15. K. Raszplewicz, L. Sikorska, K. Kiegiel, J. Jurczak\*, *Highly diastereoselective addition of grignard reagents to N-glyoxyloyl-(2R)-bornane-10,2-sultam - Comparative studies*, POLISH JOURNAL OF CHEMISTRY, 2002, 76(11): 1595 – 1600.
16. K. Kiegiel, P. Prokopowicz, J. Jurczak\*, *Diastereoselective addition of allyltrimethylsilane to N-glyoxyloyl(2R)- bornane-10,2-sultam. A new synthesis of (S)-1,2-pentanediol*, SYNTHETIC COMMUNICATIONS, 1999, 29(22): 3999–4005.
17. A. Czapla., A. Chajewski, K. Kiegiel, T. Bauer , Z. Wielogorski , Z. Urbanczyk-Lipkowska, J. Jurczak\*, *The asymmetric hetero-Diels-Alder reaction and addition of allylic organometallics to 10-N,N-dicyclohexylsulphamoyl-(2R)-isobornyl glyoxylate*, TETRAHEDRON ASYMMETRY, 1999, 10 (11): 2101-2111. [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(99\)00212-8](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(99)00212-8)
18. K. Kiegiel, J. Jurczak\*, *Diastereoselective addition of allylic reagents to chiral  $\alpha$ -ketoimides derived from Oppolzer's sultam*, TETRAHEDRON LETTERS, 1999, 40(5): 1009 – 101229. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(98\)02470-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)02470-8)
19. T. Bauer, C. Chapuis\*, J. Kiegiel, J. W. Krajewski, K. Piechota, Z. Urbanczyk-Lipkowska, J. Jurczak\*, *Efficient Preparation and X-Ray Structure Analyses of (2R)-N-pyruvoyl- and (2R)-N-(phenylglyoxyloyl)bornane-10,2-sultam*, HELVETICA CHIMICA ACTA, 1996, 79(4): 1059–1066. <https://doi.org/10.1002/hlca.19960790414>

### 7.5 Otrzymane nagrody i wyróżnienia

1. Zespołowa Nagroda Dyrektora IChTJ II stopnia, 2017 rok, za cykl pięciu oryginalnych i wartościowych publikacji naukowych dotyczących zagadnień cyklu paliwowego oraz poszukiwań alternatywnych źródeł materiałów rozszczepialnych.
2. I nagroda w konkursie PGE EJ 1, 2016 rok, za publikację naukową dot. energetyki jądrowej opublikowanej w latach 2013-2015.
3. Zespołowa Nagroda Dyrektora IChTJ III stopnia, 2015 rok, za cykl czterech publikacji poświęconych zagadnieniom pozyskiwania uranu z rud uranowych do produkcji paliwa jądrowego.