

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н. С. Тураев  
И.И. Жерин

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ УРАНА

Учебное пособие

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений.

Москва  
Издательство ЦНИИАТОМИНФОРМ  
2005

УДК 661.87+546.791  
ББК 24.126(07)  
Т 86

**Н.С. Тураев, И.И. Жерин**

Т86 Химия и технология урана: Учебное пособие для вузов/  
Н.С. Тураев, И.И. Жерин. – М. ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005,  
407с.: ил.

ISBN 5 – 7262 – 0526 – S

В учебном пособии рассмотрены физико-химические свойства урана и его основных соединений, теоретические основы и аппаратурное оформление всех стадий переработки урановых руд от добычи руды до получения конечных продуктов.

Пособие подготовлено на кафедре «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» Томского политехнического университета и предназначено для работников атомной промышленности, студентов, аспирантов и преподавателей вузов.

УДК 661.87+546.791  
ББК 24.126(07)

Рекомендовано к печати УМО Федерального агентства по образованию.

Научный редактор – член-корреспондент РАН, профессор,  
доктор химических наук, зав. кафедрой  
«Технология редких и рассеянных элементов»  
РХТУ им. Д.И. Менделеева А.М. Чекмарёв.

Рецензенты: – доктор технических наук, профессор, директор ГУП  
Всероссийский институт химической технологии  
Федерального агентства по атомной энергии  
В.В.Шаталов.

– доктор технических наук, главный инженер  
Приаргунского производственного горно-  
химического объединения ОАО «ТВЭЛ»  
Федерального агентства по атомной энергии В.Г.  
Литвиненко.

ISBN 5 – 7262 – 0526 – S

© Н.С. Тураев, И.И. Жерин, 2005

© Оформление. Изд. ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005

Введение	
<b>1.Общая химическая характеристика урана.</b>	<b>16</b>
1.1. Важнейшие соединения урана.	21
1.1.1 Гидрид урана.	21
1.1.2 Оксиды урана.	22
1.1.3 Фториды урана.	27
1.2 Соединения урана, получаемые из водных растворов.	32
1.2.1 Трехвалентный уран $U^{+3}$ .	32
1.2.2 Четырехвалентный уран $U^{+4}$ .	32
1.2.3 Пятивалентный уран $UO_2^+$ .	33
1.2.4 Шестивалентный уран $UO_2^{+2}$ .	34
1.2.4.1 Нитрат уранила.	36
1.2.4.2 Сульфат уранила.	37
1.2.4.3 Фторид уранила.	38
1.2.4.4 Карбонаты уранила.	39
1.2.4.5 Оксалаты уранила.	42
<b>2 Общая схема переработки урановых руд.</b>	<b>43</b>
<b>3 Добыча руды.</b>	<b>46</b>
3.1. Образование урановых месторождений.	46
3.2. Важнейшие урановые минералы.	51
3.2.1. Первичные урановые минералы.	51
3.2.2. Вторичные урановые минералы.	52
3.3. Основные урановые месторождения.	53
3.4. Добыча руды.	60
<b>4 Подготовка рудного материала к выщелачиванию.</b>	<b>63</b>
4.1 Механическая обработка руды.	63
4.2 Физическое обогащение урановых руд.	80
4.2.1 Гравитационное обогащение.	83
4.2.1.1 Отсадка.	90
4.2.1.2 Обогащение на концентрационных столах.	92
4.2.1.3 Обогащение в тяжелых суспензиях.	95
4.2.2 Флотация.	98
4.2.3 Радиометрическое обогащение урановых руд.	103
4.2.4 Электромагнитная сепарация.	105
4.3 Высокотемпературная обработка урановых руд.	106
4.3.1 Окислительный обжиг.	106
4.3.2 Сульфатизирующий обжиг.	111
4.3.3 Хлорирование рудных концентратов.	112
4.3.4 Спекание с хлористым натрием.	114
<b>5 Выщелачивание.</b>	<b>115</b>
5.1 Термодинамика процессов выщелачивания.	115
5.1.1 Расчет констант равновесия.	117
5.2 Кинетика процессов выщелачивания.	123

5.3	Выщелачивание урана из руд и концентратов.	129
5.3.1	Кислотное выщелачивание урановых руд.	130
5.3.1.1	Кислотное выщелачивание урановых руд под давлением.	135
5.3.2	Карбонатное выщелачивание урановых руд.	136
5.3.2.1	Выщелачивание с использованием карбоната аммония.	140
5.3.3	Кислотно-содовое выщелачивание.	142
5.3.4	Аппаратура процессов выщелачивания.	142
5.3.5	Подземное выщелачивание.	158
<b>6</b>	<b>Разделение твердой и жидкой фазы.</b>	<b>178</b>
6.1	Сгущение.	178
6.1.1	Сгущение с применением гидроциклонов.	181
6.1.2	Сгущение с применением отстойных центрифуг.	184
6.2	Фильтрация.	185
6.3	Отмывка твердой фазы от полученного при выщелачивании раствора.	189
<b>7</b>	<b>Выделение урана из растворов (пульп).</b>	<b>195</b>
7.1	Химическое осаждение урана из растворов.	195
7.1.1	Осаждение урана из кислых растворов.	195
7.1.1.1	Осаждение урана аммиачным раствором.	195
7.1.1.2	Осаждение урана едким натром.	197
7.1.1.3	Осаждение урана известью.	197
7.1.1.4	Осаждение фосфата четырехвалентного урана.	198
7.1.2	Осаждение урана из карбонатных растворов.	200
7.1.2.1	Аммиачное осаждение.	200
7.1.2.2	Осаждение едким натром.	201
7.1.2.3	Выделение урана и ванадия из карбонатных растворов.	202
7.1.2.4	Восстановление урана водородом.	203
7.1.3	Технологические аспекты проведения процесса осаждения.	205
7.1.4	Щелочная репульпация фосфатных концентратов.	206
7.2	Выделение урана из растворов (пульп) с применением ионного обмена.	207
7.2.1	Ионный обмен. Общие положения.	207
7.2.1.1	Типы ионитов.	209
7.2.1.1.1	Минеральные иониты.	209
7.2.1.1.2	Синтетические неорганические иониты.	210
7.2.1.1.3	Синтетические ионообменные смолы.	210
7.2.1.1.4	Иониты на основе углей и другие вещества с ионообменными свойствами.	217
7.2.1.1.5	Системы маркировки ионитов.	218
7.2.1.2	Модельные представления.	219
7.2.1.2.1	Модель Лазара-Грегора.	219
7.2.1.2.2	Молекулярные модели Качальского и Райса-Гарриса.	220
7.2.1.3	Набухание.	221
7.2.1.4	Адсорбция.	222
7.2.1.4.1	Адсорбция неэлектролитов.	222

7.2.1.4.2 Адсорбция электролитов.	223
7.2.1.5 Ионообменное равновесие.	224
7.2.1.5.1 Факторы, влияющие на состояние ионообменного равновесия.	227
7.2.1.6 Емкость ионитов.	235
7.2.1.7 Кинетика ионного обмена.	238
7.2.1.7.1 Внешнедиффузионная (пленочная) кинетика.	239
7.2.1.7.2 Внутридиффузионная (гелевая) кинетика.	242
7.2.2 Извлечение урана из растворов и пульп с применением ионного обмена.	245
7.2.2.1 Извлечение урана из сернокислых растворов и пульп катионитами.	245
7.2.2.2 Извлечение урана из сернокислых растворов и пульп с применением анионитов.	248
7.2.2.3 Разделение урана и молибдена с помощью ионообменных процессов.	253
7.2.2.4 Извлечение урана из карбонатных растворов с помощью анионообменных смол.	258
7.2.2.5 Аппаратура ионообменных процессов.	259
7.2.3 Расчет процесса ионообменного извлечения урана	278
7.3 Извлечение урана из растворов методом экстракции органическими растворителями.	286
7.3.1 Классификация экстрагентов.	288
7.3.2 Нейтральные экстрагенты.	289
7.3.2.1 Кислородосодержащие экстрагенты.	289
7.3.2.2 Экстрагенты с активным атомом серы.	290
7.3.2.3 Экстрагенты с донорным атомом азота.	290
7.3.2.4 Зависимость экстракционной способности от строения нейтрального экстрагента.	291
7.3.3 Жидкие катиониты.	292
7.3.4 Жидкие аниониты.	294
7.3.5 Расчет количества равновесных ступеней экстракции.	294
7.3.6 Кинетика процесса экстракции.	298
7.3.7 Извлечение урана из растворов с применением экстракции.	300
7.3.7.1 Извлечение урана из сернокислых растворов моноалкилфосфатами.	300
7.3.7.2 Извлечение урана диалкилфосфатами.	303
7.3.7.3 Извлечение урана из сернокислых растворов алкиламинами.	306
7.3.7.4 Извлечение урана из фосфорной кислоты.	308
7.3.8 Аппаратура экстракционных процессов.	314
<b>8 Аффинаж солей урана.</b>	<b>323</b>
8.1 Экстракционный аффинаж.	326
8.2 Пероксидный аффинаж.	330
8.3 Оксалатный аффинаж урана.	331
8.3.1 Осаждение оксалата четырехвалентного урана.	332

8.3.2 Осаждение оксалата уранила.	334
8.4 Карбонатный аффинаж урана.	336
8.5 Фторидный аффинаж урана.	338
<b>9 Получение оксидов урана.</b>	<b>342</b>
9.1 Получение оксидов урана из уранилнитрата.	342
9.2 Получение оксидов урана из полиуранатов аммония.	344
9.3 Получение оксидов урана из пероксида урана.	346
9.4 Получение оксидов урана из аммонийуранилтрикарбоната.	346
9.5 Получение оксидов урана из уранилоксалата.	347
9.6 Восстановление высших оксидов урана до диоксида.	348
9.6.1 Кинетика восстановления высших оксидов урана водородом.	349
9.6.2 Аппаратное оформление процессов восстановления оксидов урана.	357
<b>10 Получение тетрафторида урана.</b>	<b>361</b>
10.1 Аппаратное оформление гидрофторирования диоксида урана.	367
10.2 Применение других фторирующих агентов для получения тетрафторида урана.	370
10.3 Получение фтороводорода.	372
<b>11 Получение гексафторида урана.</b>	<b>380</b>
<b>12 Получение металлического урана.</b>	<b>390</b>
12.1 Методы получения металлического урана.	390
12.1.1 Получение урана электролизом.	392
12.1.2 Восстановление оксида урана кальцием.	393
12.1.3 Восстановление тетрафторида урана магнием.	394
12.1.4 Восстановление тетрафторида урана кальцием.	397
12.1.5 Рафинировочная плавка.	400
Литература	403

## ВВЕДЕНИЕ

Уран является девяносто вторым элементом периодической системы Д.И. Менделеева, последним из естественных элементов. Он – один из важнейших элементов, определивших современное состояние научных знаний о природе вещества и высокотехнологичных отраслей промышленности. На основе урана создано атомное и термоядерное оружие. Тепловыделяющие элементы из урана и его сплавов, а так же из диоксида урана работают на атомных электростанциях, на атомных подводных лодках, атомных ледоколах и авианосцах. Уран является исходным материалом для получения новых искусственных элементов (трансурановых): нептуния, плутония, америция, кюрия, берклия, калифорния, эйнштейния, фермия, менделеевия, лоуренсия и др.

История урана, как химического элемента, начинается с 1789 года, когда берлинский химик М. Клапрот в смоляной руде месторождения Иоахимсталь (ныне Яхимово, Чехия) открыл новый элемент. Клапрот назвал его ураном в честь планеты Уран, открытой в 1781 году астрономом В. Гершелем.

Клапрот восстановил углем желтый триоксид урана и получил черные кристаллы с металлическим блеском. Он принял полученное вещество за металлический уран. Это заблуждение длилось более 50 лет.

В 1841 году французский ученый Э. Пелиго показал, что «частично» металлическое вещество Клапрота в действительности представляет собой диоксид урана. Пелиго получил металлический уран восстановлением тетрахлорида урана металлическим калием.

После работ Пелиго считали, что атомный вес урана равен 120. При разработке периодического закона Д.И. Менделеев, исходя из сходства свойств высших кислородных соединений урана и элементов подгруппы хрома VI группы своей периодической таблицы элементов, предположил, что атомный вес урана должен быть вдвое больше – 240. В 1882 году немецкий химик Д. Циммерман экспериментально доказал, что атомный вес урана действительно близок к 240.

Обратив внимание на то, что уран в его периодической таблице является последним элементом, Д.И. Менделеев в 1903 году пророчески заметил:

«... убежденный в том, что исследование урана, начиная с его природных источников, приведет еще ко многим открытиям, я смело рекомендую тем, кто ищет новых предметов для исследования, особенно тщательно заниматься урановыми соединениями».

В настоящее время, когда получены отдельные атомы элементов с порядковыми номерами 110–114 и даже 117, нельзя не восхищаться пророчливостью великого ученого.

Следующий этап в истории урана начался с 1896 года. Французский физик Антуан Анри Беккерель в связи с исследованиями флуоресценции урановых солей, воздействуя уранилсульфатом калия на фотографическую пластинку, завернутую в черную бумагу, обнаружил, что это соединение вызвало почернение фотопластинки. В дальнейшем обнаружилось, что все урановые соединения и металлический уран действует на фотографическую пластинку аналогично. Так было открыто явление радиоактивности.

Мария Склодовская–Кюри и Пьер Кюри обнаружили, что урановая смолка – руда, из которой добывают уран, испускает беккерелевы лучи с гораздо большей интенсивностью, чем чистый уран. Они предположили, что урановая руда содержит новые радиоактивные элементы. Переработав тонны отходов от переработки урановой руды на уран, они получили в 1898 году полоний и радий.

В 1899 году сотрудник Марии Кюри А. Дебьерн открыл в урановой руде актиний, в 1900 г. немецкий физик Э. Дорн открыл радон. В дальнейшем были открыты десятки радиоактивных элементов. Их число превысило число клеток в периодической таблице Д.И. Менделеева. В 1913 г. Ф. Содди ввел понятие изотопии. Это дало возможность свести радиоактивные элементы в 3 радиоактивные семейства: урана-238, тория-232 и урана-235.

В 1932 г. английский ученый Дж. Чедвиг открыл нейтрон. Д.Д. Иваненко и независимо от него В. Гейзенберг предложили протонно-нейтронную модель строения ядра атома.

Многие ученые стали изучать действие нейтронов на различные химические элементы. Э. Ферми облучал нейтронами уран. В облученном уране были найдены четыре носителя радиоактивности с периодами полураспада 10 с, 40 с, 13 минут и 90 минут. Два последних соосаждались с диоксидом марганца. Ферми посчитал, что он выделил элементы с порядковыми номерами 93 и 94. Но метод их идентификации не выдерживал критики, так как с диоксидом марганца могли соосаждаться многие другие элементы.

В 1938 году Ф. Жолио–Кюри и югославский ученый П. Савич нашли, что в продукте облучения урана нейтронами присутствует какой-то редкоземельный элемент. Опыты Э. Ферми повторили также немецкие исследователи Отто Ган, Лиза Мейтнер и Фредерик Штрассман. Они также не смогли доказать получение 93 и 94 элемента. О. Ган и Ф. Штрассман, исследуя продукты облучения урана

нейтронами с использованием метода носителей, обнаружили во фракциях, осажденных с лантаном и барием, радиоактивность, которая не менялась при дробной кристаллизации солей бария, когда радий должен отделяться от бария.

Следовательно, продукты облучения урана нейтронами содержат радиоактивные изотопы лантана и бария. 28 января 1939г. О. Ган и Ф. Штрассман направили в журнал «Naturwissenschaft» статью «Доказательство возникновения активных изотопов бария из урана и тория при облучении их нейтронами».

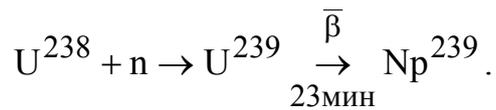
Для объяснения данного факта О. Ган и Л. Мейтнер выдвинули гипотезу о делении ядер урана под действием нейтронов. Эта гипотеза была подтверждена многочисленными опытами. Л. Мейтнер и О. Фриш дали теоретическое обоснование процесса деления.

В Принстоне Н. Бор и А. Уилер приступили к разработке теории деления ядра (как капли). Они ссылались на работы сотрудника Ленинградского физико-технического института Я.И. Френкеля, который независимо от Бора и Уиллера предложил теорию деления ядер. После расчетов Ю.Б. Харитона и Я.Б. Зельдовича, Э. Ферми, Ф. Жолио–Кюри общепринятым стало положение о цепном характере деления ядер урана, так как кроме крупных осколков на один акт деления выделяется 2–3 новых нейтрона. Процесс деления сопровождается выделением большого количества энергии – 200 Мэв на одно деление.

Впервые о возможности осуществления управляемого процесса деления ядер урана заявили в 1940 г. Я.Б. Зельдович и Ю.Б. Харитон. Расчеты показали, что необходимо иметь материал высокой чистоты и создать критическую массу. Поскольку деление ядер урана-235 с большей вероятностью осуществляется медленными нейтронами, то необходимо применение замедлителей, например графита.

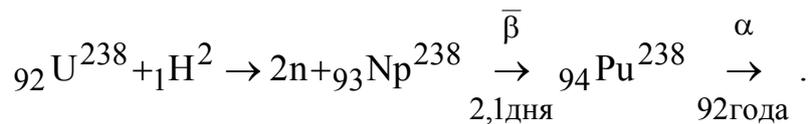
В 1940 году аспирантами И.В. Курчатова Г.Н. Флеровым и К.А. Петржаком открыто явление спонтанного деления ядер урана, что свидетельствовало о возможности первоначального возбуждения цепной реакции деления ядер урана без внешних источников нейтронов. По мнению Флерова и Петржака под сообщением о данном открытии должна стоять также и подпись И.В. Курчатова, но он отказался его подписывать, так как не хотел затенять своих учеников.

В том же 1940 году американский физик Э. Мак–Миллан доказал, что при облучении урана нейтронами получается новый элемент: нептуний-239



Нептуний-239 является  $\beta$ -активным излучателем с периодом полураспада 2,3 суток.

Вскоре Г. Сиборг, Э. Мак–Миллан, Дж. Кеннеди и Ауолл получили изотоп элемента № 94 с массовым числом 238 путем бомбардировки урана в циклотроне дейтронами:



Химия плутония-238 изучалась микрохимическими методами на микрограммовых количествах, полученных на циклотроне. Лишь после работ с  $Pu^{238}$  было установлено, что распад  $Np^{239}$  приводит к образованию долгоживущего изотопа  $Pu^{239}$  с периодом полураспада 24390 лет. Нептуний и плутоний по традиции названы по именам планет, следующих за Ураном. Изотоп  $Pu^{239}$ , так же как и  $U^{235}$ , способен делиться под действием нейтронов.

В 1940 году в США начинаются работы по созданию атомной бомбы, закодированные под названием Манхеттенский проект. Строятся заводы по разделению изотопов урана. Под руководством Э. Ферми 2 декабря 1942 года в Чикаго запущен первый в мире атомный реактор, которому Э. Ферми разрешил работать всего 28 минут. Критическая масса составила 46 тонн урана, размещенного среди 385 т чистого графита. Затем были построены промышленные реакторы для наработки плутония-239. За 1942–45 годы было наработано урана 235 и плутония-239 на три атомные бомбы. 16 июля 1945 г. в Аламогордо (штат Нью-Мексико) произведено испытание атомной бомбы. 6 и 9 августа 1945 года атомные бомбы разрушили японские города Хиросиму и Нагасаки, погибли сотни тысяч мирных жителей. Атомная бомбардировка не вызывалась военной необходимостью, в этих городах не было военных объектов, потому-то они не подвергались ранее бомбежкам, чтобы оценить в чистом виде результаты применения атомного оружия. Япония же и так была на грани разгрома, так как в соответствии с Ялтинскими соглашениями в войну с нею готовился вступить Советский Союз.

Можно с полным основанием считать, что атомная бомбардировка Японии была началом атомного шантажа.

В послевоенных условиях, когда необходимо было восстанавливать разрушенные города и села, Советскому народу пришлось пойти на большие жертвы, чтобы в срочном порядке ликвидировать монополию США на атомное оружие.

В СССР научные исследования по делению урана были возобновлены в 1942 году после письма Г.Н. Флерова И.В. Сталину о том, что с осени 1941 года американские, английские и другие научные журналы прекратили сообщения по делению урана и по цепным ядерным реакциям. Это означало, что в США начали вести работу по созданию ядерного оружия. 15 февраля 1943 года принято решение о создании лаборатории № 2 Академии наук СССР в целях раскрытия путей овладения энергией деления ядер урана. Начальником лаборатории № 2 был назначен И.В. Курчатов. Работы по диффузионным методам разделения изотопов урана проводились под руководством И.К. Кикоина, Л.А. Арцимович отвечал за разработку электромагнитного способа разделения изотопов урана. Работы, связанные с сооружением ядерного реактора, взял на себя И.В. Курчатов.

Теория цепной реакции деления ядер урана с размножением нейтронов была разработана Я.Б. Зельдовичем и Ю.Б. Харитоном на основании теории цепных реакций Н.Н. Семенова.

После разрушения Хиросимы и Нагасаки 20 августа 1945 года при Государственном комитете обороны СССР был образован Специальный комитет для руководства всеми работами по использованию внутриатомной энергии урана. 30 августа 1945 года решением Совнаркома СССР было оформлено образование Первого главного управления при Совнаркоме СССР для практического осуществления мероприятий, связанных с использованием ядерной энергии. Начальником Первого Главного управления при СНК СССР и заместителем Председателя Специального Комитета утвержден Б.Л. Ванников (бывший нарком боеприпасов). Огромный размах работ позволил И.В. Курчатову уже 25 декабря 1946 года осуществить пуск исследовательского ядерного реактора. Одновременно под руководством А.П. Александрова и Н.А. Доллежала велось проектирование первого промышленного реактора для получения плутония-239. Он был запущен в 1948 году.

Радиохимическая технология разделения урана и плутония была разработана сотрудниками Радиевого института Академии наук СССР под руководством академика В.Г. Хлопина.

Вскоре были введены в строй радиохимический завод для выделения плутония и газодиффузионный завод для разделения изотопов урана.

Уже 29 августа 1949 года на Семипалатинском полигоне было произведено испытание атомной бомбы, а в 1953 году – водородной бомбы.

Так в короткие сроки, благодаря самоотверженной работе ученых, инженеров, работников атомной промышленности была ликвидирована монополия на ядерное оружие, создан ядерный щит СССР, основа стратегического равновесия, которое способствовало предотвращению третьей мировой войны.

СССР первым в мире показал возможность мирного использования ядерной энергии. В июне 1954 года была введена в действие первая в мире атомная электростанция в подмосковном городе Обнинске. В 1957 году спущен на воду атомный ледокол «Ленин». В дальнейшем в ответ на строительство в США атомных авианосцев и подводных лодок Советский Союз также освоил производство атомных подводных лодок.

Становление урановорудной промышленности происходило в тесной связи с развитием знаний об уране и его свойствах.

Первый этап охватывает период с 1853 года по 1900 годы. Урановые руды гидротермального месторождения Иоахимсталль (Австро-Венгрия) перерабатывались в небольших количествах с целью получения соединений урана, применяемых для окраски стекла, фарфора, эмалей.

1900–1942 годы можно с полным основанием считать радиевым периодом развития урановой промышленности. Урановые руды перерабатывались, в основном, с целью получения солей радия. Они широко использовались в научных исследованиях при изучении строения атома, ядерных реакций, в медицине для лечения злокачественных опухолей.

В 1906 году начал действовать первый центр добычи радия и урана – Иоахимсталль (с 1918 года – Яхимово). С 1923 года развернулась добыча радия из руд месторождения Шинколобве (бывшее Бельгийское Конго, сейчас Заир). В 1933 году началась переработка руд месторождения Эльдorado в районе Большого Медвежьего озера (Канада). В США радий получали при переработке карнотитовых руд плато Колорадо (с 1913 года). В России первые препараты радия получены под руководством В.Г.Хлопина в 1921 году из Тюямуюнской руды.

Всего за 1906–1939 годы было получено 1000 г радия в виде бромидов и хлоридов. Попутно выделено 4000 т урана, это количество урана значительно превышало мировую потребность в уране. Сокращалась потребность в радию в связи с открытием более дешевых источников радиоактивного излучения. Максимальное количество радия (240 г) было получено в 1939 году. Масштабы добычи урановых руд значительно сократились к началу второй мировой войны [1, 2, 3].

Положение в урановой промышленности резко изменилось с открытием цепной ядерной реакции деления урана. В связи с возросшим спросом на уран темпы развития урановой промышленности резко увеличились. Основной целью переработки урановых руд стало получение металлического урана для ядерных реакторов – накопителей плутония, диоксида урана – для изготовления тепловыделяющих элементов атомных электростанций (АЭС), гексафторида урана – для разделения изотопов урана. Накапливались стратегические запасы делящихся материалов: урана-235 и плутония-239.

Если рассматривать изменение масштабов производства урана по годам, то можно отметить три волны. С 1940 по 1960 годы наблюдалось резкое увеличение производства урана с 1000 тонн до 40 тыс. тонн в год (без стран Совета экономической взаимопомощи). Основными производителями урана являлись США (39%), Канада (35%), ЮАР (16%). С 1961 года начался спад в производстве урана, вызванный значительным объемом накопленных стратегических запасов и слабым развитием атомной энергетики. В 1966 году производство урана снизилось до 17 тыс. тонн (без стран СЭВ).

Новый подъем в производстве урана связан уже с развитием атомной энергетики. В 1980 году в капиталистическом мире произведено 44 тыс. тонн урана. С 1982 года начался новый спад в производстве урана. В 1987 году производство урана составило 36 тыс. тонн (без стран СЭВ). Общеплановое производство урана снизилось с 61 тыс. тонн в 1988 году до 32 тыс. тонн в 1994 году [4]. Это снижение связано с достижением соглашений о сокращении количества ядерных зарядов, а также с использованием в ядерной энергетике накопленных складских запасов. Мировое производство урана в 1998 году составило 33730 тонн, в 1999 году – 31065 тонн, в 2000 году 34750 тонн [74]. То есть, с 2000 года начался новый подъем в производстве урана. В 2001 году мировое производство урана составило 36 тыс. тонн, в том числе в Канаде 11 тысяч тонн и в Австралии – 8 тыс. тонн. В 2002 году производство урана возросло до 40 тыс. тонн. В то же время АЭС израсходовали 64 тыс. тонн, разница в 24 тыс. тонн покрыта за счет складских запасов [5]. В дальнейшем по мере исчерпания складских запасов урана объем производства урана неизбежно должен возрастать.

По данным Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) на конец 2002 года в 31 стране мира действовало 438 атомных реакторов общей мощностью 359 млн. кВт с годовой выработкой 2665 млрд. кВт-ч электроэнергии, что составляет 17% от выработки электроэнергии в мире [6].

В ряде стран доля электроэнергии, вырабатываемой на АЭС, гораздо выше среднемировой (Франция – 78%, Литва – 81%, Бельгия – 58%, Украина – 45%, Ю. Корея – 41%, Швейцария – 40%, Япония – 34%, Швеция – 47%, Германия – 28%, Великобритания – 22%, США – 19,8%). В России в 2002 году 30 блоков АЭС произвели 139,8 млрд. кВт-ч электроэнергии, дополнительно 1,5 млрд. кВт-ч получено на атомных реакторах Сибирского химического комбината (г. Северск) и Горно-химического комбината (г. Железногорск), итого 141,3 млрд. кВт-ч, что составляет 16% от общего производства электроэнергии в России [7].

Необходимое увеличение доли АЭС в электроэнергетике связано с рядом весомых преимуществ АЭС перед тепловыми электростанциями, работающими на природном газе, нефти, мазуте, угле.

Главными стимулами являются экономические и экологические преимущества. Цена атомной энергии в странах Западной Европы ниже по сравнению со станцией, работающей на газе, в 2,5 раза, мазуте – в 2 раза и угле – в 1,5 раза.

В 1999 г цена 1 кВт-ч электроэнергии на АЭС США составила 1,83 цента, что значительно ниже, чем на теплоэлектростанциях, работающих на угле (2,07 цента), нефти (3,18 цента) и газе (3,52 цента) [8].

В России сравнение средних тарифов на электроэнергию за 2002 год на выходе разных типов электростанций (без учета затрат эксплуатирующих организаций и инвестиционных составляющих на развитие) показывает, что средний тариф на шинах ТЭЦ, работающих на газе, составлял 25,3 коп/кВт-ч, на мазуте – 74,5 коп/кВт-ч, газомазутных ТЭЦ 31,6 коп/кВт-ч, на угле – 52 коп/кВт-ч. Средневзвешенный тариф для тепловых электростанций равняется 36,3 коп/кВт-ч, а средний тариф на шинах АЭС России составил 20 коп/кВт-ч. С учетом затрат эксплуатирующих организаций, включая инвестиционную составляющую на развитие, средний тариф ТЭЦ в 2002 году составил 40,1 коп/кВт-ч, а АЭС – 38,8 коп/кВт-ч, а в 2003 году они составят 49,6 и 43,7 коп/кВт-час соответственно.

В дальнейшем разрыв должен нарастать. Это связано с неуклонным ростом цен на газ и другие виды энергоносителей, а топливная составляющая в тарифе ТЭС достигает 60% по сравнению с 20% для АЭС [7].

Об экономичности и экологической чистоте АЭС убедительно говорит опыт Франции. На встрече в торговой палате в Москве в конце 90-х годов представитель французской энергетической компании заявил: «Работа в течение 10 лет 34 реакторов мощностью 900 МВт

каждый сэкономил для Франции не менее 150 млрд. франков и предотвратила выбросы в атмосферу опасных для здоровья высокотоксичных веществ: 10,3 млн.т. оксидов серы, 3,5 млн.т. оксидов азота, 0,4 млрд.т. углекислого газа и 1 млн.т. золы и пыли» [7]. По оценке эксплуатация АЭС мира в 2001 году эквивалентна снижению выбросов углекислого газа в размере 2,7 млрд.т., что составляет около 10% ежегодной эмиссии этого загрязнителя атмосферы [9]. Одновременно на 2 млрд.т. снижается расход кислорода на сжигание топлива.

На АЭС энергоотдача единицы массы топлива в 100000 раз больше, чем на угольных ТЭС. Блок АЭС мощностью 1 млн. кВт потребляет в год 30 тонн ядерного топлива со средним содержанием урана-235 3,33%. Для работы ТЭС такой же мощности требуется 3 млн. т/год угля, то есть 60000 вагонов/год [8]. В России около 40% всех перевозок железнодорожного транспорта приходится на транспортировку угля.

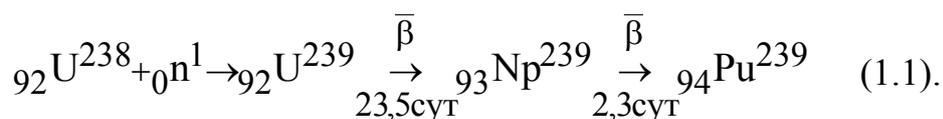
Высокая энергоемкость атомного топлива позволяет строить АЭС в местностях, удаленных от месторождений органического топлива. Так если удельный вес АЭС в электроэнергетике России составляет 16%, то в Северо-Западном регионе России – 48% [10].

Золо-шлаковые отвалы, образующиеся в результате работы ТЭС мощностью 2 млн. кВт в течение одного года, занимают площадь 120 гектаров и содержат 800 тыс. тонн твердых отходов. В них содержатся ряд токсичных элементов (мышьяк – 90 тонн, барий – 300 тонн, ртуть – 20 тонн, ванадий – 70 тонн), а так же естественные радионуклиды, содержащиеся в угле. Это калий-40 (до 650 кг), уран-238 – 10000 кг и др. Содержание естественных радионуклидов в золе составляет от 50 до 9000 Бк/кг [11].

К тому же, сжигая огромное количество органического топлива, человечество тем самым уменьшает запасы ценного сырья, необходимого для органического синтеза. Очевидно, что значение атомной электроэнергетики, следовательно, и урана, в будущем должно возрастать. Значит, масштабы переработки урановых руд на соединения урана в будущем увеличатся.

## 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УРАНА

В настоящее время известно 17 изотопов урана с массовыми числами: 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 235 m, 236, 237, 238, 240 и 242. Все изотопы радиоактивны, среди них 12  $\alpha$ -излучателей и 4  $\beta$ -излучателя, 6 изотопов урана способны к спонтанному делению:  $U^{232}$  с периодом полураспада  $8 \cdot 10^{13}$  лет,  $U^{233}$  ( $1,2 \cdot 10^{17}$  лет),  $U^{234}$  ( $2 \cdot 10^{16}$  лет),  $U^{235}$  ( $3,5 \cdot 10^{17}$  лет),  $U^{236}$  ( $2 \cdot 10^{16}$  лет),  $U^{238}$  ( $8,19 \cdot 10^{15}$  лет) [12, стр. 189]. Только три изотопа обнаружены в природных минералах, это –  $U^{234}$ ,  $U^{235}$  и  $U^{238}$ , остальные получены искусственным путем. Наиболее долгоживущим и самым распространенным изотопом урана является  $U^{238}$ . Период полураспада его равен  $4,468 \cdot 10^9$  лет, содержание в природном уране 99,2739%. Он не делится на медленных нейтронах, но может делиться на быстрых нейтронах с энергией более 1,1 Мэв. При поглощении изотопом  $U^{238}$  медленных нейтронов (поперечное сечение 2,4 барна) начинается процесс, приводящий к получению  $Pu^{239}$ , который делится и на медленных, и на быстрых нейтронах:



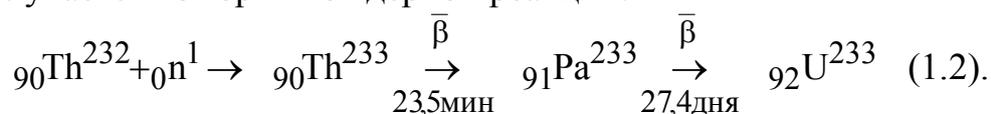
У  $Pu^{239}$  поперечное сечение деления на медленных нейтронах 750 барн, сечение радиационного захвата 315 барн.

Поперечное сечение характеризует вероятность соответствующего процесса, которая равна количеству процессов в  $1 \text{ см}^3$  за 1 секунду, деленному на произведение числа ядер в  $1 \text{ см}^3$  и интенсивности облучающего потока (в  $1/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ). Размерность этой вероятности равна  $\text{см}^2$ , поэтому она и называется поперечным сечением процесса. Поперечное сечение процессов очень мало, поэтому введена дробная единица поперечного сечения  $1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$ .  $U^{238}$  является родоначальником радиоактивного семейства  $4n + 2$ . При распаде он излучает  $\alpha$ -частицы с энергиями 4,196 Мэв (77%) и 4,149 Мэв (23%). Изотоп  $U^{234}$  (U II) является членом радиоактивного семейства  $U^{238}$ . Период полураспада  $U^{234}$  –  $2,45 \cdot 10^5$  лет, энергия  $\alpha$ -частиц 4,777 Мэв (72%) и 4,723 Мэв (28 %), содержание в природном уране 0,0057%.

Особо важное значение имеет актиноуран ( $U^{235}$  или AcU). Период полураспада его  $\sim 7,037 \cdot 10^8$  лет, содержание в природном уране составляет 0,7204% [13, стр. 28]. Актиниуран делится и на быстрых, и на медленных нейтронах. Эффективное сечение деления на быстрых нейтронах составляет всего 1,22 барн, в то время как сечение деления на медленных нейтронах намного больше (545 барн). К этому стоит добавить поперечное сечение захвата медленных нейтронов с образованием изотопа  $U^{236}$  (100 барн), так что общее поперечное сечение поглощения медленных нейтронов составляет 645 барн. На каждое ядро, подвергшееся делению, освобождается 2,5 нейтрона [1, стр. 15]. Число нейтронов, выделившихся при поглощении одного нейтрона, составляет 2,08 [14, стр. 12]. Это дает возможность осуществления цепной реакции деления, при которой выделяется энергия в количестве 200 Мэв на один акт деления. Полное деление  $U^{235}$  приводит к выделению «теплового энергетического эквивалента»  $2 \cdot 10^7$  кВт – ч / кг  $U^{235}$  [12, стр.187], что равноценно сжиганию 2500 тонн условного топлива. Актиниуран является родоначальником радиоактивного семейства  $4n + 3$ . При распаде он испускает  $\alpha$ -частицы с энергиями 4,397 Мэв (57%) и 4,367 Мэв (18%) [12, стр. 189].

Из искусственно получаемых изотопов урана самым примечательным является  $U^{233}$ . Он делится при взаимодействии с медленными нейтронами (поперечное сечение деления 533 барн, сечение захвата – 52 барн, выход нейтронов: на один акт деления – 2,54, на один поглощенный нейтрон – 2,31 [14, стр.12]).

$U^{233}$  получается из тория по ядерной реакции:



Изотоп  $U^{233}$  испускает  $\alpha$ -частицы с энергиями 4,824 Мэв (82,7%) и 4,783 Мэв (14,9%), период его полураспада  $1,592 \cdot 10^5$  лет.

Д.И. Менделеев в своей периодической таблице элементов расположил уран в подгруппе хрома, молибдена и вольфрама. Сходство урана с этими элементами сильно проявляется при высшей степени окисления урана (+6), особенно в кислородных соединениях. Сравним  $K_2Cr_2O_7$  и  $Na_2U_2O_7$ ,  $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$  и  $[MoO_2(SO_4)_3]^{4-}$ .

С другой стороны, из изучения эмиссионных спектров следует, что нейтральный атом урана в низшем энергетическом состоянии имеет

следующие полностью или частично заполненные электронные оболочки:  $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$ . Шесть самых внешних электронов распределяются по оболочкам:  $5f^3 6d^1 7s^2$ , образуя систему валентных электронов урана. [12, стр. 222].

У валентных электронов наибольшая энергия связи с ядром наблюдается у 5f-электронов, а наименьшая – у 6d-электрона. Отщепление валентных электронов происходит, вероятно, в следующем порядке: сначала – 6d-электрон, затем – 7s-электроны и последними – 5f-электроны. Различия в энергиях связи электронов сравнительно невелики, но все же они имеются, что и объясняет поливалентность урана.

В силу этого уран относится к 5f-переходным элементам, у которых достраивается третья (снаружи) электронная оболочка, и, вследствие этого, помещается в 3 группу периодической системы – группу актиноидов – аналогов лантаноидов. Но полной аналогии между лантаноидами и актиноидами нет. По-видимому, 4f-электроны более прочно связаны с ядром, чем 5f-электроны и редко принимают участие в образовании валентных связей, поэтому у лантаноидов наблюдается наиболее устойчивое состояние в степени окисления +3, а у некоторых элементов наряду с этими и +2, и +4, а у актиноидов большее количество валентных состояний от +2 до +7 (у нептуния и плутония).

При наличии семи слоев электронной оболочки атом урана имеет большой радиус ( $1,54 \cdot 10^{-10}$  м). По закону Кулона связь между ядром и электронами внешних слоев при увеличении радиуса атомов ослабляется. К тому же, наличие большого числа электронов на заполненных внутренних уровнях в результате экранирования еще больше ослабляет связь внешних электронов и ядра атома. Это приводит к тому, что внешние электроны ( $6d^1$ ,  $7s^2$ ,  $5f^3$ ) могут очень легко отрываться от ядра. Способность легко отдавать электроны определяет восстановительные свойства урана и его большую химическую активность. Уран может взаимодействовать почти со всеми элементами, кроме благородных газов, приобретая при этом степени окисления +2, +3, +4, +5, +6. Близость энергии связей внешних электронов объясняет непрочность низших валентных состояний (+2 и +3). При нормальных условиях стабильными являются состояния со степенями окисления +4 и +6.

Металлический уран представляет собой плотный серебристо-белый металл, имеющий до температуры плавления ( $1132,8^\circ\text{C}$ ) три кристаллические модификации. Низкотемпературная  $\alpha$ -фаза,

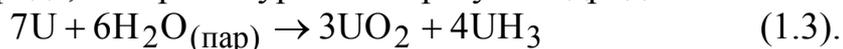
существующая до  $668^{\circ}\text{C}$ , имеет ромбическую решетку. Она состоит из гофрированных атомных слоев. В пределах слоев атомы тесно связаны, в то время как прочность связей между атомами смежных слоев намного слабее. Расстояние между атомами внутри слоев составляет  $2,8 \cdot 10^{-10}\text{ м}$ , а между слоями –  $3,3 \cdot 10^{-10}\text{ м}$ . Такая структура создает анизотропию урана по различным кристаллографическим осям. Плотность  $\alpha$ -урана равна  $19,04\text{ г/см}^3$ . [12, стр. 240], [13, стр. 286]. Уран в  $\alpha$ -фазе имеет крупнокристаллическую структуру, он мягок, полупластичен, склонен к наклепу.

В интервале  $668 - 775^{\circ}\text{C}$  устойчива  $\beta$ -фаза, имеющая решетку тетрагонального типа со сложной структурой. Плотность  $\beta$ -урана  $18,13\text{ г/см}^3$ . Уран в  $\beta$ -фазе имеет мелкокристаллическую структуру, он хрупок, обладает достаточной твердостью, способен к закаливанию.

От  $775^{\circ}\text{C}$  до температуры плавления существует  $\gamma$ -фаза урана, она имеет объемно-центрированную кубическую решетку. Плотность  $\gamma$ -урана  $17,91\text{ г/см}^3$ . Уран в  $\gamma$ -фазе пластичен. Плотность расплава урана при температуре плавления составляет  $16,63\text{ г/см}^3$ . Температура кипения урана равна  $3818^{\circ}\text{C}$  [1, стр. 17].

Металлический уран является высокореакционноспособным веществом. Он реагирует практически со всеми химическими элементами, за исключением благородных газов. В ряду напряжений он стоит вблизи алюминия и бериллия. С воздухом уран взаимодействует даже при комнатной температуре. Серебристый цвет металлического урана быстро превращается сначала в золотисто-желтый, а затем за 3–4 дня металл покрывается черной пленкой оксида, которая не предохраняет его от дальнейшего окисления. Порошкообразный уран пирофорен. Компактный металл при нагревании на воздухе горит, при окислении урана образуются  $\text{UO}_2$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Уран бурно реагирует с кипящей водой и водяным паром с выделением водорода, который с ураном образует гидрид



Эта реакция проходит более энергично, чем горение урана в кислороде. Такая химическая активность урана заставляет защищать уран в ядерных реакторах от контакта с водой.

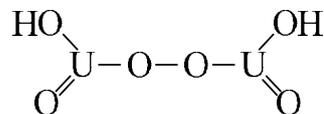
При нагревании уран реагирует со всеми свободными галогенами. Реакция урана с азотом осуществляется при  $700^{\circ}\text{C}$  с образованием

нитридов  $UN$  и  $UN_2$ . При взаимодействии урана с углеродом при  $1800-2400^\circ C$  образуются карбиды урана  $UC$ ,  $U_2C_3$ ,  $UC_2$ . Для футеровки печей восстановительной плавки используется графит. При плавлении урана в графитовом тигле получается устойчивая пленка карбидов, предохраняющая футеровочный материал от разъедания. Карбидная пленка выдерживает действие расплава урана и фторидов до температуры  $1500-1650^\circ C$  [1, стр. 18].

Реакция с серой протекает при  $500^\circ C$  с образованием сульфида  $US_2$ . При  $1000^\circ C$  порошкообразный уран соединяется с фосфором, образуя фосфид урана  $U_3P_4$ . С большинством металлов уран образует интерметаллические соединения (с алюминием, висмутом, бериллием, кобальтом, медью, галлием, золотом, железом, свинцом, марганцем, ртутью, никелем, оловом). Ряд металлов образуют с ураном твердые растворы: германий, индий, иридий, палладий, платина, таллий, цинк, молибден, титан, цирконий, ниобий. А вот такие металлы как хром, магний, серебро, тантал, торий, вольфрам, ванадий, кальций, церий, лантан, неодим, празеодим, натрий – не образуют с ураном ни твердых растворов, ни интерметаллических соединений.

При растворении урана в кислотах образуются соли урана в степени окисления +3, +4 и +6. Азотная кислота с компактным ураном реагирует медленно, а с порошкообразным ураном реакция доходит до взрыва.

Уран хорошо растворяется в соляной кислоте с образованием смеси  $UCl_3$  и  $UCl_4$ . С повышением концентрации соляной кислоты доля  $UCl_4$  возрастает и в 12М  $HCl$  получается только  $UCl_4$ . При растворении урана в соляной кислоте кроме раствора хлоридов образуется черный нерастворимый остаток, предположительно гидроксогидрид урана  $HO-UH-OH$ , который при действии пероксида водорода переходит в пероксогидрид.



Серная и хлорная кислоты в отсутствие окислителей с ураном не реагируют, реакция идет в присутствии азотной кислоты или пероксида водорода. Горячая концентрированная серная кислота медленно растворяет уран. Хлорная кислота начинает реагировать с ураном при упаривании до концентрации 90%. Аналогично хлорной ведет себя и ортофосфорная кислота. Органические кислоты реагируют с ураном только в присутствии небольших количеств соляной кислоты.

Щелочи на уран не действуют, но щелочные растворы пероксида водорода растворяют уран с образованием перуранатов. Сплавы урана также реакционноспособны, как и уран. Однако сплавы урана с ниобием и молибденом более устойчивы к воде при нагревании [13, стр. 287, 288], [15, стр. 146–150].

## 1.1. ОСНОВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УРАНА.

### 1.1.1. ГИДРИД УРАНА

Металлический уран взаимодействует с водородом при 250–300°С (порошок при более низких температурах), образуется гидрид урана  $UH_3$ . Аналогичные реакции протекают с дейтерием и тритием. Начавшаяся реакция компактного урана с водородом далее протекает с большой скоростью. Продолжительность индукционного периода зависит от чистоты водорода и поверхности металла. Если поверхность урана тщательно очищена от оксидов, а водород – от кислорода, то реакция начинается мгновенно. Получающийся продукт представляет собой объемистый тонкодисперсный порошок черного цвета с насыпной плотностью 3,4 г/см<sup>3</sup>. Скорость реакции достигает максимума при 225°С и давлении водорода 1 атм. Выше 250°С скорость образования гидрида урана резко падает. Реакция урана с водородом обратима:



Если гидрид урана нагревать, выделяется водород; для каждой температуры имеется свое равновесное давление диссоциации. Когда давление диссоциации сравняется с внешним давлением водорода, то скорость образования гидрида будет приближаться к нулю. Для полного разложения гидрида необходима температура выше 436°С.

После термической диссоциации гидрида урана образуется тонкодисперсный пирофорный порошок металлического урана. Таким путем при необходимости можно переработать компактный уран в тонкодисперсный порошок с большой реакционной способностью. Взаимодействие его с водородом протекает довольно быстро при 0°С и с заметной скоростью даже при –80°С. Только при температуре жидкого азота реакция не идет при любой степени измельчения урана [12, стр. 260–261].

### 1.1.2. ОКСИДЫ УРАНА

Единственное соединение, в котором урану можно приписать валентность +2, является монооксид UO. Он впервые был обнаружен в виде тончайшего поверхностного слоя на металлическом уране. В чистом виде в небольших количествах он получен в пятидесятых годах. Монооксид урана имеет кубическую решетку (типа NaCl) с параметром  $a = 4,61 \cdot 10^{-10}$  м. Структура его очень сходна со структурой монокристалла (а = 4,88 · 10<sup>-10</sup> м) и монокарбида (а = 4,95 · 10<sup>-10</sup> м). Соединения UO, UN и UC легко образуют смешанные кристаллы, то есть являются изоморфными. Структура UO стабилизируется присутствием UN и UC. Поэтому попытки получить монооксид урана, свободный от UC и UN, оказались неудачными [16, стр. 7]. Монооксид устойчив лишь при повышенных температурах (более 2000°С) [12, стр. 273].

Известны также следующие оксиды стехиометрического состава: UO<sub>2</sub>, U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, U<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, U<sub>5</sub>O<sub>13</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, UO<sub>3</sub>, UO<sub>4</sub> · nH<sub>2</sub>O. Из них U<sub>2</sub>O<sub>5</sub> является метастабильным оксидом. При изучении системы уран-кислород обнаружено несколько гомогенных областей с переменным отношением урана и кислорода. Переходные элементы, к которым принадлежит и уран, характеризуются наличием нескольких степеней окисления и способностью терять или приобретать постепенно по одному электрону. Если UO<sub>2</sub> взаимодействует с кислородом, то последний входит в кристаллическую решетку и занимает вакантные места для анионов. Электроны, необходимые для восстановления O<sub>2</sub> до O<sup>2-</sup>, легко могут быть найдены, поскольку четырехвалентный уран может быть окислен до пяти – и шестивалентного состояния. Таким образом, введение избытка кислорода компенсируется окислением урана. На рисунке 1.1 приведена фазовая диаграмма системы UO<sub>2</sub> – UO<sub>3</sub>. Из нее следует, что при прибавлении кислорода к UO<sub>2</sub> при температуре ниже 200°С кубическая структура флюорита сохраняется до тех пор, пока не будет достигнут состав UO<sub>2,25</sub>. Полученные оксиды состава UO<sub>2+x</sub> при температуре ниже 300°С являются метастабильными и при отжиге в запаянных капиллярах распадаются с образованием двух кубических структур UO<sub>2</sub> и UO<sub>2,25</sub>. Существует также высокотемпературная область гомогенности фазы UO<sub>2+x</sub>, которая увеличивается с ростом температуры. Верхний предел

содержания кислорода составляет  $\text{UO}_{2,05}$  при  $450^\circ\text{C}$ ,  $\text{UO}_{2,1}$  – при  $550^\circ\text{C}$ ,  $\text{U}_{2,15}$  – при  $850^\circ\text{C}$  и  $\text{UO}_{2,2}$  – при  $940^\circ\text{C}$ .

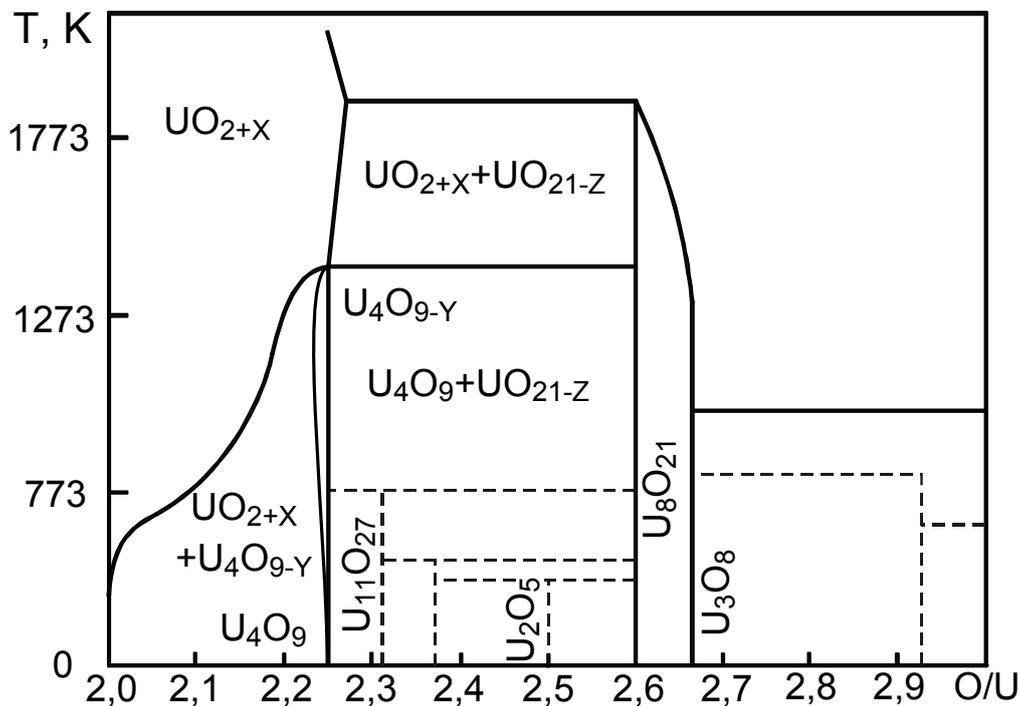


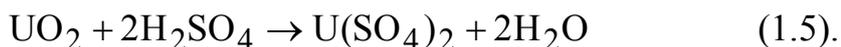
Рис. 1.1 Часть фазовой диаграммы системы  $\text{U} - \text{O}$  в области составов от  $\text{UO}_2$  до  $\text{UO}_3$

При содержании кислорода выше границы области гомогенности фазы  $\text{UO}_{2+x}$  возникает фаза  $\text{U}_4\text{O}_{9-y}$ , это соединение имеет узкую область гомогенности. Область гомогенности от  $\text{UO}_{2,6}$  до  $\text{UO}_{2,67}$  обычно обозначается как фаза  $\text{U}_3\text{O}_{8-z}$  или  $\text{UO}_{2,625 \pm 0,025}$ . При более высоких отношениях  $\text{O}:\text{U}$  известны  $\text{U}_{12}\text{O}_{35}(\text{UO}_{2,917})$ , а также одна аморфная и шесть кристаллических модификаций  $\text{UO}_3$  [12, стр. 273–280].

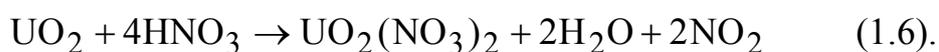
Приведем физико-химические характеристики важнейших оксидов урана.

Диоксид урана  $\text{UO}_2$  – вещество темно-коричневого цвета, имеющее гранецентрированную кубическую решетку типа флюорита. Параметр решетки  $a = 5,47 \cdot 10^{-10}$  м. Теоретическая плотность  $10,96 \text{ г/см}^3$ . Экспериментально получены образцы с плотностью от  $8,11$  до  $11,1 \text{ г/см}^3$ . Диоксид урана является полупроводником с дырочной проводимостью.  $\text{UO}_2$  может быть получен восстановлением триоксида

урана водородом при 500–600°C, а также при окислении урана на воздухе при 150–170°C. Диоксид урана устойчив при нагревании, температура плавления его 2875°C. Диоксид урана проявляет только основные свойства, ему соответствует основной гидроксид  $U(OH)_4$ , который далее превращается в гидратированный гидроксид  $UO_2 \cdot H_2O$ . Диоксид урана медленно растворяется в сильных кислотах-неокислителях в отсутствие кислорода воздуха с образованием ионов  $U^{4+}$ :



При растворении в азотной кислоте происходит образование уранил-иона  $UO_2^{2+}$ :



Закись-окись урана  $U_3O_8$  – в ранних работах описывалась как аморфный порошок, цвет которого меняется, в зависимости от способа получения, от оливково-зеленого до черного. К настоящему времени установлено, что закись-окись имеет три кристаллические модификации. Наиболее устойчивой и наиболее изученной является  $\alpha$ - $U_3O_8$ , в которую переходит любой оксид урана при прокалке на воздухе. Структура  $\alpha$ - $U_3O_8$  – орторомбическая, действительная элементарная ячейка содержит 6 атомов урана и 16 атомов кислорода с параметрами  $a = 6,7 \cdot 10^{-10}$  м,  $b = 11,94 \cdot 10^{-10}$  м и  $c = 4,14 \cdot 10^{-10}$  м. Плотность по рентгенографическим данным – 8,39 г/см<sup>3</sup> [16, стр. 14–15]. Термодинамически закись-окись урана устойчива в интервале температур от 650 до 900°C. Закись-окись образуется при прокаливании на воздухе при 700°C пероксида урана, полиуранатов аммония, оксалатов четырехвалентного урана и уранила, нитрата уранила, аммонийуранилтрикарбонатного комплекса.  $U_3O_8$  растворима только в концентрированных сильных кислотах. В соляной и серной кислотах образуется смесь в степенях окисления +4 и +6, а в азотной кислоте – нитрат уранила. Разбавленная серная и соляная кислоты очень слабо реагируют с закись-окисью урана даже при нагревании, добавка к этим растворам окислителей (азотной кислоты, пиролюзита) резко увеличивает скорость растворения. Азотная кислота вскрывает закись-окись с образованием уранилнитрата. Закись-окись урана термически неустойчива, начиная с 1000°C она начинает разлагаться с отщеплением кислорода, превращение ее в диоксид урана происходит лишь при температуре выше 1150°C [12, стр. 276].

Триоксид урана получается при прокаливании полиуранатов аммония, пероксида урана, оксалата уранила при 300–500°C, при этом образуется оранжевый порошок аморфной структуры с плотностью 6,8 г/см<sup>3</sup>. Существуют шесть кристаллических модификаций триоксида урана ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ ). Они получаются при окислении закиси-окиси урана диоксидом азота, атомарным кислородом или кислородом под давлением. Наименьшую плотность имеет  $\delta$ -фаза (6,6 г/см<sup>3</sup>), наибольшую –  $\eta$ -фаза (8,86 г/см<sup>3</sup>). При переходе от  $\alpha$ -фазы к  $\eta$ -фазе цвет триоксида изменяется от оранжевого через темнокрасный до коричневого [12, стр. 277].

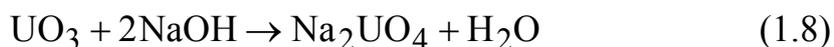
При взаимодействии триоксида урана с водой образуется ряд гидратов:  $\alpha$  –  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  зелено-желтого цвета с плотностью 6,67 г/см<sup>3</sup>,  $\beta$  –  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  желто-зеленого цвета с плотностью 5,71 г/см<sup>3</sup>,  $\gamma$  –  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  серозамшевого цвета с плотностью 5,56 г/см<sup>3</sup>,  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  яркожелтого цвета,  $\text{UO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ) и  $\text{UO}_{2,86} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  фиолетового цвета с плотностью 6,85 г/см<sup>3</sup> [12, стр. 281].

В высшей валентности уран проявляет амфотерные свойства. При действии кислот на триоксид урана или на его гидраты образуются соли уранила ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), окрашенные в желто-зеленый цвет:



Большинство солей уранила хорошо растворимы в воде.

Со щелочами при сплавлении триоксид урана образует соли урановой кислоты – уранаты  $\text{M}_2\text{UO}_4$ :



Со щелочными растворами триоксид урана образует соли полиурановых кислот – полиуранаты  $x\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Кислотные свойства шестивалентного урана выражены более слабо, чем основные. Все уранаты и полиуранаты в воде практически нерастворимы, но они хорошо растворяются в разбавленных кислотах и в карбонатных растворах.

Следует отметить особую устойчивость группировки иона уранила. Она имеет линейную структуру, расстояние между атомом урана и двумя атомами кислорода в ней (0,17–0,2 нм) меньше, чем расстояние между атомом урана и атомами других элементов, входящих в состав соединения. В распоряжении атомов урана имеется большое число 6d- и

5f- орбит, часть которых остается свободной и после образования обычных ковалентных связей между ураном и кислородом:  $O = U = O$ . Наличие незанятых орбит урана, а также возможность дополнительного взаимодействия двух неподеленных пар электронов атомов кислорода приводят к возникновению дополнительных донорно-акцепторных связей между кислородом и ураном:  $\ddot{O} = \overset{\curvearrowright}{U} = \ddot{O}$ .

Такое представление позволяет объяснить повышенную прочность группы уранила и укороченность расстояний между ураном и кислородом. Группа уранила входит в состав как катионных, так и анионных комплексов, имеющих форму бипирамиды (гекса-, пента- и тетрагональной). На вертикальной оси бипирамиды расположена группировка  $\ddot{O} = \overset{\curvearrowright}{U} = \ddot{O}$ , к которой в экваториальной плоскости присоединены за счет более слабого взаимодействия другие атомы или их группировки.

Целостность группы  $[UO_2]^{2+}$  нарушается только при восстановлении урана до U(IV), а также при реакциях с галогенами в отсутствии следов влаги [74], [75].

Пероксид урана  $UO_4 \cdot nH_2O$  существует только в форме гидратов с 2, 3, 4, 5 молекулами воды. Он получается при действии пероксида водорода на раствор солей шестивалентного урана. Пероксид урана – труднорастворимое соединение, с помощью которого уран можно отделить почти от всех элементов, кроме тория, церия, плутония, нептуния, циркония и гафния. Пероксид урана проявляет кислотные свойства [13, стр. 289–290]. Пероксид урана окрашен в бледно-желтый цвет, плотность  $UO_4 \cdot 4H_2O$  –  $5,15 \text{ г/см}^3$  [12, стр. 281].

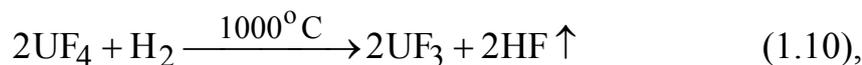
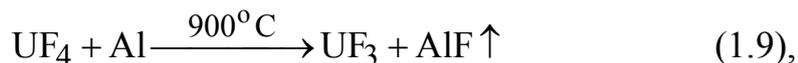
Уранаты, полиуранаты, пероксоуранаты. Уранаты получают при взаимодействии триоксида урана с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, а также при осаждении из расплава нитратов щелочных металлов. Полиуранаты получают при добавлении аммиака или растворов щелочей к водному раствору уранила. Важное значение имеют полиуранаты аммония, выделяемые в виде «желтого кек» на завершающей стадии гидрометаллургического передела. «Желтый кек», вещество ярко желтого цвета, первоначально принимали за диуранат аммония  $(NH_4)_2U_2O_7$  в соответствии с результатами поэлементного химического анализа. Однако позже было показано, что «желтый кек» представляет собой смесь следующих соединений:  $UO_3 \cdot 2H_2O$ ,  $(NH_4)_2U_6O_{19} \cdot 9H_2O$ ,  $(NH_4)_2U_4O_{13} \cdot 6H_2O$  и

$(\text{NH}_4)_2\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Последние три соединения изучены методом рентгеновской диффракции. Подобные структуры наблюдаются и с другими катионами.

Если уранаты и полиуранаты практически нерастворимы в воде (кроме  $\text{Li}_6\text{UO}_6$ ), то пероксоуранаты очень хорошо растворимы. Они образуются при действии окислителей, например пероксида водорода, на уранаты или полиуранаты. Состав пероксоуранатов трудно определить вследствие очень низкой устойчивости их. Описаны соединения  $\text{Na}_4\text{UO}_8$  и  $\text{Na}_2\text{U}_4\text{O}_{10}$ , предложены их структуры [12, стр. 289–292].

### 1.1.3 ФТОРИДЫ УРАНА.

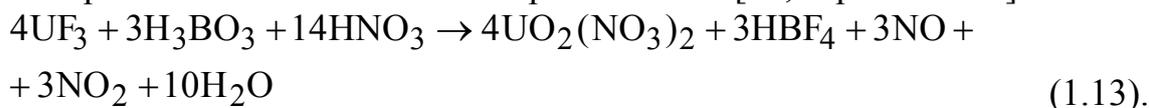
Известны следующие фториды урана:  $\text{UF}_3$ ,  $\text{UF}_4$ ,  $\text{U}_4\text{F}_9$ ,  $\text{U}_2\text{F}_9$ ,  $\text{UF}_5$  и  $\text{UF}_6$ . Трифторид урана может быть получен восстановлением тетрафторида водородом, алюминием, гидридом урана или мелкодисперсным ураном при температуре около  $1000^\circ\text{C}$ :



Трифторид урана представляет собой нелетучее твердое вещество, плотностью  $8,95 \text{ г/см}^3$ , температура плавления  $\text{UF}_3 - 1140^\circ\text{C}$ . Он сходен с аналогичными фторидами редкоземельных элементов, изоморфен с  $\text{PuF}_3$ . При нагревании выше  $1000^\circ\text{C}$  происходит диспропорционирование трифторида урана:



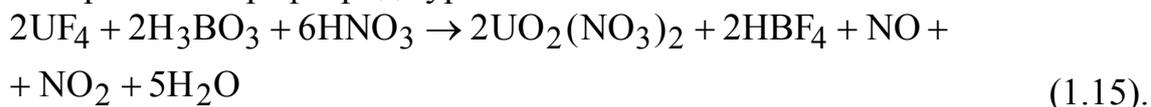
Трифторид урана устойчив на воздухе при комнатной температуре. По внешнему виду он представляет собой коксоподобную массу серого цвета, которая, как видно под микроскопом, состоит из небольших кристаллов пурпурного цвета. В воде  $\text{UF}_3$  не растворим, но окисляется и достаточно быстро гидролизуется водой при  $100^\circ\text{C}$ . Трифторид урана не растворим в холодных водных растворах кислот, но быстро растворяется в смеси азотной и борной кислот [13, стр. 313–317]:



Тетрафторид урана можно получить действием плавиковой кислоты на раствор солей  $U^{4+}$  или на диоксид урана, а также путем сухого гидрофторирования диоксида урана



Тетрафторид урана – твердое нелетучее негигроскопическое вещество изумрудно-зеленого цвета, практически нерастворимое в воде, температура плавления его составляет  $960^\circ C$ . При обработке водяным паром происходит реакция, обратная гидрофторированию – гидропиролиз, и  $UF_4$  гидролизуется до  $UO_2$  и фтороводорода. Тетрафторид урана хорошо растворяется в растворах, содержащих окислители, например  $Se^{4+}$ , смесь  $H_2O_2 - NH_3$ , хлорную и азотную кислоты. Комплексообразователи, связывающие фторид-ионы, например  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  или борная кислота, также способствуют растворению тетрафторида урана:



$UF_4$  образует большое число комплексов с фторидами одно- и двухвалентных металлов (например,  $NaF \cdot UF_4$ ).

Тетрафторид урана изоморфен с тетрафторидами плутония, циркония и церия. Плотность  $UF_4$  по рентгенографическим данным  $6,7 \text{ г/см}^3$ . Насыпная плотность  $1,5 - 3,5 \text{ г/см}^3$ . Максимальные значения характерны для тетрафторида, полученного высокотемпературными методами, минимальные – для осажденного из водных растворов, а затем дегидратированного [1, стр. 27–30], [13, стр. 318–319]. Растворимость  $UF_4$  в воде составляет при  $0^\circ C$  –  $7,1 \text{ мг/л}$ , при  $25^\circ C$  –  $23,8 \text{ мг/л}$ , при  $60^\circ C$  –  $95,2 \text{ мг/л}$ . Растворимость  $UF_4$  увеличивается с увеличением кислотности: так в 30%  $HF$  она составляет  $230 \text{ мг/л}$ , в 1М  $HCl$  –  $1,4 \text{ г/л}$ , в 6М  $HCl$  –  $9,2 \text{ г/л}$ , в 12М  $HCl$  –  $32,5 \text{ г/л}$  [1, стр. 30]. При осаждении из водных растворов тетрафторид урана выделяется в виде кристаллогидратов, содержание воды в них зависит от температуры осаждения. При комнатной температуре осаждается высший кристаллогидрат  $UF_4 \cdot 2,5H_2O$ , при  $40-60^\circ C$  –  $UF_4 \cdot 1,5H_2O$ , а при  $92^\circ C$  –  $UF_4 \cdot 0,5H_2O$  [1, стр. 31]. Для удаления из тетрафторида урана оставшихся  $0,5$  молей воды необходимо нагревание до  $400^\circ C$  в атмосфере водорода с добавкой  $HF$  для предотвращения окисления  $UF_4$ .

Тетрафторид урана – одно из важнейших соединений в технологии урана: он является исходным продуктом для получения как металлического урана, так и гексафторида урана.

Важнейшим из двойных фторидов является аммонийпентафторид урана  $\text{NH}_4\text{UF}_5$ . При получении его из водных растворов это соединение осаждается без кристаллизационной воды, а сорбированную влагу можно удалить нагреванием до  $50\text{--}60^\circ\text{C}$  на воздухе. Разложение  $\text{NH}_4\text{UF}_5$  начинается при  $150\text{--}180^\circ\text{C}$ , но чистый тетрафторид урана получается только при  $450\text{--}600^\circ\text{C}$  [1, стр. 30].

Гексафторид урана представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с плотностью  $5,06\text{ г/см}^3$ . Он возгоняется при  $56,54^\circ\text{C}$  и  $760\text{ мм Нг}$ . Тройная точка соответствует  $64,02^\circ\text{C}$  и  $1134\text{ мм Нг}$ . При комнатной температуре упругость паров  $\text{UF}_6$  составляет около  $120\text{ мм Нг}$ . Вследствие высокой летучести гексафторид урана нашел широкое применение при обогащении урана изотопом  $\text{U}^{235}$  газодиффузионным и газоцентрифужным методами. Получается гексафторид урана при действии фтора на тетрафторид урана или на оксиды урана:

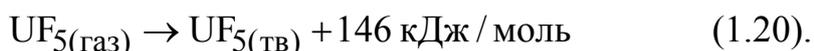
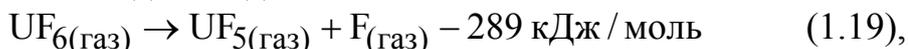


Гексафторид урана может быть получен также при действии кислорода на тетрафторид урана при  $600\text{--}900^\circ\text{C}$ :

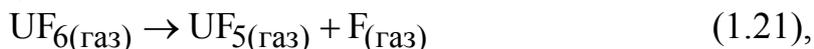


Кристаллическая структура гексафторида урана представляет собой типичную молекулярную решетку из правильных симметричных октаэдров. Симметричная структура молекулы гексафторида урана объясняет отсутствие ассоциации молекул  $\text{UF}_6$ . Газообразный гексафторид урана очень хорошо подчиняется законам идеального газа.

Гексафторид урана – весьма реакционноспособное вещество. Он является хорошим фторирующим агентом. Механизм реакции фторирования включает две стадии:



Следовательно, эффективная энергия диссоциации первой связи, рассчитанная для реакции:



равна  $143\text{ кДж/моль}$ . Выделяющийся атомарный фтор, взаимодействуя со многими металлами, образует высшие фториды. Низшие фториды

(например  $\text{PF}_3$ ,  $\text{SF}_4$ ) фторируются до высших ( $\text{PF}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ). Низшие оксиды превращаются в оксид-фториды (например  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ).

Водой гексафторид урана гидролизуется по реакции:

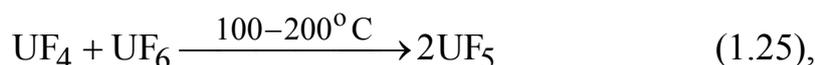


При взаимодействии гексафторида урана с парами воды наряду с уранилфторидом образуется комплексное соединение гексафторида урана с водой и фтороводородом, которое полностью превращается в уранилфторид при нагревании до  $180^\circ\text{C}$ .

Фториды (например  $\text{CsF}$ ,  $\text{RbF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ) взаимодействуют с  $\text{UF}_6$  с образованием гептафторокомплексов  $(\text{UF}_7)^-$  и октофторокомплексов  $(\text{UF}_8)^{2-}$  [12, стр. 329]. Отмечается также образование комплексов  $\text{UF}_6 \cdot 3\text{AgF}$ ,  $\text{UF}_6 \cdot n\text{NaF}$  ( $n=1, 2, 3$ ),  $\text{UF}_6 \cdot 3\text{KF}$  [1, стр. 37].

Для гексафторида характерны реакции восстановления, в результате которых получают тетрафторид и промежуточные фториды урана. [1, стр. 36].

Промежуточные фториды урана ( $\text{U}_4\text{F}_{17}$ ,  $\text{U}_2\text{F}_9$ ,  $\text{UF}_5$ ) могут быть получены также при взаимодействии тетрафторида и гексафторида урана.



Данные реакции обратимы, образовавшиеся промежуточные фториды при повышении температуры диспропорционируют с образованием исходных веществ. Промежуточные фториды получают в процессе фторирования тетрафторида урана. В глубине слоя тетрафторида концентрация фтора ниже, чем на поверхности, концентрация же  $\text{UF}_6$  может быть достаточна для образования промежуточных фторидов из  $\text{UF}_4$  и  $\text{UF}_6$ .

Все промежуточные фториды урана – кристаллические вещества,  $\text{U}_4\text{F}_{17}$  и  $\text{U}_2\text{F}_9$  – черного цвета,  $\alpha\text{-UF}_5$  – серовато-белого цвета и  $\beta\text{-UF}_5$  – бледно-желтого цвета. Плотности  $\text{U}_4\text{F}_{17}$ ,  $\text{U}_2\text{F}_9$ ,  $\alpha\text{-UF}_5$  и  $\beta\text{-UF}_5$  составляют 6,94, 7,06, 5,81 и 6,45 г/см<sup>3</sup> соответственно. Для пентафторида урана возможен переход  $\beta$ -оидификации в  $\alpha$ -модификацию при температуре выше  $120^\circ\text{C}$  и парциальном давлении

гексафторида урана выше 1,76 мм Нг.  $U_4F_{17}$  и  $U_2F_9$  диспропорционируют раньше точки плавления.  $UF_5$  плавится ниже  $400^\circ C$  с разложением. Наименьшее давление паров гексафторида урана наблюдается над  $U_4F_{17}$ , наибольшее – над  $UF_5$ . Зависимость равновесного парциального давления гексафторида урана над промежуточными фторидами от обратной температуры представлена на рис. 1.2. Наиболее устойчив из промежуточных фторидов  $U_4F_{17}$ , при  $300^\circ C$  над ним давление паров  $UF_6$  всего 1,5 мм Нг, а над  $\alpha-UF_5$  – около 400 мм Нг.

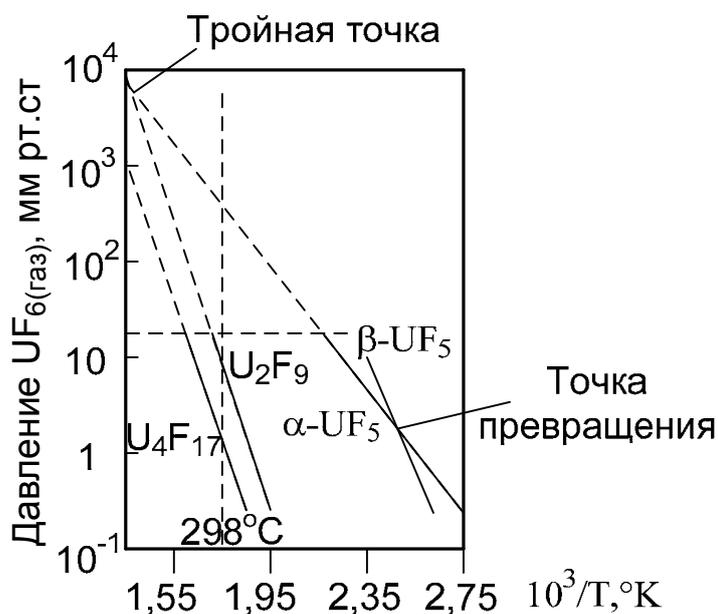


Рис.1.2. Парциальное давление гексафторида над промежуточными фторидами урана

Для промежуточных фторидов характерным свойством является гидролиз, сопровождаемый диспропорционированием. Пентафторид урана гидролизуется почти так же быстро, как и гексафторид:



Соединение  $U_2F_9$  более устойчиво, в воде черная окраска его сохраняется в течение часа.  $U_4F_{17}$  еще менее реакционноспособен, чем  $U_2F_9$  [1, стр. 34].

Промежуточные фториды могут возникать при взаимодействии металлических деталей с парами гексафторида урана. Они обнаруживаются в продуктах коррозии газоцентрифужных установок [12, стр. 321].

## 1.2 СОЕДИНЕНИЯ УРАНА, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В водных растворах уран наиболее устойчив в состоянии окисления  $6+$  в виде иона уранила  $UO_2^{2+}$ . В меньшей степени для него характерно состояние  $U^{4+}$ , но он может находиться даже в виде  $U^{3+}$ . Состояние окисления  $U(V)$  может существовать как ион  $UO_2^+$ , но все-таки это состояние редко наблюдается из-за склонности к диспропорционированию и гидролизу. Из растворов  $U^{3+}$ ,  $U^{4+}$ , и  $UO_2^{2+}$  получено большое число твердых соединений.

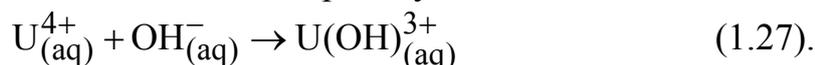
### 1.2.1 ТРЕХВАЛЕНТНЫЙ УРАН $U^{3+}$

Водные растворы  $U^{3+}$  можно легко получить растворением трихлорида урана в воде. Можно также уран, находящийся в более высоких состояниях окисления, электролитически восстановить на ртутном катоде. За электролизом удобно наблюдать по окраске раствора в свете лампы накаливания: растворы  $U(IV)$  окрашены в зеленый цвет, тогда как растворы  $U(III)$  – в виннокрасный. Из полученного раствора сульфата урана (III) можно осадить октагидрат  $U_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  путем добавления этанола при перемешивании. При введении щавелевой кислоты или оксалата аммония осаждается соединение розового цвета – оксалат урана (III) –  $U_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$ . Водные растворы  $U^{3+}$  неустойчивы, уран (III) реагирует с водой, образуя водород и  $U^{4+}$ .

Добавлением сульфатов щелочных металлов или таллия к раствору сульфата урана (III) выделены сульфатные комплексы различного состава, например  $K_2SO_4 \cdot U_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ .

### 1.2.2 ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫЙ УРАН $U^{4+}$

В водных растворах  $U^{4+}$  частично гидролизуеться:



Изменение свободной энергии этого процесса составляет – 76,1 кДж/моль.

Присоединение ионов  $OH^-$  к  $U^{4+}$  сопровождается большим положительным изменением энтропии системы (+ 217,6 Дж/моль · К).

Ионы с меньшим зарядом  $U(OH)^{3+}$  проявляют тенденцию к ориентации молекул воды в значительно меньшей степени, чем ион  $U^{4+}$ . Это приводит к повышению степени неупорядоченности в системе и, следовательно, к увеличению энтропии системы.

Многие соли урана (IV) выделены в твердом виде из растворов путем осаждения или выпаривания. Большинство солей окрашены в цвета от светло-зеленого до темно-зеленого, за исключением безводного  $U(C_2O_4)_2$  сине-фиолетового цвета [12, стр. 351–354].

Из растворимых солей  $U^{4+}$  технологическое значение имеет сульфат. При выделении из водного раствора образуются два гидрата: октагидрат  $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$  и тетрагидрат  $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Октагидрат выделяется из слабокислых, а тетрагидрат – из сильнокислых растворов.

Сульфат урана (IV) гидролитически расщепляется водой уже при комнатной температуре с образованием малорастворимого основного сульфата  $UOSO_4 \cdot 2H_2O$ :



Однако уже в 0,1N растворе серной кислоты гидролиз малозаметен. Сильнокислые растворы сульфата урана (IV) вполне устойчивы и лишь слегка окисляются кислородом воздуха. Скорость окисления обратно пропорциональна квадрату концентрации водородных ионов. Окислители (хлор, азотная кислота, двуокись марганца) окисляют уран (IV) до урана (VI).

Сульфат урана (IV) – координационно ненасыщенное соединение и может образовать комплексные соединения  $2U(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot nH_2O$  и  $U(SO_4)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot nH_2O$ . При обработке твердого сульфата плавиковой кислотой сначала происходит растворение осадка с образованием комплекса  $H_2[U(SO_4)_2F_2]$ , а затем при последующем добавлении плавиковой кислоты образуется нерастворимый тетрафторид урана.

В технологической практике используется так же образование малорастворимых в кислотной среде соединений четырехвалентного урана: фосфата  $U(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  ( $n=0, 4, 6$ ) и оксалата  $U(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$  ( $n=0, 1, 2, 6$ ).

### 1.2.3 ПЯТИВАЛЕНТНЫЙ УРАН $UO_2^+$

Пятивалентное состояние – наименее устойчивое состояние окисления урана в растворе. Установлено, что ион ураноил  $UO_2^+$  относительно устойчив в узком интервале кислотности при  $pH \approx 2$ . В

этих условиях  $\text{UO}_2^+$  лишь незначительно диспропорционирует на  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ . Растворы  $\text{UO}_2^+$  миллимолярной концентрации могут быть приготовлены из растворов  $\text{UO}_2^{2+}$  электролитическим восстановлением, а так же восстановлением цинковой амальгамой или водородом, а также растворением  $\text{UCl}_5$  в воде.

Показано, что состояние  $\text{U(V)}$  – промежуточная форма в фотохимических реакциях окисления  $\text{U(IV)}$ , а также при фотохимическом восстановлении  $\text{U(VI)}$ . Фотоактивированные ионы уранила при взаимодействии с сахарозой восстанавливаются до  $\text{UO}_2^+$  с последующим диспропорционированием на  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Изучение гидролитического поведения  $\text{UO}_2^+$  сильно затруднено из-за узкого интервала pH (2,0–4,0), в котором ионы  $\text{UO}_2^+$  достаточно устойчивы. Полагают, что константа кислотной диссоциации  $\text{UO}_2^+$  значительно меньше  $10^{-3}$ . Небольшая степень гидролиза согласуется со свойствами большого положительного иона.

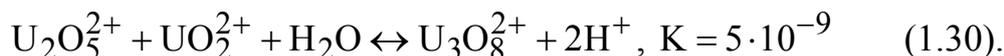
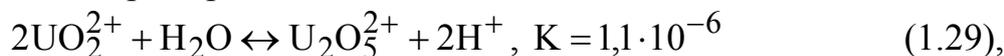
Пока не выделено твердых соединений иона  $\text{UO}_2^+$ . Известны только галогениды  $\text{UO}_2\text{Cl}$  и  $\text{UO}_2\text{Br}$ , полученные в транспортной реакции. Считают, что образование комплексов типа  $\text{UF}_6^-$ ,  $\text{HCl}_6^-$  или  $\text{UBr}_6^-$  приводит к стабилизации состояния  $\text{U(V)}$  [12, стр. 354–355].

#### 1.2.4 ШЕСТИВАЛЕНТНЫЙ УРАН $\text{UO}_2^{2+}$

Состояние окисления урана  $6^+$  наиболее устойчиво в водных растворах.  $\text{U(VI)}$  в водных растворах существует в виде иона уранила  $\text{UO}_2^{2+}$ . Структурные данные по твердым соединениям уранила, например  $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  подтверждают существование иона  $\text{UO}_2^{2+}$  в виде линейной группировки. Рентгеновские исследования уранилиодата показали, что угол  $\text{O-U-O}$  составляет не точно  $180^\circ\text{C}$ , а  $176^\circ\text{C}$ .

Широко изучен гидролиз уранила. Растворы солей уранила имеют кислую реакцию (0,02 м раствор соли уранила имеет pH=2,9). Известно также, что в водных растворах солей уранила растворяются большие количества триоксида урана. Для объяснения этих фактов, а также факта резкого повышения электропроводности очень разбавленных

растворов по сравнению с другими солями этого типа предполагается существование полимерных частиц  $\text{UO}_2(\text{UO}_3)^{2+}$ . Образование полимерных форм подтверждено, но считается, что частицы, содержащие более трех атомов урана, имеют несущественное значение, а существование тримера считается доказанным:



Подтверждено также присутствие отрицательно заряженных полярных частиц  $[\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_3]^-$  и  $[\text{U}_3\text{O}_8(\text{OH})_4]^{2-}$ .

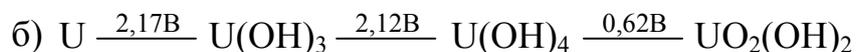
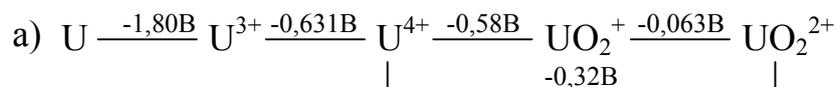
Начальная стадия внедрения гидроксильных ионов есть продолжение гидролиза:



При изучении зависимости понижения температуры замерзания водного раствора уранилфторида от концентрации сделан вывод, что это соединение по существу не ионизовано и проявляет сильную тенденцию к ассоциации. Константа димеризации уранилфторида составляет примерно 1,5.

Растворы солей уранила имеют желтую окраску и флуоресцируют. Это явление широко используется в аналитической практике. Вероятность перехода от одной степени окисления к другой определяется значениями окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП). Их значения для различных ионов урана приведены на рис. 1.3.

Реакция  $\text{U}^{3+} \leftrightarrow \text{U}^{4+} + \bar{e}$  при температуре  $25^\circ\text{C}$  в 1М  $\text{HClO}_3$  имеет стандартный потенциал, равный  $-0,631$  вольт, а в 1М  $\text{HCl}$   $-0,640$  вольт.



*Рис.1.3 Стандартные потенциалы в 1М хлорной кислоте при  $25^\circ\text{C}$  (а) и в щелочном растворе (б).*

Различия между ними объясняются слабым комплексообразованием урана (IV) с ионами  $\text{Cl}^-$ . Потенциал полуреакции  $\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e}$  в 1М  $\text{HCl}$  равен  $-0,334$  В. Стандартный потенциал в сернокислой среде сильно сдвигается в отрицательную область (до  $-0,407$  В), что свидетельствует о

значительном комплексообразовании U(IV) с ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  [15, стр. 196].

Рассмотрим свойства основных солей уранила, используемых в технологических процессах.

#### 1.2.4.1 НИТРАТ УРАНИЛА

Безводный нитрат уранила получают осторожным нагреванием в вакууме при  $165^\circ\text{C}$  промежуточного продукта  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2$ . Безводный нитрат уранила – светло-желтый кристаллический порошок, при длительном нагревании в вакууме при  $170\text{--}200^\circ\text{C}$   $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  постепенно теряет  $\text{NO}_2$ , темнеет и превращается в красный триоксид урана.

Нитрат уранила образует несколько кристаллогидратов. Гексагидрат  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – кристаллическое вещество с ромбической решеткой, имеет ярко-желтый цвет с зеленоватым оттенком, плотность  $2,742 \text{ г/см}^3$ . Кристаллизуется гексагидрат из растворов, содержащих менее 30%  $\text{HNO}_3$ . При  $59,5^\circ\text{C}$  гексагидрат плавится, разлагаясь с выделением твердой фазы  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и образованием раствора с меньшим содержанием  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , чем в гексагидрате.

Тригидрат нитрата уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется из растворов с концентрацией азотной кислоты 32–53%. Он представляет собой кристаллы триклинной сингонии лимонно – желтого цвета плотностью  $2,93 \text{ г/см}^3$ .

Дигидрат  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  получается при упаривании и охлаждении водных растворов с содержанием более 54%  $\text{HNO}_3$ . Дигидрат образует кристаллы моноклинной сингонии лимонно-желтого цвета плотностью  $3,35 \text{ г/см}^3$ .

Все кристаллогидраты нитрата уранила хорошо растворяются в воде (56% по нитрату уранила). Растворимость нитрата уранила падает с увеличением концентрации азотной кислоты и нитратов.

Нитрат уранила легко растворим в эфирах, спиртах, альдегидах, кетонах и нерастворим в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде. Растворимость уранилнитрата в некоторых органических соединениях сравнима с растворимостью его в воде, что делает возможным экстракционное выделение урана из водных растворов. При этом в органическую фазу переходят гидраты уранилнитрата с содержанием от

двух до четырех молекул воды (например,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

Уранилнитрат образует сольватные комплексы с нейтральными фосфоорганическими соединениями: алкилфосфатами, алкилфосфонатами, алкилфосфинатами и фосфиноксидами. Наибольшее промышленное применение из них имеет комплекс уранилнитрата с трибутилфосфатом (ТБФ)  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ .

#### 1.2.4.2 СУЛЬФАТ УРАНИЛА

Кроме безводного сульфата уранила известно девять кристаллогидратов с содержанием воды от 0,5 до 4 молекул на одну молекулу сульфата уранила. Наиболее устойчивыми гидратами являются моногидрат и тригидрат.

Тригидрат сульфата уранила кристаллизуется из водных или слабокислых растворов сульфата уранила (при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4 < 30\%$ ). Тригидрат представляет собой желто-зеленые кристаллы ромбической сингонии с теоретической плотностью  $3,88 \text{ г/см}^3$ .

Моногидрат кристаллизуется из сильнокислых растворов уранилсульфата (при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 30 - 45\%$ ). Сульфат уранила хорошо растворим в воде, его растворимость уменьшается с ростом концентрации серной кислоты (см. рис. 1.4).

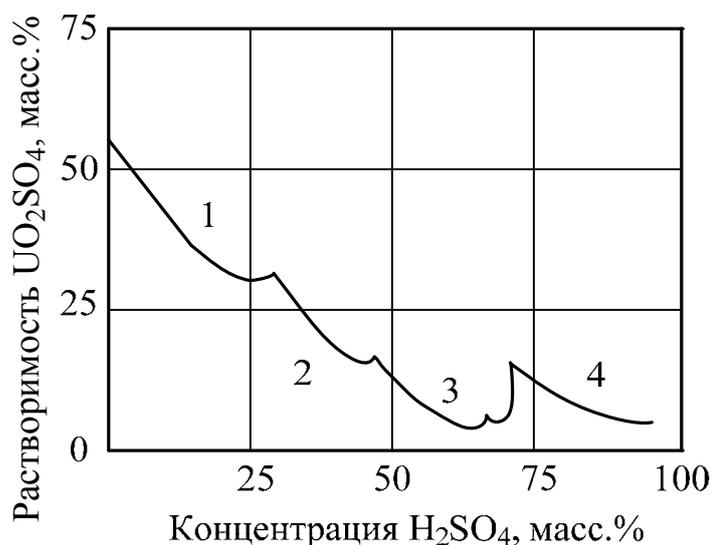
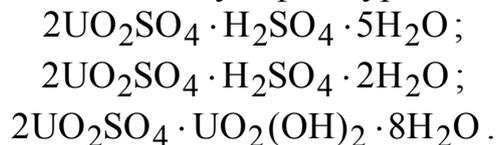


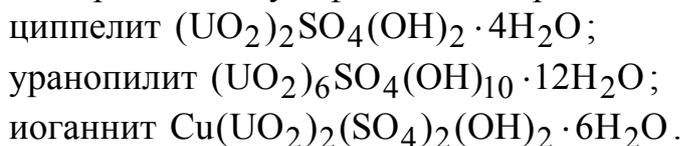
Рис. 1.4. Влияние концентрации серной кислоты на растворимость сульфата уранила ( $25^\circ\text{C}$ ). Состав донной фазы: 1 -  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; 2 -  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 3 -  $2\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 4 -  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

Безводный сульфат уранила получают дегидратацией кристаллогидратов при 300°C. Он имеет две кристаллические модификации  $\alpha$  –  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  (ромбической сингонии) и  $\beta$  –  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  (моноклинной сингонии). Плотность их 5,0 и 5,24 г/см<sup>3</sup> соответственно.

Известны кислые и основные сульфаты уранила типа:



В природе встречаются сульфатные минералы:



Уранил в сульфатных средах склонен к образованию комплексных соединений. В слабокислых растворах при pH=1–2 образуются дисульфатные и трисульфатные комплексные анионы  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  и  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ , которые хорошо извлекаются анионитами и экстрагируются аминами. Изучены комплексные сульфаты аммония, калия, лития, рубидия, цезия и магния.

При обработке раствора нитрата уранила олеумом образуются желтые кристаллики персульфата уранила  $\text{UO}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Если тиосульфат натрия обработать раствором нитрата уранила, в осадок выделится тиосульфат уранила  $\text{UO}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Сульфат уранила обладает высокой термической стойкостью, разлагаясь на триоксид урана и серный ангидрид лишь при температуре темно-красного каления, сульфаты алюминия, железа и некоторых других примесей разлагаются на оксиды и серный ангидрид при более низкой температуре (500–600°C), что позволяет регенерировать часть серной кислоты после сульфатизации [1, стр. 40–41].

#### 1.2.4.3. ФТОРИД УРАНИЛА

При растворении триоксида урана в плавиковой кислоте получается раствор уранилфторида, при испарении воды из него можно получить кристаллогидрат  $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Безводный уранилфторид получается при действии на триоксид урана газообразным фтороводородом при

300–500°C. Теоретическая плотность  $\text{UO}_2\text{F}_2$  составляет 6,37 г/см<sup>3</sup>, насыпная плотность равна 2,55 – 2,95 г/см<sup>3</sup>.

Уранилфторид легко растворим в спирте и ацетоне, но нерастворим в эфире и в изоамиловом спирте. Уранилфторид хорошо растворим в воде (растворимость при 25°C – 65,6% масс). Растворимость уранилфторида резко уменьшается с увеличением концентрации плавиковой кислоты. При концентрациях HF 11,9%; 20,7% и 32,5% масс. растворимость  $\text{UO}_2\text{F}_2$  составляет соответственно 31,9%; 23% и 1,4% масс.

При растворении уранилфторида в плавиковой кислоте образуются фторидные комплексы типа  $\text{UO}_2\text{F}_n^{2-n}$ , где n изменяется от 1 до 3. Константа образования иона  $\text{UO}_2\text{F}^+$  из  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{F}^-$  составляет  $3,9 \cdot 10^4$ , иона  $\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$  –  $3,1 \cdot 10^{10}$  [12, стр. 369].

Для уранилфторида характерны реакции восстановления. При прокаливании на воздухе уранилфторид превращается в закись-окись урана, а в вакууме при повышенной температуре – в диоксид, закись-окись и тетрафторид урана. Восстановление уранилфторида водородом протекает с заметной скоростью при 500–700°C:



#### 1.2.4.4. КАРБОНАТЫ УРАНИЛА

При карбонатном выщелачивании урановых руд получают уранилтри-карбонатные комплексы натрия и аммония  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  и  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ .

При термическом разложении аммонийуранилтрикарбоната совместно с уранатом и диуранатом выделяется карбонат уранила.  $\text{UO}_2\text{CO}_3$  – кристаллическое вещество светло-желтого цвета с плотностью 5,24 г/см<sup>3</sup>. Минеральными кислотами он разлагается с образованием соответствующей соли уранила и выделением углекислоты, со щелочами образует полиуранаты. Полное термическое разложение  $\text{UO}_2\text{CO}_3$  на оксиды наступает при 515°C. Гидратированный карбонат уранила получают из концентрированных растворов нитрата уранила под давлением  $\text{CO}_2$  при 140°C.

Комплексные уранилкарбонаты щелочных металлов и аммония образуются при взаимодействии соответствующих карбонатов и бикарбонатов с гидроксидом уранила, полиуранатами и растворимыми солями уранила, например:



При избытке карбонат-ионов в содовой среде образуется натрийуранил-трикарбонат, являющийся наиболее стабильным соединением из уранил-карбонатов.

Карбонатный комплексный анион обладает большой прочностью. Константа образования  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  из  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  составляет  $2 \cdot 10^{18}$ . В водных растворах трикарбонатный комплексный анион частично гидролизуется, при разбавлении растворов до концентрации 0,001М заметное количество урана осаждается в виде полиуранатов. Растворимость натрийуранилтрикарбоната уменьшается с возрастанием ионной силы раствора, а также с повышением температуры (см. рис. 1.5).

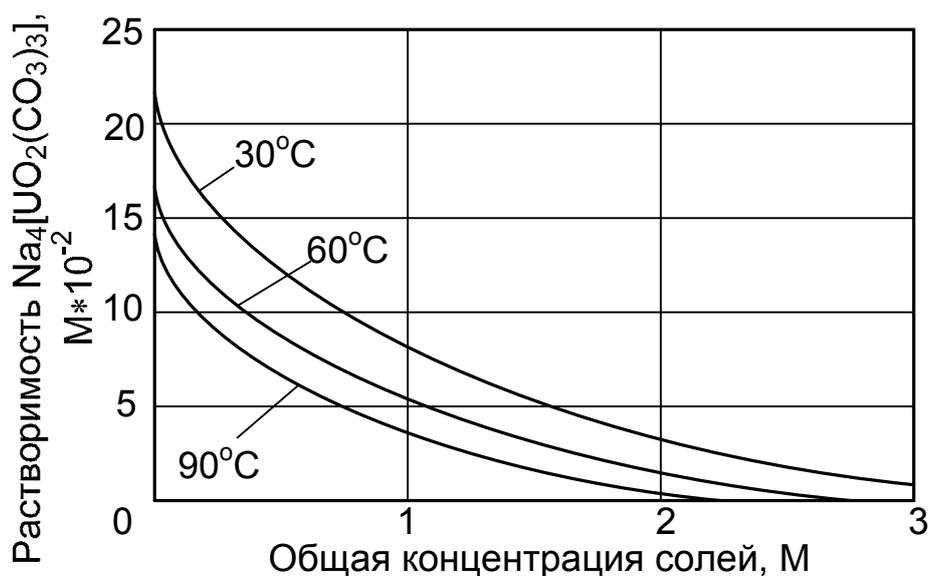
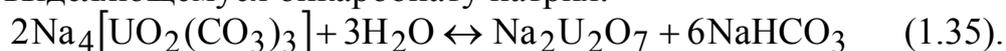


Рис. 1.5 Влияние температуры и солевого состава водных растворов на растворимость натриевого трикарбоната уранила.

При насыщении растворов уранила углекислотой можно получить дикарбонатный комплекс  $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Он отличается большой растворимостью (1415 г/л при 18°C).  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  – желтый кристаллический продукт, выделяющийся без кристаллизационной воды. При нагревании до 400°C он разлагается на уранат натрия и соду. В сильнощелочных средах ( $\text{pH} > 13$ )

натрийуранилтрикарбонат разрушается с образованием полиураната натрия. При действии кислот (в зависимости от конечного значения pH) образуются или раствор соли уранила или осадок полиуранатов. К нагреванию растворы натрийуранилтрикарбоната устойчивы: начинающийся в первые моменты гидролиз быстро прекращается благодаря выделяющемуся бикарбонату натрия:



При концентрации карбоната 3–5% равновесие сдвинуто практически нацело в сторону образования натрийуранилтрикарбоната. Шестивалентный уран в содовых растворах может быть восстановлен до четырехвалентного урана такими восстановителями как гидросульфит натрия, цинк, амальгама натрия, водород под давлением, а также электролизом. При этом образуется осадок гидратированного диоксида урана.

Большой интерес представляет аммонийуранилтрикарбонат. Он довольно хорошо растворим в воде, при большом избытке карбоната аммония из раствора можно выделить аммонийуранилтрикарбонат в виде кристаллов моноклинной системы с плотностью 2,77 г/см<sup>3</sup>, эти кристаллы оптически двуосны.

Таблица 1.1.

Растворимость аммонийуранилтрикарбонатного комплекса в водных растворах карбоната аммония

Концентрация (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , % масс.		0	1	3	7	15	25	35
Растворимость соли, г/л	40°C	104,6	80,3	53,2	22,6	5,8	1,7	0,4
	50°C	119,3	94,7	65,7	30,5	8,2	2,7	0,5

В отличие от натриевого комплекса с повышением температуры растворимость аммонийного комплекса увеличивается. Растворимость аммонийуранилтрикарбоната резко уменьшается по мере увеличения концентрации карбоната аммония в растворе (см. табл. 1.1.).

Кислота и щелочь разрушают аммонийуранилтрикарбонат с образованием растворов уранила и осадка полиураната соответственно. Комплекс устойчив в тех же пределах pH, что и натриевый трикарбонат уранила.

Кипячение водных растворов аммонийуранилтрикарбоната приводит к быстрому разрушению его с получением осадка урана сложного состава. Этот осадок неустойчив к нагреванию, при 300–500°C он разлагается с образованием триоксида урана, аммиака, углекислоты и воды. Прокаливание кристаллов при более высокой температуре (700–

800°C) без доступа воздуха приводит к образованию диоксида урана [1, стр. 41–44].

#### 1.2.4.5. ОКСАЛАТ УРАНИЛА

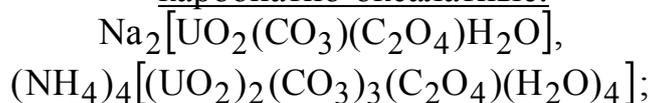
При действии щавелевой кислоты на растворы солей уранила осаждается тригидрат оксалата уранила  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – кристаллы моноклинной сингонии желто-зеленого цвета с теоретической плотностью  $3,07 \text{ г/см}^3$ . Растворимость тригидрата в воде при  $15^\circ\text{C}$  – 0,47%, при  $100^\circ\text{C}$  – 3,06% масс.

Известны также гидраты оксалата уранила с одной и двумя молекулами кристаллизационной воды. Безводный оксалат уранила получают дегидратацией гидратов при  $110^\circ\text{C}$ .

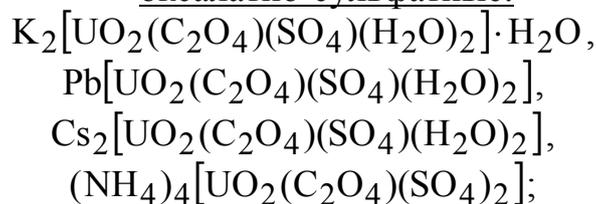
Оксалат уранила легко растворяется в растворах щавелевой кислоты и оксалатов щелочных металлов и аммония с образованием комплексных соединений  $\text{H}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ,  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $\text{Na}_6[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и др.

Известны также смешанные комплексы:

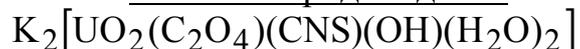
карбонатно-оксалатные:



оксалатно-сульфатные:



оксалатно-роданидные:



Можно отметить так же малорастворимую комплексную соль-триацетатов натрия и уранила  $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , получение которой применялось для разделения урана и плутония от продуктов деления.

Ион уранила образует растворимые комплексы со многими органическими соединениями: яблочной, лимонной, янтарной, гумусовыми кислотами и др. Образование этих комплексов увеличивает миграционную способность урана в геохимических процессах.

## 2. ОБЩАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ УРАНОВЫХ РУД

При переработке руд используются пирометаллургические и гидрометаллургические процессы. Высокотемпературные пирометаллургические процессы являются основными процессами в черной металлургии и в цветной металлургии при получении меди, цинка, свинца и др. металлов. В технологии урана и других редких металлов основная роль отводится гидрометаллургическим методам, так как содержание урана, тория, редкоземельных элементов, тантала и ниобия, молибдена, золота, платиноидов в рудах мало и применение пирометаллургических процессов не имеет смысла.

Гидрометаллургические процессы заключаются в извлечении (выщелачивании) металлов из руд, концентратов, производственных полупродуктов и отходов при их обработке водными растворами химических реагентов с последующим выделением из полученных растворов металла или его химических соединений. Гидрометаллургические процессы обладают рядом преимуществ.

Во-первых, их применение обеспечивает избирательное извлечение металлов из бедных и труднообогатимых руд с минимальными затратами реагентов в простой аппаратуре при низких температурах. В некоторых случаях возможно извлечение металлов в раствор непосредственно из рудного тела, например, при подземном выщелачивании урана и меди из руд. Так как богатые руды постепенно выработываются, в эксплуатацию вводятся все более бедные и сложные руды. В связи с этим значение гидрометаллургии возрастает. Для бедных руд высокое извлечение металла из руды во многих случаях может быть достигнуто только сочетанием физических методов обогащения (флотация, гравитационное и радиометрическое обогащение и др.) с гидрометаллургическими операциями, в результате которых получают химический концентрат. Гидрометаллургические методы можно использовать и для переработки техногенных месторождений (хвосты обогатительных фабрик, старые отвалы), что в некоторых случаях может быть рентабельнее переработки имеющихся месторождений.

Во-вторых, при использовании гидрометаллургических процессов можно осуществить комплексную переработку сырья с высоким извлечением многих ценных составляющих. Примерами могут служить совместное извлечение на различных месторождениях урана и молибдена, урана и ванадия, урана и циркония, урана и фтористого водорода, урана, тория, редкоземельных элементов, титана, тантала и ниобия.

В третьих, экономическая эффективность гидрометаллургических процессов возросла в связи с разработкой и внедрением таких селективных методов извлечения, как ионообменные процессы, экстракция, использование бесфильтрационных схем, автоклавного окислительного выщелачивания и т.д.

В четвертых, замена пирометаллургических процессов гидрометаллургическими улучшает условия труда, снижая энергопотребление, пылеобразование, а также резко сокращает загрязнение атмосферы вредными сбросами. Общая схема гидрометаллургического передела представлена на рис. 2.1. Она включает следующие стадии.

1. Добыча руды.

2. Подготовка руды к выщелачиванию.

Здесь предусматриваются следующие операции:

а) механическая обработка рудного материала (дробление, измельчение) с целью раскрытия ценных минералов;

б) физическое обогащение бедных руд с использованием гравитационного обогащения, радиометрической сортировки, флотации, электромагнитной сепарации;

в) изменение химического состава руды для перевода труднорастворимых минералов в растворимые; такие операции называют разложением или вскрытием рудного материала; к ним относятся окислительный обжиг, сульфатизирующий и хлорирующий обжиг, спекание или сплавление с солями или щелочными реагентами (содой, известью, хлоридами и др.).

3. Выщелачивание.

На этой операции осуществляется перевод металла из руды (или продукта, полученного при подготовительных операциях) в водный раствор.

4. Разделение твердой и жидкой фаз.

Эта стадия включает операции сгущения, фильтрации, отмывки твердой фазы от полученного при выщелачивании продукционного раствора.

5. Выделение урана из растворов (в некоторых случаях – пульп), полученных при выщелачивании. Для этого используются: химическое осаждение, ионообменные процессы, экстракция.

6. Аффинаж (тонкая очистка) соединений урана.

7. Получение оксидов урана.

8. Получение тетрафторида урана.

9. Получение гексафторида урана.

10. Получение металлического урана.

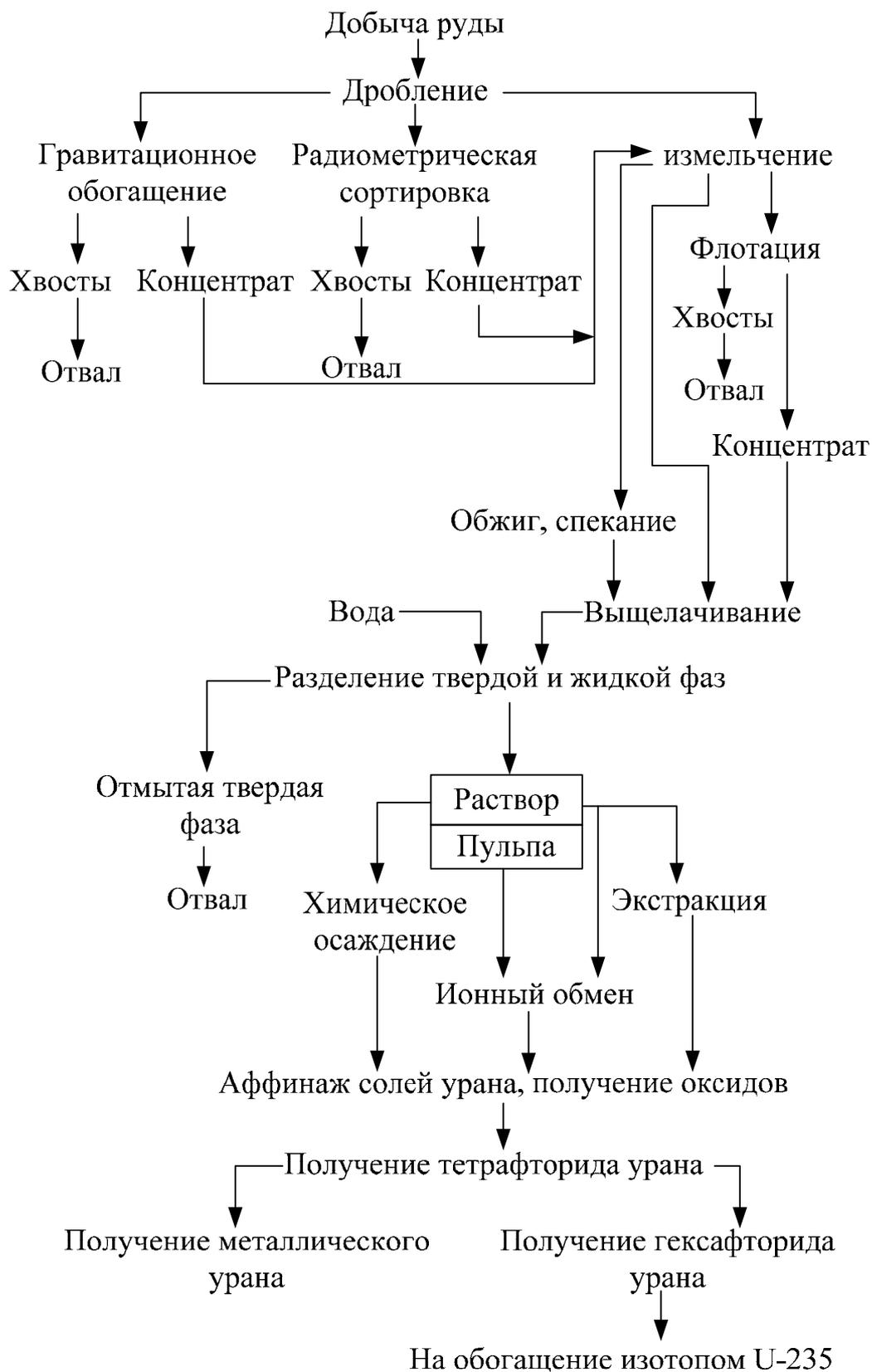


Рис.2.1 Общая схема переработки урановых руд

### 3. ДОБЫЧА РУДЫ

#### 3.1. ОБРАЗОВАНИЕ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Схематично процесс образования рудных месторождений урана можно представить следующим образом. Образующаяся в глубине земной коры или в верхних слоях мантии магма, двигаясь вверх, внедряется в земную кору и, не достигнув поверхности земли медленно остывает и кристаллизуется. При этом запас тепловой энергии магмы в значительной мере уменьшается за счет выплавления горных пород, через которые продвигается магма.

Магма представляет собой сложный, преимущественно силикатный, расплав мантийного вещества, а также пограничных с мантией слоев земной коры. Этот расплав насыщен растворенными в нем летучими компонентами: водой, углекислотой, сероводородом и другими соединениями. Вследствие высокого сродства к кислороду, уран в высокотемпературной магме находился в виде диоксида.

При остывании магмы происходила кристаллизация отдельных соединений и их комплексов – минералов.

В первую очередь кристаллизуются соединения, обладающие высокими температурами плавления и присутствующие в магме в большом количестве (выше растворимости их в расплаве).

На первой стадии кристаллизации, которая называется «первоначальной кристаллизацией» при температуре 800–900°C из магмы выпадают «мафические» элементы, названные по символам двух основных кристаллизующихся элементов, то есть магний, железо и примеси, изоморфные с ними. Редкие металлы присутствуют в магме в малом количестве, причем они неизоморфны с магнием и железом, поэтому на этой стадии они остаются в расплаве. Это обстоятельство объясняет то явление, что основные породы, содержащие оксиды магния и малые количества кремнезема, практически не содержат уран и другие редкие металлы.

На следующей стадии кристаллизации, называемой «главной кристаллизацией», при 300–500°C из магмы выпадают «сиалические» элементы (то есть кремний, алюминий, кальций, калий и изоморфные с ними элементы). Так как редкие металлы неизоморфны и с сиалическими элементами, то они и на этой стадии оставались в расплаве.

Эти остаточные силикатные расплавы и послужили источником, из которого впоследствии образовались месторождения урана и других редких металлов.

Дальнейший процесс образования минералов урана и других редких металлов может происходить по-разному. При кристаллизации всего остаточного расплава получаются породы, называемые пегматитами. В пегматитах присутствуют совместно большое количество редких элементов, как в виде индивидуальных минералов (уранинит –  $UO_2$ , торит  $ThSiO_4$ , рутил –  $TiO_2$ , циркон –  $ZrSiO_4$  и др.), так и в виде комплексных минералов: ураноторит  $(Th, U, Fe)SiO_4 \cdot nH_2O$ , титанаты, титанониоботанталаты урана, тория, редкоземельных элементов и др. Пегматиты, как породы, образованные при сравнительно высоких температурах, обладают высокой химической устойчивостью. Пегматиты плохо поддаются обогащению, так как они обладают малой контрастностью.

Другой путь фиксации некоторых из редких металлов – образование гидротермальных месторождений. По мере кристаллизации магмы концентрация летучих компонентов в остаточном расплаве возрастает. В определенный момент она достигает предела растворимости и происходит выделение газов. По трещинам и порам газы устремляются в окружающие горные породы, охлаждаются и образуют гидротермальные растворы. Вода в надкритическом состоянии находится в виде сгущенного пара, который при температуре ниже  $374^\circ C$  ( $t_{крит}$ ) под давлением ( $P_{крит} = 220$  атм.) переходит в жидкое состояние. В условиях высоких температур и давлений вода способна растворять многие соединения, не растворимые в обычных условиях. При взаимодействии с остаточным силикатным расплавом способность к растворению увеличивается в том случае, если гидротермальные воды содержат кислоты или карбонаты.

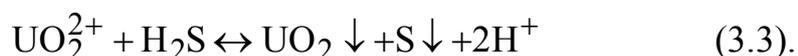
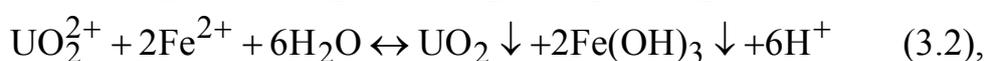
Уран принадлежит к числу элементов, обладающих большой миграционной способностью. Это связано с рядом его физико-химических свойств, среди которых можно отметить:

- 1 - амфотерность урана, в высшем валентном состоянии (+6) он способен давать соединения как основного, так и кислотного характера;
- 2 - переменную валентность урана, что дает ему возможность участвовать в окислительно-восстановительных процессах;
- 3 - большую комплексообразующую способность;
- 4 - изоморфизм, возможность образования смешанных кристаллов или внедрения в кристаллическую решетку соединений многих редких металлов.

Окисленный до шестивалентного состояния уран легко переходит в гидротермальные растворы. Вместе с ураном в гидротермальный раствор переходит часть сульфидов молибдена, железа, золото и

кремниевая кислота в виде коллоидных растворов. Двигаясь по трещинам, гидротермальные растворы поступают в область более низкого давления и постепенно охлаждаются. Под влиянием снижающегося давления и температуры, а также в результате сложного химического взаимодействия с вмещающими породами из гидротермальных растворов осаждаются кварц –  $\text{SiO}_2$ , пирит –  $\text{FeS}_2$ , арсенопирит  $\text{FeAsS}$ , настуран  $x\text{UO}_2 \cdot y\text{UO}_3$ , молибденит –  $\text{MoS}_2$ , самородное золото. Они постепенно заполняют трещины, образуя жилы.

Причинами осаждения могут быть: гидролиз при снижении кислотности, взаимодействие с восстановителями, содержащимися во вмещающих породах. Например,



Из этого следует, что в гидротермальных породах фиксируется только часть из редких металлов (U, Mo, Au). Большинство редких металлов остается в силикатном расплаве.

Описанные процессы развиваются в глубине земной коры под действием внутренних причин, такие процессы называются эндогенными, а минералы, образующиеся при этом, относят к первичным.

Процессы, развивающиеся на поверхности земли под действием внешних причин (вода, воздух, переменные температуры) называются экзогенными.

После формирования коренных пегматитового или гидротермального месторождений отдельные участки их в результате геологических катастроф могут выйти на поверхность земли. В этих условиях коренные породы подвергаются выветриванию, то есть разрушению под действием таких факторов, как суточные и годовые колебания температуры, поверхностные и подземные воды, содержащие кислород и другие растворенные вещества. Разрушающее действие оказывает ветер, а также процессы, связанные с деятельностью микроорганизмов и почвообразованием. Выветривание сопровождается не только механическим разрушением рудого тела и вмещающих пород, но и химическим преобразованием многих минералов. Некоторые элементы, в частности окисленный до шестивалентного состояния уран, могут растворяться слабокислыми или карбонатными водами и переноситься поверхностными или подземными водами на

значительные расстояния. Затем из этих вод уран может осаждаться вследствие гидролиза или восстановления, а также в результате ионообменных процессов с гумусовыми составляющими углей, сланцев, торфов. При интенсивном испарении в мелководных заливах, озерах может происходить осаждение ряда соединений: фосфатов или фторидов кальция. Уран может соосаждаться с ними. Так образовались осадочные месторождения ураноносных фосфоритов Флориды, месторождения урансодержащих флюоритов в штате Юта США.

Широкую известность приобрели уникальные по генезису сорбционно-биогенные скандиево-редкоземельно-урано-фосфорные месторождения, локализующиеся в слоях костных брекчий среди морских глин полуострова Мангышлак в Казахстане. Рудная масса месторождения Меловое представляет собой почти черные глины, насыщенные мелкими костными останками рыб (30–40% объема) и сульфидом железа (до 40%). Содержание урана в руде 0,03–0,07%, а в костном концентрате 0,2% урана, до 1% редкоземельных элементов и до 25%  $P_2O_5$ . Предполагается, что морские организмы гибли в период красного цветения воды, вызываемого взрывным размножением одноклеточных водорослей. Разложение организмов вызвало образование сероводородной среды и контрастного восстановительного барьера, на котором происходило сульфидообразование и осаждение урана, молибдена и других элементов.

Урансодержащие грунтовые воды могут поступать в обширные артезианские бассейны, где на границе зон пластового окисления и восстановительных барьеров формируются пластово-инфильтрационные месторождения роллового типа. Так образовались Шу-Сарысуйская и Сыр-Дарьинская урановые провинции в Казахстане.

Грунтово-инфильтрационное урановое оруденение образуется на нижней границе зон грунтового окисления, развивающихся в краевых частях бассейнов грунтовых вод в периоды тектонической активизации под воздействием вертикальных потоков кислородных вод. При достижении зоной грунтового окисления благоприятных пород, обладающих высоким восстановительным потенциалом, в них у нижней границы зоны формируется рудоконтролирующая окислительно-восстановительная зональность. Например, в Нижнеилийском месторождении (Казахстан) уран находится в угольных пластах с зольностью 16%. Содержание урана от 0,05 до 1–2% масс. Запасы углей около 10 млрд. тонн.

При действии поверхностных вод на продукты выветривания частички пород, устойчивых к растворению (кварц, гранат, рутил, монацит и др.) сносятся атмосферными водами в пониженные участки

рельефа. При этом происходит сортировка переносимого материала по крупности и форме зерен, по прочности, но преимущественно – по плотности. Наиболее тяжелые минералы (золото, монацит) переносятся медленнее и поэтому концентрируются вблизи коренного месторождения. Природное гравитационное обогащение может также происходить на берегу океана в поле действия приливных и прибойных волн. Так образовались россыпные месторождения монацитового песка, содержащие торий и уран, на океанском побережье Бразилии и Индии.

Особый тип представляют собой метаморфогенные (то есть подвергшиеся метаморфозе-превращению) месторождения.

Метаморфизм можно определить как сумму процессов, действующих ниже зоны выветривания и вызывающих перекристаллизацию вещества земной коры. Метаморфизм происходит в твердых горных породах (магматических или осадочных) в результате изменения температуры, давления и химических условий, что может привести к существенному изменению форм нахождения урана и к его миграции [68, стр. 59]. Отмечается значительное увеличение выноса урана в области более низких значений давления и температуры, где он может концентрироваться в благоприятных структурных ловушках [17, стр. 11]. Золотоносные конгломераты Витватерсранда (ЮАР) сложены из кварцевых галек, сцементированных мелкозернистым кварцем, уранинитом, тухолитом, самородным золотом и другими минералами.

В последнее время увеличивается доля запасов урана в полигенных месторождениях в зонах древних несогласий. Они приурочены к зонам древних структурно-стратиграфических несогласий между комплексом древних (2–2,5 млрд. лет) метаморфизованных преимущественно осадочных пород и располагающимися над ними платформенными терригенными отложениями более молодого возраста (около 1 млрд. лет). На границе этих пород может происходить взаимодействие урансодержащих вод, протекающих через проницаемые терригенные отложения с вертикальным потоком вод, поступающих через разломы в древних породах, содержащим восстановительные компоненты. Вследствие большой длительности процесса взаимодействия в узлах пересечения разломов и своеобразных брекчий обрушения могут накопиться значительные массы руды с высоким содержанием урана [17, стр. 54].

В 1999 году в Канаде приступили к добыче богатой руды (21,1%  $U_3O_8$ ) на крупнейшем в мире месторождении МакАртур–Ривер с запасами 845 тыс. тонн урана. В 2000 году на данном месторождении добыто 4,2 тыс. тонн урана [18].

## 3.2. ВАЖНЕЙШИЕ УРАНОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Известно около двухсот урановых и урансодержащих минералов. Они представлены оксидами, силикатами, титанатами, титанотанталониобатами, фосфатами, арсенатами, ванадатами, карбонатами, сульфатами, молибдатами. Большинство минералов имеет вторичное происхождение, то есть они образовались при экзогенных процессах. Приведем основные характеристики некоторых типичных представителей отдельных групп минералов.

### 3.2.1. ПЕРВИЧНЫЕ УРАНОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Уранинит – встречается в пегматитовых породах. В момент образования его состав отвечал формуле  $UO_2$ . С увеличением возраста минерала в нем накапливаются радиоактивные продукты распада вплоть до стабильных изотопов  $Pb^{206}$  и  $Pb^{207}$ , а так же увеличивается содержание  $UO_3$  вследствие окисления, которому способствует радиоактивный распад ( $UO_2 \rightarrow PbO + O$ ). Поэтому состав минерала выражается формулой:  $xUO_2 \cdot yUO_3 \cdot zPbO$ , причем  $y$  и  $z$  увеличиваются с ростом возраста минерала.

Некоторые физические свойства минерала: цвет черный, плотность  $7,6 - 10 \text{ г/см}^3$ , твердость 5–7,6 по десятибалльной шкале Мооса.

Настуран (урановая смолка) – основной минерал урана в гидротермальных месторождениях. Состав минерала отвечает той же формуле:  $xUO_2 \cdot yUO_3 \cdot zPbO$ , но с несколько большим значением «у», соотношение  $U^{4+}$  и  $U^{6+}$  близко к  $U_3O_8$ . Цвет минерала – черный, плотность  $5 - 7,7 \text{ г/см}^3$ , твердость 4–6,3.

Давидит (примерный состав: ~52%  $TiO_2$ , 17%  $FeO$ , 18%  $Fe_2O_3$ , 2%  $UO_3$ , 5%  $P_2O_5$ , 1%  $SiO_2$ , немного V, Th и др.) – титанат железа, урана, РЗЭ. Цвет от серовато-черного до черного, плотность  $4,8 \text{ г/см}^3$ , твердость – 6.

Браннерит – метатитанат урана, тория, иттрия, РЗЭ, железа ( $TiO_2$  – 31–43%,  $UO_2$  – до 24%,  $UO_3$  – до 40%,  $ThO_2$  до 8%,  $Fe_2O_3$  – до 4%,  $CaO$  до 3,5%). Плотность  $4,5 - 5,4 \text{ г/см}^3$ , твердость 4,5–5,5.

Бетафит – титано-тантало-ниобат урана, кальция, железа, тория, РЗЭ. Содержание урана – до 20%. Цвет от зеленовато-бурого до черного, плотность  $3,7 - 5 \text{ г/см}^3$ , твердость – 4.

Коффинит – частично гидролизированный силикат четырехвалентного урана –  $U(SiO_4)_{1-x} \cdot (OH)_{4x}$ . Содержание урана 45–67%. Цвет – черный, бутылочно-зеленый, буровато-зеленый, плотность  $5,1 \text{ г/см}^3$ , твердость 5–6.

### 3.2.2. ВТОРИЧНЫЕ УРАНОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Урановые черни – рыхлые вещества аморфной структуры и переменного состава, с химической точки зрения – это гидратированные оксиды и уранаты. Степень окисления больше, чем у настурана (вплоть до  $UO_3$ ). Содержит много примесей. Содержание урана 8–3,4%, плотность  $3–4,8 \text{ г/см}^3$ , твердость 1–4.

#### Ванадиевая группа.

Карнотит –  $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot (1–3)H_2O$  – двойной ванадат калия и уранила. Минерал ярко-желтого цвета, плотность  $4,5 \text{ г/см}^3$ , твердость 2–2,5.

Тюямунит –  $CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot (4–10)H_2O$  – двойной ванадат кальция и уранила. Цвет – ярко-желтый, плотность  $3,3–4,4 \text{ г/см}^3$ , твердость 1–2.

#### Фосфатная группа.

Отенит –  $CaO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot (8–12)H_2O$ . Цвет – от серовато-желтого до зеленовато-желтого, плотность  $3–3,2 \text{ г/см}^3$ , твердость 2–2,5.

Торбернит –  $CuO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot (8–12)H_2O$ . Присутствие меди меняет цвет минерала на зеленый, плотность  $\sim 3,2–3,6 \text{ г/см}^3$ , твердость 2–2,5.

Парсонит –  $2PbO \cdot UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ . Цвет светло-желтый, присутствие свинца увеличивает плотность до  $5,4–6,2 \text{ г/см}^3$ , твердость 2,3–2,5.

#### Карбонатная группа.

Шрекингерит –  $Na_2Ca_3(UO_2)(CO_3)_3(SO_4)F(OH) \cdot 10H_2O$ . Цвет минерала желтый или зеленый, плотность  $2,5 \text{ г/см}^3$ , твердость 2,5.

#### Силикатная группа.

Уранофан –  $Ca(UO_2)_2Si_2O_7 \cdot 6H_2O$ . Цвет соломенно – желтый, плотность  $4 \text{ г/см}^3$ , твердость 2–3.

Казолит –  $\text{Pb}(\text{UO}_2)\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Цвет – янтарно-охряно-кремово-желтый, плотность  $5,3 - 6 \text{ г/см}^3$ , твердость 4–5.

#### Органическая группа.

Тухолит – соединение углерода и углеводов с ураном, торием, свинцом, РЗЭ (28–60% С, 20–40% летучих углеводов, 7–27% золы, в золе содержится 4–40%  $\text{U}_3\text{O}_8$ , 14–48%  $\text{ThO}_2$ , 15–20%  $\text{PZ}_2\text{O}_3$ ).

Можно отметить ряд отличий первичных минералов от вторичных. Первичные минералы имеют более высокую твердость и химическую прочность, цвет большинства их – черный. Вторичные минералы имеют малую твердость и химическую прочность, они легко вскрываются. Цвет минералов желтый, реже – зеленый.

### 3.3. ОСНОВНЫЕ УРАНОВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Среднее содержание урана в земной коре (так называемый массовый кларк) составляет  $3 \cdot 10^{-4}\%$  масс. В кислых изверженных породах (с большим содержанием  $\text{SiO}_2$ ) содержание урана выше среднего. Так, в гранитах (70%  $\text{SiO}_2$ ) урана содержится  $9 \cdot 10^{-4}\%$ . В основных изверженных породах содержание урана меньше, чем в кислых, например, в базальте (50%  $\text{SiO}_2$ ) –  $3 \cdot 10^{-4}\%$  масс. Среднее содержание урана в осадочных породах в среднем в 2 раза меньше, чем в изверженных и составляет  $2 \cdot 10^{-4}\%$  масс.[1, стр. 49].

Уран содержится в почвах ( $10^{-5} - 10^{-4}\%$  масс.), в воде озер и рек ( $\sim 10^{-8}\%$ ), в морской воде ( $\sim 2 \text{ мг/м}^3$ ). Уран принадлежит к числу рассеянных элементов, поэтому месторождений с высоким содержанием урана сравнительно мало.

Сравнивая цифры различных публикаций по запасам урана, нужно учитывать следующие факторы. Во-первых, степень разведанности, точность оконтуривания рудного тела. В соответствии с классификацией МАГАТЭ по степени разведанности запасы подразделяются на достоверные (RAR), дополнительно оцененные первой категории (EAR-1), дополнительно оцененные второй категории (EAR-II) и прогнозные (SR).

Во-вторых, себестоимость получения урана из руды – в МАГАТЭ используется 5 ценовых категорий: низкая (менее 34 долл/кг), низкая–средняя (34–52 долл/кг), средняя–высокая (52–78 долл/кг), высокая (78–130 долл/кг.) и очень высокая (более 130 долл/кг). Применяются и

другие ценовые градации запасов: до 40 долл/кг, до 80 долл/кг, до 130 долл/кг.

В третьих, дату публикации: в большинстве случаев (но не всегда) в более поздних публикациях цифры запасов урана больше, в среднем прирост запасов опережает добычу урана.

Но не везде: так, запасы урана в США в шестидесятых годах оценивались цифрой 600 тыс. тонн. До 1999 года в США было получено 350 тыс. тонн урана, выработаны самые рентабельные участки. Сейчас запасы урана в США по себестоимости переработки менее 40 долл/кг оцениваются в 104 тыс. тонн, остальные запасы считаются резервными.

Мировые запасы по цене 40 долл/кг составляют 1,2 млн. тонн, а по цене 80 долл/кг – 3,4 млн. тонн [18]. Прогнозные же ресурсы оцениваются в 8,67 млн. тонн [19].

Из-за разнобоя в ценах переработки в публикациях одни авторы сообщают, что на конец 1995 года мировые ресурсы урана 2,565 млн. тонн распределялись следующим образом: Австралия (949 тыс. тонн), Канада (456 т.т), Казахстан (300 т.т), Африка (256 т.т), Узбекистан (165 т.т), Россия и Украина (90 т.т), США (85 т.т), остальные 14 стран – 264 тыс. тонн [4].

В другом источнике указывается, что первые места в мире по запасам (примерно на то же время) занимают Австралия (622 тыс. тонн), Казахстан (439 т.т), Канада (331 т.т), ЮАР (218 т.т), Бразилия (162 т.т), Намибия (156 т.т), США (110 т.т) [21].

В конце октября 2001 года в Париже состоялось совещание объединенной урановой группы Агентства по ядерной энергии Организации экономического сотрудничества и развития (NEA ОЕСД) и Международного Агентства по атомной энергии. В обзоре итогов совещания изложены общие данные о состоянии мировой урановой промышленности в 2000 году (запасы и ресурсы, производство урана и т.д.).

Запасы урана (категории RAR+EAR-I) по цене менее 40 долл/кг 10 стран приведены в таблице 3.1.

Как следует из приведенных данных, более 70% самых дешевых запасов сосредоточено в трех странах – Австралии, Казахстане и Канаде.

Если рассмотреть распределение запасов урана (цена менее 40 долл/кг) по промышленным типам месторождений, то в месторождениях песчаникового типа и в калькретах (мелкозернистые и тонкозернистые пористые породы) сосредоточено 35% урана, в месторождениях типа несогласия – 34% урана, в золотых и медно-золотых месторождениях с попутной добычей урана – 19,6%, в гранитах

месторождения Россинг – 5,1%, в жильных и штокверковых гидротермальных месторождениях – 3,4%.

Таблица 3.1

Разведанные запасы (RAR+EAR-I) по цене менее 40 долл./кг (по состоянию на 01.012001 г.)

№	Страна	Запасы, тыс.т.	%
1.	Австралия	839	35,9
2.	Казахстан	430	18,4
3.	Канада	380	16,2
4.	ЮАР	163	7,0
5.	Узбекистан	137	5,8
6.	Намибия	132	5,6
7.	США	104	4,4
8.	Россия	81	3,4
9.	Бразилия	56	2,4
10.	Нигер	22	0,9
	Всего:	2346	100

Запасы урана по цене менее 80 долл/кг приведены в таблице 3.2

Таблица 3.2

Разведанные запасы (RAR+EAR-I) по цене менее 80 долл./кг

№	Страна	Запасы, тыс.т.	%
1.	Австралия	863	25
2.	Казахстан	628	18,2
3.	Канада	437	12,7
4.	ЮАР	300	8,7
5.	Бразилия	262	7,6
6.	Намибия	253	6,8
7.	Россия	172	5,0
8.	Узбекистан	137	4,0
9.	США	104	3,0
10.	Другие страны	313	9,1
	Всего:	3451	100

Интересно отметить, что почти 90% урана сосредоточено в трех типах месторождений, причем только для одного из них (месторождения типа несогласия) характерны высокие содержания урана (более 1%), а для двух других – низкие (менее 0,1%).

На 01.01.2001 года ресурсы EAR-II составляют 2340 тыс.т урана, а прогнозные ресурсы (SK) – 10600 тыс.т [22]. Рассмотрим основные месторождения урана.

Австралия. Австралия занимает первое место в мире по запасам урана и второе место – по производству урана (~22% от мировой добычи). Уникальным в мире является месторождение Олимпик Дам, где уран ассоциируется с медью, золотом и серебром. Запасы меди составляют 11 млн. тонн при содержании меди 2,5%, запасы урана – 275 тыс. тонн с содержанием 0,07%, запасы золота — 270 тонн с содержанием 0,6 г/т, запасы серебра — 2700 тонн с содержанием 6 г/т [17, стр. 57].

Данное комплексное месторождение является самым рентабельным в мире. По существу, уран и золото являются попутными компонентами, а медь – основным. В ближайшие годы добыча меди возрастет до 200 тыс. тонн в год, при этом попутно будут получать 3900 тонн урана. Месторождение расположено в Южно-Австралийской провинции.

В Северо-Австралийской провинции Арнемленд в ураново-рудном районе Аллигейтер Ривер выявлены ряд месторождений «зон несогласия»: Рейнджер (запасы 100 тыс. тонн урана при содержании урана 0,3–0,4%), Джабилука (77 тыс. тонн с 0,4% урана), Набарлек (10 тыс. тонн при содержании урана в руде 10–12%). В рудах присутствует золото – до 10–15 г/т. В резерве находятся два месторождения типа «несогласия»: Кунгарра и Кинтайле (Западная Австралия) с запасами 180 тыс. тонн по цене менее 40 долл/кг. В Юго-Западной части Западно-Австралийского щита находится месторождение в калькретах Ийлирри (запасы 44 тыс. тонн урана). С шестидесятых годов эксплуатировались на уран месторождения Мэри Кетлин, Радий-Хилл. Сейчас они потеряли свое значение. В Южной Австралии планируется открыть добычу урана методом подземного выщелачивания (ПВ) на базе месторождений песчаникового типа Беверли и Хонимун [17, стр. 54], [22, стр. 20–22].

Канада. В настоящее время Канада полностью сосредоточилась на разработке одного типа месторождений (тип «несогласия»), расположенных в районе Волластон провинции Саскачеван. Месторождения отличаются высоким содержанием урана в руде. Крупнейшие из этих месторождений: Мак-Артур-Ривер (запасы более 200 тыс. тонн при содержании урана 21%), Сигар-Лейк (135 тыс. тонн урана с содержанием 18%). Частично отработаны месторождения Ки-Лейк (добыча урана снизилась с 5400 тонн в 1997 году до 400 тонн в 2000 году), Рэббит-Лейк (добыча за те же годы 4600 и 2800 тонн), Клаф-Лейк (2000 и 1400 тонн). С 1999 года началась добыча урана на месторождении Макклин-Лейк, где в 2000 году получено 2300 тонн урана. На месторождениях Сигар-Лейк и Мидуэст в ближайшие годы

будут построены рудники с производительностью 4600 и 2300 тонн в год. Все остальные широко известные месторождения (конгломератное Блайнд–Ривер, гидротермальное Эльдorado, пегматитовое Банкрофт) законсервированы.

США. Сейчас масштабы запасов скромные (по цене менее 40 долл/кг 104 тыс. тонн). На плато Колорадо имеется осадочное месторождение в песчаниках, где уран представлен вторичными минералами: карнотитом и тюямунитом. В штате Флорида находится месторождение урансодержащих фосфоритов, в штате Юта – урансодержащего флюорита. В штатах Техас и Вайоминг наблюдаются структуры песчаников и песчаных пластов, пригодные для подземного выщелачивания. Большинство рудников законсервировано. Работают, в основном, предприятия, использующие метод подземного выщелачивания (ПВ). Производство урана сокращается, в 1999 году получено 1807 тонн урана, а в 2000 году – 1456 тонн. [22, стр. 9].

Бразилия. На побережье Атлантического океана находится крупное месторождение монацитового песка, содержащего уран и торий. Имеется также гидротермальное месторождение в рудном районе Посус–ди–Калдас.

Африка. Урановорудный пояс проходит от Мадагаскара через Южную Африку до стран Гвинейского залива. Наиболее крупные месторождения наблюдаются в ЮАР (золотоносные конгломераты Витватерсранда) и Намибии (пегматитовое месторождение Россинг). В республике Заир имеется старое месторождение Шинколобве, в значительной мере отработанное. Запасы урана имеются в республиках Нигер, Чад, Габон, в Центрально–Африканской республике.

Особенно любопытно месторождение урана Окло в Габоне. В 1972 году было обнаружено, что среднее содержание изотопа  $U^{235}$  составляет примерно 0,4% (вместо нормального 0,72%). Было найдено, что с увеличением концентрации урана в руде содержание изотопа  $U^{235}$  уменьшается. Рекордным по дефициту  $U^{235}$  оказался образец с содержанием изотопа  $U^{235}$  всего 0,296% (в этом месте в руде содержалось до 60% урана). Этот феномен Окло объясняется тем, что примерно 1,8 млрд. лет назад в этом месте работал природный ядерный реактор. Так как период полураспада изотопа  $U^{235}$  ( $7,037 \cdot 10^8$  лет) в 6,35 раза меньше, чем у  $U^{238}$  ( $4,468 \cdot 10^9$  лет), то он распадается быстрее, чем изотоп  $U^{238}$ . Можно подсчитать, что 1,8 млрд. лет назад содержание изотопа  $U^{235}$  в уране составляло около 3%, то есть

примерно столько, сколько составляет его концентрация в тепловыделяющих элементах современных АЭС.

Для развития цепной ядерной реакции на указанном месторождении сказались благоприятное сочетание следующих факторов: древность урановой руды, высокое содержание урана в руде, большие размеры рудного тела (линзы), присутствие воды, отсутствие во вмещающих породах ванадия, марганца и других элементов с высоким поперечным сечением захвата нейтронов (среднее сечение захвата нейтронов жильными породами Окло 0,75 барн). Данный природный реактор работал в течение нескольких сот тысяч лет в пульсирующем режиме по мере обводнения пласта руды. С ростом концентрации урана в руде увеличивается запас реактивности в присутствии замедлителя (воды), а следовательно, степень выгорания изотопа  $U^{235}$ . Факт работы реактора подтверждается также сдвигом изотопного состава ряда элементов середины периодической таблицы Д.И. Менделеева, а также линейной зависимостью содержания в руде изотопов  $Th^{232}$  и  $Pu^{239}$  от глубины выгорания  $U^{235}$ . На основе изотопных измерений оценена плотность нейтронного потока  $(3-5) \cdot 10^{20}$  1/см<sup>2</sup>·с и доля участия  $Pu^{239}$  в процессе цепной реакции (от 1 до 10%) [23].

В 1975 году под эгидой МАГАТЭ проведен Международный симпозиум по обсуждению феномена Окло. Поиски следов природных ядерных реакторов в других местах не дали положительных результатов.

Европа. В Европе отсутствуют крупные месторождения урана. Европейские АЭС работают преимущественно на привозном уране из Африки, Австралии, Канады, стран СНГ.

Можно отметить давно известное гидротермальное месторождение в Яхимово (Чехия), гидротермальные месторождения в Центральном Французском массиве. В Швеции имеется крупное месторождение урансодержащих битуминозных сланцев, в них содержится 0,01–0,04%  $U_3O_8$ . На правобережной Украине имеется метаморфогенные месторождения вблизи города Желтые Воды с запасами около 90 тыс. тонн. В Заксене и Тюрингене (Восточная Германия) с 1946 по 1990 год проводилась разработка урановых месторождений в сланцах. Совместным немецко-советским государственным обществом «Висмут» здесь добыто 230 тыс. тонн урана.

Азия. Из азиатских стран самыми богатыми запасами урана обладает Казахстан. Министр энергетики и минеральных ресурсов Казахстана Школьник В.С. отмечает, что в недрах Казахстана сосредоточены около

19% мировых достоверно разведанных запасов, что составляет около 900 тыс. тонн урана. Из них 70% запасов пригодны для подземного выщелачивания [24].

Важнейшее промышленное значение имеют пластово-инфильтрационные месторождения на границах артезианских бассейнов и зон пластового окисления. Эти месторождения образуют Шу-Сарысуйскую уранорудную провинцию (месторождения Инкай, Мынкудук, Моинкум, Акдала, Уванас, Канжуган и др.) и Сыр-Дарьинскую провинцию (месторождения Северный и Южный Карамурун, Харасан, Заречье и др.).

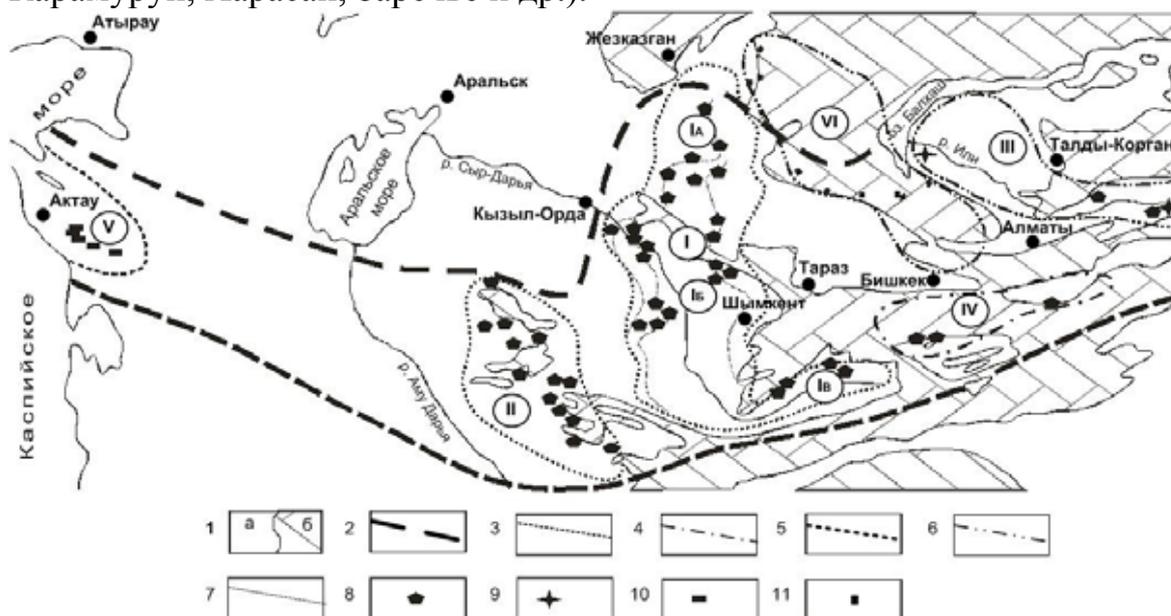


Рис. 3.1. Размещение урановых месторождений в Притяньшанском мезозойско-кайнозойском уранорудном поясе.

1–мезозойско-кайнозойские (а) и домезозойские (б) образования; 2–границы Притяньшанского пояса; 3–5–границы уранорудных провинций: 3 – с пластово-инфильтрационным («песчаником») урановым оруденением (I–Восточно-Туранская мегапровинция с с Чу-Сарысуйской – IA и Сырдарьинской IB провинциями и Северо-Ферганским уранорудным районом – IV, II – Центрально-Кызылкумская провинция), 4 – преимущественно с урано-угольным оруденением (III – Илийская провинция, IV – Северо-Тяньшанская ураноносная область), 5 – с синдиогенетическим сорбобиогенным оруденением (V – Прикаспийская провинция), 6 – с эндогенным (гидротермальным) оруденением (VI – Чу-Или-Бетпакалинская провинция); 7 – региональные фронты пластового окисления в меловых и палеогеновых водоносных горизонтах; 8–11 – урановые месторождения: 8 – пластово-инфильтрационные, 9 – урано-угольные грунтово-инфильтрационные; 10 – сорбобиогенные синдиогенетические; 11 – гидротермальные.

В Юго-Восточном Казахстане имеются крупные урано-угольные месторождения (Нижнеилийское, Кольджат). На полуострове Мангышлак разрабатывались уран-фосфорные месторождения в

костном детрите. На Севере Казахстана имеются гидротермальные месторождения урана. Сейчас в Казахстане весь уран добывается методом подземного выщелачивания. Рудники на Западе и Севере Казахстана закрыты, так как они не могут конкурировать по стоимости переработки с пластово-инфильтрационными месторождениями.

Запасы урана в Узбекистане оцениваются в 137 тыс. тонн. В настоящее время разрабатываются методом подземного выщелачивания только пластово-инфильтрационные месторождения Центрально-Кызылкумской провинции: Учкудук, Северный и Южный Букинай, Сугралы. Расположение урановых месторождений Казахстана и Узбекистана представлено на рис. 3.1.

В Китае можно отметить ураново-угольные месторождения в провинции Синьцзянь, часть месторождений пригодны для подземного выщелачивания.

На побережье Индии открыты несколько месторождений монацитовых песков.

Россия в настоящее время по количеству и качеству разведанных запасов урана занимает скромные позиции. Ее относительное благополучие в атомной энергетике основано на вторичных запасах, накопленных до распада СССР. До 1991 года в СССР и странах социалистического блока было сосредоточено более 50% мировых разведанных запасов урана. До 1999 года в этих странах было получено 38% суммарного мирового производства урана (712 тыс. тонн).

В 2001 году разведанные запасы урана в России по цене менее 80 долл/кг составили 172 тыс. тонн, в том числе по цене 40 долл/кг – 81 тыс. тонн. Из них только 10 тыс. тонн пригодны для отработки методом ПВ [19] Ведется подготовка испытаний в новых центрах по ПВ в Зауральском, Западно-Сибирском и Витимском ураново-рудных районах. Остальные запасы связаны с месторождениями Стрельцовского рудного поля в Забайкалье.

### 3.4. ДОБЫЧА РУДЫ

Легче всего добывать руду из россыпных месторождений (золотоносные пески, монацитовые пески). Для добычи требуется экскаватор и самосвал, в некоторых случаях – земснаряд. Золотоносные пески чаще перерабатываются с помощью драг, где производится добыча и гравитационное обогащение. Труднее перерабатываются коренные месторождения. В силу того, что редкие металлы содержатся в руде в малых количествах, выбор метода добычи диктуется физико-химическими свойствами вмещающих пород, таких как песчаники,

известняки. В зависимости от характера залегания рудного тела создаются рудники различных типов:

а) открытые рудники (карьеры);

б) подземные рудники, в том числе рудники-штольни, в которых разрабатываемый пласт соединяется с дневной поверхностью наклонной или горизонтальной выработкой, рудник-шахта, где пласт соединяется с поверхностью вертикальной выработкой.

Основной метод добычи коренных руд – буровзрывной. На урановых рудниках США применяются аммиачноселитренные взрывчатые вещества (ВВ) с добавкой дизельного топлива. Чаще всего используются эмульсионные взрывчатые вещества, содержащие аммиачную селитру и масла типа АС-ДТ. Масла предотвращают растворение аммиачной селитры подземными водами. Используются ВВ типа порэмитов на основе гранулированной аммиачной селитры и дизельного топлива или масла, а также игданиты – на основе пористой селитры и дизельного топлива.

Например, ВВ марки АНФО состоят из гранулированной аммиачной селитры повышенной пористости (94,5% масс) и дизельного топлива (5,5% масс). Расход взрывчатых веществ составляет 0,25–0,8 кг на 1 м<sup>3</sup> руды. С помощью перфораторов в горной массе бурятся шпуры, в которые закладываются заряды. Производится подрыв пласта, а затем после проветривания забоя – погрузка отпаленной руды.

На открытых рудниках можно применять заряды большей мощности, поэтому в карьерах бурятся глубокие шпуры большого диаметра. В карьерах США диаметр шпуров составляет 48, 80 и 130 мм, глубина – от 1,2 м до 10–15 м при расстоянии между шпурами несколько метров.

В подземных рудниках, чтобы не обрушить кровлю пласта, применяются малые заряды, шпуры бурятся чаще, мельче. На шахтах ЮАР глубина шпуров – 1,1 м, расстояние между ними 254 мм, диаметр шпуров – 36–40 мм. Начинает внедряться электровращательный способ бурения скважин взамен перфораторного. При проходке мощных пластов применяется камерно-столбчатая система разработки. В этом случае при прямой проходке пласта до 1/3 рудной массы остается в виде целиков – колонн, поддерживающих кровлю пласта. Оставленные целики отпаливаются на обратном ходе. Предварительно отработанные камеры заполняются твердеющими смесями на основе цемента, песка, измельченного шлака. Расход цемента составляет 40–63 кг на 1 м<sup>3</sup> закладки.

При малой мощности пласта (1–2,5 м) применяется сплошная выемка лавами с твердеющей закладкой отработанных лав.

В структуре затрат на получение химического концентрата урана стоимость эксплуатационных расходов по добыче руд составляет 38–44%, что несколько больше стоимости гидрометаллургической переработки (32–38%) и амортизационных отчислений от капитальных вложений в рудодобычу и гидрометаллургическую переработку (24–30%).

Поэтому выбор типа рудников и системы проходки пласта определяются экономическими расчетами, стремлением обеспечить минимальную себестоимость добычи руды.

Как правило, при добыче руды она сортируется еще в забое. Часто богатые гнезда руды выбираются отдельно еще до отпала всей массы. Вследствие того, что пласт руды непостоянен, наблюдаются сбросы, разветвления, приходится разрабатывать не только пласт, но и окружающие слои горной массы. Если толщина пласта руды составляет 15–50 см, то для полного извлечения приходится выбирать пласт толщиной до 2,5 м. Тогда сначала отпаливается и отбирается кровля пласта, затем сам пласт. Эта масса подается отдельно в виде концентрата, потом разрабатывается подошва пласта.

## 4. ПОДГОТОВКА РУДНОГО МАТЕРИАЛА К ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ

### 4.1. МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РУДЫ.

В забое при отпалке получается полидисперсный материал при значительной массе крупных кусков. В карьерах могут получаться глыбы до 600–1000 мм, в подземных рудниках – до 300 мм.

Для проведения технологических процессов требуется меньшая крупность рудного материала. Для радиометрической сортировки необходима крупность 25–150 мм, для отсадки 6–10 мм в одном режиме и 0,5–4 мм – в другом, для обогащения на концентрационных столах – 0,1–2 мм. Для проведения флотации и выщелачивания нужно обеспечить раскрытие ценных минералов, создание большей удельной поверхности выщелачиваемой руды, для этого необходимо измельчить руду до 0,07–0,3 мм.

В большинстве случаев подготовка руды включает в себя 4 стадии.

1. Крупное дробление (размер кусков исходной руды – 300–1500 мм, крупность конечного продукта 100–300 мм, степень измельчения 2–6).

2. Среднее дробление (крупность исходного материала 100–300 мм, конечного материала – 10–50 мм, степень измельчения 5–10).

3. Мелкое дробление (исходный материал 10–50 мм, конечный – 2–10 мм, степень измельчения 10–50);

4. Измельчение (исходный материал 10–20 мм, конечный 0,07–0,3 мм, степень измельчения 100).

Под степенью измельчения понимается отношение поперечника наиболее крупного куска до измельчения ( $D$ ) к поперечнику наиболее крупного куска после измельчения ( $d$ ),  $i = \frac{D}{d}$ .

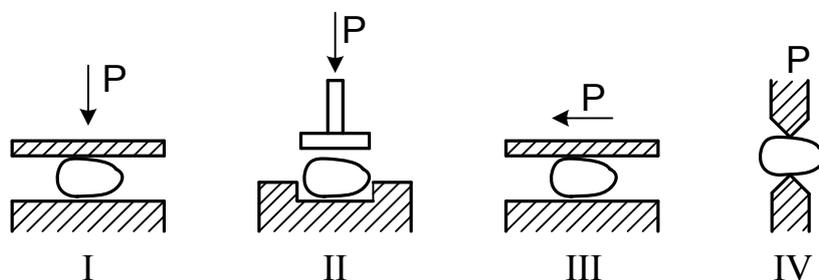


Рис 4.1. Способы измельчения материалов.

Дробление и измельчение производят путем раздавливания (I), удара (II), истирания (III) и раскалывания (IV) (рис.4.1). В реальных машинах

происходит комбинированное воздействие измельчающих усилий: в щековой дробилке комбинируется раздавливание с истиранием, в шаровой мельнице – удар с истиранием. Способ измельчения выбирают с учетом физико-механических свойств измельчаемого материала, в первую очередь, его твердости и характера излома. Для руды с большой твердостью более эффективным является удар и раздавливание, для вязких материалов предпочтительнее истирание, для хрупких – раскалывание.

Одним из важнейших факторов, характеризующих процесс измельчения, является затрата энергии. Существует две гипотезы определения величины полезной работы в процессах дробления и измельчения.

Согласно первой гипотезе, (предложенной Риттингером в 1867 году), работа, необходимая для раздробления, пропорциональна величине вновь образованной поверхности. Как известно, поверхность твердого тела обладает избыточной поверхностной энергией. Понятно, что для увеличения поверхности необходимо затратить работу.

Развитие поверхности характеризуется значением удельной поверхности ( $f$ ), приходящейся на единицу объема ( $V$ ). Для шара  $F = 4\pi r^2 = \pi d^2$  и  $V = \frac{\pi d^3}{6}$ . Следовательно  $f = \frac{F}{V} = 6 \cdot \frac{1}{d}$ , то есть удельная поверхность обратно пропорциональна диаметру кусков.

В общем случае  $f = K_1 \cdot \frac{1}{d}$ , где  $K_1$  – коэффициент, зависящий от формы кусков, для шара  $K_1 = 6$ , для других форм значение  $K_1$  больше. Если на единицу объема материала прирост поверхности  $\Delta f$ , то величина затраченной работы  $A = K_2 \Delta f$ , где  $K_2$  – удельный расход энергии на образование единицы новой поверхности, он зависит от прочности дробимого материала.

До измельчения удельная поверхность кусков составляла  $f_1 = K_1 \frac{1}{D_{нач}}$ , а после измельчения  $f_2 = K_1 \cdot \frac{1}{d_{кон}}$ .

$$\text{Тогда } \Delta f = f_2 - f_1 = K_1 \left( \frac{1}{d_{кон}} - \frac{1}{D_{нач}} \right).$$

$$\text{Отсюда } A = K_1 \cdot K_2 \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) = K_p \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) \quad (4.1),$$

здесь  $A$  – работа на измельчение единицы объема материала ( $1 \text{ м}^3$ ),  $K_p$

– коэффициент пропорциональности по Риттингеру, он зависит от физико-механических свойств материала и формы кусков.

Формулу 4.1. можно преобразовать:

$$A = K_P \frac{1}{D} \left( \frac{D}{d} - \frac{D}{D} \right) = K_P \cdot \frac{1}{D} (i - 1) \quad (4.2).$$

Когда  $i \gg 1$ , то при близких начальных размерах работа измельчения пропорциональна степени измельчения. Для вычисления  $A$  необходимо опытным путем для данной руды определить  $K_P$ . Полученное значение работы намного больше теоретически необходимой:  $A_{\min} = \sigma \cdot \Delta f$  где  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия, приходящаяся на единицу поверхности тела. Низкий коэффициент полезного действия (КПД) для машин измельчения обусловлен тем, что технически невозможно нагружать молекулярные слои в месте разрушения куска до доведения их до разрушающих напряжений без нагружения соседних плоскостей, которые поглощают энергию упругой деформации определенного объема материала. Это ведет к нагреву измельчаемого материала. КПД зависит от физико-механических свойств материала и от технических приемов создания разрушающих усилий. Данная теория справедлива для стадии тонкого измельчения, когда величина вновь образованной поверхности большая.

Объемная теория, предложенная В.Л. Кирпичевым (1874 год) и Киком (1885 г.) предполагает, что расход энергии на дробление определяется работой, затраченной на деформацию материала, которая предшествует его разрушению. При раздавливании куска он вначале деформируется, сжимается и лишь при достижении предельной деформации разрушается. Работа затрачивается только на достижение предельной деформации, последующее разрушение куска происходит уже без затраты энергии.

При упругой деформации по закону Гука линейная деформация тела ( $\Delta l$ ) пропорциональна приложенной силе ( $P$ ) и линейному размеру тела (1).

$$\Delta l = \alpha P l = \frac{1}{EF} P l = \frac{\sigma \cdot l}{E} \quad (4.3),$$

где  $\alpha = \frac{1}{EF}$  – коэффициент пропорциональности,

$E$  – модуль упругости материала, н/м<sup>2</sup>,

$F$  – площадь поперечного сечения тела, м<sup>2</sup>,

$\sigma = \frac{P}{F}$  – напряжение, возникающее при деформации, н/м<sup>2</sup>.

Так как работа подсчитывается как произведение силы на путь ее применения, то есть  $A' = P \cdot \Delta l$ , а деформация зависит от приложенной силы, то работа деформации может быть определена путем интегрирования бесконечно малой величины работы при бесконечно малом нарастании силы  $dP$  с деформацией куска

$$\int_0^{A'} dA' = \int_0^{P_{\text{разр}}} \frac{1}{EF} \cdot P dP$$

В результате интегрирования получаем  $A' = \frac{P_{\text{разр}}^2}{2} \cdot \frac{1}{EF} \cdot l$ , умножая числитель и знаменатель на  $F$ , получаем  $A' = \frac{\sigma_{\text{разр}}^2 \cdot V}{2E}$ , где  $\sigma_{\text{разр}} = \frac{P_{\text{разр}}}{F}$ ,  $V = F \cdot l$  (для цилиндрических и призматических тел).

Удельная работа, то есть работа, расходуемая на измельчение единицы объема материала  $A = \frac{A'}{V} = \frac{\sigma_{\text{разр}}^2}{2E}$ . При обычной форме кусков, далекой от цилиндрической или призматической, распределение напряжений в них неравномерно. Поэтому вводится поправочный коэффициент формы « $m$ »:

$$A = m \frac{\sigma_{\text{разр}}^2}{2E} \quad (4.4).$$

Для достижения требуемой степени измельчения необходимо повторно измельчать куски, полученные от первого раздавливания. Работа каждого этапа раздавливания примерно одинакова, так как при увеличении количества кусков увеличивается площадь поперечного сечения, а отсюда и приложенная сила  $P$ , но во столько же раз уменьшается высота кусков, а следовательно, и величина линейной деформации ( $\Delta l$ ). Если количество циклов измельчения « $n$ », то удельная работа составит

$$A = n \cdot m \frac{\sigma_{\text{разр}}^2}{2E} \quad (4.5),$$

Так как  $\frac{D_{\text{нач}}}{d_{\text{кон}}} = \left(\frac{D}{d}\right)^n$  и  $n = \frac{\lg \frac{D_{\text{нач}}}{d_{\text{кон}}}}{\lg \frac{D}{d}}$ , то

$$A = \frac{m}{\lg D/d} \cdot \frac{\delta_{\text{разр}}^2}{2E} \cdot \lg \frac{D_{\text{нач}}}{d_{\text{кон}}} = K_K \cdot \lg i \quad (4.6),$$

где  $K_K = \frac{m}{\lg D/d} \cdot \frac{\sigma_{\text{разр}}^2}{2E}$  – коэффициент пропорциональности по Кику,

представляющий собой работу дробления единицы объема материала при степени дробления  $i=10$ .  $K_K$  является характерной для данного материала величиной, определяемой опытным путем.

Данная теория лучше оправдывается для крупного и среднего дробления, когда степень измельчения мала и величина вновь образованной поверхности также мала. Полная работа внешних сил при дроблении выразится объединенным уравнением Ребиндера:

$$A = A_{\text{деф}} + A_{\text{пов}} = K\Delta V + \sigma\Delta F \quad (4.7),$$

здесь  $A_{\text{деф}} = K\Delta V$  – работа упругого деформирования разрушаемого куска,

$K$  – коэффициент пропорциональности,

$\Delta V$  – деформированный объем куска;

$A_{\text{пов}}$  – работа образования новой поверхности,

$\sigma$  – работа, затрачиваемая на образование единицы новой поверхности,

$\Delta F$  – величина вновь образованной поверхности.

При дроблении крупных кусков с малой степенью измельчения можно пренебречь работой, затрачиваемой на образование новой поверхности [25].

Использование названных теорий в практике сводится не к расчету абсолютных затрат энергии на измельчение, что в большинстве случаев недостижимо, так как трудноопределимы коэффициенты пропорциональности, а также КПД, а к возможности экстраполяции данных одного режима, одних условий измельчения на другие.

Вследствие различия единичной величины дроби  $\frac{D}{d}$  для различных материалов экстраполирование по выражению Кирпичева–Кика возможно только для одного и того же материала при переходе от одной степени измельчения к другой.

Например, если удельный расход энергии в щековой дробилке при  $i_1 = 6$  составляет  $A_1 = 0,8$  кВт – ч / т, то при  $i = 4$

$$A_2 = A_1 \frac{\lg i_2}{\lg i_1} = 0,8 \frac{\lg 4}{\lg 6} = 0,62 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{т}.$$

Если в шаровой мельнице при измельчении от 10 мм до 0,2 мм ( $i_1 = 50$ ) расход энергии составляет 10 кВт·ч/т, то при измельчении от 10 мм до 0,1 мм ( $i_2 = 100$ ),  $A_2 = A_1 \frac{i_2}{i_1} = 10 \frac{100}{50} = 20 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{т}.$

Применимость теорий зависит также от типа измельчающих усилий. Так, первая теория близко соответствует процессу сосредоточенного раскалывания. При других усилиях реальная работа может быть в сотни раз больше, так как эта теория не учитывает напряжений упругих деформаций, возникающих во всем объеме тела. Вторая теория ближе соответствует процессу раздавливания.

Следует учитывать и физико-механические свойства измельчаемого материала, измельчение пластичных материалов ближе соответствует теории Риттингера, так как местные напряжения не передаются на весь объем, а упругие материалы – теории Кирпичева, так как даже точечные напряжения передаются на весь объем.

Крупное дробление осуществляется в щековых или конусных дробилках. Наибольший размер кусков материала, поступающего на дробление, зависит от величины загрузочного отверстия дробилки, называемого зевом, а степень измельчения может изменяться в некоторых пределах соответствующей установкой размеров выходного отверстия дробилки, называемого шпальтом.

В щековых дробилках материал измельчается раздавливанием путем прижатия его движущейся щекой машины к неподвижной. Измельченный материал выпадает из машины во время обратного хода подвижной щеки. В зависимости от способа укрепления подвижной щеки различают дробилки следующих типов:

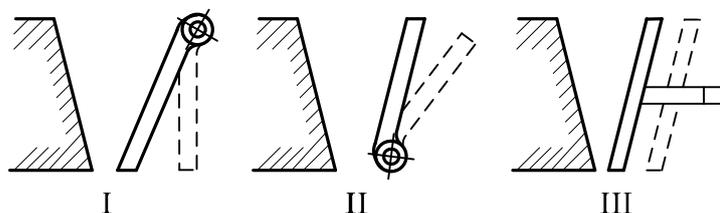
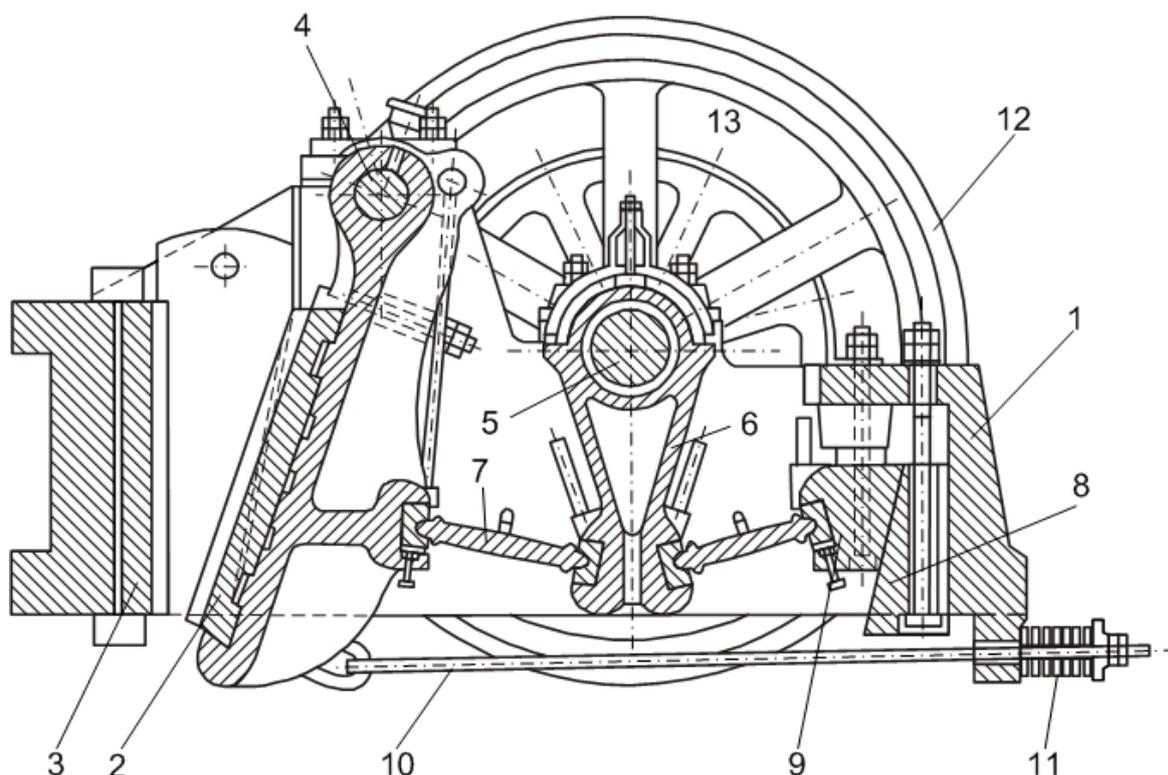


Рис. 4.2. Схемы движения щек в дробилках.

- 1 - с наибольшим размахом в шпальте (рис.4.2, I);
- 2 - с наибольшим размахом в зеве (рис.4.2, II);
- 3 - с параллельным движением щеки (рис.4.2, III).



*Рис. 4.3. Щековая дробилка с наибольшим размахом в шпальте.*

1 – станина; 2 – подвижная щека; 3 – неподвижная щека; 4 – ось подвижной щеки; 5 – эксцентриковый вал; 6 – шатун; 7 – распорные плиты; 8, 9 – регулировочные клинья; 10 – тяга; 11 – пружина; 12 – маховик; 13 – шкив.

Щековая дробилка с наибольшим размахом в шпальте изображена на рис. 4.3. Все части дробилки расположены внутри массивной чугунной или стальной станины (1), которая укреплена на прочном основании из бетона. Раздавливание материала происходит в рабочем пространстве между подвижной 2 и неподвижной 3 щеками, снабженными съемными ребристыми плитами из специальной стали. Боковые стенки рабочего пространства также защищены съемными плитами. Подвижная щека подвешена на неподвижной оси 4 и приводится в колебательное движение от эксцентрикового вала 5 при помощи шатуна 6, шарнирно связанного распорными плитами 7 с этой щекой и регулировочными клиньями 8 и 9, с помощью которых регулируется ширина выпускной щели. Тяга 10 и пружины 11 создают в движущейся системе натяжение и обеспечивают обратное движение щеки.

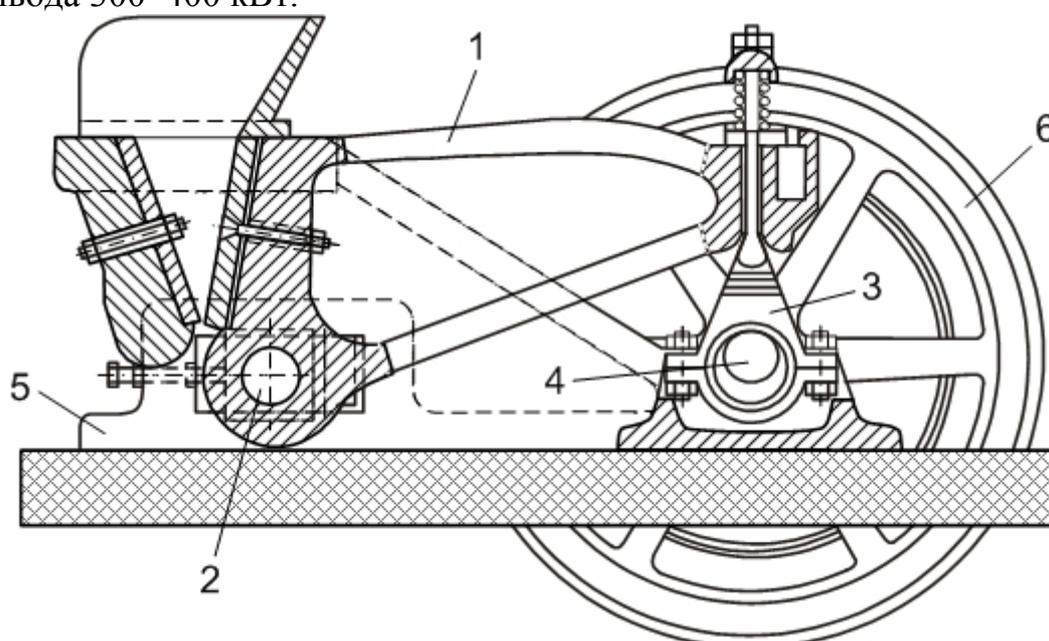
Щеки могут быть гладкими при мелком дроблении и для хрупких материалов, а также ребристыми при крупном измельчении и для твердых материалов. Сечение одной из распорных плит принимают таким, чтобы она служила предохранительной деталью и ломалась бы

при случайном попадании в дробилку материала чрезмерной твердости, например кусков металла и т.п.

Достоинством дробилки являются надежность конструкции, открытие выходной щели при обратном ходе подвижной щеки, что обеспечивает удаление дробленого материала.

Щековые дробилки не устанавливают на верхних этажах зданий из-за сильного сотрясения здания вследствие неуравновешенности дробилки.

Размеры зева щековых дробилок изменяются от 150×100 мм до 2100–3000 мм. Последние могут измельчать глыбы объемом 1–2 м<sup>3</sup> и обладают производительностью до 1000–1500 т/час при мощности привода 300–400 кВт.



*Рис. 4.4. Щековая дробилка с наибольшим размахом в зеве.*

1 – подвижная щека; 2 – ось; 3 – шатун; 4 – эксцентриковый вал; 5 – станина; 6 – маховик.

На рис. 4.4. изображена дробилка с наибольшим размахом в зеве. Подвижная щека 1 представляет собой массивный рычаг, качающийся около оси 2. Длинное плечо подвижной щеки при помощи шатуна 3 соединено с эксцентриковым валом 4. Ширина выходной щели во время работы остается постоянной и измельчаемый материал получается более однородным по размерам кусков. Зато измельчаемый материал может скапливаться в нижней части дробилки, забивая ее. Такие дробилки применяют преимущественно для дробления материалов небольшой твердости.

Важной характеристикой дробилки является угол захвата, то есть величина угла между щеками. Чтобы материал не выталкивался из зева дробилки, необходимо, чтобы угол захвата ( $\varphi$ ) был меньше (в крайнем случае равен) удвоенного угла трения. Угол трения равен в среднем  $16^\circ$ , следовательно  $\varphi \leq 32^\circ$ . Обычно  $\varphi$  принимают в пределах  $15\text{--}25^\circ$ .

Время открытия шпальта должно обеспечивать полное удаление дробленого материала. Поэтому число оборотов вала не должно превышать  $150\text{--}280$  об/мин (в машинах большой производительности) и  $300\text{--}450$  об/мин (в машинах малой производительности).

Производительность щековой дробилки ( $G$ ) можно приближенно определить по удельной производительности  $q$  на  $1\text{ м}^2$  выходной щели,

$$G = qLa \text{ т/час} \quad (4.8),$$

где  $a$  – ширина шпальта,

$L$  – длина зева, м.

Для расчета мощности двигателя ( $N_{\text{дв}}$ ) можно использовать эмпирическую формулу

$$N_{\text{дв}} = CLB \text{ кВт} \quad (4.9) [26],$$

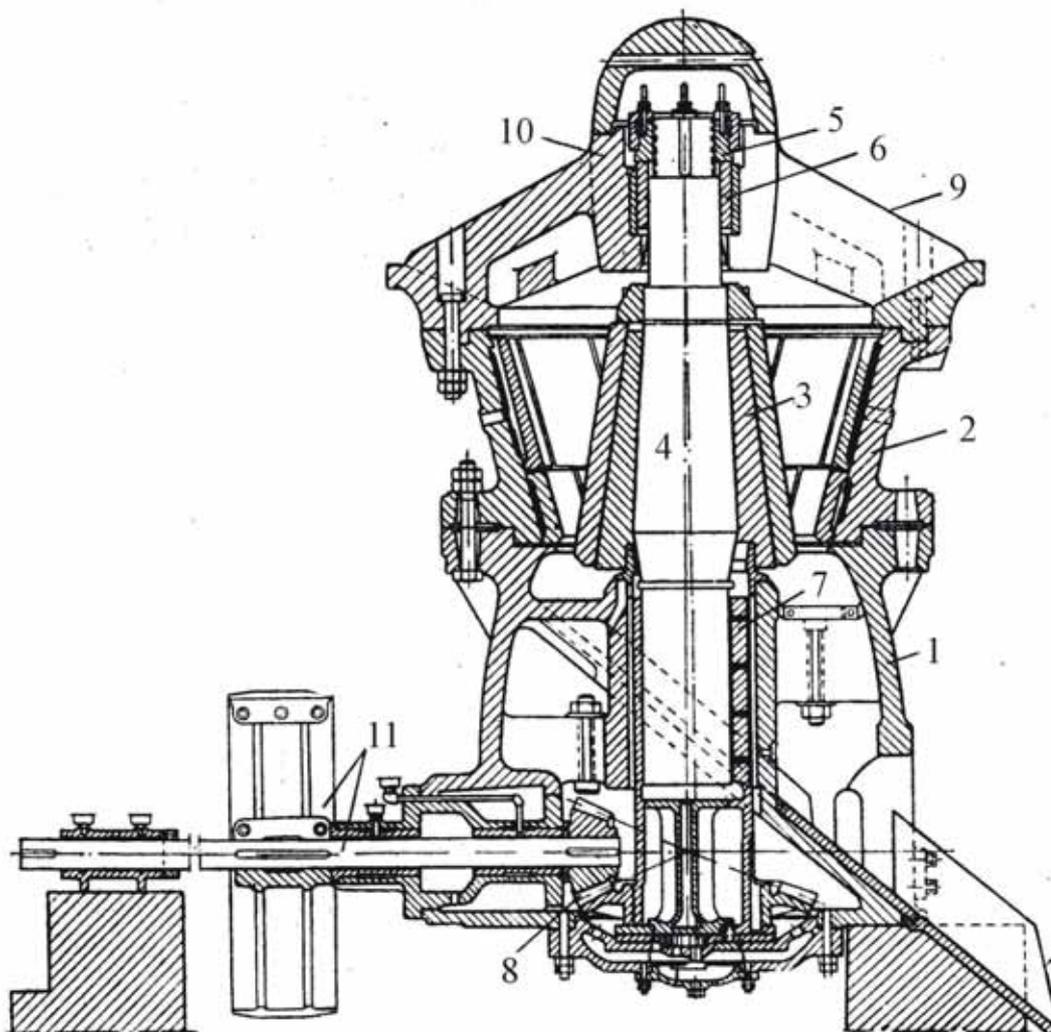
где  $C$  – коэффициент, зависящий от размеров дробилки,

$L$  и  $B$  – длина и ширина зева.

Для дробилки меньше  $250 \times 400$  мм  $C \approx 260$ , для более крупных  $C \approx 130$ .

Конусные дробилки раздавливают куски материала путем непрерывного нажатия вертикального усеченного конуса, эксцентрично вращающегося в другом полом конусе. Оба конуса могут иметь гладкую или ребристую поверхность. Внутренний конус, вращающийся подобно коническому маятнику, измельчает мелкие куски материала посредством раздавливания, а крупные – раздавливания и изгиба (разлома). На рис. 4.5. изображена конусная дробилка с верхней опорой вертикального вала. Она используется для крупного дробления. Следует отметить, что дробящий конус и конус корпуса раскрыты в разные стороны.

На станине 1 укреплен наружный неподвижный конус (корпус); внутренний конус 3 укреплен на массивном валу 4. Вал подвешен вверху при помощи гайки 5, упирающейся на втулку 6, которая имеет опорой кольцо с конической или шаровой поверхностью. Под внутренним конусом расположен вкладыш – эксцентрик 7, который приводится во вращение через зубчатую передачу 8. Вал установлен во вкладыше эксцентрично и поэтому ось вала описывает в пространстве коническую поверхность, одновременно поворачиваясь вокруг своей оси вследствие трения о материал.



*Рис. 4.5. Конусная дробилка с верхней опорой вертикального вала.*

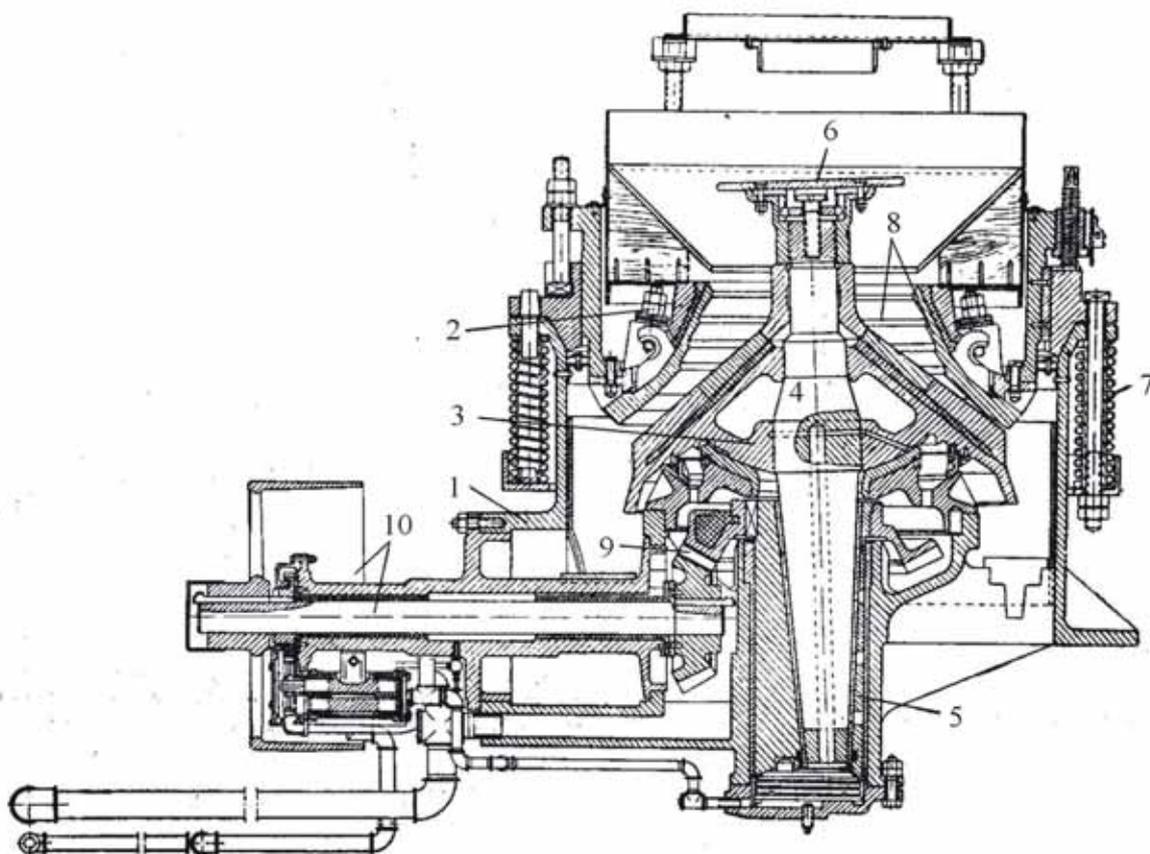
1 – станина; 2 – наружный неподвижный конус; 3 – внутренний конус (дробящая головка); 4 – вал дробилки; 5 – гайка вала; 6 – опорная втулка; 7 – вкладыш-эксцентрик; 8 – коническая зубчатая передача; 9 – загрузочная воронка; 10 – головка корпуса; 11 – привод.

Конус 3 то удаляется от наружного конуса и захватывает материал, то приближается к наружному корпусу и, прижимая материал к внутренней поверхности этого конуса, раздавливает куски материала. Поступающая руда загружается в воронку 9, находящуюся в головке 10 корпуса. Измельченный материал проходит в нижнюю щель между конусами. Степень измельчения регулируется изменением величины щели путем поднятия или опускания вала при помощи гайки 5.

Дробилки этого типа имеют производительность от 0,75 до 3400 тонн/час при потреблении мощности от 3 до 400 кВт.

На рис. 4.6 изображена конусная дробилка для среднего дробления с консольно-расположенным вертикальным валом. Можно отметить, что

оба конуса раскрыты в одну сторону. Подвижный конус имеет пологую форму, зев представляет собою узкий наклонный канал, в котором измельчаемый материал движется, главным образом, под действием центробежной силы, а не силы тяжести, как у описанной выше дробилки.



*Рис. 4.6. Конусная дробилка с консольным расположением вертикального вала.*

1 – станина; 2 – неподвижный конус; 3 – подвижный конус; 4 – вал дробилки; 5 – вкладыш-эксцентрик; 6 – распределительная тарелка; 7 – предохранительное устройство (стяжные болты с пружинами); 8 – броневые плиты; 9 – коническая зубчатая передача; 10 – привод.

В данной дробилке можно получить большую степень измельчения (до 30) вследствие значительной разности входной и выходной щели. Для пропуска случайно попавших в дробилку кусков металла служит пружинное предохранительное устройство, удерживающее неподвижный конус дробилки. Производительность дробилки достигает 280 т/час.

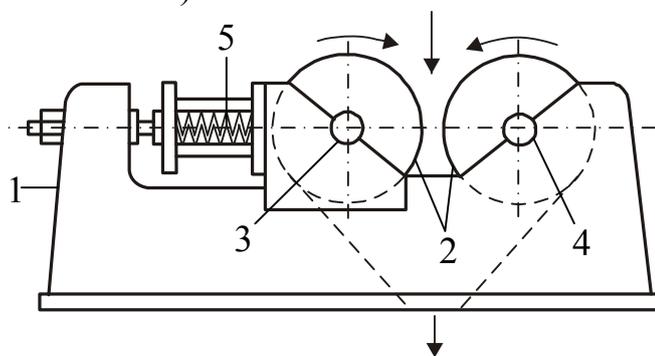
Конусные дробилки имеют более высокий КПД, чем щековые дробилки, так как в них частично используется работа упругой деформации недодавленных кусков, которая через конус передается на

дробление кусков с противоположной стороны конуса. Поэтому конусные дробилки расходуют меньшее количество энергии на измельчение единицы материала, чем щековые.

В конусной дробилке осуществляется непрерывная равномерная работа, поэтому устраняется необходимость установки массивного махового колеса, а так же облегчается фундамент.

Конусные дробилки имеют большую удельную производительность, чем щековые. Поэтому, несмотря на такие недостатки, как сложность конструкции и обслуживания, а так же непригодность для дробления вязких материалов, которые могут забить рабочее пространство, конусные дробилки получают все большее распространение, особенно при высокой производительности.

Для среднего дробления используются конусные и валковые дробилки (дробильные валки).



*Рис. 4.7. Схема дробильных валков.*

1 – рама; 2 – валки; 3 – подвижная ось; 4 – неподвижная ось; 5 – пружина.

Валки действуют по принципу раздавливания путем непрерывного нажатия на материал. Валки состоят (рис. 4.7.) из рамы 1 и двух цилиндрических валков 2 одинакового диаметра, которые вращаются на параллельных горизонтальных осях навстречу друг другу.

Измельчаемый материал поступает сверху, захватывается валками, силой трения увлекается в щель между валками, постепенно измельчается и выбрасывается с другой стороны в виде зерен определенного размера, степень измельчения определяется шириной щели между валками.

Так как валки измельчают материал раздавливанием без истирания и имеют щель постоянного размера, через которую могут свободно проходить мелкие зерна материала, то количество мелочи при дроблении на валках незначительно.

Чтобы избежать деформации и поломки валков при попадании в них кусков слишком больших размеров и повышенной твердости, одна ось неподвижна, а другая установлена в подвижных подшипниках.

Подвижная ось может отодвигаться настолько, чтобы крупный кусок смог пройти между валками. Подвижная ось 3 приближается к неподвижной оси 4 при помощи пружины 5.

Чтобы валки могли измельчать загружаемый материал, куски должны быть втянуты в щель между вращающимися валками.

Втягивание кусков материала зависит от угла захвата, который зависит от коэффициента трения материала, диаметра валков и величины кусков измельчаемого материала. Угол захвата валков должен быть менее двойного угла трения, то есть практически меньше  $32^\circ$ . Угол захвата уменьшается с увеличением диаметра валков, с увеличением расстояния между валками и с уменьшением размера кусков измельчаемого материала. Между диаметром валков ( $D$ ) и диаметром измельчаемых кусков ( $d$ ) существует следующая зависимость:

$$d = \frac{D}{1 - \cos \frac{\varphi}{2}} \quad (4.10),$$

где  $\varphi$  – угол захвата.

Практически принимают для гладких валков  $D = (20 - 25)d$ , для рифленых валков  $D = (10 - 12)d$  и для зубчатых валков  $D = (2 - 5)d$ . Диаметр валков колеблется от 230 до 1500 мм. Степень измельчения при гладких валках  $i = 4$  (в открытом цикле).

Для мелкого дробления используются валковые дробилки и стержневые мельницы.

После осуществления отдельных стадий дробления часто производится грохочение, то есть разделение дробленого материала по крупности. Для этого применяются качающиеся грохоты (рис. 4.8), вибрационные грохоты и вращающиеся барабанные грохоты.

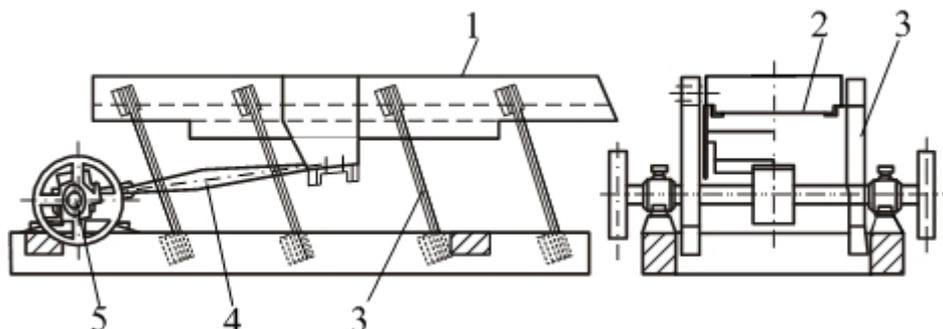


Рис. 4.8. Качающийся грохот.

1 – корпус; 2 – сито; 3 – пружинящие стержни; 4 – шатун; 5 – эксцентрик.

В большинстве технологических схем грохочение производится после крупного дробления для того, чтобы выделить мелкую фракцию и

направить ее мимо конической дробилки среднего дробления непосредственно на измельчение в шаровые мельницы.

Измельчение производится в шаровых или стержневых мельницах. Измельчение материала происходит под действием ударов падающих шаров или стержней и путем истирания материала между шарами и внутренней поверхностью корпуса. Предельная скорость вращения мельницы ( $n_{\text{крит}}$ ), когда крайний слой шаров в верхней точке подъема прилипает к корпусу и не падает, находится из равенства силы тяжести и центробежной силы:

$$n_{\text{крит}} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \text{ об/мин. и } n_{\text{раб}} = \frac{32}{\sqrt{D}} \text{ об/мин.} \quad (4.11),$$

где  $D$  – диаметр барабана, м.

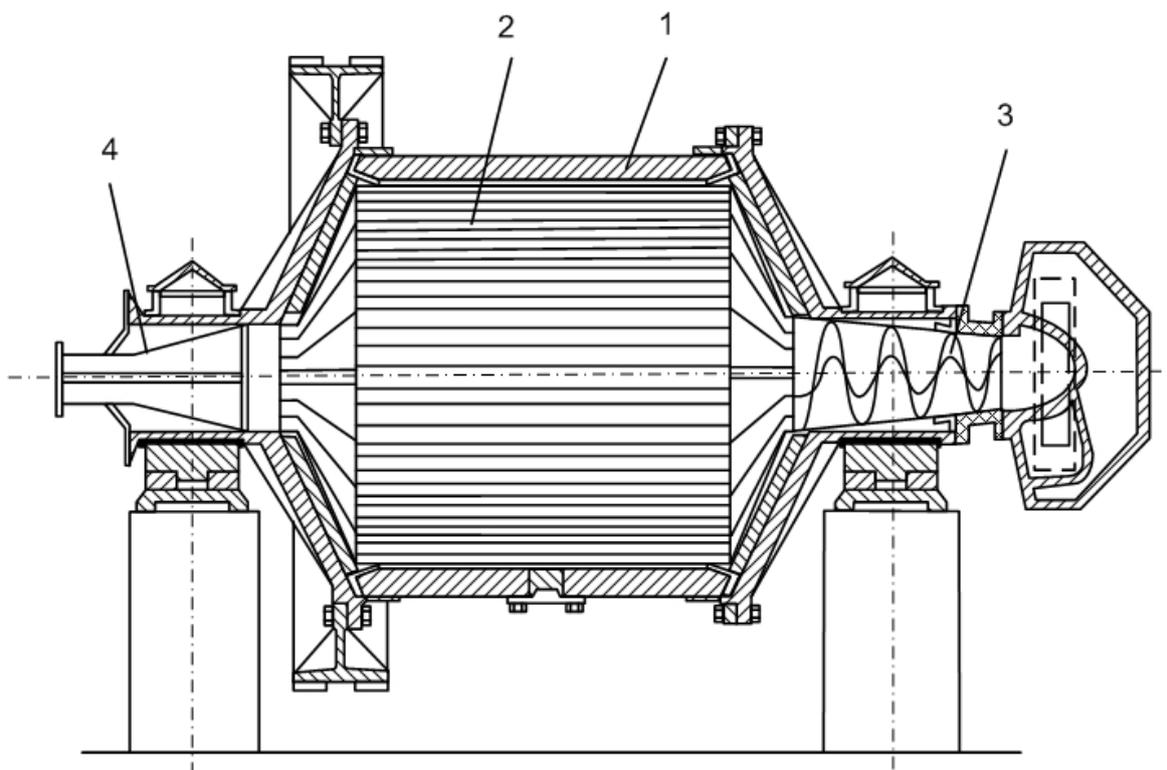
Рабочая скорость вращения принимается равной 75% от критической.

Вес шаров должен быть достаточен для того, чтобы они могли измельчить наиболее крупные куски измельчаемого материала.

Размер шаров зависит от высоты падения и от прочности измельчаемого материала. Шары диаметром 40–150 мм изготавливаются из марганцовистой или хромистой стали. При измельчении мягкой руды вместо шаров можно применять хорошо окатанную гальку (размер ее должен быть в 1,5 раза крупнее шаров). Максимально допустимый размер шаров в 18–24 раза меньше диаметра мельницы. Барабан мельницы заполняется шарами на 30–35% его объема. Оптимальное соотношение между длиной барабана  $L$  и диаметром  $D$  обычно принимают в пределах 1,56–1,64 (для цилиндрических мельниц).

В зависимости от конструкции барабана различают цилиндрические, трубчатые и конические шаровые мельницы. По методу выгрузки готового материала различают мельницы со свободным выходом измельченного материала через пустотелую цапфу и мельницы с выгрузкой по всей длине барабана через цилиндрическое сито.

На рис. 4.9. изображена цилиндрическая шаровая мельница (наиболее употребляемая). Барабан ее имеет диаметр от 1 до 2,4 м. Он тем больше, чем крупнее куски измельчаемого материала. Стальной барабан 1 футерован изнутри плитами 2 из марганцовистой стали. Плиты имеют разную высоту и образуют волнообразную внутреннюю поверхность. Благодаря уступам усиливается ударная сила падающих шаров. Материал загружается в мельницу шнековым питателем 3, помещающемся в пустотелой цапфе, выгрузка продукта осуществляется через патрубков 4 другой пустотелой цапфы.



*Рис. 4.9. Цилиндрическая шаровая мельница.*

1 – барабан; 2 – стальные плиты (футеровка); 3 – шнековый питатель; 4 – патрубков для выхода измельченного материала.

Для уменьшения пылеобразования измельчение производится в водной среде при соотношении твердой и жидкой фаз Т:Ж от 1:1 до 2:1. Отношение Т:Ж тем больше, чем крупнее исходный материал. Вода способствует правильной загрузке, распределению руды в мельнице, обеспечивает быстрое прохождение пульпы, облегчает выгрузку, предохраняет мельницу от нагрева трущихся частей.

Затраты на дробление и измельчение руды составляют 10–15% от стоимости гидрометаллургического передела, из них 80–90% приходится на стадию измельчения, так как именно на этой стадии наблюдается наибольшая степень измельчения (35–500).

Поскольку расход энергии на измельчение пропорционален степени измельчения, то для уменьшения энергетических затрат необходимо избегать переизмельчения руды.

Переизмельчение уменьшают, сокращая время пребывания измельчаемого материала в мельнице. Оно выбирается таким, чтобы до нужного размера измельчалось от  $\frac{1}{7}$  до  $\frac{1}{5}$  рудного материала. Из мельницы пульпа поступает в гидравлический классификатор (рис. 4.10), разделяющий твердую фазу по крупности на принципе

отстаивания. Недоизмельченный материал (пески) оседает на дно, поднимается спирально вверх по корыту и возвращается в шаровую мельницу. Количество песков составляет от  $\frac{4}{5}$  до  $\frac{6}{7}$  от количества твердой фазы. Мелкая фракция (готовый продукт) выносится водой через верхний слив классификатора и направляется в сгуститель.

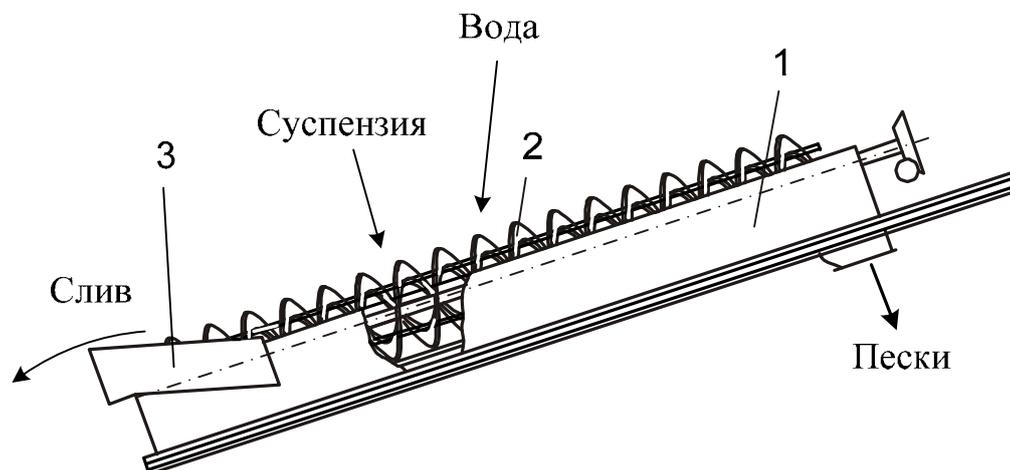


Рис. 4.10. Схема спирального классификатора.  
1 – корыто; 2 – спираль; 3 – сливной порог.

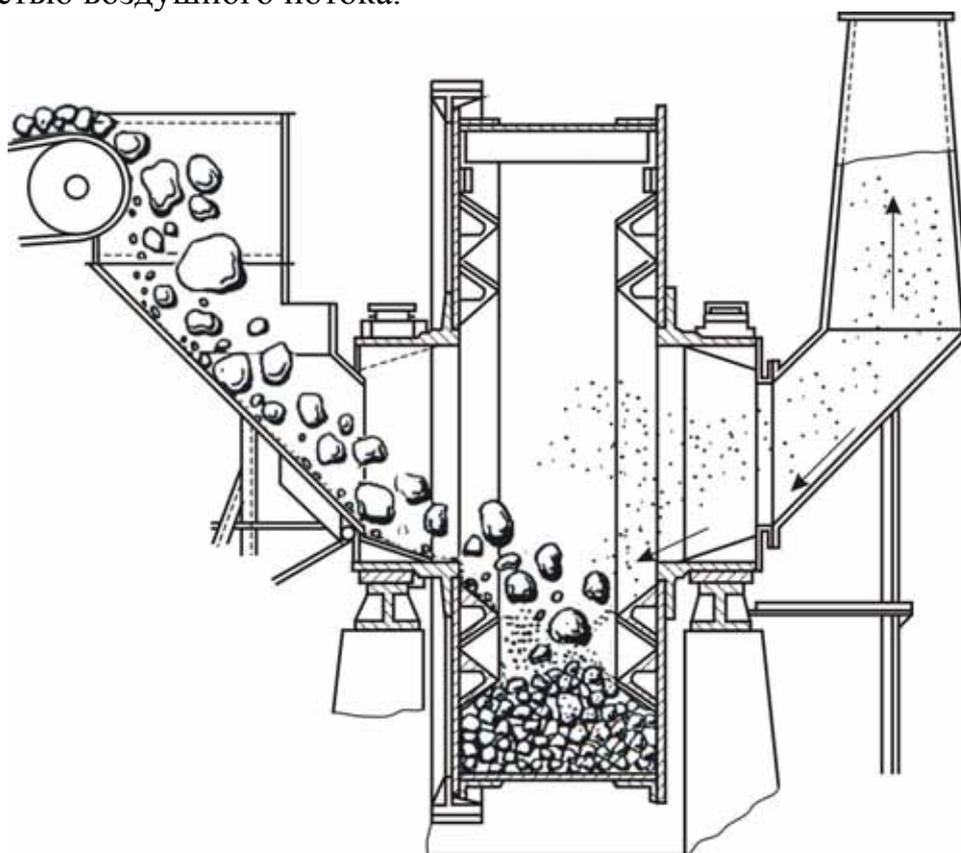
Таким образом, шаровая мельница работает в замкнутом цикле с классификатором. Циркуляционная нагрузка шаровой мельницы (отношение массы возвращаемых песков к производительности мельницы) составляет 400–600%: чем она больше, тем меньше степень переизмельчения. Шаровые мельницы могут работать в замкнутом цикле и с гидроциклонами.

Стержневые мельницы отличаются от шаровых тем, что вместо шаров для измельчения применяются стержни диаметром 40–80 мм. Контакт между стержнями и измельчаемым материалом происходит по линиям, а не в отдельных точках, как при измельчении шарами. Кроме того, в стержневых мельницах крупные частицы измельчаемого материала предохраняют мелкие частицы от удара, вследствие чего получается более однородный конечный продукт.

Как видно из изложенного, общая трехстадийная схема подготовки руды очень громоздка, включает большое количество аппаратов.

Поэтому заманчива возможность замены многостадийных схем дробления и измельчения одностадийным процессом самоизмельчения, то есть бесшарового измельчения руды с помощью крупных кусков самой руды в «каскадных» мельницах. На рис. 4.11 изображена каскадная мельница типа Аэрофолл. В отличие от шаровых мельниц, в

которых отношение длины барабана к диаметру составляет 1,56–1,64, каскадные мельницы при большом диаметре (5–11 м) имеют малую длину барабана (треть диаметра). Крупные куски руды поднимаются вверх с помощью продольных ребер барабана и, падая с большой высоты, дробят руду. Удаление измельченной руды производится воздушным потоком с последующим контролем крупности с помощью воздушного классификатора. Степень измельчения можно регулировать скоростью воздушного потока.



*Рис. 4.11. Каскадная мельница типа Аэрофолл.*

Установка каскадных мельниц упрощает аппаратную схему, сокращает капитальные затраты на 60% и эксплуатационные – в 2 раза. Большим недостатком шаровых мельниц является большой износ шаров и футеровки. Он составляет 0,5–4 кг железа на тонну измельченной руды. В каскадной мельнице шаров нет, а износ футеровки составляет 0,1–0,15 кг/т руды. Уменьшение количества железа в рудной пульпе снижает расход кислоты и окислителя при выщелачивании.

Каскадные мельницы используются в ЮАР для измельчения конгломератов месторождения Витватерсранд. Почему же при таких преимуществах каскадные мельницы применяются сравнительно редко? Дело в том, что они дают хорошие результаты только на рудах

определенной твердости и кусковатости. На мягких рудах получается мало крупных дробящих кусков, на слишком твердых – накапливаются средние классы (12–25 мм).

При сухом самоизмельчении влажность руды не должна превышать 3,5–4%. Более широко применяется частичное самоизмельчение, которое проводится после крупного и среднего дробления в щековых и конусных дробилках и грубого измельчения в стержневых мельницах. В шаровую мельницу вместо шаров загружают крупные (80–200 мм) куски измельчаемой руды. Иногда совмещают процесс частичного самоизмельчения с карбонатным выщелачиванием, когда в шаровую мельницу вместо воды подают карбонатный раствор.

В последнее время с целью снижения капитальных затрат и повышения производительности труда внедряются аппараты с большой удельной производительностью. Среди них шаровые мельницы диаметром 5,5 и 6 м, длиной 6,5 и 8 м (МШЦ-5500×6500 и МШР-6000×8000), мельницы для мокрого само- и полусамоизмельчения диаметром 10,5 м (ММС-10500×3800 и ММС-10500×5000) [70, стр. 14]. После крупного дробления в щековой или конусной дробилке до 200 мм можно измельчать руду в мельницах мокрого самоизмельчения с добавкой 10–15% шаровой загрузки, а затем производить доизмельчение до нужного размера в шаровой мельнице [71].

## 4.2 ФИЗИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ УРАНОВЫХ РУД

В 60–90 годы наблюдалось уменьшение среднего содержания урана в добываемых рудах. Примерно половина урана добывалась из руд с содержанием менее 0,1% урана. В США среднее содержание  $U_3O_8$  в переработанных рудах составляло в 70-е годы 0,2%, в 1983 г – 0,125%, в 1985 г – 0,115% [76, стр. 26].

Даже сейчас, когда открыты богатые месторождения типа «несогласия», более 70% урана добывается из рядовых руд с содержанием урана менее 0,3%, в том числе около 40% – из бедных руд с содержанием менее 0,1 % урана [22, стр. 10].

Для сокращения массы перерабатываемой руды проводят процессы физического обогащения, если это позволяют свойства перерабатываемой руды.

Процесс обогащения заключается в разделении руды на два и более продуктов с концентрированием в каждом из них одного минерала или группы родственных минералов.

Продуктами процесса обогащения являются:

- а) концентрат, в котором собираются полезные минералы;

б) хвосты, содержащие основную массу минералов пустой породы (если извлечение ценного компонента из них известными сейчас методами экономически нецелесообразно, то хвосты называются отвальными);

в) промежуточный продукт – продукт, процесс обогащения которого по тем или иным причинам не закончен.

Эффективность процесса обогащения характеризуется следующими показателями:

- выход концентрата – массовое отношение концентрата к руде:

$$\gamma = G_{\text{конц}} / G_{\text{руды}} ;$$

- степень сокращения – величина, обратная выходу концентрата:

$$r = \frac{1}{\gamma} = G_{\text{руды}} / G_{\text{конц}} ;$$

- степень извлечения ( $\varepsilon$ ) – отношение количества ценного компонента, перешедшего в концентрат, ко всему количеству его, содержащемуся в исходной руде;

- степень обогащения – отношение концентрации ценного компонента в концентрате и руде  $\left( \frac{C_{\text{конц}}}{C_{\text{руд}}} \right)$ .

Чтобы понять связь между этими показателями, выразим количество урана в концентрате двумя способами:

$$G_{\text{руды}} \cdot C_{\text{руд}} \cdot \varepsilon = G_{\text{кон}} \cdot C_{\text{конц}} ,$$

тогда 
$$\frac{C_{\text{конц}}}{C_{\text{руд}}} = \frac{G_{\text{руд}}}{G_{\text{конц}}} \cdot \varepsilon = r \cdot \varepsilon = \frac{\varepsilon}{\gamma} . \quad (4.12).$$

Процесс обогащения может быть направлен на получение богатых концентратов, таких как сульфиды цветных металлов, в том числе сульфидов молибдена, никеля, кобальта. Но часто (например, при переработке урановых руд) стремление к получению богатых концентратов приводит к малой степени извлечения. При переработке урановых руд процесс обогащения направляется на получение отвальных хвостов. Хотя в этом случае получаются бедные концентраты (0,5–3% при исходном содержании урана 0,05–0,2%), но зато сокращение рудной массы, поступающей на химическую переработку, в 2–4 раза приводит к существенной экономии за счет сокращения расхода реагентов и уменьшения объема аппаратуры. При этом степень извлечения должна быть достаточно высокой (более 85%).

Процесс обогащения может быть направлен также на удаление сопутствующих минералов, которые могут усложнить проведение

последующих технологических операций (выщелачивание, отстаивание, фильтрация, ионный обмен и др.). К таким минералам относятся карбонаты, сульфиды, апатиты, углистые и углеводородные образования и др. Процесс обогащения можно использовать для попутного извлечения других ценных составляющих руды, например, извлечение меди, никеля, серебра, золота, что может снизить себестоимость урана, концентрат пирита можно направить на получение серной кислоты, необходимой для выщелачивания урана и т.д. С помощью обогащения можно разделить руду на фракции различного состава для их отдельной переработки в оптимальном режиме. Так силикатную урановую руду с большим содержанием карбонатов нельзя направить на кислотное выщелачивание вследствие большого расхода кислоты на вскрытие карбонатов. Но если мы разделим руду на силикатную и карбонатную фракции, то силикатную фракцию можно подвергнуть кислотному выщелачиванию, а карбонатную – карбонатному выщелачиванию.

Выбор и применимость различных методов обогащения зависит от различия соответствующих свойств минералов ценных компонентов и пустой породы.

При различном цвете минералов для обогащения может быть использована ручная рудоразборка. На различии плотностей минералов основаны гравитационные методы обогащения. Электромагнитная сепарация основывается на различии в магнитных свойствах минералов.

Радиоактивные свойства урана и тория дают возможность с помощью радиометрической сортировки отделить минералы урана и тория от пустой породы. На различной смачиваемости минералов основана флотация.

Для обогащения можно использовать и различие в твердости минералов: после дробления, измельчения и классификации в иловой фракции будут концентрироваться мягкие минералы. Правда, этот метод обогащения применяется редко из-за большой вязкости пульпы с переизмельченной твердой фазой.

Для обогащения можно использовать выжигание «органики» из углей, сланцев, торфов, тухолита или обжиг сульфидов. Но это будет уже не физическое, а химическое обогащение.

С другой стороны, выбор метода обогащения и аппаратуры зависит от характера вкрапленности минералов ценных компонентов. По этому параметру различают:

- крупнозернистые руды с размером зерен и агрегатов минералов 25–300 мм;
- среднезернистые руды (3–25 мм);

- мелкозернистые руды (0,1–3 мм);
- тонкозернистые руды (0,015–0,1 мм);
- эмульсионные субмикроскопические (0,001–0,015 мм).

Для крупнозернистых и среднезернистых руд возможно применение электромагнитной сепарации (ЭМС), радиометрической сортировки (для урановых и ториевых руд), гравитационного обогащения в форме отсадки. Для мелкозернистых руд возможны отсадка, обогащение на концентрационных столах, разделение в тяжелых суспензиях, радиометрическая сортировка в порционном режиме, ЭМС.

Для тонкозернистых руд возможны ЭМС, обогащение на концентрационных столах, флотация. При вкрапленности менее 0,01–0,02 мм руда не поддается физическому обогащению, она вся направляется на выщелачивание [1, стр. 64].

#### 4.2.1. ГРАВИТАЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ УРАНОВЫХ РУД

Гравитационные методы обогащения основаны на различии плотностей минералов и связанной с этим различной скоростью осаждения минеральных зерен в воде или воздухе.

В вакууме все тела независимо от их величины и плотности падают с одинаковой скоростью:

$$V = \sqrt{2gh} \quad (4.13).$$

В любой материальной среде скорость падения будет меньше вследствие сопротивления среды движению падающего тела. Если принять, что зерно минерала имеет форму шара и что падение его происходит в спокойной среде, то на зерно будут действовать три силы (рис. 4.12.):

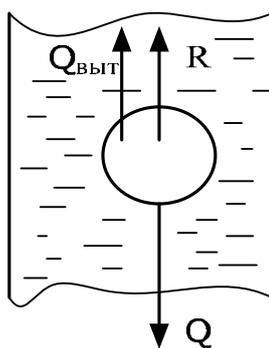


Рис. 4.12. К определению скорости осаждения.

1. Сила тяжести  $Q = \frac{\pi d^3}{6} \rho_{\text{ч}} \cdot g$

2. Выталкивающая сила среды (Архимедова)  $Q_{\text{выт}} = \frac{\pi d^3}{6} \rho_{\text{ср}} \cdot g$ ,

3. Сила сопротивления среды R:

$$R = \zeta \cdot F \cdot \frac{\rho_{\text{ср}} W_{\text{ос}}^2}{2} \quad (4.14) \text{ [25, стр. 99].}$$

Здесь  $d$  – диаметр шаровой частицы, м;

$\rho_{\text{ч}}$  и  $\rho_{\text{ср}}$  – плотности частицы и среды,  $\text{кг/м}^3$ ;

$g$  – ускорение силы тяжести ( $9,81 \text{ м/с}^2$ );

$\zeta$  – коэффициент сопротивления среды.

$F$  – площадь проекции тела на плоскость, перпендикулярную направлению движения тела (для шара  $F = \frac{\pi d^2}{4}$ );

$W_{\text{ос}}$  – скорость осаждения частицы в среде, м/сек.

В начальный момент скорость осаждения частицы мала, поэтому сила сопротивления среды мала и сила тяжести превышает силу сопротивления и архимедову силу, частица движется с ускорением. По мере увеличения скорости осаждения в соответствии с уравнением (4.14) сила сопротивления увеличивается и быстро устанавливается равновесие сил:

$$\frac{\pi d^3}{6} \rho_{\text{ч}} \cdot g = \frac{\pi d^3}{6} \rho_{\text{ср}} \cdot g + \zeta \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{\rho_{\text{ср}} \cdot W_{\text{ос}}^2}{2}$$

$$\frac{\pi d^3}{6} [\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ср}}] g = \zeta \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{\rho_{\text{ср}} \cdot W_{\text{ос}}^2}{2}$$

Из данного равенства мы можем вычислить предельную скорость осаждения

$$W_{\text{ос}} = \sqrt{\frac{4g}{3\zeta} \cdot d \frac{\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ср}}}{\rho_{\text{ср}}}} \quad (4.15)$$

Для определения скорости осаждения частицы необходимо знать величину коэффициента сопротивления, который является однозначной функцией критерия Рейнольдса.

На рис. 4.13 представлена зависимость коэффициента сопротивления при движении шарообразных частиц диаметром  $d$  от критерия Рейнольдса. Из графика видно, что существуют три различных режима движения, каждому из которых соответствует определенный характер зависимости коэффициента сопротивления от критерия Рейнольдса.

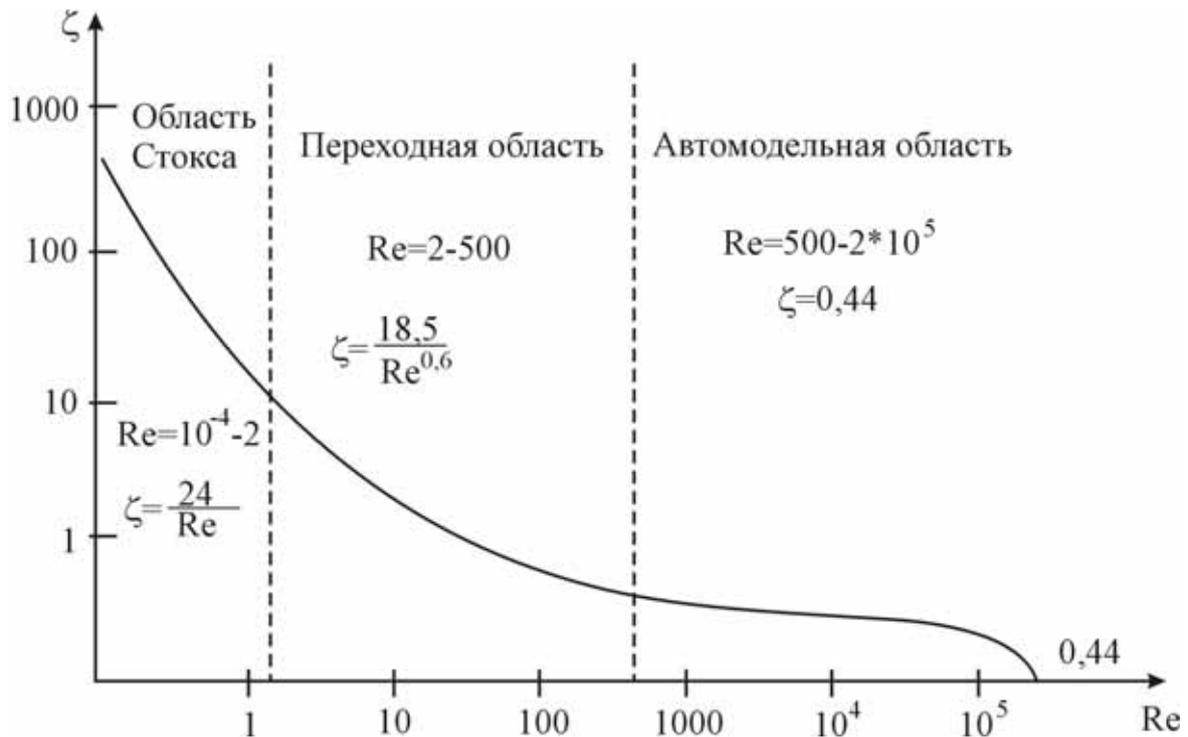


Рис. 4.13. Зависимость коэффициента сопротивления от критерия Рейнольдса.

1. Ламинарный режим (область действия закона Стокса) при  $Re = 10^{-4} - 2$ .

$$\text{В области Стокса } \zeta = \frac{24}{Re} = \frac{24\mu}{W_{oc}d \cdot \rho_{cp}}.$$

Сила сопротивления среды  $R = \frac{24\mu}{W_{oc} \cdot d \cdot \rho_{cp}} \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{\rho_{cp} \cdot W_{oc}^2}{2}$ . После сокращения получаем  $R = 3\pi d\mu W_{oc}$ , т.е.

$$\frac{\pi d^3}{6} (\rho_{ч} - \rho_{cp}) g = 3\pi d\mu W_{oc}, \quad (4.16).$$

$$\text{откуда } W_{oc} = \frac{d^2 g (\rho_{ч} - \rho_{cp})}{18\mu} \quad (4.17).$$

Получилось известное уравнение Стокса. Итак, в области Стокса сила сопротивления пропорциональна скорости осаждения в первой степени, а скорость осаждения пропорциональна квадрату диаметра осаждаемой частицы и разности плотностей частицы и среды. Размеры частиц, осаждение которых определяется областью Стокса, можно определить из граничных условий ( $Re \leq 2$ ):

$$2 = \frac{W_{oc} \cdot d \cdot \rho_{cp}}{\mu_{cp}} = \frac{d^2 g (\rho_{ч} - \rho_{cp})}{18\mu} \cdot \frac{d \cdot \rho_{cp}}{\mu}$$

$$\text{Отсюда } d = \sqrt[3]{\frac{36 \cdot \mu^2}{g(\rho_{ч} - \rho_{cp}) \cdot \rho_{cp}}}$$

При  $\rho_{cp} = 4000 \text{ кг/м}^2$ ,  $\rho_{ч} = 1000 \text{ кг/м}^3$  и  $\mu = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ,  
 $d = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ м} \approx 0,1 \text{ мм}$ .

Следовательно, уравнение Стокса применимо для частиц мельче 100 микрон.

Существует и минимальный размер частиц, ниже которого наблюдаются отклонения от закона Стокса. При  $Re < 10^{-4}$  на скорость осаждения очень мелких частиц начинает влиять тепловое движение молекул среды. Линейные размеры осаждаемых частиц становятся соизмеримыми со средней длиной свободного пробега молекул среды ( $\lambda$ ). При этом скорость осаждения будет в «К» раз меньше, чем получается по уравнению 4.17:

$$K = 1 + A \frac{\lambda}{d} \quad (4.18).$$

При этом константа А меняется в пределах от 1,4 до 20 (для воздуха А=1,5).

2. Автомодельный режим (область действия квадратичного закона сопротивления Ньютона) имеет место при  $Re = 500 - 2 \cdot 10^5$ . Здесь коэффициент сопротивления можно принять постоянным:  $\zeta = 0,44$ .

Подставив в уравнение 4.15 это значение, получим

$$W_{oc} = 5,45 \sqrt{d \frac{\rho_{ч} - \rho_{cp}}{\rho_{cp}}} \quad (4.19).$$

В автомодельной области сила сопротивления пропорциональна квадрату скорости осаждения, а скорость осаждения пропорциональна корню квадратному от диаметра и от соотношения  $\left( \frac{\rho_{ч}}{\rho_{cp}} - 1 \right)$ .

Условия применимости уравнения автомодельной области находим из граничных условий  $Re = 500$ :

$$500 = 5,45 \sqrt{d \frac{\rho_{ч} - \rho_{cp}}{\rho_{cp}}} \cdot \frac{d\rho}{\mu}$$

Для воды при  $\rho_{\text{ч}} = 4000 \text{ кг/м}^3$   $d = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ .

Следовательно, уравнение 4.19 применимо для частиц миллиметровых размеров.

3. Переходный режим при  $Re = 2 - 500$ .

Здесь 
$$\zeta = \frac{18,5}{Re^{0,6}} \quad (4.20).$$

Для определения скорости осаждения используем уравнение 4.15. Коэффициент сопротивления можно найти по уравнению 4.20. Но в критерий Рейнольдса входит и определяемая скорость осаждения. Решение задачи можно найти с помощью метода последовательных приближений. По ориентировочно принятому критерию Рейнольдса по уравнению 4.20 определяем коэффициент сопротивления, вводим его в уравнение 4.15. и вычисляем скорость осаждения. Затем проверяем

критерий Рейнольдса  $\left( Re = \frac{W_{\text{ос}} \cdot d \cdot \rho_{\text{ср}}}{\mu} \right)$ .

Если предварительно принятое и полученное значение критерия Рейнольдса не совпадают, то цикл вычисления повторяют до достижения сходимости результатов.

Уравнение 4.15 можно преобразовать следующим образом: после возведения в квадрат вводим значение коэффициента сопротивления по уравнению 4.20 и решаем его относительно  $W_{\text{ос}}$ , получается уравнение с дробными степенями:

$$W_{\text{ос}}^2 = \frac{4g}{3\zeta} d \frac{\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ср}}}{\rho_{\text{ср}}}; \quad W_{\text{ос}}^2 = \frac{4gW_{\text{ос}}^{0,6} d^{0,6} \rho_{\text{ср}}^{0,6}}{3 \cdot 18,5 \mu^{0,6}} d \frac{\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ср}}}{\rho_{\text{ср}}};$$

$$W_{\text{ос}}^{1,4} = \frac{4gd^{1,6}(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ср}})}{3 \cdot 18,5 \mu^{0,6} \cdot \rho_{\text{ср}}^{0,4}},$$

$$W_{\text{ос}} = \left( \frac{4g}{3 \cdot 18,5} \right)^{\frac{1}{1,4}} \cdot \frac{d^{\frac{1,6}{1,4}} (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ср}})^{\frac{1}{1,4}}}{\mu^{\frac{0,6}{1,4}} \cdot \rho_{\text{ср}}^{\frac{0,4}{1,4}}};$$

$$W_{\text{ос}} = 0,78 \cdot \frac{d^{1,14} (\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{ср}})^{0,715}}{\mu^{0,43} \cdot \rho_{\text{ср}}^{0,285}}. \quad (4.21)[25, \text{стр. } 102]$$

Для расчета может быть использована также единая интерполяционная зависимость, связывающая критерии Рейнольдса и Архимеда для всех режимов осаждения (уравнение Тодеса):

$$Re = \frac{Ar}{18 + 0,6\sqrt{Ar}} \quad (4.22),$$

где критерий Архимеда  $Ar = \frac{d^3 \rho_{cp}^2 \cdot g \cdot (\rho_{ч} - \rho_{cp})}{\mu^2 \rho_{cp}}$  (4.23).

При малых значениях критерия Архимеда (при малых диаметрах частиц, учитывая, что  $Ar \sim d^3$ )  $18 \gg 0,6\sqrt{Ar}$  и уравнение 4.22 превращается в уравнение Стокса.

При больших значениях критерия Архимеда  $18 \ll 0,6\sqrt{Ar}$  и получается уравнение автомодельной области.

В переходной области сила сопротивления пропорциональна  $W_{oc}^{1,4}$ , а скорость осаждения пропорциональна диаметру частицы в степени 1,14 и разности плотностей в степени 0,715.

Как видно, во всех областях скорость осаждения зависит и от плотности частиц и от их размера. При одинаковой плотности скорость осаждения частиц определяется их размером, на этом основано действие гидравлических классификаторов.

При одинаковых размерах частиц скорость осаждения будет зависеть от плотности частиц. На различии скоростей осаждения частиц различной плотности основываются гравитационные методы обогащения.

В реальных случаях разделение по плотности осложняется разбросом частиц по размерам. Крупные частицы легкой породы могут осаждаться с такой же скоростью, как и мелкие частицы тяжелого минерала.

В практике гравитационного обогащения можно встретить такое понятие, как коэффициент равнопадаемости ( $\gamma$ ), под которым понимают отношение диаметров легких ( $d_{лег}$ ) и тяжелых ( $d_{тяж}$ ) частиц, падающих с одинаковой скоростью. Для миллиметровых частиц имеем

$$5,45 \sqrt{d_{лег} \frac{\rho_{лег} - \rho_{cp}}{\rho_{cp}}} = 5,45 \sqrt{d_{тяж} \frac{\rho_{тяж} - \rho_{cp}}{\rho_{cp}}},$$

После сокращения и возведения в квадрат получаем:

$$d_{лег} (\rho_{лег} - \rho_{cp}) = (\rho_{тяж} - \rho_{cp}) d_{тяж} \quad \text{и}$$

$$\gamma = \left( \frac{d_{\text{лег}}}{d_{\text{тяж}}} \right)_{W_{\text{ос}}} = \frac{\rho_{\text{тяж}} - \rho_{\text{ср}}}{\rho_{\text{лег}} - \rho_{\text{ср}}} \quad (4.24).$$

Гравитационное обогащение эффективно при коэффициенте равнопадаемости больше 1,5. Основную массу пустой породы составляют песчаник ( $\rho = 2500 - 2800 \text{ кг/м}^3$ ), полевой шпат ( $\rho = 2500 - 2600 \text{ кг/м}^3$ ), известняк ( $\rho = 2600 - 2800 \text{ кг/м}^3$ ), боксит ( $\rho = 2600 \text{ кг/м}^3$ ), гипс ( $\rho = 2200 - 2400 \text{ кг/м}^3$ ). Если  $\rho_{\text{лег}} = 2800 \text{ кг/м}^3$ , то в соответствии с уравнением 4.24 гравитационное обогащение возможно, когда  $\rho_{\text{тяж}} > 3700 \text{ кг/м}^3$ .

Для успешного обогащения на отсадочной машине руду необходимо подвергнуть предварительной классификации на грохотах на ряд классов так, чтобы отношение диаметров зерен в каждом классе не превышало коэффициента равнопадаемости [26, стр. 172].

Процесс гравитационного обогащения осложняется также тем, что в качестве тяжелой частицы для тонкозернистых руд может выступать не только чистое зерно тяжелого минерала, но и сросток его с легкой пустой породой.

Все вышесказанное относилось к осаждению частиц шарообразной формы. Скорость осаждения частиц неправильной формы будет меньше:

$$W'_{\text{ос}} = \varphi W_{\text{ос}} \quad (4.25),$$

где  $\varphi$  – коэффициент формы, представляющий собой отношение поверхности равновеликого шара к реальной поверхности частицы. Для овальных частиц  $\varphi \approx 0,77$ , для угловатых  $\varphi \approx 0,66$ , для продолговатых  $\varphi \approx 0,58$ , для пластинчатых  $\varphi \approx 0,43$ .

При расчете скорости осаждения частиц неправильной формы в уравнениях 4.15–4.22 нужно подставлять диаметр эквивалентного шара, то есть диаметр шара, имеющий такой же объем, как определяемая частица.

Таким образом, в реальных средах мы имеем разброс и в размерах частиц, и в чистоте выделения тяжелого минерала, и в коэффициентах формы, и в отступлении от условий свободного падения. Поэтому целью приближенного расчета является подбор отсадочной машины, у которой рабочий интервал скоростей восходящей струи воды перекрывал бы определенную нами скорость осаждения. В дальнейшем

рабочие параметры процесса обогащения уточняются в пусковом периоде.

#### 4.2.1.1. ОТСАДКА.

Отсадка – процесс гравитационного обогащения, заключающийся в разделении смеси минеральных зерен на слои минералов различной плотности в восходящей струе воды.

Скорость восходящей струи должна быть промежуточной между скоростью осаждения легких и тяжелых зерен, тогда легкие зерна будут уноситься восходящей струей воды, а тяжелые зерна – проваливаться. Восходящая струя воды может создаваться как колебанием решета в неподвижном слое воды, так и колебанием водного потока при неподвижном решете. На практике чаще применяются отсадочные машины с неподвижным решетом.

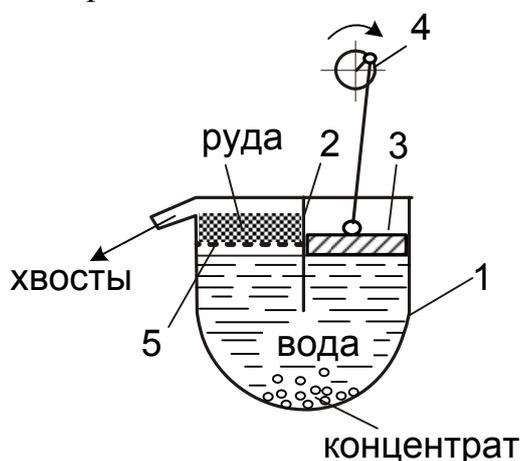


Рис. 4.14. Поршневая отсадочная машина с неподвижным решетом.

На рис. 4.14 изображена схема поршневой отсадочной машины с неподвижным решетом. Рабочая камера отсадочной машины 1 имеет перегородку 2, не достигающую до дна камеры. Эта перегородка делит камеру на два отделения – поршневое и концентрационное.

В поршневом отделении движется поршень 3, который получает возвратно-поступательные движения от эксцентрикового вала 4.

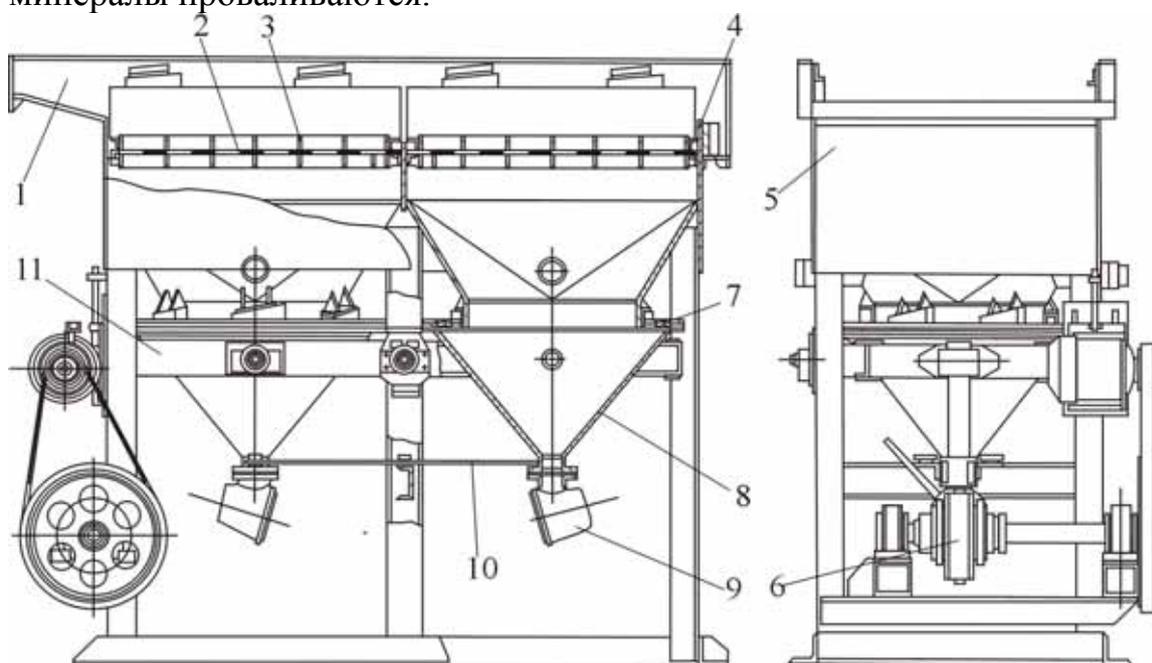
Руда поступает на решето 5 концентрационного отделения. При движении поршня вниз в концентрационном отделении камеры создается восходящая струя воды, слой разрыхляется, происходит расслаивание легких и тяжелых частиц, в нижнем слое (на решетке) собираются тяжелые частицы, а в верхнем – легкие. При движении поршня вверх в концентрационном отделении создается нисходящая струя воды, которая улучшает расслаивание за счет увеличения разницы

скоростей падения тяжелых и легких зерен. Непрерывное чередование восходящей и нисходящей струй воды позволяет разделить материал на два слоя: нижний слой тяжелых минералов и верхний слой легких минералов. Легкая фракция под действием горизонтального потока воды разгружается через сливной порог последней камеры машины.

Работа отсадочной машины возможна в двух режимах:

1. Отсадка крупного классифицированного материала (6–10 мм), размер отверстий решета (5 мм) меньше размера зерен минералов. Тяжелый концентрат остается на решете и разгружается через боковую разгрузочную щель в стенке корпуса машины;

2. Отсадка мелкого неклассифицированного материала (0,5–4 мм): здесь отверстия решета больше диаметра зерен, в этом случае отсадка производится с применением постели. Постель – слой крупных зерен с промежуточной плотностью. В качестве постели применяется магнетит, гематит, металлические шарики, крупные кусочки самой руды. Диаметр зерен постели должен быть в 3–4 раза больше диаметра отверстий решета. Под действием восходящей струи воды постель приподнимается, между зернами постели создаются свободные пространства, каналы, где и происходит разделение зерен минералов по плотности: легкие минералы по каналам выносятся вверх, тяжелые минералы проваливаются.



*Рис. 4.15. Диафрагмовая отсадочная машина с подвижными коническими днищами.*

1 – загрузочный лоток; 2 – решето; 3 – перегородки; 4 – разгрузка легкой фракции; 5 – камера; 6 – привод нижнего конуса; 7 – резиновая диафрагма; 8 – конические днища; 9 – разгрузка тяжелой фракции; 10 – тяга; 11 – рама.

При нисходящей струе воды постель захлопывается, прекращая движение разделяемого материала. Разгрузка тяжелого концентрата в этом режиме производится через постель под решето в бункер.

Отсадочная машина может иметь две, три или четыре рабочие камеры. Решето каждой последующей камеры устанавливается ниже предыдущей на 100 мм. Более широкое распространение получили диафрагмовые отсадочные машины, в них поршень заменен резиновой диафрагмой, вертикальные (или горизонтальные) движения которой создают вибрацию пульпы на решете. Диафрагмовая отсадочная машина с подвижными коническими днищами изображена на рис. 4.15.

Ход диафрагмы (или поршня) составляет 5–50 мм, он тем больше, чем крупнее материал; частота пульсаций – 100–300 колебаний в минуту. Отсадочные машины имеют высокую удельную производительность 7–20 тонн руды в час с квадратного метра решета. Расход воды на 1 тонну руды – около  $2,5\text{ м}^3$ , расход электроэнергии 0,3–0,7 кВт-ч/т [26, стр. 187].

#### 4.2.1.2. ОБОГАЩЕНИЕ НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ СТОЛАХ

Концентрационный стол (рис. 4.16) представляет собой плоскость прямоугольной или трапециидальной формы (деку), имеющую поперечный уклон от 1 до  $10^\circ$ .

Приводной механизм сообщает деке возвратно-поступательное движение в горизонтальной плоскости. Дека движется дифференциально, она имеет минимальную скорость в начале переднего хода и максимальную в его конце; при обратном движении дека имеет максимальную скорость в начале хода и минимальную в конце. Дека изготавливается из сосновых досок или алюминия, поверхность деки обычно покрывается линолеумом, стеклопластиком, на которые набиваются деревянные или резиновые нарифления высотой 6–12 мм.

Вдоль верхнего края деки размещаются желоба для подачи исходной руды и воды. Пульпа из загрузочного желоба поступает на деку и благодаря ее наклону, движется в поперечном направлении. Рудные зерна, находящиеся на деке, будут испытывать действие двух сил: силы гидравлического давления смывной воды, направленной поперек деки, и силы инерции, вызванной возвратно-поступательным движением деки и направленной вдоль деки стола.

Зерна минералов силой трения удерживаются на поверхности деки и перемещаются вместе с ней от начала до конца хода стола. При быстром

обратном ходе деки зерна отрываются от ее поверхности и скользят вперед.

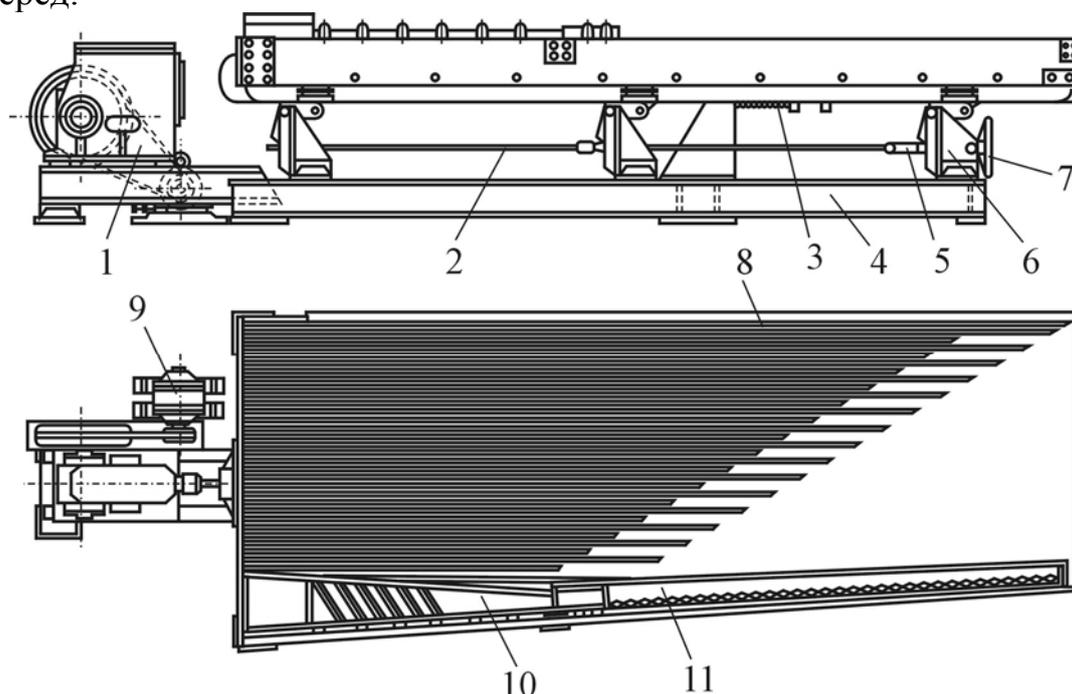


Рис. 4.16. Концентрационный стол СКМ-1А.

1 – приводной механизм; 2 – тяга кренового механизма; 3 – натяжное устройство; 4 – рама; 5 – винт кренового механизма; 6 – опора деки; 7 – маховик; 8 – дека; 9 – электродвигатель; 10 – желоб для пульты; 11 – желоб для воды.

В следующий момент зерна снова перемещаются вместе с декой до конца переднего хода. В результате возвратно-поступательного дифференциального движения стола зерна перемещаются вперед в продольном направлении деки, причем зерна большей плотности будут продвигаться вперед с большей скоростью, так как приобретаемая сила инерции их больше, чем у зерен с меньшей плотностью. Причем тяжелые зерна располагаются обычно ближе к поверхности деки и имеют с нею более прочный контакт, чем выше расположенные легкие зерна. Сила смывной воды, наоборот будет действовать больше на зерна меньшей плотности, то есть легкие зерна в поперечном направлении будут перемещаться быстрее тяжелых.

При воздействии этих двух сил каждая частица в зависимости от плотности будет продвигаться согласно равнодействующей силе [рис. 4.17]. Тяжелое зерно (Т) имеет большую продольную скорость  $v_1$ , малую поперечную  $v_2$  и будет продвигаться в направлении ТА, легкое зерно (Л) будет иметь меньшую продольную скорость  $v_3$  и большую поперечную скорость  $v_4$  и передвигаться в направлении ЛВ. Тяжелый

концентрат разгружается в торцовый желоб, а легкие хвосты – в продольный желоб.

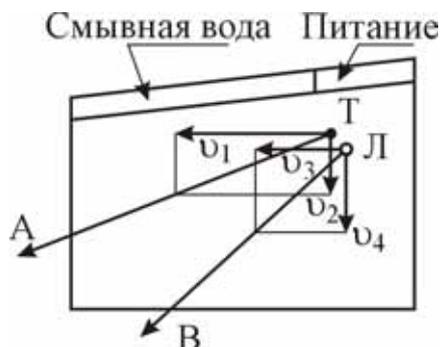


Рис. 4.17. Схема движения минеральных зерен на поверхности концентрирующего стола.

Зерна тяжелого минерала занимают нижний слой на столе, они защищены от действия струи воды зернами легкого минерала и будут двигаться в поперечном направлении медленно. Разделению тяжелых и легких зерен способствуют нарифления. Они позволяют получить на деке два потока – верхний ламинарный и нижний турбулентный (рис. 4.18.). Турбулентный характер движения воды между нарифлениями способствует лучшему расслаиванию материала по плотности и выносу легких минералов из слоя тяжелых.

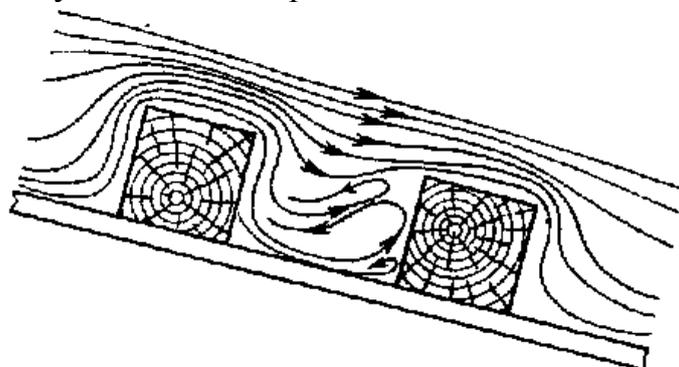


Рис. 4.18. Схема движения пульпы между нарифлениями стола

Расслаивание материала на столе по плотности зависит от длины деки и числа ходов деки, которые в свою очередь зависят от крупности обрабатываемого материала.

При обогащении крупного материала, который располагается на столе слоем большой высоты, необходима большая длина хода деки, при которой создается большая подъемная сила восходящего потока воды между нарифлениями. При обогащении мелкого материала можно уменьшить длину хода деки, увеличив число ходов.

Угол поперечного наклона зависит от крупности материала, при обогащении крупного материала он принимается равным  $6-10^\circ$ , а при обогащении тонкого материала –  $1-2,5^\circ$ .

Угол продольного наклона зависит от крупности материала и от высоты нарифлений. С увеличением высоты нарифления и крупности материала подъем деки в продольном направлении увеличивается и может составить у разгрузочного конца  $20-30$  мм.

Концентрационные столы обычно работают на более мелком ( $0,1-2$  мм) материале, чем отсадочные машины, поэтому они могут дополнять отсадку. Промежуточный продукт отсадки (хвосты) может быть подвергнут дополнительному измельчению для более чистого разделения минералов, а затем направлен для обогащения на концентрационные столы.

Длина деки – до  $4,5$  м, ширина – до  $1,8$  м, продольный ход деки –  $12-30$  мм. При крупном материале длина хода наибольшая, а число ходов – наименьшее и, наоборот, при мелком материале небольшая длина хода и большее число ходов. Так, при крупности питания  $3$  мм наилучшим считается число ходов  $200$  в минуту при длине хода  $24$  мм, а для материала  $0,5$  мм число ходов  $287$  в минуту при длине хода  $15$  мм.

Удельная производительность концентрационных столов составляет  $1,5-15$  т/сутки с  $1\text{ м}^2$  деки, что гораздо меньше, чем у отсадочной машины.

#### 4.2.1.3. ОБОГАЩЕНИЕ В ТЯЖЕЛЫХ СУСПЕНЗИЯХ

В этом случае для обогащения используется не различие скоростей осаждения легких и тяжелых зерен в воде, а явление всплывания легкого материала в более тяжелой жидкости. Для обогащения нам требуется жидкость с промежуточной плотностью между плотностью полезных минералов и минералов пустой породы, то есть с плотностью  $2800-3000$  кг/м<sup>3</sup>. В природе таких жидкостей нет, поэтому используются тонкодисперсные водные суспензии утяжелителей, в качестве которых применяются ферросилиций, галенит и магнетит.

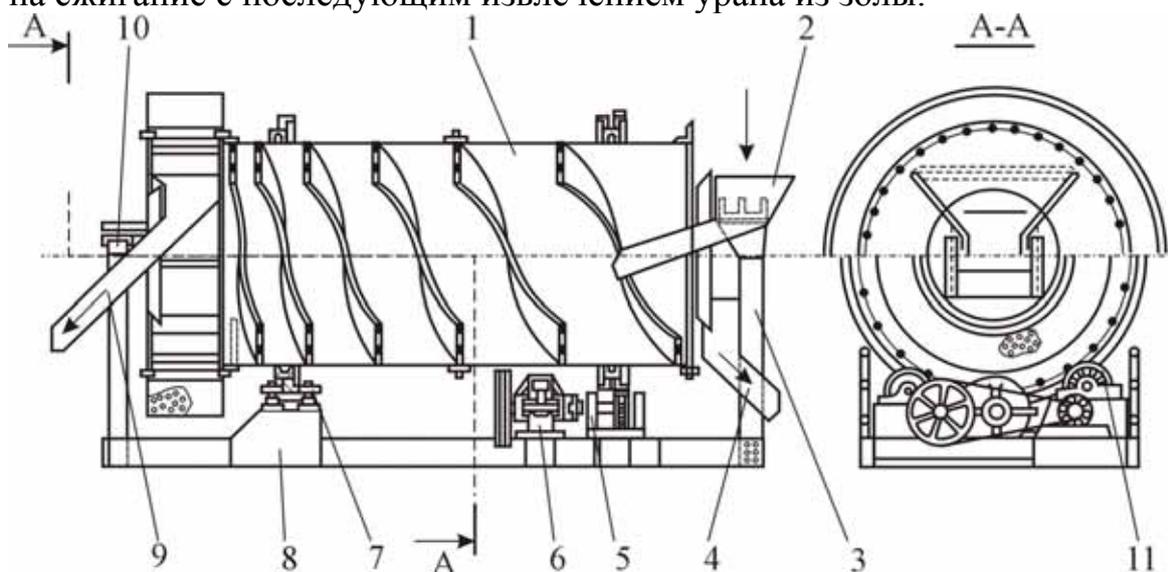
Ферросилиций – сплав железа с  $10-20\%$  кремния имеет плотность  $6400-7000$  кг/м<sup>3</sup> и может применяться для приготовления суспензий плотностью от  $2000$  до  $3200$  кг/м<sup>3</sup>.

Галенит PbS (флотационный концентрат) имеет плотность  $7500$  кг/м<sup>3</sup>, что позволяет приготовить суспензию плотностью до

3400 кг/м<sup>3</sup>. Однако вследствие небольшой твердости галенит быстро шламуеться, загрязняет суспензию и увеличивает ее вязкость.

Самым дешевым утяжелителем является магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, он имеет плотность 5200 кг/м<sup>3</sup>, из него можно приготовить устойчивую текучую суспензию плотностью до 2700 кг/м<sup>3</sup>. Достоинством магнетита является возможность отделения от него немагнитных минералов с помощью электромагнитной сепарации.

В статических условиях этот метод испытан в Швеции для обогащения урансодержащих сланцев. В магнетитовую суспензию плотностью 2500 кг/м<sup>3</sup> загружался сырой сланец, измельченный до 10–120 мм. Всплывал сланцевый концентрат плотностью 2200–2500 кг/м<sup>3</sup>, пустая порода (известняк с плотностью 2600 кг/м<sup>3</sup>) – тонула. Достигнута степень извлечения урана в 90% при выходе концентрата 70% и отвальных хвостов 30%. Удаление известняка позволяет направить концентрат или на кислотное выщелачивание, или на сжигание с последующим извлечением урана из золы.



*Рис. 4.19. Барабанный сепаратор СБС со спиральной разгрузкой*

1 – барабан; 2 – загрузочный желоб; 3 и 10 – стойки; 4 – разгрузочный желоб для легкого продукта; 5 – малая шестерня; 6 – привод; 7 – упорные ролики; 8 – рама; 9 – разгрузочный желоб для тяжелого продукта; 11 – опорные ролики.

Для проведения процесса обогащения можно использовать барабанный сепаратор типа СБС со спиральной разгрузкой (рис. 4.19).

Он состоит из вращающегося барабана, установленного с наклоном 3°, опирающегося на опорные ролики двумя бандажами. Продольному смещению барабана препятствуют упорные ролики, установленные на

раме сепаратора. Суспензия с исходным материалом поступает в барабан по загрузочному лотку со стороны разгрузки легкой фракции. В суспензии материал разделяется на легкую (всплывшую) и тяжелую (потонувшую) фракции. Легкая фракция разгружается вместе с суспензией через сливное окно барабана в желоб. Тяжелая фракция передвигается спиралью в противоположный конец барабана и подается лопастным элеватором на разгрузочный желоб.

Разделить песчаник ( $\rho = 2500 - 2800 \text{ кг/м}^3$ ) и более тяжелые урановые минералы в подобном аппарате с применением магнетитовой суспензии не удастся. Для решения этой задачи необходимо применять гидроциклоны.

С помощью насоса в гидроциклон (рис. 4.20) под давлением со скоростью 12–15 м/с тангенциально подается магнетитовая суспензия ( $\rho = 2700 \text{ кг/м}^3$ ) с зернами разделяемых минералов.

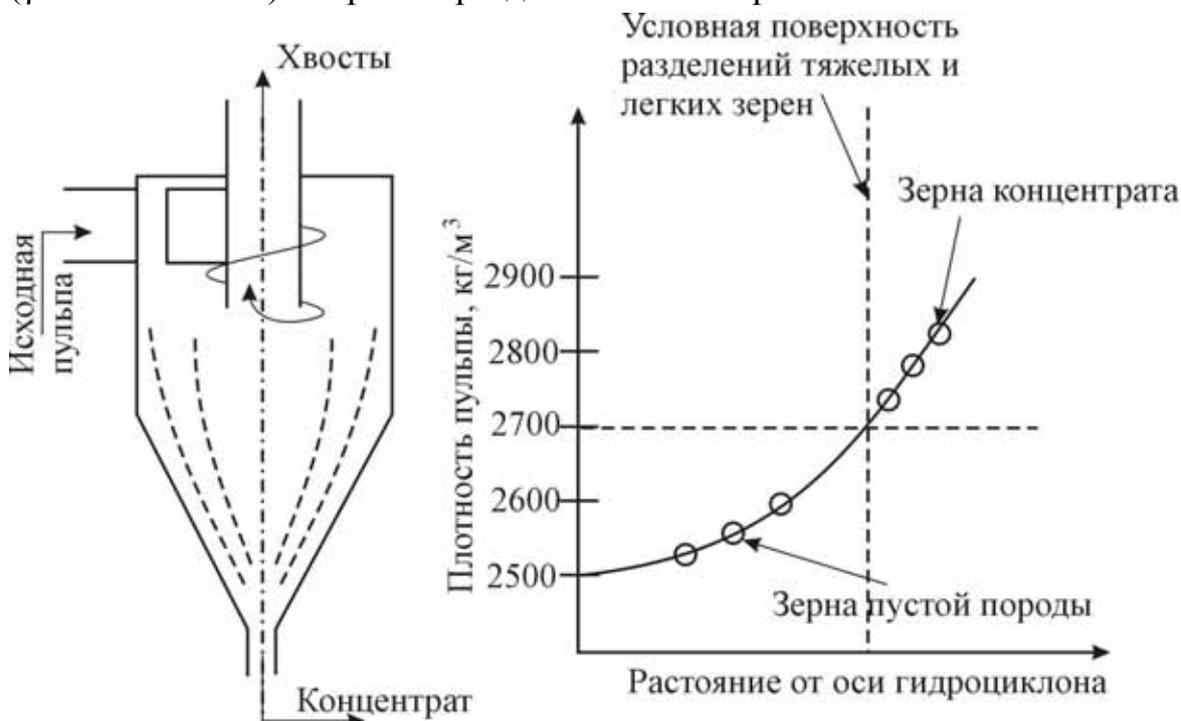


Рис.4.20. Обогащение в тяжелых суспензиях с применением гидроциклона.

Под действием центробежной силы часть твердой фазы магнетитовой суспензии сдвигается к периферии гидроциклона. С увеличением расстояния от оси гидроциклона условно можно считать, что плотность магнетитовой суспензии растет примерно по параболическому закону. Зерна обогащаемой руды будут вращаться («плавать») в том сечении, которое соответствует плотности зерна.

Легкие зерна будут находиться в центральной части гидроциклона и разгружаться через верхний патрубок, тяжелые зерна будут находиться вблизи корпуса гидроциклона и двигаться к нижнему патрубку.

Крупность зерен разделяемого материала 0,3–1,6 мм. Здесь можно произвести более чистое разделение минералов по плотности, чем в отсадочной машине, так как на процесс обогащения не влияет разброс в размере частиц и в коэффициентах формы.

При обогащении этим методом урановых руд месторождения Эльдorado (гидротермальная руда с содержанием урана 0,1%) достигалась степень извлечения урана 83% при выходе концентрата 22%.

#### 4.2.2 ФЛОТАЦИЯ

Флотация – метод обогащения, основанный на различной смачиваемости поверхности минералов. Одни минералы в тонко измельченном состоянии в водной среде под действием флотореагентов не смачиваются водой, что дает им возможность прилипнуть к пузырькам воздуха и подняться вместе с ними на поверхность пульпы. Другие минералы, поверхность которых смачивается водой, не могут прилипнуть к воздушным пузырькам и остаются в объеме пульпы, отделяясь от первых.

Пузырьки воздуха, поднявшись вверх, могут лопнуть и частица (даже не смачиваемая) может утонуть. Чтобы избежать этого в воду добавляются пенообразующие вещества (вспениватели): сосновое масло (продукт перегонки скипидара), крезол (продукт перегонки каменноугольной смолы), метилизобутилкарбинол, циклогексанол, диметилфталат, триэтоксипутан, полигликоли и др.

Флотационная способность оценивается краевым углом смачивания капли воды на поверхности минерала. Чем он больше, тем выше флотационная способность минерала.

Наибольшей флотационной активностью обладают графит, уголь, сера и сернистые минералы. Значительно труднее поддаются флотации оксидные минералы. Флотационную способность минералов можно усилить, если подготовить соответствующим образом их поверхность. Путем подбора флотореагентов можно создать условия для флотации почти всех минералов. Более сложной является задача селективного отделения одних минералов от других.

В практике флотации используются следующие типы флотореагентов:

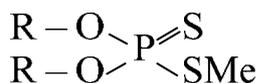
1. Вспениватели, создающие устойчивую пену.

2. Коллекторы (собиратели) – вещества, создающие несмачиваемость минерала, они способствуют созданию на поверхности флотируемых минералов гидрофобных пленок.

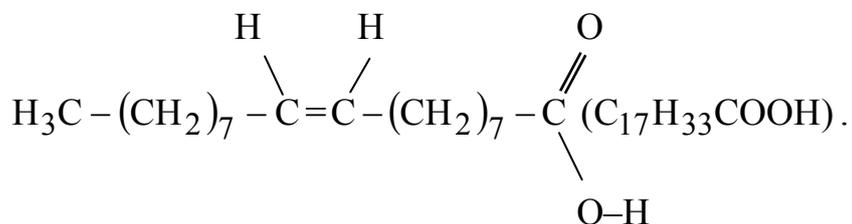
Большинство реагентов-собирателей имеет структуру гетерополярной молекулы, состоящей из полярной и аполярной групп. Полярная группа ориентируется к поверхности минерала и взаимодействует с ней, образуя прочное химическое соединение, или адсорбируясь на ней.

Аполярная группа направлена в водную фазу и, являясь гидрофобной, гидрофобизирует поверхность минерала, обеспечивая прилипание его к пузырькам воздуха и флотацию.

В цветной металлургии для флотации сульфидных минералов меди, свинца, цинка в качестве коллекторов используются ксантогенаты – кислые эфиры дитиоугольной кислоты  $R-O-C(=S)SK$  и дитиофосфаты



Для флотации оксидных минералов используются жирные кислоты и их мыла, каменноугольный деготь и др. Структура олеиновой кислоты, наиболее часто используемой, следующая:



В практике флотации применяется техническая олеиновая кислота, получаемая из растительных масел или выделяемая из жира морских животных. Такая кислота содержит до 40% олеиновой кислоты, а так же линолевую ( $C_{17}H_{31}COOH$ ), пальмитиновую ( $C_{15}H_{31}COOH$ ), стеариновую ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) и др. Сумма жирных кислот в технической олеиновой кислоте должна быть не менее 92%. Олеиновую кислоту следует применять при температуре пульпы выше 16°C. При более низких температурах она замерзает, снижается ее дисперсность, а расход увеличивается в 2 раза. Олеиновую кислоту подают в процесс в тонкодисперсном состоянии, для чего приготавливают эмульсию олеиновой кислоты в смеси с керосином (1:1 или 1:2) или применяют добавки диспергирующих поверхностно-активных веществ типа алкилсульфатов и алкилсульфонатов.

Олеиновая кислота является дефицитным продуктом и имеет сравнительно высокую стоимость. Поэтому исследуется возможность заменять ее более дешевыми собирателями.

Одним из заменителей является талловое масло – побочный продукт производства целлюлозы сульфатным способом. Сырое талловое масло содержит 35–40% жирных и 40–50% смоляных кислот. Среди жирных кислот олеиновая кислота составляет 32–38 %, линолевая 58% и линоленовая 4%. Другие заменители: нафтеновые кислоты, мылонафт, окисленный петролатум.

3. Депрессоры – вещества, подавляющие флотуемость отдельных минералов, они покрывают поверхность минерала гидрофильной пленкой и препятствуют взаимодействию коллектора с минералом. Так, гидроксид кальция подавляет флотуемость  $\text{FeS}_2$ , но не подавляет флотуемость  $\text{CuS}$ . Цианистый натрий является депрессором для  $\text{ZnS}$  и  $\text{FeS}_2$ , а силикат натрия – для кварца и кальцита.

4. Активаторы – вещества, подготавливающие поверхность минерала к взаимодействию с коллектором. Они обычно представляют собой соли, вступающие в реакцию с поверхностью отдельных минералов и образующие при этом пленки, легко взаимодействующие с коллектором. Так, сернистый натрий создает сульфидную пленку и облегчает взаимодействие с ксантогенатами и дитиофосфатами, сульфат меди восстанавливает флотационную активность  $\text{ZnS}$ , ранее подавленную цианистыми солями.

5. Регуляторы среды – вещества, с помощью которых устанавливают оптимальное значение рН среды: это могут быть сода, известь, щелочи, серная, соляная и другие кислоты.

Разделение минералов при флотации основано на различной скорости прилипания зерна минерала к воздушному пузырьку. Последняя тем больше, чем больше краевой угол смачивания и чем меньше размер зерна [27].

Время прилипания зерна к воздушному пузырьку обратно пропорционально скорости прилипания, причем оно должно быть меньше времени соприкосновения воздушного пузырька с зерном. Исследованиями М.А. Эйгелеса показано, что продолжительность прилипания частиц к пузырьку находится в пределах 0,0001–0,015 с. Для обеспечения разделения зерен мы можем изменять количество коллектора (от этого зависит краевой угол смачивания поверхности минерала) и размер зерен минералов, который всегда меньше 0,3 мм и тем меньше, чем меньше краевой угол смачивания.

Процесс флотации производится во флотационных машинах, которые представляют собой металлическую ванну, разделенную на ряд камер, где происходит аэрация рудной пульпы, то есть обработка пульпы потоком воздушных пузырьков (рис. 4.21). В каждой камере при вращении импеллера через центральную трубу всасывается воздух и дробится на пузырьки, которые всплывают вверх, собирая несмачиваемые минералы. Минерализованная пена собирается в разгрузочный желоб. В машине производится только аэрация. Добавление флотореагентов в рудную пульпу производится предварительно в агитаторах. Содержание твердой фазы в пульпе при флотации составляет 25—30% масс.

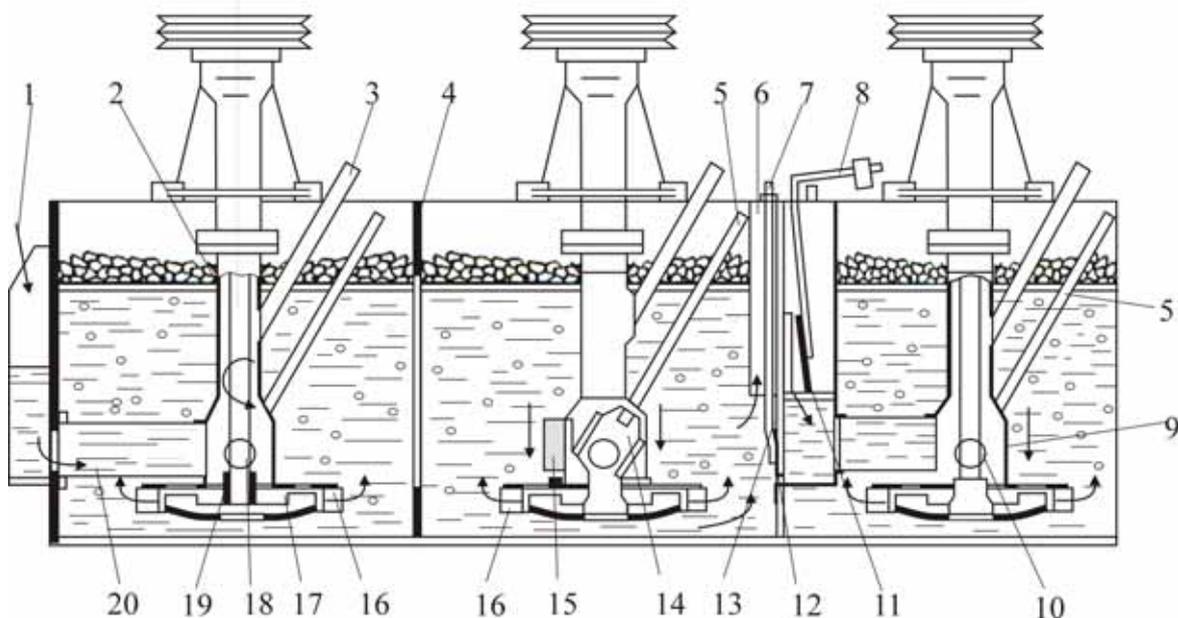


Рис. 4.21. Механическая флотационная машина «Механобр».

1 – карман; 2 – центральная труба; 3 – труба для засоса воздуха; 4 – перегородка; 5 – тяга; 6 – корабль; 7 – стержень; 8 – контргруз; 9 – стакан; 10 – вал импеллера; 11 – подвижная заслонка; 12 – песковое отверстие; 13 – окно; 14 – шибер; 15 – пробка; 16 – направляющие статора; 17 – диск статора; 18 – отверстие; 19 – импеллер; 20 – патрубок.

Рассмотрим основные направления применения флотации при обогащении урановых руд.

Прямая селективная флотация урановых минералов в промышленном масштабе применялась только на одном из заводов во Франции. Исходная руда содержала 0,02–0,2% урана в виде минерала парсонита ( $2\text{PbO} \cdot \text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), сопутствующие минералы –  $\text{ZnS}$  и  $\text{PbS}$ , вмещающие породы – кварц и глина. В качестве коллектора использовалась олеиновая кислота при расходе 0,5 кг на тонну руды.

Флотация проводилась из пульпы с Т:Ж=1:3 при рН=6–8. Схема процесса представлена на рис. 4.22.

Концентрат первой флотации подвергался перечистке на второй флотации. Товарный флотоконцентрат содержал  $\approx 1,2\%$  по  $U_3O_8$ . Степень извлечения урана составляла  $\approx 80\%$ .

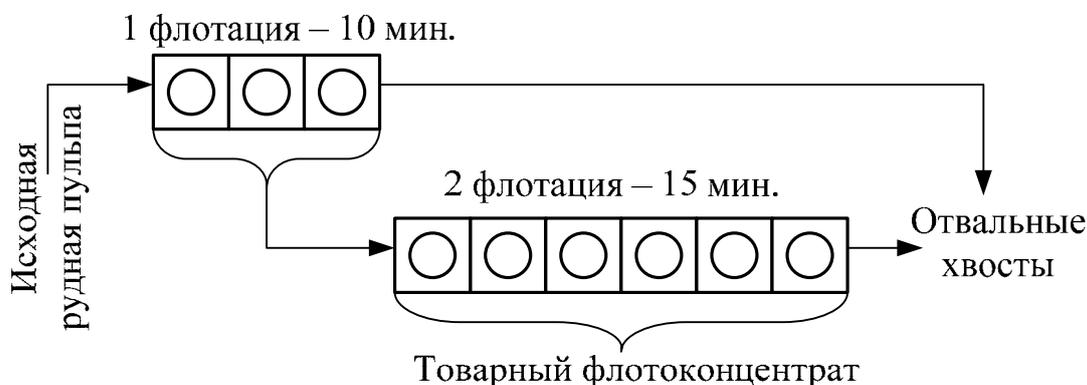


Рис. 4.22 Схема проведения флотации парсонита

При применении подобной двустадийной флотации для обогащения карнотитовых руд плато Колорадо (пустая порода – силикаты) получили степень извлечения урана 70% при расходе коллектора (олеиновая кислота) 0,3–0,5 кг/т и расходе пенообразователя (крезол) 0,1 кг/т, в исходной руде содержалось 0,2–0,3%  $U_3O_8$ . Хвосты получились не отвальными (0,06–0,09%  $U_3O_8$ ), т.е. они должны подвергаться гидрометаллургической переработке.

Вторичные урановые минералы флотируются легче первичных. Но, увеличив расход коллектора, можно обеспечить флотационное обогащение гидротермальных и даже пегматитовых руд.

Разработана и прошла полупромышленную проверку технологическая схема обогащения пегматитовых руд. Поскольку первичные минералы флотируются плохо, пришлось увеличить степень измельчения до 0,07 мм, а также увеличить расход коллектора (олеиновая кислота) до 1,4 кг/т.

В рудную пульпу с Т:Ж = 1:3 для подавления флотируемости силикатов добавляют депрессор – раствор силиката натрия и перемешивают пульпу в течение 3 минут, расход  $Na_2SiO_3$  – 0,453 кг/т. Затем пульпа перемешивалась с коллектором в течение 10 минут. После этого проводилась флотация в течение 7 минут при рН=8 с добавкой пенообразователя. Достигнуты следующие показатели: выход концентрата 30%, извлечение урана 86%, при исходном содержании

урана 0,08% в концентрате содержалось 0,24%, а в хвостах – 0,02% урана.

Флотация может быть применена для удаления примесей, усложняющих последующие технологические процессы (углеорганические материалы, сульфиды, карбонаты), а также для извлечения из руды других ценных компонентов, например сульфидов меди, цинка, свинца, никеля. При большом содержании пирита после сульфидной флотации концентрат можно использовать для получения серной кислоты, необходимой для выщелачивания урана.

С помощью флотации можно разделить руду на отдельные фракции с целью оптимизации режимов последующего выщелачивания каждой фракции. Так, если урановая руда содержит органику, сульфиды, карбонаты, то можно провести следующие операции.

Поскольку наибольшей флотационной активностью обладает органика и сульфиды, то сначала флотируют их, используя в качестве коллекторов ксантогенаты или дитиофосфаты. Флотоконцентрат направляется на окислительный обжиг для разрушения органики и окисления сульфидов, а после этого – на кислотное выщелачивание. Хвосты сульфидной флотации направляются на флотацию карбонатов кальция и магния, карбонатный концентрат направляется на содовое выщелачивание урана, а хвосты карбонатной флотации – на кислотное выщелачивание.

Широкому внедрению флотации в технологию урана препятствуют плохие экономические показатели, связанные со сложностью процесса, необходимостью применения дорогостоящих флотореагентов, прокаливания флотоконцентратов перед выщелачиванием. Необходимо продолжать работы по удешевлению процесса.

#### 4.2.3 РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ УРАНОВЫХ РУД

Радиометрическое обогащение состоит в разделении кусков или порций руды на продукты с различным содержанием урана или тория на основе измерения интенсивности радиоактивного излучения.

Радиометрическое обогащение возможно лишь для контрастной руды, то есть такой руды, в которой наблюдается достаточная неравномерность распределения урана и тория в достаточно крупных кусках или порциях руды. Это возможно только для крупнозернистой или среднезернистой руды, частично – для мелкозернистой. Существуют различные режимы радиометрического обогащения: покусковой, поточный и порционный. Наиболее эффективен покусковой режим. Куски должны быть примерно одинаковы по

размеру, так как нужно разделять руду не по абсолютной радиоактивности куска, а по относительному содержанию урана. Чтобы лучше отделить радиоактивные элементы от пустой породы, нужно уменьшать размер кусков или порций, но это снижает производительность установки. Оптимальный размер кусков устанавливается для каждой руды, он зависит от степени контрастности, для сильно контрастных руд он больше. Для руд средней контрастности он составляет 40–60 мм.

Схема радиометрической сортировочной установки (PCY) изображена на рис. 4.23.

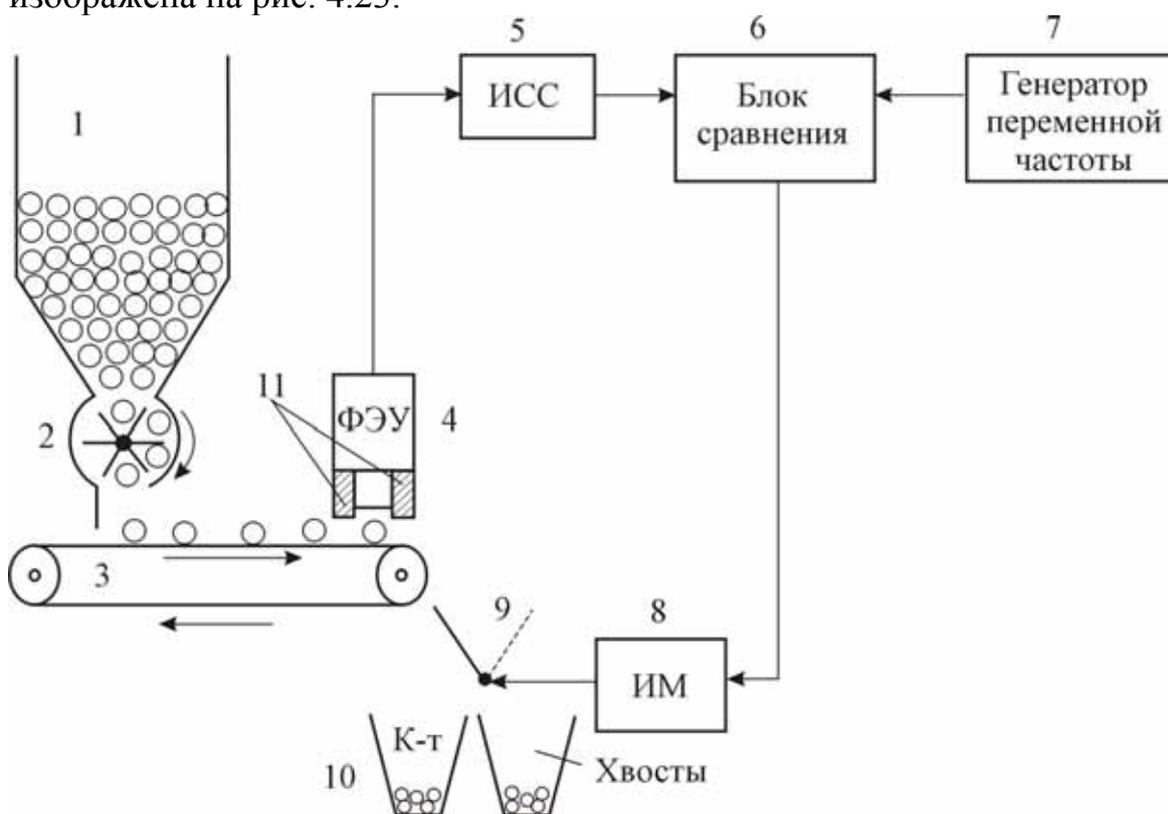


Рис. 4.23. Схема радиометрической сортировочной установки

Под бункером руды (1) – устанавливается питатель (2), обеспечивающий покусковой или порционный режимы питания. Транспортерная лента (3) доставляет куски (порции) к детектору  $\gamma$ -излучения (4). Детекторами  $\gamma$ -излучения могут служить или блок параллельно соединенных счетчиков Гейгера, или сцинтилляционный датчик (монокристалл йодистого натрия в сочетании с ФЭУ). Скорость движения транспортерной ленты такова, чтобы время экспозиции куска (порции) составляло 0,1 с. Импульсы с ФЭУ подаются на измеритель скорости счета (ИСС) (5), а оттуда значения скорости счета подаются на блок сравнения (6). Одновременно на блок сравнения подается заданная частота от генератора переменной частоты (7). Он задает граничное

значение радиоактивности. Если измеренная скорость счета превышает заданную частоту от генератора, то блок сравнения подает команду исполнительному механизму (8) отклонить шибер (9) у конца транспортера вправо, тем самым направить порцию материала с повышенной радиоактивностью в бункер концентрата (10). От излучения соседних кусков детектор защищается свинцовым экраном (11).

На руднике Буа–Нуар (Франция) при выходе концентрата 30% извлечение урана составило 83%. Здесь количество отвальных хвостов оставило 70%.

Это целесообразно и тогда, когда количество отвальных хвостов составляет 20–40%, особенно в том случае, когда обогащалась руда крупностью 100–120 мм.

#### 4.2.4. ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ СЕПАРАЦИЯ

Электромагнитная сепарация (ЭМС) применяется для обогащения монацитового песка. Монацитовый песок сначала подвергается грохочению для отделения кварцевой гальки крупнее 25 мм. Затем при гравитационном обогащении на отсадочных машинах и концентрационных столах отделяется пустая порода – кварцевый песок и полевой шпат. Полученный гравитационный концентрат содержит монацит (фосфат тория, урана, редкоземельных элементов и др. элементов), магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ильменит ( $\text{FeTiO}_3$ ), циркон ( $\text{ZrSiO}_4$ ), рутил ( $\text{TiO}_2$ ).

Эти минералы обладают различными магнитными свойствами. К сильномагнитным минералам можно отнести магнетит и ильменит, монацит – слабо магнитен, а циркон и рутил не обладают магнитными свойствами.

Это различие в магнитных свойствах и используется для разделения минералов.

Вначале в слабых магнитных полях напряженностью 1000–2000 эрстед отделяются сильномагнитные минералы – магнетит, ильменит. Затем в сильных магнитных полях напряженностью более 8000 эрстед отделяется слабо магнитный минерал – монацит.

Немагнитные минералы (циркон, рутил) остаются в хвостах.

Монацитовый концентрат содержит 95–98% монацита, остальное – примеси циркона и рутила.

Устройство одного из типов электромагнитных сепараторов показано на рис. 4.24.

Из бункера через питатель руда поступает на нижний транспортер. Над ним находится верхний транспортер, над нижней лентой которого установлены магниты. Сильномагнитные минералы магнитами притягиваются с ленты нижнего транспортера к ленте верхнего транспортера и передвигается с нею, после ослабления магнитного поля правее магнитов эти минералы отделяются от ленты и падают в дальний бункер магнитной фракции, а хвосты падают с нижнего транспортера в бункер немагнитной фракции.

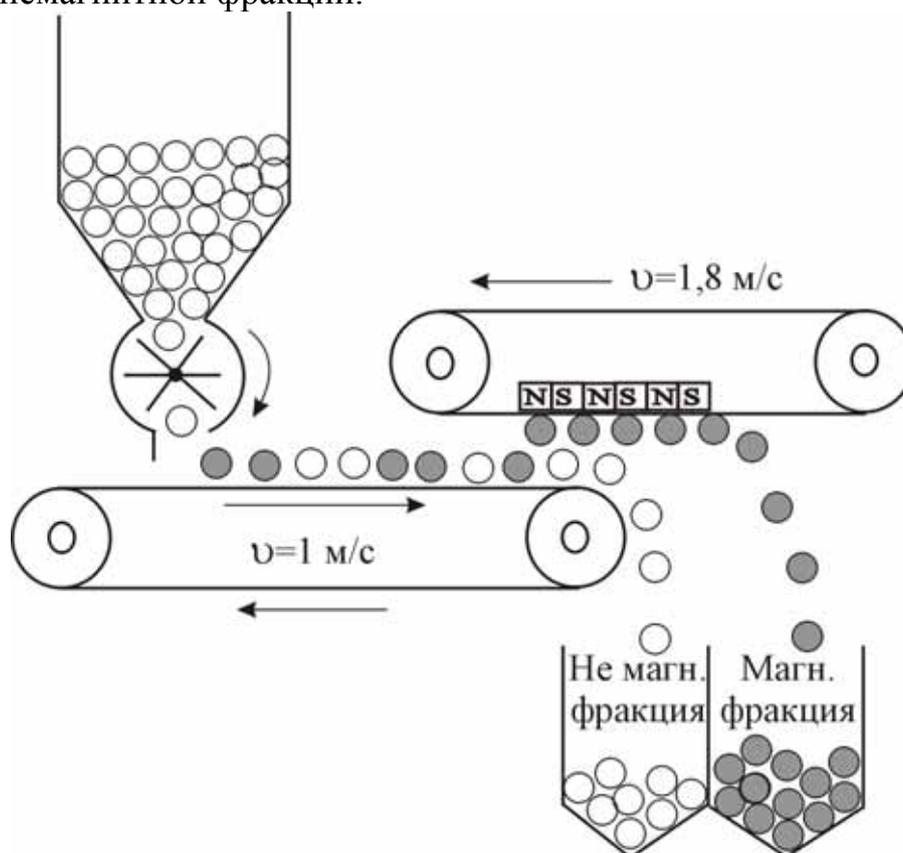


Рис. 4.24. Горизонтальный ленточный сепаратор.

Кроме монацита из урановых минералов магнитными свойствами обладает один минерал – магнетит урана, но он не имеет промышленного значения. Часто над транспортерной лентой от склада до дробилки крупного дробления устанавливается электромагнит, который удаляет из рудной массы металлические предметы, случайно попавшие в нее на руднике (кувалды, ключи, кирки и др.). Попадание этих предметов в дробилку может вызвать ее поломку.

### 4.3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОБРАБОТКА УРАНОВЫХ РУД

#### 4.3.1. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ

Проведение окислительного обжига преследует следующие цели:

- окисление четырехвалентного урана до шестивалентного состояния с целью увеличения скорости выщелачивания;
- удаление углеорганических материалов («органики»);
- окисление сульфидов;
- термическое разложение карбонатов.

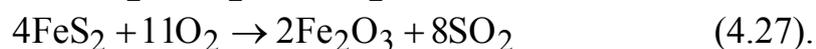
Для перевода диоксида урана в триоксид окисление следует проводить при 500–600°C. При более высокой температуре начинается отщепление кислорода от триоксида урана и начинается переход к U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Полученный триоксид урана взаимодействует с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, давая уранаты (Na<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>, CaUO<sub>4</sub>), хорошо растворимые и в кислотах, и в карбонатных растворах.

В процессе окислительного обжига удаляется органическая часть руды. Органика затрудняет процесс измельчения руд, приводит к образованию значительного количества илов и шламов, затрудняющих отстаивание, фильтрацию и сорбирующих уран из растворов. Органика мешает также полному осаждению урана из растворов и работе ионитов, адсорбируясь на них. Отсюда видно, как важно удалить органическую составляющую руды. Кроме того, удаление органики приводит к обогащению руды.

С точки зрения легкости последующего выщелачивания выжигание органики следует производить при 400–600°C. При большом ее содержании (30–60% и выше) для поддержания этого режима требуется постоянный отвод значительного количества тепла.

С энергетической точки зрения для таких руд эффективнее высокотемпературное сжигание их в топках котлов при 1000–1200°C, так как в этом случае лучше (с большим КПД) используется тепло отходящих газов для выработки тепловой и электрической энергии. Но чем выше температура обжига, тем труднее проводить выщелачивание из золы вследствие ошлакования золы и уменьшения ее пористости, а так же перехода урана в закись-окись, что вызывает необходимость применения окислителя и повышения остаточной кислотности при выщелачивании. Поэтому высокотемпературному сжиганию подвергаются только угли и сланцы с большим содержанием углерода и углеводородов при малой зольности. При этом стоимость полученной энергии должна превышать стоимость дополнительных реагентов при выщелачивании.

При окислительном обжиге происходит также окисление серы и сульфидов:



Окисление серы и сульфидов значительно улучшает показатели последующего выщелачивания. Растворы получаются более чистыми, содержат меньше примесей. Оксиды железа и алюминия разбавленными кислотами вскрываются труднее, чем сульфиды, причем, чем выше температура обжига, тем ниже степень вскрытия оксидов железа и алюминия, а также кремнезема.

Проведение окислительного обжига позволяет уменьшить содержание мышьяка и сурьмы в растворах, так как в процессе обжига мышьяк улетучивается в виде  $As_2O_3$ , а сурьма переходит в трудно вскрываемый оксид:



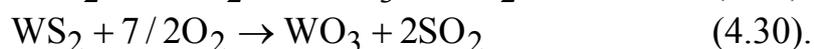
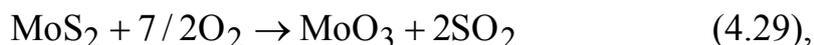
Присутствие больших количеств пирита ( $FeS_2$ ) и халькопирита ( $CuFeS_2$ ) резко увеличивает расход соды при автоклавном выщелачивании. После перехода сульфидов в оксиды расход соды на выщелачивание сокращается.

При окислительном обжиге монооксид железа, лучше растворимый в разбавленных растворах кислот и карбонатов, переходит в труднорастворимый оксид трехвалентного железа.

Сульфиды цинка, меди, никеля, свинца при окислительном обжиге переходят в соответствующие сульфаты и не затрагиваются серной кислотой.

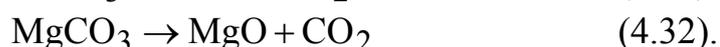
Сульфиды молибдена и вольфрама ( $MoS_2$ ,  $WS_2$ ) трудно вскрываются кислотными растворами и совсем не взаимодействуют с карбонатными растворами.

При окислительном обжиге получают триоксиды молибдена и вольфрама, легко вскрываемые кислотными и карбонатными растворами:



Мы получаем возможность наряду с ураном извлечь ценные цветные металлы, что позволит снизить себестоимость и урана, и молибдена с вольфрамом.

При окислительном обжиге происходит разложение карбонатов кальция и магния:



Нужно учесть, что в одних справочниках [28] приводится температура разложения  $CaCO_3$   $825^\circ C$ , в других [29], что  $CaCO_3$  разлагается выше  $500^\circ C$ , а  $MgCO_3$  – выше  $300^\circ C$ . Это различие

объясняется тем, что в первом случае под температурой разложения принимают температуру, при которой давление  $\text{CO}_2$  над  $\text{CaCO}_3$  составляет 1 атм., а во втором приводятся условия разложения  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  при давлении  $\text{CO}_2$ , равном его парциальному давлению в атмосфере (0,032 % об.).

Разложение карбонатов, не уменьшая расход кислоты, устраняет вспенивание при кислотном выщелачивании руды.

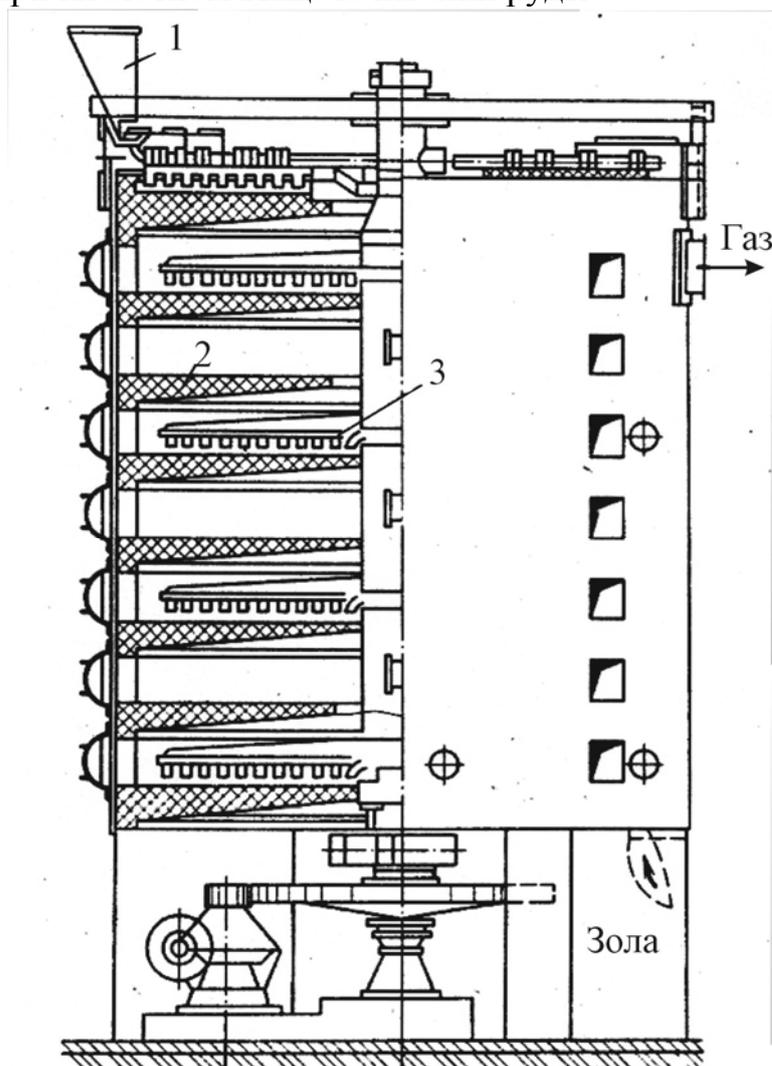


Рис. 4.25 Многоподовая колчеданная печь  
1-бункер; 2-под; 3-ребки.

Низкотемпературный обжиг при  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  может быть проведен в барабанных вращающихся печах. При низкой теплотворной способности материала необходимая температура достигается за счет сжигания мазута в форсунке, располагаемой в задней головке печи, факел пламени проходит над обжигаемым материалом. При высокой

теплотворной способности руды избыток тепла может отводиться путем уменьшения температуры воздушного дутья, а также увлажнением воздуха.

Для окислительного обжига можно применить также многоподовые колчеданные печи (рис. 4.25). Они представляют собой цилиндрическую конструкцию, состоящую из корпуса, нескольких горизонтальных подов (8–12) и гребков на вертикальном валу. При вращении вала материал медленно перемешивается гребками и перемещается или от центра к периферии, или от периферии к центру. В каждом поду имеются отверстия, через которые обжигаемый материал пересыпается с верхнего пода на нижерасположенный или выводится из реактора. Такие печи использовались для обжига сульфидных концентратов на воздухе. Из-за малой интенсивности массопередачи, большого расхода металла в настоящее время они заменены более совершенными аппаратами.



*Рис. 4.26 Печь с псевдооживленным слоем*

*1 – бункер с питателем, 2 – воздухо-распределительная решетка, 3 – псевдооживленный слой.*

Одним из таких высокоинтенсивных аппаратов является печь с псевдооживленным слоем (рис. 4.26). Снизу через воздухо-распределительное устройство подается воздух. Крупность материала и диаметр аппарата должны быть таковы, чтобы скорость подъема

воздуха равнялась скорости осаждения зерен обжигаемой руды. Тогда твердые частички будут совершать беспорядочное движение, напоминающее движение воды при кипении. Полученный псевдооживленный слой обладает некоторыми свойствами жидкости, например, текучестью. Частички обожженной руды «вытекают» через разгрузочный патрубок. В верхней части аппарата имеется расширение для уменьшения пылеуноса. Нужный температурный режим поддерживается изменением температуры воздушного дутья.

Высокотемпературное сжигание углей или сланцев производится в котлах с движущейся колосниковой решеткой, а также в пылеугольных топках.

#### 4.3.2. СУЛЬФАТИЗИРУЮЩИЙ ОБЖИГ

Сульфатизирующий обжиг заключается в обработке руды концентрированной серной кислотой при температуре 200–250°C. В этих условиях исходное сырье разрушается почти полностью. Большинство компонентов руды переходит в сульфатную форму. Поэтому этот процесс связан с большим расходом серной кислоты, а также с необходимостью применения дорогостоящей кислотоупорной аппаратуры.

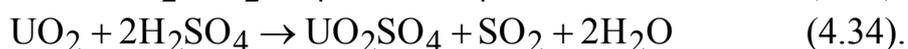
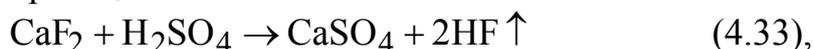
В силу этого сульфатизация применяется для переработки комплексных руд, из которых можно извлечь многие ценные компоненты, и к которым другие методы вскрытия неприменимы.

Примеры применения сульфатизирующего обжига:

1. Переработка монацита. При 200–250°C серная кислота переводит фосфаты тория, урана, редкоземельных элементов в сульфаты, которые затем выщелачиваются водой и направляются на разделение путем дробного осаждения фосфатов, гидроксидов.

2. Переработка урансодержащих флюоритов штата Юта (0,02–0,2% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>).

При действии концентрированной серной кислоты при 200–250°C происходят следующие реакции:



Сульфат уранила выщелачивается водой из гипсовых пульп, газовая фаза направляется на конденсацию и очистку фтороводорода. Основные затраты относятся на производство фтороводорода, что снижает себестоимость получаемого урана.

3. Переработка уран-циркониевых руд Франции (0,5%  $U_3O_8$ ) (цирконий представлен бадделеитом).

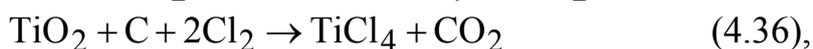
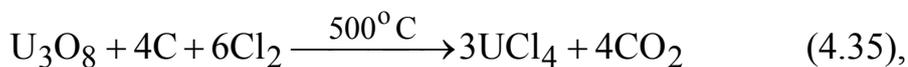
Первая стадия сульфатизации проводится при 200–250°C, затем температура повышается для испарения избыточной серной кислоты, полученная масса нагревается до 700–800°C, при этом большая часть сульфатов разлагается с выделением серного ангидрида. Серная кислота и серный ангидрид регенерируются и возвращаются в процесс. Уран остается в водорастворимой форме ( $UO_2SO_4$ ) и выщелачивается водой. Сульфат циркония переходит в диоксид, сплавлением которого со щелочами при 500–600°C можно получить цирконаты, хорошо взаимодействующие с кислотами. Диоксид циркония путем сплавления с  $KHF_2$  при 900°C можно перевести во фторцирконат калия ( $K_2ZrF_6$ ).

Процессы сульфатизации чаще всего проводятся в барабанных вращающихся печах.

#### 4.3.3. ХЛОРИРОВАНИЕ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

При действии газообразного хлора при высокой температуре (800–900°C) большинство минералов вскрывается и переходит в хлоридную форму. Это приводит к большому расходу хлора, другой недостаток – высокая коррозионная активность хлора, необходимость применения дорогой коррозионно-стойкой аппаратуры. Поэтому метод хлорирования целесообразно применять только для комплексной переработки трудно вскрываемых руд, дающих многие ценные продукты. Примером такого сырья может служить концентрат эвксенита (титано-тантало-ниобат урана, тория, редкоземельных элементов, железа, кальция и др. элементов).

Процесс хлорирования проводят в шахтной печи в присутствии углерода, отнимающего кислород от оксидов металла. Применение углерода позволяет снизить температуру хлорирования до 500°C, что уменьшает скорость коррозии аппаратуры. Хлорирование описывается следующими уравнениями:



Полученные хлориды в соответствии с упругостью насыщенных паров при 500°C или остаются в нелетучем остатке, или переходят в газовую фазу. При 500°C упругость паров тетрахлорида урана и трихлорида железа такова, что они распределяются между остатком и возгоном. Чтобы сконцентрировать их в одном продукте, в шихту

добавляют хлористый натрий, который с хлоридами урана и железа образует нелетучие комплексные соли типа  $x\text{NaCl} \cdot \text{UCl}_4$  и  $y\text{NaCl} \cdot \text{FeCl}_3$ . Различие в упругостях насыщенных паров соответствующих хлоридов можно использовать для их селективного выделения из возгона.

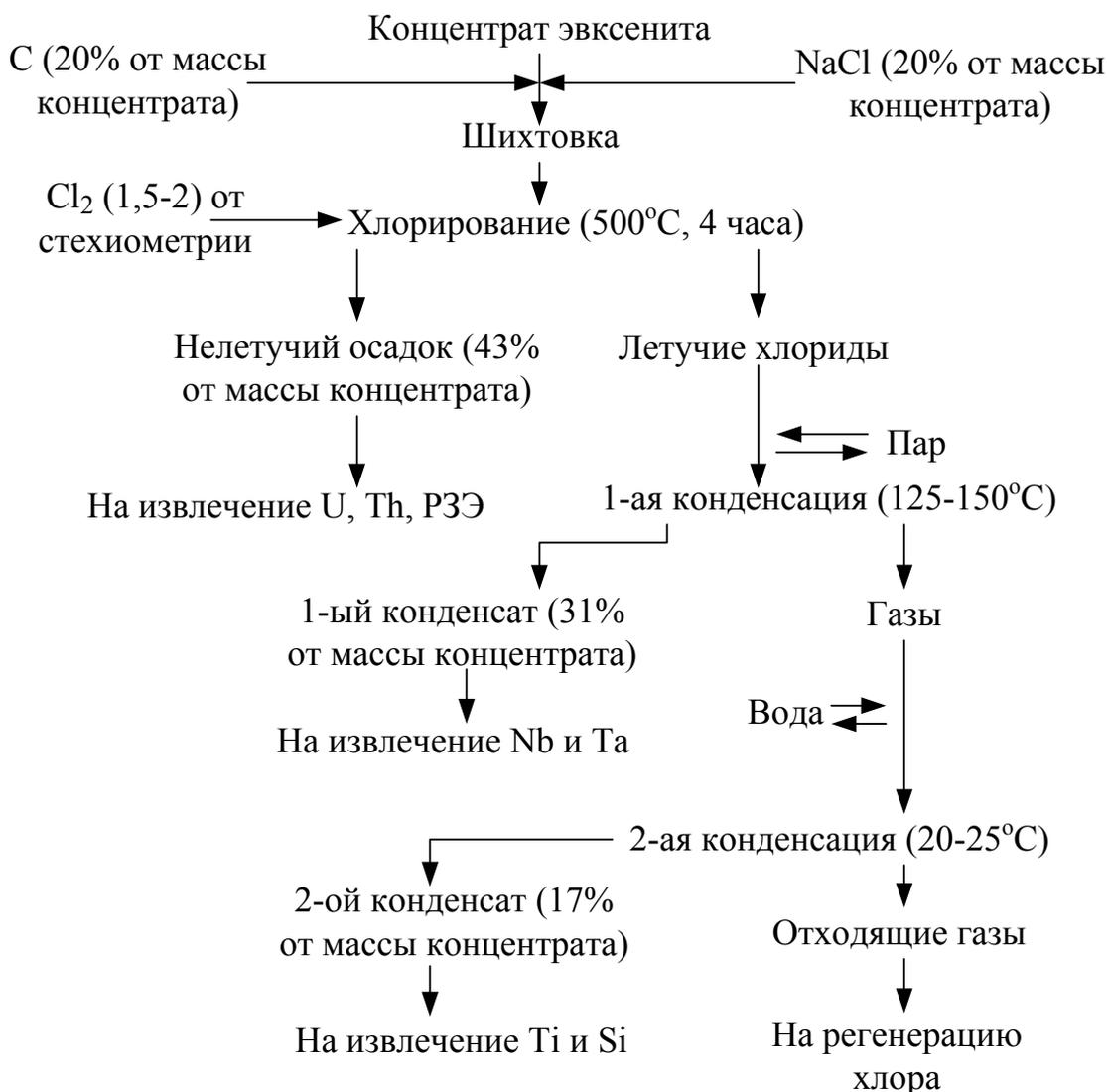


Рис.4.27 Технологическая схема хлорирования эвксенита

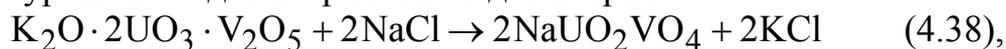
Технологическая схема организации процесса хлорирования эвксенита приведена на рис. 4.27.

Температура кипения хлора –  $33,6^{\circ}\text{C}$ . Регенерация хлора может быть произведена или путем его конденсации при низкой температуре ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) или путем его адсорбции на активированном угле. Можно также провести сжижение хлора при обычной температуре под давлением.

#### 4.3.4. СПЕКАНИЕ С ХЛОРИСТЫМ НАТРИЕМ

Этот метод разработан для подготовки к карбонатному выщелачиванию уранованадиевых карнотитовых руд плато Колорадо. Отложение урана на этом месторождении происходило в результате ионообменной «сорбции» урана из рудоносного раствора, который просачивался через поры песчаника, на пиробитумах (окисленная затвердевшая нефть). В дальнейшем при взаимодействии урана с ванадием, калием, кальцием в осадочных породах образовались вторичные урановые минералы карнотит и тьюмунит:  $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot (1-3)H_2O$ ;  $CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot (4-10)H_2O$ .

Так как руда содержит углеродистые вещества, то перед выщелачиванием руда подверглась окислительному обжигу. После него при карбонатном выщелачивании уран извлекается из руды, а ванадий остается в руде. Поэтому, если в руде присутствует ванадий в промышленных концентрациях, окислительный обжиг заменяется спеканием с хлористым натрием при 800–850<sup>0</sup>С. В этих условиях хлористый натрий с соединениями урана и ванадия дает растворимые в карбонатах уранилванадат натрия и ванадат натрия:



Температурный режим должен выдерживаться очень строго в пределах 800–850<sup>0</sup>С. При более высоких температурах урана ванадат натрия либо разлагается до оксидов, либо реагирует с кремнеземом с образованием силикатов; образующиеся при этом оксиды и силикаты не вскрываются карбонатными растворами.

При более низкой температуре после разрушения карнотита образуется не уранилванадат натрия, а уранованадиевый комплекс другого состава, не растворимый в карбонатных растворах.

Руда, измельченная до 2 мм, шихтовалась с хлористым натрием (6–9% от массы руды), подвергалась обжигу в восьмиподовой колчеданной печи диаметром 5,5 м в течение двух часов.

Горячий спек для растрескивания подавался в холодный 3% раствор соды, а затем – на классификацию, после которой пески подавались на измельчение в шаровую мельницу. Из нее измельченная пульпа поступала в тот же классификатор. Верхний слив классификатора, содержащий измельченную до нужного размера твердую фазу (0,2–0,3 мм), направляется в сгуститель, откуда сгущенная пульпа подается на карбонатное выщелачивание. Отходящие из печи обжига газы проходят циклон, скруббер и выбрасываются в атмосферу, а уловленные пыль и шлам возвращаются на обжиг.

## 5. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

При выщелачивании уран переходит из твердой фазы в жидкую при обработке руды кислотными или карбонатными растворами.

### 5.1. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ.

Возможность осуществления процесса, степень его протекания при заданном расходе реагентов, минимальный расход реагентов, необходимый для полного извлечения металла в раствор, зависят от величины константы равновесия.

В общем случае реакцию кислотного выщелачивания урана можно записать в следующем виде:



Термодинамическая константа равновесия этой реакции:

$$K_p = \frac{a_{\text{UO}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{[\text{UO}_2\text{SO}_4] \gamma_{\text{UO}_2\text{SO}_4}}{[\text{H}_2\text{SO}_4] \gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \quad (5.2).$$

где  $a_{\text{UO}_2\text{SO}_4}$  и  $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – термодинамические активности уранилсульфата и серной кислоты,

$\gamma_{\text{UO}_2\text{SO}_4}$  и  $\gamma_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – их коэффициенты активности.

Левая часть уравнения (5.2) представляет собой концентрационную константу равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{UO}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} \quad (5.3).$$

Для расчета расхода реагентов нужно знать именно концентрационную константу равновесия. Если мы примем  $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – практический удельный расход  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1 моль  $\text{UO}_3$ , а  $\varepsilon$  – степень выщелачивания  $\text{UO}_3$ , то при исходном количестве  $\text{UO}_3$  1 моль после установления равновесия в растворе будет находиться  $\varepsilon \cdot 1$  молей  $\text{UO}_2\text{SO}_4$  и  $(n_{\text{H}_2\text{SO}_4} - 1 \cdot \varepsilon)$  – молей избыточной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$$K_c = \frac{\frac{\varepsilon}{V}}{\frac{(n_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \varepsilon)}{V}} = \frac{\varepsilon}{(n_{\text{H}_2\text{SO}_4} - \varepsilon)} \quad (5.4).$$

Рассчитаем минимальный расход  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при полном извлечении урана в раствор ( $\varepsilon = 1$ ).

$$K_c \cdot n_{\text{H}_2\text{SO}_4} - K_c = 1; \quad K_c \cdot n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 + K_c;$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 + \frac{1}{K_c} \quad (5.5.)$$

Здесь 1 – стехиометрический расход серной кислоты, а  $\frac{1}{K_c}$  – необходимый термодинамический избыток реагента, он тем больше, чем меньше  $K_c$ .

Минимально приемлемое значение  $K_c$  тогда можно определить как величину, обратную максимально допустимому избытку основного реагента. Например, если невыгодно проводить выщелачивание с избытком реагента, превышающим десятикратный, то  $K_c$  в этом случае должна превышать 0,1 [30].

К термодинамически необходимому избытку реагента может добавиться дополнительный избыток реагента уже по кинетическим соображениям.

С точки зрения экономики для выщелачивания следует выбирать такой реагент, который обеспечивает большую константу равновесия по реакции с извлекаемым металлом и минимальные константы равновесия по реакции с примесями.

Константы равновесия реакций можно определить экспериментально. Для реакции  $aA + bB \leftrightarrow dD + gG$

$$K_p = \frac{a_D^d \cdot a_G^g}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{[D]^d \cdot [G]^g}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{\gamma_D^d \cdot \gamma_G^g}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \quad (5.6),$$

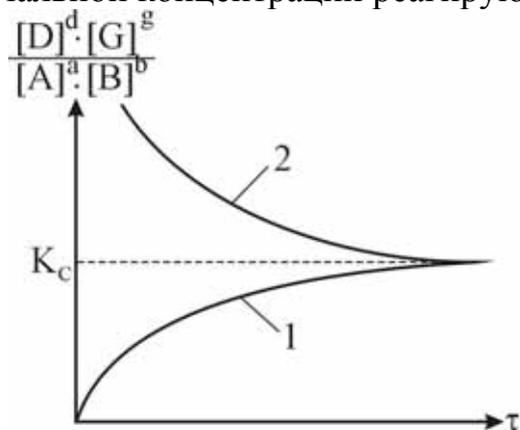
где  $a_i, \gamma_i, [i]$  – активности, коэффициенты активности, концентрации компонентов после установления равновесия соответственно.

Для экспериментального определения константы равновесия нужно взять некоторое количество исходных веществ и затем, поддерживая систему при постоянной температуре, фиксировать во времени концентрации исходных и конечных веществ до их постоянства, то есть до достижения равновесия. При умеренных значениях константы равновесия к равновесию можно подойти и с обратной стороны, взяв в начале опыта конечные продукты реакции. В том и другом случае

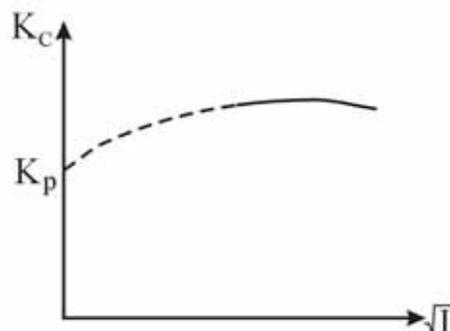
равновесие достигается при соотношении  $K_c = \frac{[D]^d \cdot [G]^g}{[A]^a \cdot [B]^b}$ , (рис. 5.1)

Поскольку постоянной является истинная термодинамическая константа равновесия  $K_p$ , а коэффициенты активности зависят от концентрации вещества в растворе, то величина концентрационной

константы равновесия  $K_c$ , определяемая экспериментально, зависит от начальной концентрации реагирующих веществ.



*Рис. 5.1. Определение концентрационной константы равновесия  $K_c$   
1-прямая реакция, 2- обратная реакция*



*Рис.5.2. Зависимость концентрационной константы равновесия  $K_c$  от ионной силы раствора I*

Для перехода от  $K_c$  к  $K_p$  необходимо либо знать величины коэффициентов активности, либо определить концентрационную константу равновесия в условиях, когда  $\gamma_i = 1$  и  $K_p = K_c$ , то есть при очень малых концентрациях веществ в растворе. С этой целью экспериментально изучают зависимость  $K_c$  от ионной силы раствора и экстраполяцией к  $i = 0$  находят  $K_p$  (рис. 5.2.). Под ионной силой раствора понимается полусумма произведений концентраций всех ионов на квадрат заряда ионов:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad (5.7).$$

### 5.1.1. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Так как концентрационная и термодинамическая константа равновесия обычно имеют близкие значения, то для предварительной оценки расхода реагентов вместо  $K_c$  можно использовать  $K_p$ . Значение  $K_p$  можно найти расчетным путем по известным величинам термодинамических функций веществ, участвующих в реакции (изменение энергии Гиббса  $\Delta G^0$ , энтальпии  $\Delta H^0$  и энтропии  $\Delta S^0$ ).

Как известно из химической термодинамики, связь между константой равновесия и изменением энергии Гиббса при реакции  $\Delta G^0$  при температуре  $T$  выражается соотношением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (5.8).$$

Изменение энергии Гиббса связано с изменением энтальпии и энтропии уравнением Гиббса-Гольмгольца:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (5.9).$$

Значение  $\Delta G_T^0$  можно рассчитать, если известны стандартные величины  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta S_{298}^0$  и зависимость теплоемкостей от температуры.

Так как 
$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (5.10)$$

и 
$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (5.11),$$

то 
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (5.12)$$

или в преобразованной форме

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (5.13).$$

По Темкину и Шварцману [31]:

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta b_1 T + \Delta c_2 T^2 + \Delta c_{-2} \cdot \frac{1}{T^2} \quad (5.14).$$

После интегрирования уравнения 5.13 с учетом 5.14 получим:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta a_0 M_0 + \Delta b_1 M_1 + \Delta c_2 M_2 + \Delta c_{-2} M_{-2}) \quad (5.15).$$

Здесь  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_{-2}$  – значения двойных интегралов уравнения (5.13) при соответствующих коэффициентах уравнения (5.14), рассчитанные Темкиным и Шварцманом [31].

Если выщелачивание производится при атмосферном давлении, то процесс проводится при температуре от 30 до 90°C. Эти температуры относительно мало отличаются от стандартной (298°K) и расчеты можно проводить по приближенному уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \quad (5.16),$$

где 
$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{(прод)}^0 - \sum \Delta H_{298(исх)}^0 \quad (5.17),$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum \Delta S_{(\text{прод})}^0 - \sum \Delta S_{298(\text{исх})}^0 \quad (5.18).$$

При больших отрицательных значениях  $\Delta G^0$  (40 кДж и более) константа равновесия реакции очень велика и реакция практически необратима. Большие положительные значения  $\Delta G^0$  (более 40 кДж/моль) свидетельствуют о том, что реакция практически не идет, так как  $K_p$  очень мала.

Однако при относительно небольших положительных значениях  $\Delta G^0$  реакции (от 0 до 8–16 кДж/моль) не следует сразу делать вывод о невозможности протекания реакции. Необходимо помнить, что о возможности и направлении протекания реакции при определенных начальных концентрациях следует судить по изменению энергии Гиббса, рассчитываемому по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

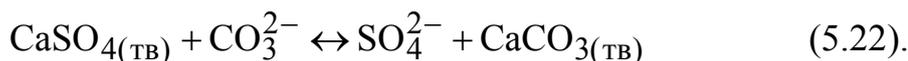
$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln q \quad (5.19),$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln q \quad (5.20).$$

Здесь «q» по форме совпадает с выражением  $K_p$ , но в «q» входят не равновесные, а начальные или текущие (до достижения равновесия) активности исходных веществ и продуктов реакции.

В стандартных условиях активности исходных веществ и продуктов реакции равны единице, следовательно,  $q = 1$  и  $\Delta G_T = \Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ . Как следует из уравнения (5.19), при  $K_p > q$  изменение энергии Гиббса будет отрицательным и реакция будет протекать в прямом направлении до установления равновесия (до  $\Delta G_T = 0$ ,  $q = K_p$ ). При  $K_p < q$  реакция может протекать только в обратном направлении. Отсюда следует, что при малой величине  $K_p$  реакция идет в прямом направлении только при большом избытке выщелачивающего реагента.

Расчет константы равновесия реакции упрощается, если в результате ее образуется малорастворимый твердый продукт. Возьмем, например, реакцию:



Произведение растворимости твердых продуктов:

$$L_{\text{CaSO}_4} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad \text{и} \quad L_{\text{CaCO}_3} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}},$$

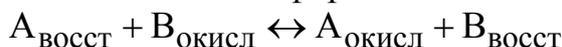
где  $a_i$  – термодинамическая активность ионов.

тогда 
$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{L_{\text{CaSO}_4}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}, a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{L_{\text{CaCO}_3}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}$$

и 
$$K_p = \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{\frac{L_{\text{CaSO}_4}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}}{\frac{L_{\text{CaCO}_3}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}} = \frac{L_{\text{CaSO}_4}}{L_{\text{CaCO}_3}} = \frac{6,1 \cdot 10^{-5}}{9,9 \cdot 10^{-9}} = 6,24 \cdot 10^3,$$

т.е. в этом случае реакция идет в сторону образования менее растворимого соединения.

Для окислительно-восстановительных реакций  $K_p$  можно рассчитать по значениям электродных потенциалов. Реакцию между восстановленной формой А и окисленной формой В:



можно осуществить таким образом, чтобы процессы окисления и восстановления протекали раздельно на электродах, образующих гальванический элемент:



Потенциал каждого из электродов относительно стандартного водородного определяется выражением [32]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}} \quad (5.23).$$

$E^0$  – стандартный потенциал электрода, то есть потенциал при  $a_{\text{окисл}} = a_{\text{восст}}$ ;  $F = 96493 \text{ кДж} / (\text{В} \cdot \text{г} - \text{экв})$  – число Фарадея.

ЭДС элемента вычисляется как разность потенциалов электрода, на котором протекает восстановительная реакция (II), и электрода, на котором протекает окислительная реакция (I):

$$E = E_{\text{II}} - E_{\text{I}} = (E_{\text{II}}^0 - E_{\text{I}}^0) - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{A(окисл)}} \cdot a_{\text{B(восст)}}}{a_{\text{A(восст)}} \cdot a_{\text{B(окисл)}}} \right) \quad (5.24).$$

При установлении равновесия переход электронов должен прекратиться, потенциалы электродов сравняются. Приняв  $E_{\text{II}} - E_{\text{I}} = 0$ , получим

$$E_{\text{II}}^0 - E_{\text{I}}^0 = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{A(окисл)}} \cdot a_{\text{B(восст)}}}{a_{\text{A(восст)}} \cdot a_{\text{B(окисл)}}} \right) \quad (5.25).$$

Так как  $E_{II}^0 - E_I^0 = E^0$  – это стандартная электродвижущая сила элемента, а выражение в скобках в правой части уравнения равно  $K_p$ , то

$$nFE^0 = RT \ln K_p \quad (5.26).$$

Сравнивая (5.26) и (5.8), получаем

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (5.27).$$

То есть, зная разность стандартных потенциалов различных пар ионов (стандартную ЭДС), можно вычислить изменение энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции, а по ней и константу равновесия реакции.

Рассчитаем константу равновесия сернокислотного выщелачивания урановой руды.

В простейшем случае, когда в руде уран представлен вторичными минералами, выщелачивание идет по реакции:



Термодинамические расчеты равновесия реакции выщелачивания приходится начинать с триоксида урана, так как в справочниках нет термодинамических данных для сложных минералов типа карнотит ( $K_2O \cdot 2UO_2 \cdot V_2O_5 \cdot nH_2O$ ), тьюмунит ( $CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot nH_2O$ ) и др. Значения свободных энергий образования участвующих в реакции веществ приведены в справочной литературе [33, табл. 3.5] и [67, стр. 236]. Для реакции 5.28

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{UO_2SO_4}^0 + \Delta G_{H_2O}^0 - \Delta G_{UO_3}^0 - \Delta G_{H_2SO_4}^0 \quad (5.29).$$

$$\Delta G_{298}^0 = -1728375 - 237130 - [-1143400 - 691279] = -130836 \text{ Дж/моль}$$

$$\ln K_p = -(-130836) / 8,314 \cdot 298 = 52,8, \quad K_p = 8,48 \cdot 10^{22}.$$

Результаты расчетов показывают, что данную реакцию можно считать необратимой.

Возьмем реакцию сернокислотного выщелачивания уранинита.



$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{UO_2SO_4}^0 + \Delta G_{MnSO_4}^0 + 2\Delta G_{H_2O}^0 - \Delta G_{UO_2}^0 - \Delta G_{MnO_2}^0 - \\ - \Delta G_{H_2SO_4}^0 \quad (5.31).$$

$$\Delta G_{298}^0 = -1728375 - 956600 - 2 \cdot 237130 - (-1032900 - 466800 - \\ - 2 \cdot 691279) = -276977 \text{ Дж/моль}$$

$$\ln K_p = -(-276977)/8,314 \cdot 298 = 111,8 \text{ и } K_p = 3,54 \cdot 10^{48}.$$

Поэтому данную реакцию можно считать необратимой.

Необходимо также учитывать, что часто для выщелачивания применяются разбавленные растворы, например, сернокислотное выщелачивание урановых руд заканчивается при остаточной кислотности 10–15 г/л, начальная кислотность перед выщелачиванием составляет 30–50 г/л. При подземном выщелачивании начальная кислотность составляет 10–20 г/л, а конечная – 1–3 г/л. Вместе с тем теплоты и энтропии образования веществ при стандартных условиях даются для чистых веществ. Поэтому для увеличения точности расчетов следует учитывать изменение этих величин при разбавлении водой до рабочих концентраций. Нужно учитывать, что разбавление серной кислоты сопровождается интенсивным тепловыделением. Оценим, насколько изменится изменение свободной энергии с учетом разбавления серной кислоты и солей. При расчете примем, в первом приближении, что изменение свободной энергии при разбавлении соответствует изменению энтальпийной составляющей, так как энтропийная составляющая намного меньше. Например, по данным [67] для серной кислоты энтропийная составляющая равна всего 11% от энтальпийной.

Возьмем реакцию (5.28). Из справочника [34, стр. 612–635] берем теплоты разбавления кислот и солей. Энтальпия разбавления серной кислоты до концентрации 10 г/л составляет – 76,3 кДж/моль, а энтальпия разбавления  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  до концентрации 1 г/л – (–21 кДж/моль). Изменение свободной энергии при разбавлении  $\Delta G_{\text{разб}} = -21 - (-76,3) = +55,3$  кДж/моль

С учетом эффекта разбавления для реакции (5.28)

$$\Delta G_{298}^0 = -130836 + 55300 = -75536 \text{ Дж/моль и } K_p = 1,7 \cdot 10^{13}.$$

Для реакции (5.30)

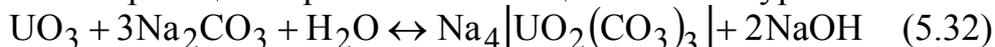
$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{разб}} &= \Delta H_{\text{разб.}} \text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \Delta H_{\text{разб.}} \text{MnSO}_4 - 2\Delta H_{\text{разб.}} \text{H}_2\text{SO}_4 = \\ &= -21 - 58 - (-2 \cdot 76,3) = +73,6 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

С учетом разбавления для реакции (5.30)

$$\Delta G_{298}^0 = -276977 + 73600 = -203377 \text{ Дж/моль и } K_p = 4,4 \cdot 10^{35}.$$

Как видно, и с учетом разбавления, можно рассмотренные реакции считать необратимыми.

Необратимость реакции карбонатного выщелачивания урана



связана с большой устойчивостью трикарбонатного комплексного аниона:

$$K_p = \frac{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]}{[\text{UO}_2^{++}][\text{CO}_3^{2-}]^3} = 2 \cdot 10^{18}. \quad [35, \text{стр. 70}].$$

В силу большой величины константы равновесия образования комплексного аниона в условиях избытка карбонат-иона, катион уранила полностью связывается в анионный комплекс, что должно обеспечить сдвиг равновесия реакции выщелачивания вправо. Для полного вскрытия урана необходимо обеспечить предварительное окисление урана до шестивалентного состояния.

## 5.2. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Выщелачивание – сложный гетерогенный процесс взаимодействия растворенных реагентов с твердым веществом – рудой. Скорость выщелачивания, то есть количество вещества, переходящего в раствор в единицу времени, зависит от многих факторов: типа вскрываемых минералов, вида и концентрации выщелачивающего реагента, температуры, величины удельной поверхности вскрываемого минерала, характера вкрапленности, интенсивности перемешивания. Эти факторы большей частью изменяются в ходе процесса.

Процесс выщелачивания включает следующие стадии:

- 1- диффузия реагента из объема раствора через внешний диффузионный слой к контурной поверхности зерна;
- 2- диффузия реагента через слой твердого продукта реакции или внутри пор твердой фазы – внутренний диффузионный слой;
- 3- химическая реакция на поверхности выщелачиваемого минерала;
- 4- диффузия продукта реакции через слой твердого вещества или внутри пор к контурной поверхности зерна;
- 5- диффузия продукта реакции через внешний диффузионный слой в объем раствора.

Учитывая, что концентрация урана в руде чаще всего составляет десятые доли процента, процесс выщелачивания можно представить следующей моделью (рис. 5.3).

Твердое вещество, находясь в контакте с жидкостью, покрывается пленкой, при этом принимается, что массообмен в ней осуществляется за счет молекулярной диффузии. Эта пленка называется диффузионным слоем Нернста, она имеет толщину около 0,03 мм. Через нее диффундируют реагенты и продукты реакции. В объеме раствора

концентрации реагента и продукта реакции выравниваются путем конвекции. Скорость внешней диффузии на единицу объема реагирующей смеси можно определить по первому закону Фика: скорость диффузии пропорциональна коэффициенту молекулярной диффузии, поверхности переноса и градиенту концентрации.

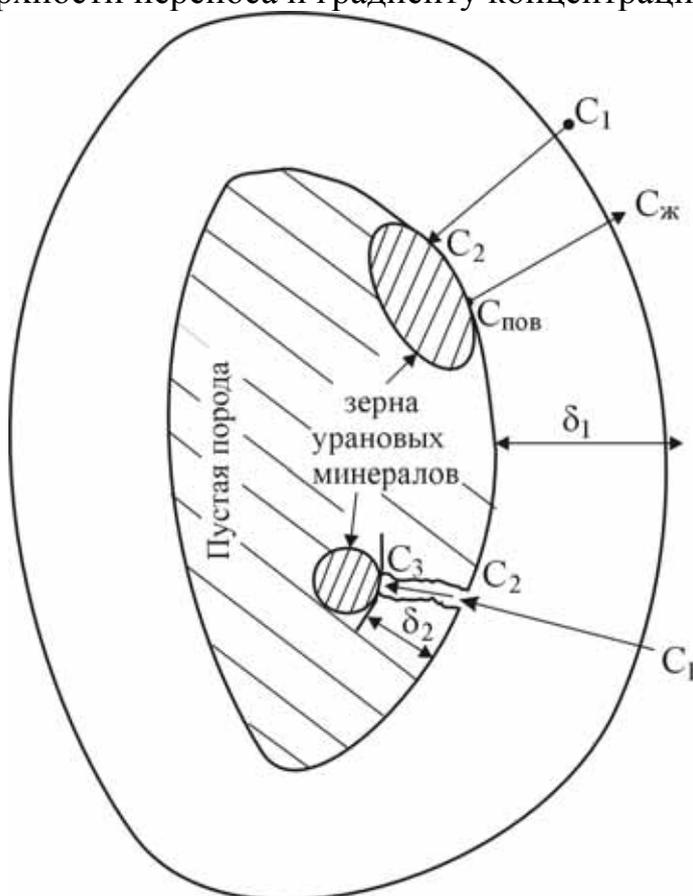


Рис.5.3. Схематическое изображение модели выщелачивания.

Если предположить, что в пределах эффективной толщины диффузионного слоя концентрация реагента изменяется линейно, то

$$-\frac{dC_1}{d\tau} = D_1 F \frac{C_1 - C_2}{\delta_1} \quad (5.33),$$

здесь  $F$  – поверхность реагирования,  $m^2$ ,

$\delta_1$  – эффективная толщина внешнего диффузионного слоя,  $m$ ,

$D_1$  – коэффициент молекулярной диффузии реагента во внешнем диффузионном слое,  $m^2 / c$ ,

$C_1$  – концентрация выщелачивающего реагента в объеме раствора и на внешней границе диффузионного слоя, моль / л ,

$C_2$  – концентрация реагента на контурной поверхности зерна, моль / л.

Скорость внутренней диффузии

$$-\frac{dC_2}{d\tau} = D_2 \cdot F \frac{C_2 - C_3}{\delta_2} \quad (5.34),$$

$D_2$  – коэффициент молекулярной диффузии реагента в порах или в твердом продукте.

$\delta_2$  – толщина внутреннего диффузионного слоя.

$C_3$  – концентрация реагента на границе зерна уранового минерала в порах.

При необратимости химической реакции в стационарных условиях скорость выщелачивания определяется уравнением

$$-\frac{dC_1}{d\tau} = \frac{C_1 \cdot F}{\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K}} \quad (5.35),$$

где  $\frac{\delta_1}{D_1}$  – внешнее диффузионное сопротивление,

$\frac{\delta_2}{D_2}$  – внутреннее диффузионное сопротивление,

$\frac{1}{K}$  – химическое сопротивление ( $K$  – константа скорости прямой химической реакции [20, стр. 17]).

Данное уравнение можно использовать для качественного анализа процесса. Скорость процесса определяется скоростью самой медленной стадии, из них 1, 2, 4 и 5 – диффузионные, 3 стадия – химическая реакция. Если  $K$  – велико и химическое сопротивление ничтожно, то скорость выщелачивания лимитируется внешней и внутренней диффузией.

Скорость выщелачивания пропорциональна концентрации выщелачивающего реагента. По мере расходования реагента  $C_1$  уменьшается, следовательно, к концу процесса скорость выщелачивания будет падать. Для того, чтобы в конце процесса скорость не уменьшилась до нуля, необходим избыток реагента над стехиометрическим количеством – избыточная карбонатность или кислотность, последняя необходима также для предотвращения гидролиза урановых солей.

Для увеличения скорости выщелачивания нужно увеличивать поверхность реагирования, то есть увеличивать степень измельчения. Однако чрезмерное измельчение (кроме увеличения расхода энергии) увеличивает вязкость пульпы и снижает коэффициент диффузии. Для процесса выщелачивания полное разрушение сростков полезного минерала и пустой породы не требуется, достаточно вскрыть полезный минерал хотя бы в одной плоскости. После этого дальнейшее измельчение не увеличивает существенно степень извлечения. Для карбонатного выщелачивания урановых руд оптимальным считается измельчение до 0,07–0,15 мм (100–200 меш), а для кислотного – до 0,15–0,3 мм. При кислотном выщелачивании допускается больший размер зерен вследствие того, что кислота как агрессивный реагент может частично вскрывать пустую породу и проникать до зерна уранового минерала через тонкую пленку пустой породы.

На скорость выщелачивания существенно влияет температура процесса, так как коэффициент молекулярной диффузии прямо пропорционален абсолютной температуре и обратно пропорционален вязкости, уменьшающейся при увеличении температуры раствора:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{3\pi\eta d} \quad (5.36).$$

Повышение температуры на 10 градусов увеличивает скорость процесса в 1,5–2 раза.

Кажущаяся энергия активации в известном уравнении Аррениуса для внешнедиффузионного процесса гораздо меньше, чем для процесса, протекающего в кинетической области и составляет 8–16 кДж/моль.

Скорость выщелачивания зависит от интенсивности перемешивания, так как эффективная толщина диффузионного слоя обратно пропорциональна корню квадратному из скорости относительного движения зерна и раствора. При определенной интенсивности перемешивания основное сопротивление диффузии будет происходить не в слое, а в порах материала, тогда дальнейшая интенсификация перемешивания не имеет смысла. В этом случае процесс перейдет во внутридиффузионную область, для которой характерно снижение удельной скорости выщелачивания с течением времени, что может быть обусловлено увеличением толщины внутреннего диффузионного слоя. Скорость процесса в этой области так же пропорциональна концентрации реагента и мало зависит от температуры, кажущаяся энергия активации составляет 8–10 кДж/моль [36, стр. 19].

Скорость выщелачивания несколько уменьшается с увеличением содержания твердой фазы в пульпе вследствие повышения ее плотности

и вязкости, что вызывает уменьшение коэффициента внешней диффузии и ухудшение условий перемешивания. Но разжижение пульпы увеличивает объем аппаратуры и расход реагентов на поддержание требуемой избыточной кислотности или карбонатности, а так же уменьшает концентрацию урана в продукционном растворе. Содержание твердой фазы в пульпе обычно составляет 35–60%.

Так как рудный материал в большинстве случаев обладает пористой структурой, причем разные зерна имеют переменные диаметры и глубины пор, то вообще трудно говорить об определенной толщине внешнего и внутреннего диффузионных слоев. Поэтому часто в кинетическое уравнение вместо толщины диффузионного слоя подставляют суммарное сопротивление диффузии ( $\rho$ ) [2, стр. 75]. С учетом этого скорость выщелачивания можно выразить не только по убыли реагента, но и по возрастанию концентрации продукта реакции:

$$\frac{dC_{\text{ж}}}{d\tau} = \frac{FD}{\rho} \cdot (C_{\text{пов}} - C_{\text{ж}}) \quad (5.37),$$

где  $C_{\text{пов}}$  – концентрация продукта реакции на поверхности зерна уранового минерала,  $C_{\text{ж}}$  – его концентрация в объеме раствора.

Следует отметить, что численные значения скорости по уравнениям 5.33 и 5.37 различны, так как реагент расходуется не только на вскрытие полезного минерала, но и на частичное вскрытие минералов пустой породы. Это простое дифференциальное уравнение (5.37) не имеет точного решения, так как у нас нет закона изменения поверхности реагирования и суммарного сопротивления диффузии во времени. В зависимости от текстуры руд и места расположения зернышка уранового минерала поверхность реагирования может как увеличиваться, так и уменьшаться. То же можно сказать и о суммарном сопротивлении диффузии, поскольку серная кислота может частично вскрыть пустую породу и увеличить размеры пор, что облегчит доступ кислоты к урановому зерну, расположенному в глубине поры. Но если в капилляре выпадает осадок (например, гипс), то суммарное сопротивление диффузии резко возрастет.

Можно получить только приближенное решение уравнения (5.37).

Примем  $\frac{F \cdot D}{\rho} = \text{const} = K$  (это справедливо для небольшого промежутка времени).

$$\begin{aligned} \text{Тогда } \frac{dC_{\text{ж}}}{d\tau} &= K(C_{\text{пов}} - C_{\text{ж}}); & \int_0^{C_{\text{ж}}} \frac{dC_{\text{ж}}}{C_{\text{пов}} - C_{\text{ж}}} &= K \int_0^{\tau} d\tau; \\ & & -\ln(C_{\text{пов}} - C_{\text{ж}}) + \ln C_{\text{пов}} &= K\tau \end{aligned}$$

$$\ln \frac{C_{\text{пов}}}{C_{\text{пов}} - C_{\text{ж}}} = K\tau \quad (5.38).$$

Верхним пределом  $C_{\text{пов}}$  при физическом растворении солей можно считать концентрацию насыщенного раствора. При выщелачивании бедных руд такую концентрацию получить невозможно (например, для сульфата уранила при 30°C она составляет 151,4 г/100 г воды [34, стр. 225]), за верхний предел  $C_{\text{пов}}$  можно принимать ту концентрацию, которая получится при условии полного вскрытия полезного минерала.

Введем обозначения:  $a$  – количество вещества, растворенного в  $V$  литрах раствора при условии полного извлечения;  $x$  – количество растворенного вещества к моменту времени  $\tau$ , тогда  $\ln \frac{a/v}{a/v - x/v} = K\tau$ ,

после сокращения на  $V$

$$\ln \frac{a}{a - x} = K\tau.$$

Разделим числитель и знаменатель дроби на  $a$ :  $\ln \frac{1}{1 - \frac{x}{a}} = K\tau$ ;

$\ln \frac{1}{1 - \varepsilon} = K\tau$ ; здесь  $\varepsilon = \frac{x}{a}$  – степень извлечения урана на момент времени  $\tau$ .

Последнее уравнение может быть представлено в других формах:

$$\ln(1 - \varepsilon) = -K\tau \quad (5.39),$$

$$\varepsilon = 1 - e^{-K\tau} \quad (5.40).$$

Уравнения (5.39) и (5.40) описывают изменения степени выщелачивания во времени. Из уравнения (5.39) можно получить систему уравнений:

$$\begin{cases} K = -\frac{\ln(1 - \varepsilon_1)}{\tau_1} \\ \tau_2 = -\frac{\ln(1 - \varepsilon_2)}{K} \end{cases} \quad (5.41).$$

По уравнениям (5.41) можно экстраполировать экспериментальные данные на сравнительно небольшие промежутки времени, когда мало изменяются поверхность реагирования и суммарное сопротивление диффузии.

Так как  $K = \frac{F \cdot D}{\rho}$  в общем случае не поддается теоретическому расчету, то приходится при расчете технологического процесса опираться на экспериментальное изучение скорости выщелачивания.

Если в качестве окислителя используется кислород, то скорость реакции зависит также от парциального давления кислорода над раствором [30, стр. 79–80].

Если самой медленной стадией является химическая реакция на поверхности зерна, то градиента концентраций в диффузионном слое не будет и  $C_2 = C_1$ , тогда скорость процесса составит

$$\frac{dC}{dt} = K^1 \cdot F \cdot C_1^n, \quad (5.42),$$

где  $n$  – порядок реакции.

В большинстве случаев для гетерогенных реакций  $n \approx 1$  и скорость реакции пропорциональна концентрации реагента. В кинетической области скорость реакции не зависит от перемешивания, от высоты слоя твердой фазы. Интенсивность процесса зависит только от концентрации реагента и от температуры [37]. Величина кажущейся энергии активации составляет 40–300 кДж/моль, что намного больше, чем в диффузионных областях [36, стр. 18].

Вскрытие большинства урановых минералов управляется диффузионной кинетикой, лишь при вскрытии самых кислотоупорных минералов (титанаты, титано-тантало-ниобаты) скорость процесса может определяться химической кинетикой.

### 5.3. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ УРАНА ИЗ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

Для выщелачивания урана используются серная кислота и карбонатные растворы, в качестве дополнительных реагентов используются окислители: азотная кислота, пиролюзит, кислород воздуха и другие.

Выщелачивание в технологии урана имеет универсальное значение, оно применяется как для руд, не поддающихся физическому обогащению, так и для рудных концентратов после радиометрического, гравитационного, флотационного обогащения, а так же для обожженных урановых руд, спеков.

Выбор метода вскрытия урановой руды определяется минералогическим составом руды, причем должны учитываться как минералы урана, так и минералы вмещающих пород. Чаще применяется кислотное выщелачивание, оно применимо почти ко всем рудам за

исключением руд с большим содержанием карбонатов, присутствие которых в руде резко увеличивает расход кислоты. Наиболее трудно вскрываются пегматитовые руды, содержащие титанаты урана и титанотанталониобаты урана. Для их вскрытия требуются концентрированные растворы серной кислоты в присутствии окислителей.

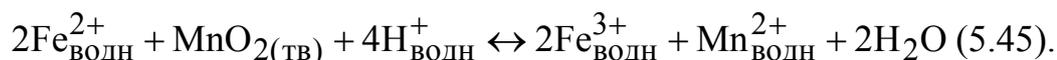
Уранинит, настуран (урановая смолка) вскрываются кислотными растворами умеренной концентрации с окислителем. Вторичные минералы ванадиевой, фосфатной, карбонатной групп легко вскрываются разбавленными растворами кислот без окислителя. Трудность вскрытия продуктов окислительного обжига (зол, шлаков) зависит от температурного режима обжига. Продукт низкотемпературного обжига (400–600°C) легко вскрываются разбавленными растворами кислот без окислителя. Золо, полученные при более высокой температуре, требуют для вскрытия более высокой концентрации кислоты и окислителя. Карбонатные растворы легче вскрывают вторичные урановые минералы. Выщелачивание настурана, уранинита можно проводить только при повышенной температуре и повышенном давлении кислорода. Титанаты, титанотанталониобаты карбонатными растворами не вскрываются.

### 5.3.1. КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ УРАНОВЫХ РУД

Для выщелачивания чаще всего используется серная кислота, так как она самая распространенная, самая дешевая, малолетучая. Четырехвалентный уран вскрывается серной кислотой очень медленно. Для повышения степени его вскрытия и увеличения скорости выщелачивания используются добавки окислителей: азотной кислоты, кислорода воздуха при повышенном давлении, хлората натрия и др. Чаще всего используют самый дешевый окислитель-концентрат марганцевой руды (пиролюзит), содержащий 40–50% диоксида марганца. Реакции при кислотном выщелачивании частично уже рассмотрены (5.28) и (5.30). Добавки окислителя применяются и при вскрытии настурана.



Окисление закиси-окиси урана или диоксида урана пиролюзитом – гетерогенная реакция между двумя твердыми фазами, которая обычно идет с малой скоростью. Неудивительно, что скорость окисления резко повышается в присутствии ионов железа, которые служат переносчиками кислорода от пиролюзита к урану. Механизм окисления диоксида урана можно представить следующим образом:



По этому механизму диоксид урана и диоксид марганца реагируют с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , находящимися в растворе. Ион железа служит передатчиком электронов от урана к окислителю. Аналогичную роль играет железо и при реакции окисления с применением других окислителей [2, стр. 82].

В соответствии с уравнением (5.23)

$$\ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{восст}}} = \frac{nF(E - E^0)}{RT} \quad (5.46),$$

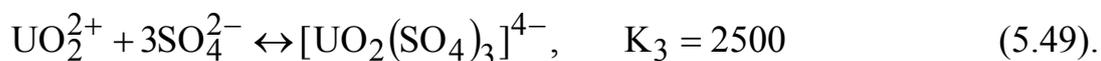
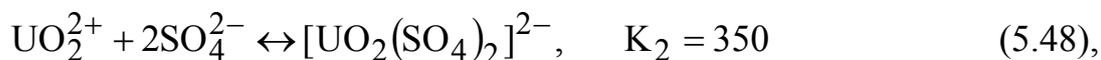
полнота окисления будет тем больше, чем больше разность  $(E - E^0)$ .

Для пары  $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^{+} + 2e \rightarrow \text{U}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$  нормальный электродный потенциал в сернокислой среде составляет 0,407 В. Поэтому для полного окисления урана при выщелачивании значение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) должно поддерживаться в пределах 0,45–0,5 В. Поскольку нормальный электродный потенциал пары  $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  в сернокислой среде составляет 0,47 В, то для полного окисления урана следует расходовать такое количество диоксида марганца, которое обеспечит соотношение  $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \geq 1$ .

Практический расход пиролюзита определяется не столько количеством четырехвалентного урана, сколько количеством окисляющихся примесей ( $\text{FeO}$ , углеорганические вещества). Для рядовых руд расход диоксида марганца составляет 5–20 кг/т. При постоянном составе руды пиролюзит может добавляться к руде перед измельчением. При изменяющемся составе руды для пиролюзита приходится создавать свою линию измельчения и связывать расход пиролюзита со значением ОВП, причем пиролюзит подается не в головной пачук, а в 3–4 пачук, когда из каскада удалятся окисляющиеся примеси (водород, сероводород). Остаточная кислотность определяется упорностью руд и составляет 5–70 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Практический расход серной кислоты составляет 20–200 кг/т руды.

Уран в полученных сернокислых растворах находится в различных формах: катионов уранила, недиссоциированных молекул сульфата уранила, сульфатных анионных комплексов, соотношение между

которыми зависит от концентрации сульфат ионов и уранила в соответствии с константами образования:



Кроме урана, серная кислота вскрывает ряд примесей. Практически полностью вскрываются оксиды, карбонаты кальция и магния:



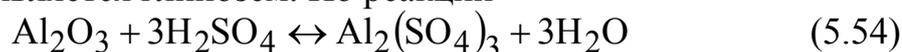
Растворимость гипса в воде составляет ~2 г/л, при большом содержании оксида кальция избыточное содержание образующегося гипса может выпасть в осадок и затруднить диффузию серной кислоты. Сульфат магния полностью остается в растворе. Так как оксиды кальция и магния вскрываются практически полностью, то если их суммарное содержание в руде составляет более 4–5%, то кислотное выщелачивание может стать нерентабельным из-за повышенного расхода серной кислоты.

В присутствии серной кислоты (особенно при повышенных температурах) часть кремнезема может перейти в коллоидный раствор кремнекислоты:



Концентрация коллоидного раствора кремнекислоты повышается с увеличением температуры и кислотности. В коллоидный раствор может перейти до 1%  $\text{SiO}_2$ .

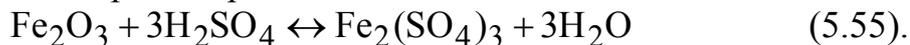
Алюминий находится в руде чаще всего в виде сложных алюмосиликатных соединений, реже – в виде глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Степень перехода алюминия в раствор зависит от химической прочности его соединений. Весьма упорным к разбавленным растворам серной кислоты является глинозем. По реакции



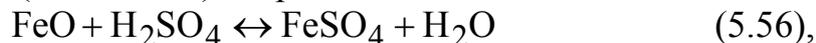
он переходит в раствор в количестве, не превышающем 3–5% от его исходного содержания в руде.

Трехвалентное железо находится в руде или в виде самостоятельных оксидов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) или входит в состав сложных силикатных минералов. Легче других вскрывается гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), труднее –

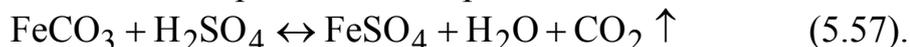
магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), очень трудно – железо силикатных минералов, степень вскрытия минералов трехвалентного железа 5–8%:



Значительно лучше (на 40–50%) вскрывается  $\text{FeO}$ :

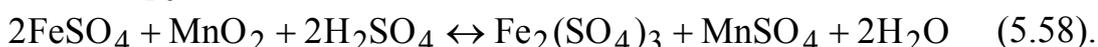


практически полностью вскрывается сидерит:



При наличии окислителя (пирролюзита) часть  $\text{FeSO}_4$  окисляется (до

отношения  $\frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \geq 1$ ):

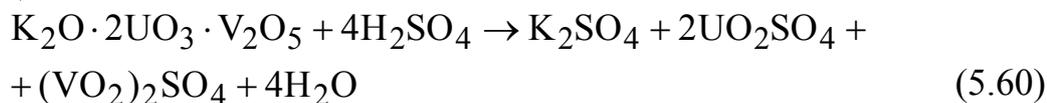


Образовавшийся сульфат трехвалентного железа в конце выщелачивания при снижении кислотности частично гидролизуется:

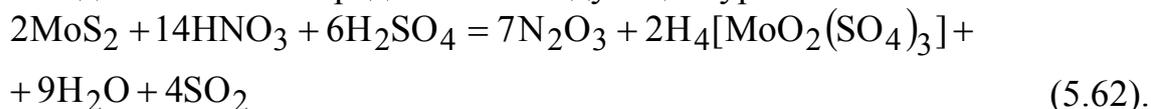


Степень гидролиза зависит от остаточной кислотности. При концентрации серной кислоты 10–15 г/л содержание сульфата трехвалентного железа в растворе не превышает 5–7 г/л.

Ванадий и фосфор вскрываются довольно хорошо (на 70–90%) по следующим схемам:



Никель, медь, цинк, титан могут переходить в раствор в виде соответствующих сульфатов. Часто гидротермальные руды урана ассоциируются с сульфидами, среди которых может быть молибденит ( $\text{MoS}_2$ ). Молибденит вскрывается труднее, чем настуран. Для вскрытия молибденита необходима более высокая остаточная кислотность (30–60 г/л) против 10–15 г/л для настурана. Значение ОВП при окислении молибденита более высокое (0,71–0,72). Для создания такого значения ОВП приходится увеличивать расход пирролюзита (при этом наблюдается сорбция урана на избытке пирролюзита). Поэтому для окисления молибденита приходится применять азотную кислоту, что вызывает выделение оксидов азота. Суммарную реакцию вскрытия молибденита можно представить следующим уравнением:



Из уравнений (5.49) и (5.62) следует, что уран и молибден извлекаются из руды в виде аналогичных сульфатных комплексных анионов. После выщелачивания и отмывки твердой фазы от урана сернокислые растворы могут иметь следующий состав (см.табл. 5.1.).

Таблица 5.1

Содержание компонентов в сернокислом растворе

Компо- нент	U	CaO+ MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Кон-ция г/л	0,5-1	2-4	2-5	2-4	1-6	1-2	0,1-5	0,2-1	0,02- 0,4	20-40	5-15

Сернокислотное выщелачивание характеризуется высокой степенью извлечения урана из руды (90–98%), но низкой степенью обогащения (содержание урана в солевой части раствора примерно в 20 раз больше содержания его в руде, составляя 3–5%). Выщелачивание производится при содержании твердой фазы в пульпе 35–60%, размер частиц руды 0,1–0,3 мм.

Процесс выщелачивания проводится при двух температурных режимах:

- при повышенной температуре (60–90°C при атмосферном давлении),
- выщелачивание при комнатной температуре.

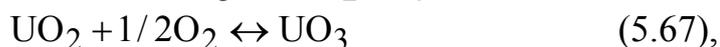
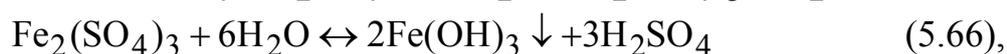
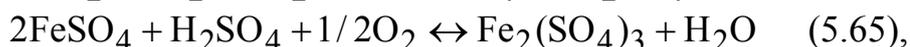
Хотя в условиях последнего режима скорости процесса значительно ниже, но получаются более чистые растворы с меньшим содержанием примесей. Это особенно актуально в том случае, когда уран представлен легко вскрываемыми вторичными минералами, процесс выщелачивания которых определенно лежит в диффузионной области с малым значением кажущейся энергии активации уравнения Аррениуса (4–8 кДж/моль). Вмещающие породы представлены трудно вскрываемыми песчаником и ферро-алюмосиликатами, процесс выщелачивания которых лежит в переходной области или даже в кинетической области с более высокими значениями энергии активации. В соответствии с уравнением Аррениуса при меньшем значении энергии активации с понижением температуры скорость выщелачивания урана падает в меньшей мере, чем скорость выщелачивания примесей. Длительность выщелачивания при этом режиме составляет 12–24 часа против 3–6 часов при высокотемпературном режиме [38].

### 5.3.1.1. КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ УРАНОВЫХ РУД ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Автоклавное выщелачивание позволяет уменьшить расход серной кислоты при вскрытии кислотоупорных урановых руд. Например, первичный минерал давидит (титанат урана, редкоземельных элементов, железа) месторождения Радий-Хилл в Австралии при атмосферном давлении вскрывается лишь концентрированной серной кислотой при 100°C. Отсюда большой расход серной кислоты – 300–450 кг на тонну руды для достижения степени извлечения урана более 90% за 8 часов выщелачивания. При этом технологические растворы загрязняются железом (более 50 г/л в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и титаном (~1 г/л TiO<sub>2</sub>). При применении выщелачивания под давлением кислорода 7 атмосфер и при повышенной температуре (150°C) достигнуто уменьшение расхода серной кислоты втрое (до 150 кг/т) и сокращение продолжительности процесса до 6 часов при сохранении степени выщелачивания урана более 90%. При этом содержание железа и титана в растворе уменьшалось приблизительно в 20 раз [19, стр. 102].

В данном случае энергия активации при вскрытии уранового минерала больше, чем для минералов пустой породы. С повышением температуры скорость выщелачивания урана возрастает быстрее, чем скорость вскрытия пустой породы. Увеличению скорости процесса способствует окисление четырехвалентного урана кислородом. Ускорение процесса при резком увеличении температуры позволяет уменьшить концентрацию H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В определенных случаях автоклавный процесс позволяет проводить водное выщелачивание урановых руд. Это возможно при наличии в руде достаточного количества свободной или сульфидной серы. Под давлением кислорода при повышенной температуре уран окисляется до шестивалентного состояния, а свободная и сульфидная сера окисляются до серной кислоты, которая и выщелачивает уран. Процесс протекает по следующей схеме:



При содержании 0,08–0,6%  $U_3O_8$  в виде уранинита и настурана достаточно иметь в руде 1–13% свободной или сульфидной серы, чтобы для выщелачивания не требовалась серная кислота. Процесс водного выщелачивания проводится при 130–150°C и при  $P_{O_2} = 5–10$  атм.

Подобный процесс исследован при переработке руды австралийского месторождения Рам-Джангл, содержащей 0,5%  $U_3O_8$ , 2,7% меди, 3% серы, 23%  $Al_2O_3$  и 53%  $SiO_2$ .

При выщелачивании этой руды при комнатной температуре (30–40°C за счет разбавления серной кислоты) достигнута степень извлечения урана в раствор 90% за 24 часа при расходе 100 кг  $H_2SO_4$  / т и 30 кг  $MnO_2$  / т руды. В автоклавном процессе при 140°C за 2 часа выщелачивания получены следующие результаты (см. табл.5.2).

Таблица 5.2

Результаты автоклавного водного выщелачивания

$P_{O_2}$ , атм	рН среды	Степень извлечения, %	
		урана	меди
2,8	1,86	80	23
5,6	1,72	90	44
9,8	1,56	94	56

Как видно, автоклавный процесс резко сокращает длительность выщелачивания и позволяет экономить серную кислоту и пиролюзит [35, стр. 102–111].

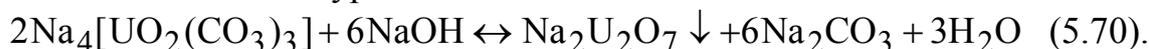
Следует отметить, что необходимо сопоставить экономию за счет серной кислоты и пиролюзита с увеличением амортизационных отчислений, так как в этом процессе должна применяться сложная дорогостоящая аппаратура, при изготовлении которой нужно обеспечить высокую точность, выполнение требований Гостехнадзора по проведению мероприятий, устраняющих опасные моменты работы с аппаратурой, находящейся под повышенным давлением.

### 5.3.2. КАРБОНАТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ УРАНОВЫХ РУД.

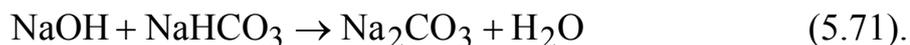
Карбонатное выщелачивание урана основано на образовании шестивалентным ураном растворимых комплексов натрия и аммония:



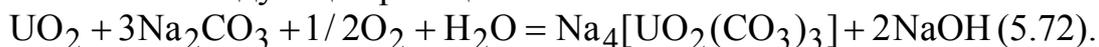
По реакции (5.69) на 1 моль триоксида урана выделяется 2 моля щелочи. В сильно щелочной среде (при  $pH > 11,6$ ) может произойти частичное осаждение урана:



По этой реакции регенерируется сода и ее в дальнейшем можно использовать для выделения урана из карбонатного раствора химическим осаждением. Но на стадии выщелачивания этот процесс вреден. Чтобы предотвратить накопление щелочи и осаждение урана для выщелачивания применяют смесь, состоящую из соды (70–90%) и бикарбоната натрия (10–30%). Последний нейтрализует выделяющуюся щелочь:



Четырехвалентный уран не дает растворимых карбонатных комплексов и не переходит в раствор, поэтому его необходимо окислить до шестивалентного состояния. Для этого можно использовать перманганат калия, но эффективность данного окислителя в щелочной среде составляет 60% от его эффективности в кислой среде (в кислой среде марганец восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ , принимая 5 электронов, в нейтральной и щелочной – только до  $\text{MnO}_2$ ). Кроме того, перманганат калия дорог и поэтому практически не применяется. Чаще всего окисление четырехвалентного урана при карбонатном выщелачивании производится кислородом воздуха при повышенном давлении в автоклавах по следующей реакции:



Это окисление становится заметным при температуре выше  $70^\circ\text{C}$ . Но скорость окисления мала, требуется несколько суток для завершения процесса (на канадском заводе Биверлодж при  $75\text{--}80^\circ\text{C}$  процесс выщелачивания длился 96 часов) [1, стр.120].

Форвард и Халперн дают следующее эмпирическое уравнение скорости карбонатного выщелачивания [46]:

$$-\frac{d[\text{U}_3\text{O}_8]}{dt} = K_0 \cdot F \cdot P_{\text{O}_2}^2 \cdot e^{-\frac{50000}{RT}} \quad (5.73),$$

где  $F$  – поверхность твердой фазы,

$K_0$  – константа скорости реакции,

$P_{\text{O}_2}$  – парциальное давление кислорода в атмосферах,

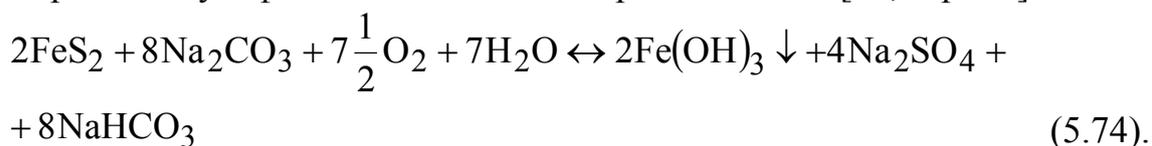
50000 – энергия активации, Дж/моль.

Согласно этому уравнению, для повышения скорости выщелачивания нужно увеличивать температуру и парциальное давление кислорода.

Если руду месторождения Биверлодж, содержащую уран в виде уранинита и настурана выщелачивать в автоклаве при давлении воздуха 7,7 атм. и температуре  $104^\circ\text{C}$ , при концентрациях карбоната натрия

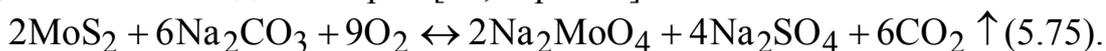
40 г/л и бикарбоната натрия 20 г/л, то время выщелачивания сокращается до 16 часов [35, стр. 40]. Температура 104°C выбрана для того, чтобы сброс давления пульпы перед направлением ее на четырехступенчатую противоточную декантацию проводить без ее охлаждения. Если же выщелачивание проводить при 130–150°C, то перед сбросом давления пульпу нужно охладить до 104°C, то есть до температуры ниже температуры кипения раствора, которая выше 100°C за счет того, что растворенные соли снижают упругость паров воды и тем самым повышают температуру кипения раствора. При автоклавном выщелачивании достигается степень извлечения урана 90–95%.

Скорость окисления и выщелачивания можно также увеличить, снизив энергию активации при применении катализаторов. Каталитическим действием обладают аммиакаты двухвалентной меди и железисто-синеродистый натрий [1, стр. 118], [35, стр. 82]. Автоклавное карбонатное выщелачивание нельзя проводить при повышенном содержании сульфидов из-за большого расхода соды [35, стр. 46]:



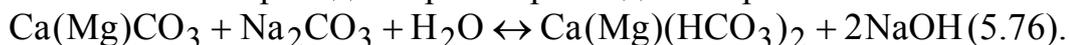
Помимо этого получающиеся сульфаты осложняют последующий анионный обмен. При содержании сульфидов более 4% карбонатное автоклавное выщелачивание становится невыгодным. Для руды с содержанием серы 6,5% расход соды на выщелачивание увеличивается до 750 кг на тонну руды (вместо среднего расхода 30–40 кг/т).

С другой стороны, полезным является вскрытие молибденита с получением молибдата натрия [13, стр. 202]:



Подобные руды лучше подвергать окислительному обжигу, в результате которого получатся трудновскрываемый оксид трехвалентного железа и легко вскрываемый кислотными и карбонатными растворами триоксид молибдена. Карбонатные растворы вскрывают примеси в гораздо меньшей степени, чем кислотные растворы (исключение составляют только сульфиды при автоклавном процессе).

Карбонаты кальция и магния практически не затрагиваются, лишь ничтожная их часть переходит в раствор в виде бикарбонатов:

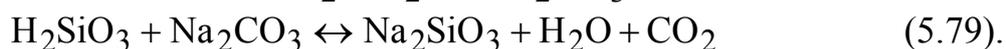


Концентрация бикарбонатов кальция и магния в растворе составляет 0,05–0,06г/л в пересчете на сумму оксидов. Расход соды повышается, если кальций и магний присутствуют в виде сульфатов или оксидов:



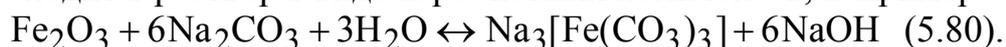
Поэтому окислительный обжиг перед карбонатным выщелачиванием при большом содержании карбонатов кальция и магния нежелателен.

Кремнезем очень мало вскрывается карбонатами даже при повышенной температуре:



Концентрация растворимого стекла ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) составляет 0,07–0,4 г/л (в пересчете на  $\text{SiO}_2$ ), что гораздо меньше, чем концентрация  $\text{SiO}_2$  в кислых растворах. Следовательно, первая стадия процесса (образование коллоидного раствора кремнекислоты) в присутствии серной кислоты идет более интенсивно.

Сода в малой степени реагирует с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , небольшое количество железа переходит в раствор в виде карбонатных комплексов, например:

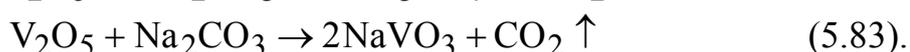


Концентрация  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в растворе составляет 0,07–0,1 г/л (почти на 2 порядка меньше, чем при кислотном выщелачивании).

В карбонатный раствор переходит незначительная часть алюминия в виде алюмината натрия (концентрация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в растворе 0,09–0,6 г/л).



Фосфор и ванадий вскрываются довольно полно с образованием растворимых ортофосфата и метаванадата натрия:



Триоксид молибдена легко выщелачивается:



Молибденит ( $\text{MoS}_2$ ) вскрывается содой только в актоклавном процессе.

Концентрация урана в растворе ~0,5–1 г/л. Концентрация урана в солевой части раствора (без учета избыточной концентрации соды ~20–40 г/л) составляет 30–40%, что на порядок больше, чем при кислотном выщелачивании. Содержание урана в солевой части раствора в 200–300 раз больше, чем в руде. Высокая селективность карбонатного выщелачивания является основным преимуществом его по сравнению с кислотным выщелачиванием.

Другие преимущества карбонатного выщелачивания:

- а) возможность регенерации соды,
- б) малая скорость коррозии аппаратуры,
- в) применимость к рудам с большим содержанием карбонатов.

Следует отметить и недостатки карбонатного выщелачивания по сравнению с кислотным:

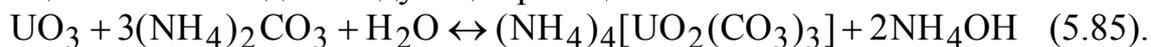
а) необходимость более тонкого измельчения, так как оболочка минералов пустой породы содовыми растворами не вскрывается и поэтому нужно обеспечить обнажение зерна уранового минерала хотя бы в одной плоскости, в связи с чем измельчение ведут до 0,07–0,13 мм в зависимости от вкрапленности,

б) меньшая скорость выщелачивания, большая продолжительность процесса,

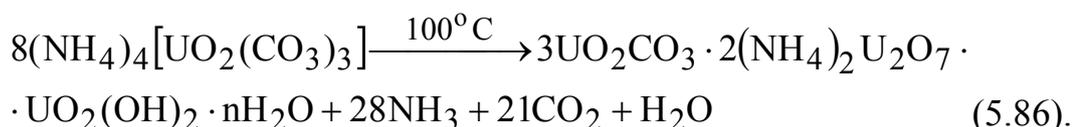
в) меньшая степень извлечения урана, хотя с применением автоклавного выщелачивания эта разница сокращается.

### 5.3.2.1. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАРБОНАТА АММОНИЯ

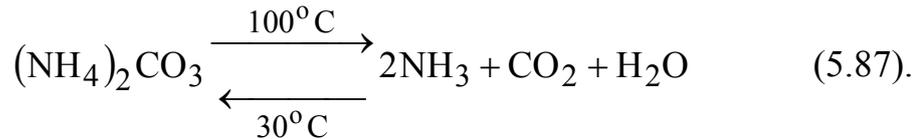
Карбонат аммония более селективен по отношению к урану, чем сода. Он совсем не реагирует с кремнекислотой, оксидами алюминия и железа. В раствор могут перейти никель, медь, образующие аммиачные комплексы. Карбонат аммония примерно в 3 раза дороже соды, но он легко может быть регенерирован и возвращен в производство, легкая регенерируемость обусловлена его термической неустойчивостью. При выщелачивании идет следующая реакция:



Выщелачивание производится при 120–130°C только в автоклаве, так при атмосферном давлении карбонат аммония начинает разлагаться уже при 50–60°C. После окончания выщелачивания пульпа охлаждается до 40°C (ниже температуры разложения карбоната аммония). После сброса давления товарный раствор отделяется от твердой фазы в системе четырехступенчатой противоточной декантации. При кипячении товарного раствора образуется осадок урана сложного состава без добавления реактивов:



Одновременно происходит термическое разложение карбоната аммония:



Процесс организуется по следующей технологической схеме (рис. 5.4).

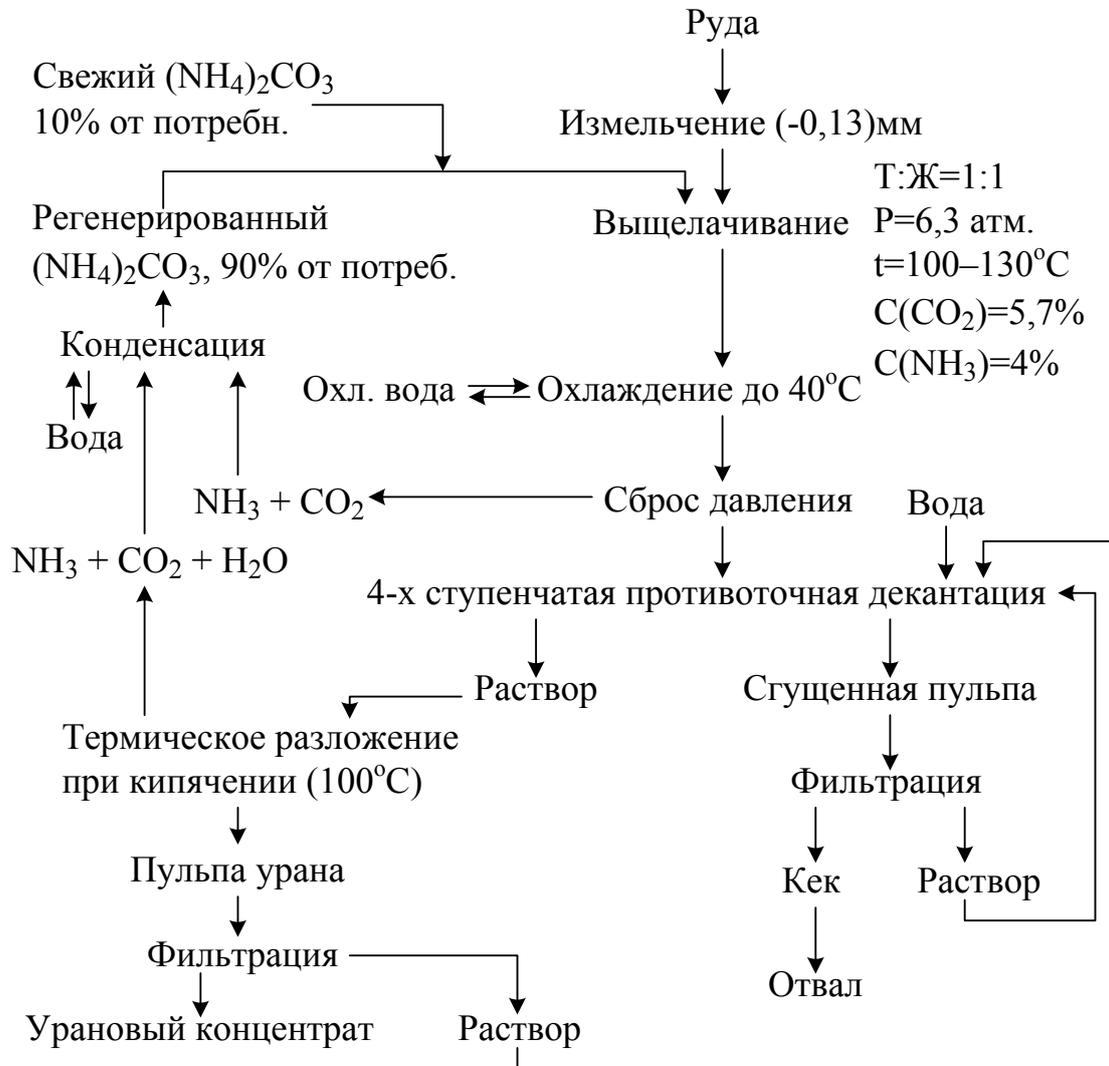


Рис. 5.4 Технологическая схема выщелачивания с применением карбоната аммония

Расход реагентов на 1 кг урана в концентрате составляет 1 кг  $\text{NH}_3$ , 4 кг  $\text{CO}_2$ .

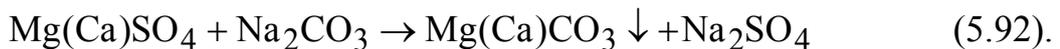
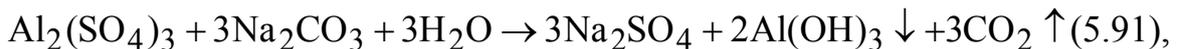
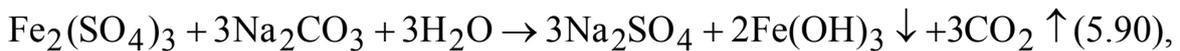
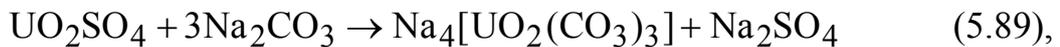
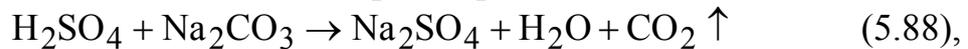
При указанных условиях за 5–6 часов достигалась степень извлечения урана 94%. Выше указывалось, что при автоклавном карбонатном выщелачивании настурана и уранинита длительность выщелачивания составляла 16 часов. Следовательно, в рассмотренной схеме (рис. 5.4) перерабатывалась лучше вскрываемая руда, содержащая вторичные урановые минералы.

### 5.3.3. КИСЛОТНО–СОДОВОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

Поскольку кислотное выщелачивание обеспечивает высокую скорость процесса и большую степень извлечения урана, а карбонатное выщелачивание дает более высокую степень обогащения, то была сделана попытка объединить их, чтобы использовать достоинства обеих методов.

Руда сначала вскрывалась серной кислотой с пиролюзитом при малой остаточной кислотности (3–5 г/л). При этом вскрываются первичные урановые минералы (настуран, уранинит).

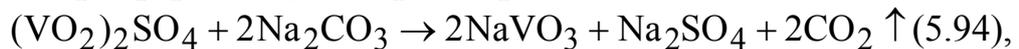
Пульпа затем обрабатывается раствором соды. Часть соды расходуется на нейтрализацию остаточной кислотности, при этом большая часть примесей переходит в осадок, а уран переходит в карбонатный комплекс и остается в растворе:



В присутствии  $\text{CO}_2$  часть карбоната железа может перейти в раствор:



Ванадий и фосфор останутся в растворе:



После содовой обработки производится разделение твердой и жидкой фаз с отмывкой твердой фазы от уранового раствора.

Попытка механического объединения достоинств кислотного и карбонатного выщелачивания уменьшила каждое из этих достоинств.

Выщелачивание при меньшей остаточной кислотности снизило скорость выщелачивания, при этом степень обогащения несколько меньше, чем при карбонатном выщелачивании. К тому же процесс многостадийный и требует большого расхода реагентов. По этим причинам комбинированный метод выщелачивания в промышленности не используется.

### 5.3.4. АППАРАТУРА ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

С точки зрения аппаратного оформления выщелачивание осуществляется двумя методами:

- агитационным;
- перколяционным.

Более распространен агитационный метод, при котором осуществляется интенсивное перемешивание руды и выщелачивающих растворов механическими мешалками или воздухом.

Аппараты с механическим перемешиванием чаще используют для вскрытия концентратов и отходов производства, так как они имеют сравнительно малый объем (до  $75 \text{ м}^3$ ).

Они представляют собой цилиндрические емкости с плоским, сферическим или коническим днищем. Диаметр аппарата, как правило, равен его высоте. Для устранения закручивания и появления воронки в центре аппарата укрепляется циркуляционная труба (дефлектор) диаметром  $d = (0,1 - 0,2)D_{\text{апп}}$ , на трубе могут быть расположены отверстия по винтовой линии для циркуляции пульпы и раствора. Пропеллерная мешалка располагается у нижней открытой части трубы (рис. 5.5а).

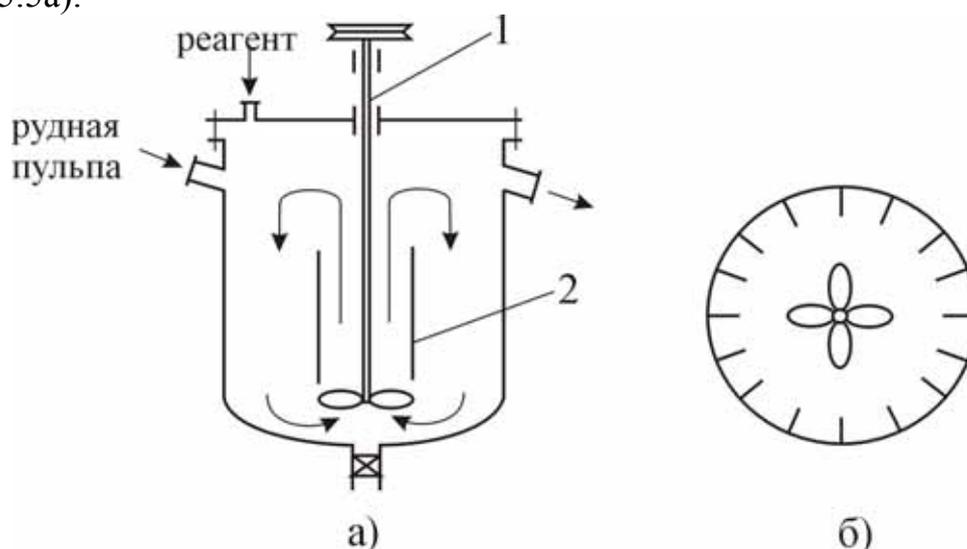
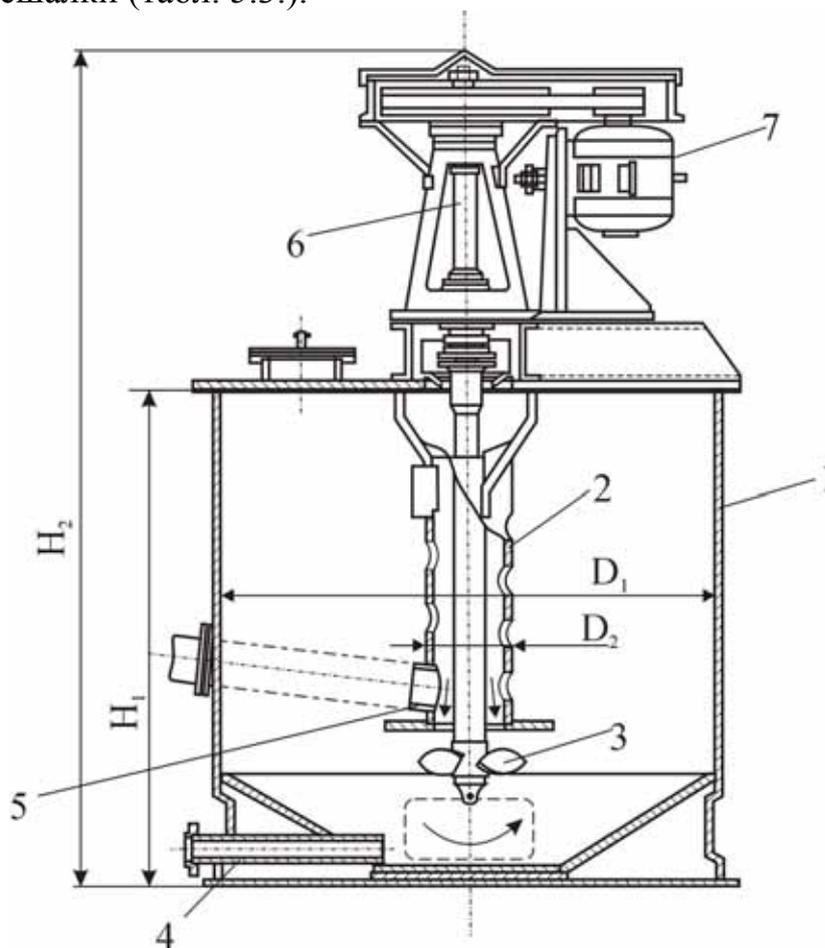


Рис. 5.5 Агитатор с механическим перемешиванием.  
1 – пропеллерная мешалка, 2 – дефлектор.

При вращении мешалки чаще всего в дефлекторе образуется восходящий поток, а вблизи корпуса аппарата нисходящий поток. Регулярно организованная циркуляция пульпы предотвращает оседание твердых частиц пульпы на днище аппарата. Предотвращение образования воронки можно добиться также установкой продольных ребер на корпусе (рис. 5.5.б).

При работе аппарата в каскаде ввод и вывод рудной пульпы производятся через боковые штуцеры в верхней части аппарата.

При работе в периодическом режиме способ ввода и вывода пульпы может быть иным. На рис. 5.6. изображен агитатор (контактный чан) с подачей исходной пульпы в циркулятор. На нижнем конце циркуляционной трубы установлен кольцевой щиток, защищающий мешалку от оседающих частиц во время остановки аппарата. Вывод пульпы осуществляется через патрубок, расположенный в нижней части аппарата. Аппараты с механическим перемешиванием стандартизованы по габаритным размерам, мощности электродвигателя и скорости вращения мешалки (табл. 5.3.).



*Рис. 5.6 Контактный чан (агитатор) с механической мешалкой и приемной трубой: 1-корпус; 2-приемная (импеллерная) труба; 3-пропеллерная мешалка; 4-патрубок для вывода пульпы; 5-патрубок для ввода пульпы; 6-привод мешалки; 7-электродвигатель.*

Для выщелачивания бедных руд, когда перерабатываются огромные массы рудного материала, чаще используются аппараты с пневматическим перемешиванием (пачуки) большого объема (до 600 и более кубометров).

Они представляют собой цилиндры с коническим дном (конусность 60°С), высота аппарата в 2–3 раза больше диаметра. Чаще всего в центре пачука укрепляется циркулятор, диаметр которого в 5–10 раз меньше диаметра пачука. Нижний конец циркулятора должен быть расположен не далее 0,5 м от дна аппарата, верхний конец циркулятора находится немного ниже уровня зеркала пульпы. Оба конца циркулятора должны иметь раструбы с загнутыми концами – это сокращает расход энергии на перемешивание.

Таблица 5.3.

Техническая характеристика контактных чанов

Емкость контактного чана, м <sup>3</sup>	Размеры, мм				Масса аппарата, кг	Электродвигатель			n выходного вала, мин <sup>-1</sup>
	d <sub>вн</sub>	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	d <sub>м</sub>		Тип	W, кВт	f, мин <sup>-1</sup>	
Аппараты с плоским дном									
1,0	1100	1208	2180	400	605	ЧА112МА6У3	3	1000	270
2,5	1500	1510	2485	400	880	ЧА112МФ6У3	3	1000	270
6,0	2000	2012	3270	500	1675	ЧА112МВ6У3	4	1000	270
12,0	2500	2512	3770	600	2342	ЧА132М6У3	7,5	970	277
20,0	3000	3014	4370	700	3462	ЧА163S6У3	11	975	270
Аппараты с коническим дном									
1,0	1100	1208	2180	400	612	ЧА112МА6У3	3	1000	270
2,5	1500	1510	2485	400	905	ЧА112МА6У3	3	1000	270
6,0	2000	2012	3270	500	1742	ЧА112МВ6У3	4	1000	270
12,0	2500	2512	3770	600	2415	ЧА132М6У3	7,5	970	277
20,0	3000	3014	4370	700	3584	ЧА160S6У3	11	975	277
74,0	4500	5000	6785	800	11300	АО2-82-8	30	735	180

Снизу в циркулятор подается сжатый воздух под давлением 200–300 кПа. Плотность образующейся в циркуляторе пульпо-воздушной смеси значительно меньше плотности пульпы в объеме аппарата, поэтому пульповоздушная смесь вытесняется вверх, в циркуляторе создается восходящий поток, а вдоль стенок аппарата – нисходящий поток. Регулярная циркуляция предотвращает оседание твердых частиц на дне аппарата. Воздух не только перемешивает пульпу, но и аэрирует ее, способствуя осуществлению в аппарате окислительных процессов.

Для вывода пульпы из аппарата пачуки иногда снабжают дополнительным аэрлифтом. При отсутствии аэрлифтного подъема для организации самотека пульпы каждый последующий аппарат каскада располагается на 0,1–0,2 м ниже предыдущего. Расход воздуха на

перемешивание составляет 1–1,2 м<sup>3</sup>/час на 1 м<sup>3</sup> пульпы. На рис. 5.7 представлены некоторые конструкции пачуков.

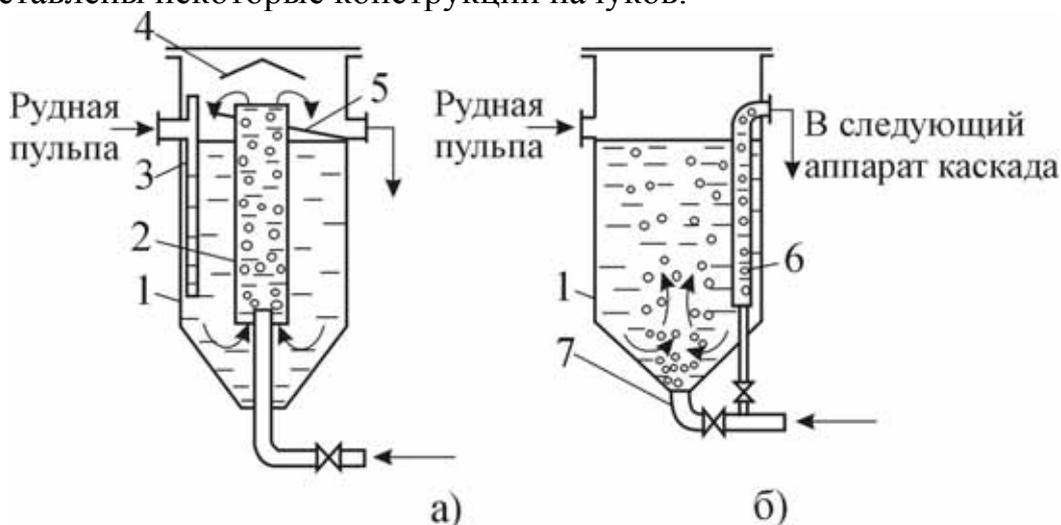


Рис.5.7. Схема аппаратов с пневматическим перемешиванием (типа Пачука) с циркулятором (а) и со свободным и транспортным аэролифтами (б).

1 – корпус; 2 – центральная циркуляционная труба; 3 – патрубок для подачи пульпы; 4 – отражатель; 5 – слив для пульпы; 6 – транспортный аэролифт; 7 – свободный аэролифт.

В таблице 5.4. приведены технические характеристики пачуков.

Таблица 5.4

Техническая характеристика пачуков

$d_{\text{внутр.}}$ мм	H, мм	$V_{\text{раб.}}$ , м <sup>3</sup>	D циркулятора, мм	Расход воздуха на 1м <sup>3</sup> пульпы, м <sup>3</sup> /мин.	$P_{\text{возд.}}$ кПа
4600	11300	120	450	0,020	300
5500	13700	200	450	0,020	300
6900	15300	380	450	0,020	300
6850	13700	300	-	0,015	250
10000	14600	600	-	0,015	250

Расход энергии на перемешивание в пачуках несколько больше, чем в реакторах с механическим перемешиванием. Но пачуки предпочтительнее, так как они просты по конструкции, экономичнее в ремонте и обслуживании, могут применяться для вязких и грубых пульп, обеспечивают высокую производительность и аэрацию пульп.

Агитаторы могут работать как в периодическом, так и в непрерывном режимах.

При периодической работе время, необходимое для заполнения аппарата и его разгрузки, является непроизводительным. Для аппарата емкостью 10–12 м<sup>3</sup> оно составляет примерно 1 час, а при объеме 40–50 м<sup>3</sup> – 2,5 часа. Непроизводительное время увеличивает суммарный объем аппаратов. Кроме того, при периодическом процессе требуется большой обслуживающий персонал, так как затрудняется механизация и автоматизация процесса.

Поэтому предпочитают непрерывное выщелачивание руды в каскадах аппаратов с прямоточным движением выщелачивающих растворов и твердых частиц руды.

Если непрерывный процесс выщелачивания проводить в одном аппарате, когда в него поступает  $Q$  м<sup>3</sup>/час пульпы, а через другой патрубок удаляется то же количество пульпы, то вследствие интенсивного перемешивания через разгрузочный патрубок может выводиться часть зерен руды, находившаяся в аппарате меньше времени  $\tau$  часов, необходимого для завершения вскрытия руды. Вероятность ( $\alpha$ ) преждевременного уноса частиц из аппарата объемом  $V$  дается уравнением [36, стр. 28]:

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{Q \cdot \tau}{V}} \quad (5.96).$$

С точки зрения наименьших капитальных вложений следует принимать  $V = Q \cdot \tau$ , тогда  $\alpha = 1 - e^{-1} = 0,63$ .

Значит, 63% рудного материала будет выведено из аппарата раньше технологического времени  $\tau$ . И хотя 37% руды будет находиться в аппарате дольше  $\tau$ , суммарно преждевременный унос снизит степень выщелачивания.

Если вместо одного аппарата объемом  $V$  установить  $n$  аппаратов объемом  $\frac{V}{n}$ , то среднее время пребывания пульпы в каждом из них составит  $\tau/n$  и вероятность преждевременного уноса твердых частиц из каждого аппарата составит:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \dots = \alpha_n = 1 - \exp\left(-\frac{\frac{Q \cdot \tau}{n}}{\frac{V}{n}}\right) = 1 - e^{-\frac{Q \cdot \tau}{V}} = 0,63.$$

Так как частица, вышедшая из 1 аппарата раньше  $\frac{\tau}{n}$ , в последующих аппаратах может задержаться дольше  $\frac{\tau}{n}$ , то с увеличением числа аппаратов степень выравнивания времени пребывания отдельных частиц в каскаде будет увеличиваться.

Для всего каскада вероятность преждевременного уноса твердых частиц будет равна произведению вероятностей преждевременного уноса для каждого аппарата:

$$\alpha_{\text{общ}} = \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3 \dots \cdot \alpha_n = \left(1 - e^{-\frac{Q\tau}{V}}\right)^n \quad (5.97).$$

При общем объеме аппаратов каскада  $V = Q\tau$ ,  $\alpha_{\text{общ}} = 0,63^n$ . При двух аппаратах в каскаде  $\alpha_{\text{общ}} = 0,63 \cdot 0,63 = 0,4$ , при трех –  $0,4 \cdot 0,63 = 0,25$ , при четырех –  $0,25 \cdot 0,63 = 0,16$ , при пяти –  $0,16 \cdot 0,63 = 0,1$ , при десяти  $0,1 \cdot 0,1 = 0,01$ .

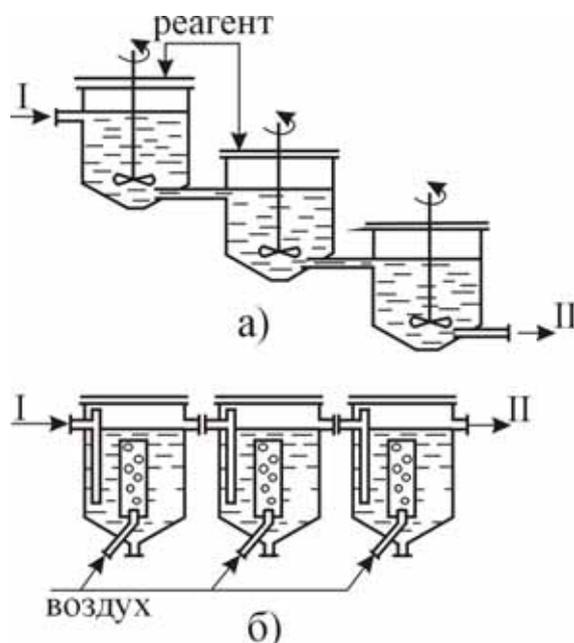
Количество аппаратов в каскаде должно быть таким, чтобы вероятность преждевременного уноса была меньше степени недовскрытия урана из руды. Если степень вскрытия составляет 98%, то вероятность преждевременного уноса не должна превышать 2%. Для обеспечения этого условия в каскаде должно быть не менее 9 пачуков. На рис. 5.8. изображены прямоточные каскады из трех агитаторов.

В головной пачук каскада подается исходная рудная пульпа и выщелачивающий реагент, окислитель подается в середину каскада, чтобы не расходовать его на окисление водорода и сероводорода, в хвостовой аппарат каскада могут подаваться флокулянты, способствующие укрупнению агрегатов твердых частиц, что улучшает последующие процессы осаждения и фильтрации.

Каскад аппаратов непрерывного прямоточного выщелачивания легко автоматизируется. Скорость подачи рудной пульпы контролируется с помощью расходомеров и регулируется связанными с ними исполнительными механизмами. Подача выщелачивающего раствора регулируется по величине рН среды. Если выщелачивание проводится в присутствии окислителя, то его расход контролируется по величине ОВП с помощью потенциометра и исполнительного механизма.

При выщелачивании в прямоточном каскаде концентрация выщелачивающих реагентов и движущая сила процесса от аппарата к аппарату уменьшается. В то же время в конце процесса остаются наиболее трудновыщелачиваемые минералы. На выщелачивание последних 5–10% извлекаемых компонентов расходуется половина от

суммарного времени процесса. Частицы твердого материала на выходе из каскада содержат в своих порах продукционный раствор извлекаемого компонента, поэтому для полного извлечения урана необходима тщательная промывка твердого остатка после разделения фаз.



*Рис.5.8 Каскады выщелачивания: I – подача пульпы, II– пульпа на разделение фаз: а) – из трех аппаратов с механическим перемешиванием; б) – из трех пачуков.*

Увеличение средней движущей силы процесса и улучшения отмывки твердой фазы и урана можно достичь при организации противоточного движения фаз в каскаде. В потивоточном каскаде уменьшается время выщелачивания и расход реагентов. Однако для осуществления такого процесса необходимо после каждого аппарата разделять твердую и жидкую фазу. Затраты на операции разделения фаз и их трудоемкость часто сводит на нет все преимущества противоточного каскада выщелачивания.

Для интенсификации перемешивания и аэрации пульпы применяют реакторы с пневмомеханическим перемешиванием. На рис. 5.9. приведена конструкция реактора с центральным механическим перемешивающим устройством и периферическими аэролифтами, которые соединены с верхней частью приемной трубы.

При подаче воздуха в аэролифты пульпа поднимается по ним вверх и попадает в приемную трубу, откуда она разбрасывается мешалкой по объему аппарата и вновь попадает в аэролифтные трубы. В циркуляторе происходит сильное пенообразование, которое способствует

интенсивной аэрации пульпы и сопровождается увеличением объема пульпы в аппарате на 5–10%. Техническая характеристика аппаратов с пневмомеханическим перемешиванием приведена в таблице 5.5.

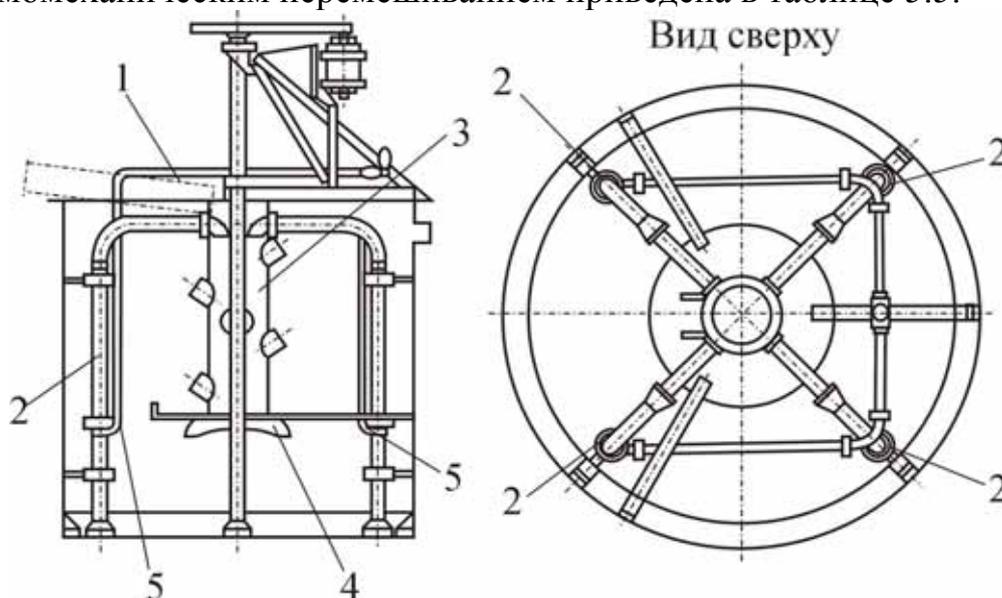


Рис. 5.9 Аппарат с пневмомеханическим перемешиванием (с периферическим аэролифтом): 1 – патрубок для ввода пульпы; 2 – аэролифты; 3 – импеллерная труба; 4 – пропеллерная мешалка; 5 – трубки для подвода воздуха.

Таблица 5.5

Техническая характеристика пневмомеханических аппаратов

Размеры, мм			$V_{\text{апп}}, \text{ м}^3$	$W$ электро- двигателя,	$f_{\text{меш}},$ об/мин	Расход воздуха, $\text{м}^3/\text{мин}$	$P_{\text{возд}}, \text{ кПа}$
$D_{\text{апп}}$	$H_{\text{цил}}$	$H_{\text{сумм}}$					
2100	2100	3500	6	2,3	200	0,4	500
3000	3000	4500	17	3,8	190	0,7	700
3600	3600	5400	28	5,6	150	1,1	900
4500	4500	6500	58	7,5	130	1,5	1100

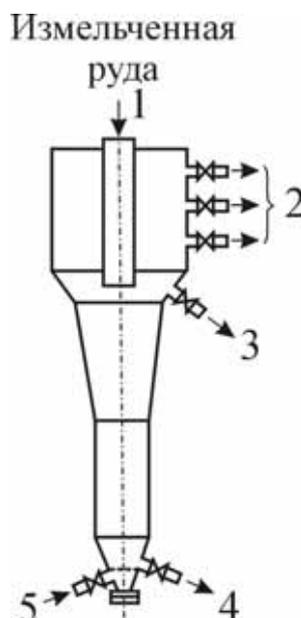
Данные аппараты имеют ограниченную емкость и применимы для выщелачивания концентратов, но не бедных руд.

Принципиально можно проводить процесс выщелачивания во взвешенном слое. Здесь достигается интенсивное обтекание твердых частиц потоком раствора, что значительно снижает внешедиффузионное торможение и способствует интенсификации процесса. Разработаны конструкции колонных аппаратов с переменным сечением по высоте колонны (рис. 5.10).

Мелкораздробленный материал поступает в среднюю часть колонны, а выщелачивающий раствор – в нижнюю часть колонны со скоростью,

близкой к скорости перехода неподвижного слоя дисперсного материала во взвешенное состояние.

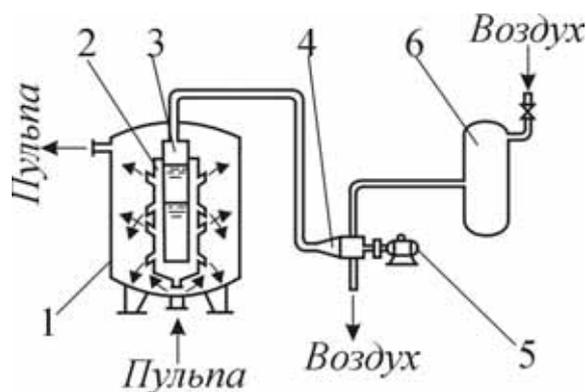
Рабочая скорость раствора подбирается так, чтобы в средней конической части колонны происходила классификация твердых частиц – крупные фракции осаждались вниз, а иловые фракции поднимались вверх.



*Рис. 5.10 Аппарат со взвешенным слоем: линии для подачи твердого материала (1) и выщелачивающего раствора (5), вывода осветленного раствора (2), илов (3), песков (4).*

Высоты конической и нижней цилиндрической частей колонны должны обеспечить время пребывания песковых фракций в колонне, достаточное для достижения заданной степени извлечения ценных компонентов. В верхней цилиндрической части колонны скорость раствора падает и захваченные раствором частицы твердой фазы осаждаются вниз. Осветленный раствор выводится из верхнего цилиндра, илы выводятся между основной конической частью аппарата и верхним цилиндром, пески – снизу колонны. Такой аппарат предназначен для быстroteкущих процессов. Организовать идеальный режим работы такой колонны трудно. Широкого распространения такие аппараты не получили.

Для перемешивания можно использовать пульсации. Пульсационный аппарат для выщелачивания изображен на рис. 5.11. Пульсации создаются при подаче сжатого воздуха из ресивера 6 в генератор импульсов 4. Пульсации воздуха передаются в пульсационную камеру 3, а из нее в пульсационное перемешивающее устройство 2.



*Рис. 5.11 Пульсационный аппарат для выщелачивания:*

*1 – корпус; 2 – пульсационное перемешивающее устройство; 3 – пульсационная камера; 4 – генератор импульсов; 5 – электродвигатель; 6 – ресивер.*

Для выщелачивания можно использовать также колонные пульсационные аппараты с тарельчатой насадкой КРИМЗ, которая создает упорядоченную гидродинамическую структуру потоков, интенсифицирует перемешивание и придает частицам сложную траекторию движения. В пульсационных колоннах могут быть реализованы прямоточное, противоточное и смешанное движение фаз. Для проведения выщелачивания предпочтительнее прямоточное и смешанное движение фаз. Для организации противоточного движения фаз необходимо подавать выщелачивающий раствор в колонну с очень низкой скоростью для предотвращения уноса мелких частиц, что отрицательно влияет на производительность или использовать колонны большого диаметра, в которых снижается эффективность пульсации.

В колонну со смешанным движением фаз (рис. 5.12а) исходную пульпу подают в среднюю часть. Снизу колонны подается выщелачивающий раствор с такой скоростью, чтобы крупные частицы осаждались вниз, а мелкие поднимались вверх. Таким образом, выщелачивание песков производится в противотоке, илов – в прямотоке. Работа такой колонны аналогична работе аппарата с взвешенным слоем.

Однако пульсации и насадка КРИМЗ позволяют проводить процесс с высокой эффективностью при изменении гранулометрического состава твердого материала в довольно широком диапазоне без существенного изменения скорости подачи раствора, что упрощает эксплуатацию и повышает надежность работы аппарата.

При прямоточном движении фаз (рис. 5.12.б) исходную пульпу и выщелачивающий раствор подают в нижнюю часть колонны. Скорость подачи раствора должна обеспечивать унос даже самых крупных фракций твердой фазы. Высота колонны должна обеспечить требуемое время пребывания частиц мелкой фракции, которые движутся с

большой скоростью. В верхней, отстойной зоне колонны происходит разделение твердой и жидкой фаз. Раствор выводится из колонны через сливной желоб, а твердая фаза отбирается аэролифтом из кольцевого пространства между корпусом колонны и отстойной «головкой».

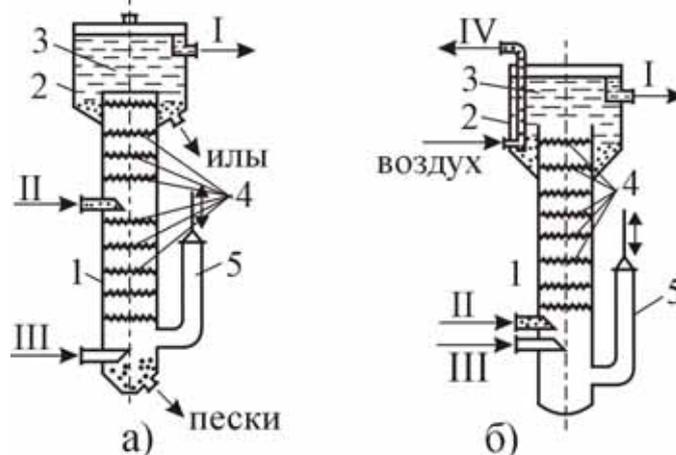


Рис. 5.12 Пульсационные колонны для выщелачивания со смешанным (а) и прямоточным (б) движением фаз: I – осветленный раствор; II – исходная пульпа, III – выщелачивающий раствор, IV – пульпа после выщелачивания.

1 – корпус; 2 – разделительная головка; 3 – отстойная зона; 4 – тарелки КРИМЗ; 5 – пульсационная камера; 6 – аэрлифт.

Одним из важнейших методов интенсификации процессов выщелачивания является их проведение при повышенных температуре и давлении в герметичных аппаратах-автоклавах. Автоклавный процесс применяется для выщелачивания кислотоупорных руд, содержащих значительное количество четырехвалентного урана. Повышенное давление воздуха (кислорода) увеличивает растворимость кислорода в пульпе, что ускоряет окисление U(IV) до U(VI), соединения которого быстро и легко переходят в выщелачивающий раствор. Для проведения процессов наиболее часто используют горизонтальные 3–4 секционные автоклавы с механическим перемешиванием пульпы, работающие под повышенным давлением кислорода или воздуха. Для перемешивания используются пропеллерные или турбинные мешалки, которые одновременно играют роль диспергаторов кислорода в пульпе.

Нагрев пульпы производят теплоносителем через стенку или электронагревателями, находящимися внутри автоклава. В нашей стране разработаны многокамерные горизонтальные автоклавы объемом до 125 м<sup>3</sup> (рис. 5.13.а), а также вертикальные автоклавы объемом до 100 м<sup>3</sup> (рис. 5.13.б).

Автоклавное выщелачивание обеспечивает сокращение расхода реагентов, уменьшение времени выщелачивания, повышение степени вскрытия урана. Эксплуатационные расходы на автоклавное и обычное агитационное выщелачивание примерно одинаковы. Но автоклавное выщелачивание требует более высоких капитальных затрат, конструкция автоклавов значительно сложнее, обслуживание и ремонт автоклавов требуют высококвалифицированного персонала и больших затрат.

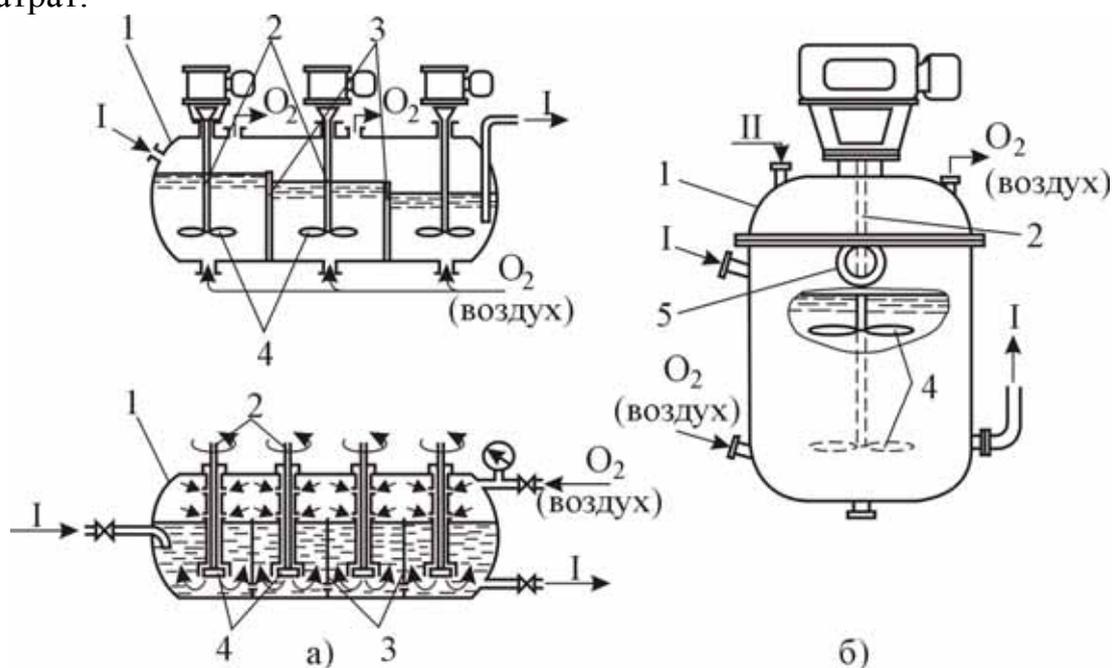


Рис. 5.13 Горизонтальные многосекционные (а) и вертикальный (б) автоклавы с механическим перемешиванием пульпы, работающие под повышенным давлением кислорода или воздуха: I – пульпа, II – выщелачивающий реагент.

1 – корпус; 2 – валы мешалок; 3 – перегородки; 4 – пропеллерные мешалки; 5 – смотровое окно

Аппаратурно-технологическая схема автоклавного процесса состоит из трех основных элементов – аппарата для предварительного нагрева пульпы, автоклава и аппарата (самоиспарителя) для сброса давления, первичного охлаждения пульпы и отбора вторичного пара, направляемого в аппарат предварительного нагрева пульпы.

Для карбонатного выщелачивания агитаторы можно изготавливать из малоуглеродистых сталей. Коррозия этих сталей резко усиливается при наличии в растворе сульфат-ионов, которые могут образовываться при автоклавной переработке сульфидных руд, и, особенно, хлорид-ионов.

При сернокислотном выщелачивании углеродистые стали являются нестойкими, их футеруют резиной, кислотоупорной плиткой и кислотоупорным кирпичом.

Кислотоупорные нержавеющие хромоникелевые стали можно использовать только в присутствии окислителей ( $\text{HNO}_3$ ), пассивирующих их.

При выборе материалов необходимо учитывать и возможность эрозионного разрушения за счет абразивного действия высококремнистых песковых фракций. Конструкционные материалы быстро разрушаются под действием эрозии, особенно в месте подачи пульпы, под мешалкой и т.д. Поэтому иногда применяют местную защиту аппаратов от истирания. Такие материалы как резина, кислотоупорный кирпич, полимеры являются защитой и от коррозии, и от эрозии.

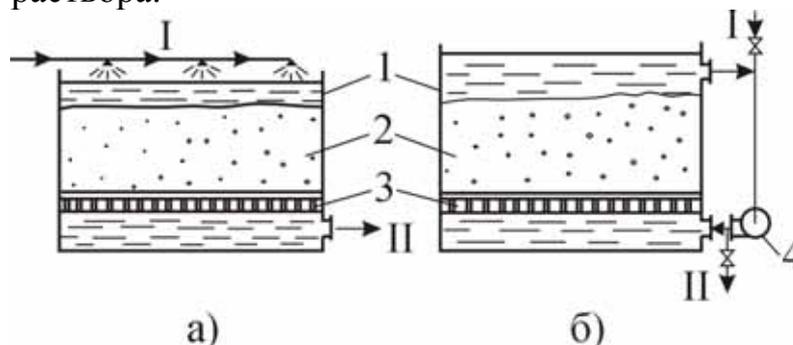
Перколяционное выщелачивание заключается в просачивании выщелачивающего раствора через неподвижный слой руды. Перколяции может подвергаться только классифицированный материал (6–10 мм) со сравнительно небольшим количеством частиц размеров 2–3 мм. Материал не должен содержать иловых фракций (менее 0,07 мм). При большом содержании иловых фракций их можно подвергнуть агломерации с добавлением вяжущих средств. Для перколяционного выщелачивания пригодно только крупнопористое сырье, все выщелачиваемые компоненты которого открыты доступу раствора. При выщелачивании материал не должен изменять своего строения и давать илы, которые резко снижают скорость просачивания раствора и равномерность выщелачивания материала. Скорость просачивания раствора через твердый материал составляет 0,05–0,40 м/час. При скорости просачивания ниже 0,02 м/час перколяционное выщелачивание невыгодно из-за большой продолжительности процесса.

Перколяционное выщелачивание в крупнотоннажных производствах часто проводят в аппаратах (перколяторах) круглого или прямоугольного сечения, имеющих ложное днище с фильтротканью (рис. 5.14). Перколяторы выпускаются диаметром от 5 до 10 м и высотой 2,5–3,5 м. Они вмещают 50–300 тонн руды. Перколяторы изготовляют из разнообразных материалов (дерево, листовая металл, бетон), футерованных кислотоупорной плиткой, резиной или пластмассами.

Высота слоя загружаемого материала – до 3 м. Загрузку ведут так, чтобы слой материала был равномерным по сечению аппарата, не

содержал пустот и был максимально рыхлым. Для предотвращения заиливания фильтроткани на ложное днище сначала помещают подушку из крупных частиц материала.

Выщелачивающий раствор подают непрерывно. Для более полного использования реагентов и повышения извлечения целевых компонентов в некоторых случаях создают принудительную циркуляцию раствора.



*Рис. 5.14 Аппараты (перколяторы) для перколяционного выщелачивания: а) — с движением раствора под действием силы тяжести (сверху вниз); б) — с принудительной циркуляцией раствора (снизу вверх); I — выщелачивающий раствор, II — раствор на дальнейшую переработку;*

*1 — корпус; 2 — выщелачиваемый материал; 3 — дренажное устройство; 4 — насос*

Достоинствами перколяции являются: снижение затрат на измельчение, простота устройства оборудования, получение растворов, почти не содержащих твердых частиц, что облегчает трудоемкие и дорогостоящие операции разделения твердой и жидкой фаз. Одновременно следует отметить существенные недостатки данного процесса: периодичность процесса, трудность загрузки и выгрузки руды, малая скорость выщелачивания, большое время выщелачивания, измеряемое многими сутками. Главный недостаток перколяции — малая степень вскрытия, так как при размере зерен 2–10 мм в большинстве руд урановые минералы еще не раскрыты. Поэтому в чистом виде перколяция используется крайне редко. Гораздо чаще используются такие разновидности перколяции, как кислотный замес, кучное и подземное выщелачивание.

При кислотном замесе руду, измельченную до 5–6 мм, смешивают с концентрированной серной кислотой во вращающемся барабане в количестве 80% от стехиометрии. Полученную смесь выдерживают в кучах на открытых площадках 16–24 часа, после чего укладывают на дренажное устройство слоем высотой 75–100 мм и орошают разбавленным раствором серной кислоты. Раствор собирают в

специальные приемники и используют для орошения других участков слоя, организуя противоточное выщелачивание. Процесс выщелачивания урана из слоя длится примерно 8 часов.

Выщелачивание с кислотным замесом позволяет сократить затраты на измельчение руды, снизить избыток серной кислоты и получить более концентрированные по урану растворы, чем при выщелачивании в агитаторах. Следует отметить высокую трудоемкость данного метода.

Кучное выщелачивание (КВ) является наиболее простым и дешевым способом извлечения урана из бедных и забалансовых руд, выданных на поверхность. Капитальные затраты при КВ составляют 20%, а эксплуатационные 40% от затрат при извлечении урана традиционным горно-металлургическим способом [17, стр. 358].

Метод КВ пригоден для руд с относительно высокой проницаемостью растворов по микро и макротрещинам, плоскостям напластования и скола, где, как правило, осажжены урановые минералы. Наиболее сложные условия для выщелачивания возникают, когда урановая минерализация тонко вкраплена во вмещающей породе. Такие руды подвергают предварительному дроблению и измельчению, причем мелочь иногда подвергается грануляции с добавкой небольших количеств вяжущих веществ. При формировании штабелей КВ используют различные типы водонепроницаемых оснований:

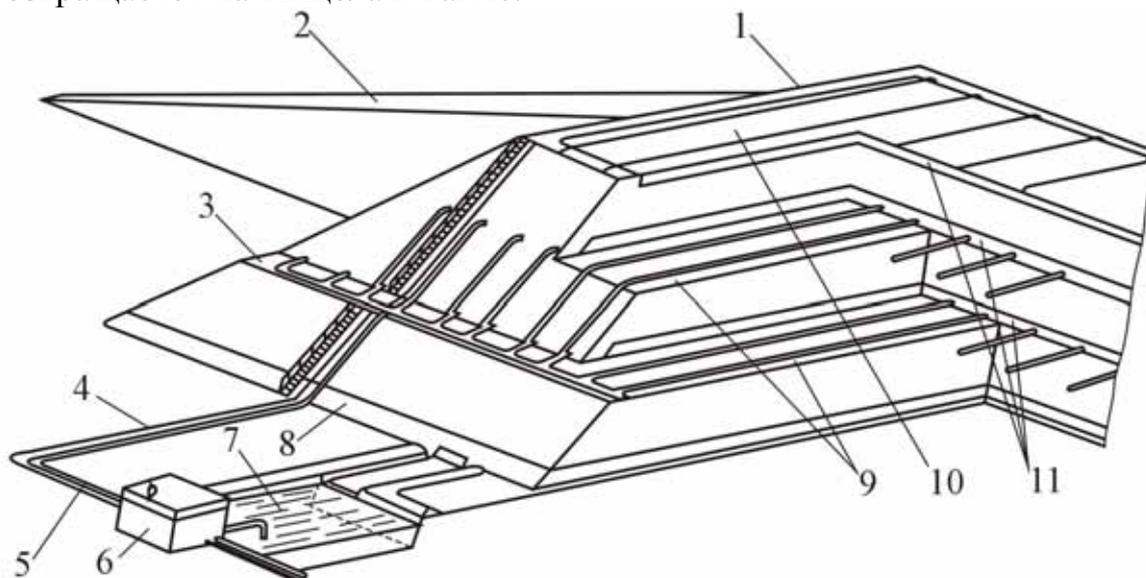
- из уплотненной глины толщиной 0,12–0,45 м;
- асфальтовые 0,1–0,3 м;
- пластиковые с гравийным слоем для дренажа.

Площадки под КВ готовят для одноразового и многократного использования. При многократном использовании применяют двухслойные асфальтовые покрытия толщиной от 50 мм до 100–150 мм с защитным слоем между ними (глины, полиэтилен). Конструктивно штабель кучного выщелачивания представляет собою четырехугольную усеченную пирамиду с боковыми поверхностями, сформированными под углом естественного откоса отсыпаемой руды. Высота штабеля до 10 м, в штабель отсыпается несколько десятков или сотен тысяч тонн руды. По сторонам площадки КВ сооружаются бордюры высотой 2–2,5 м из бетона с толщиной стенок 0,5–0,8 м или глины. Для стока растворов основание кюветы выполняется с уклоном 2–2,5°. В штабель закладывается система перфорированных труб для аэрации рудного материала сжатым воздухом.

В зависимости от вещественного состава руды КВ осуществляется по кислотной или карбонатной схеме. При кислотном выщелачивании для сокращения расхода серной кислоты иногда в штабель вносится некоторое количество сульфидов (пирита), медленно окисляемые

воздухом до серной кислоты. Организуется оптимальная схема орошения рудной массы.

Растворы просачиваются сквозь штабель руды (рис. 5.15) и стекают на гидроизолированное основание, откуда по дренажным трубопроводам самотеком поступают в отстойный прудок-накопитель. После осаждения механических взвесей растворы подаются на сорбционный передел, уран фиксируется на анионообменной смоле, а «маточник сорбции» доукрепляется выщелачивающим реагентом и возвращается на выщелачивание.



*Рис. 5.15 Кучное выщелачивание.*

1 – штабель кучного выщелачивания; 2 – заезды на штабель; 3 – уступ штабеля; 4 – трубопровод рабочих растворов; 5 – трубопровод сжатого воздуха; 6 – насосная станция; 7 – зумпф продуктивных растворов; 8 – гидронепроницаемое основание; 9 – аэрационная система; 10 – оросительная система; 11 – слой мелкозернистого материала.

Скорость выщелачивания очень мала, но процесс длится несколько месяцев, что позволяет извлечь из бедной руды до 60–80% урана.

### 5.3.5. ПОДЗЕМНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

Подземное выщелачивание – это способ разработки рудных месторождений избирательным переводом полезного компонента в жидкую фазу непосредственно в недрах с последующей переработкой продукционных растворов (ПР). В этом способе реализован прогрессивный прием – перенос перколяции в место залегания рудного материала.

Добыча урана методом подземного выщелачивания (ПВ) развивается в последнее время быстрее традиционных методов добычи

урана путем проведения горных работ. Удельный вес добычи урана методом ПВ возрастает. Сейчас в мире 20% урана добывается с помощью ПВ. В ряде стран доля ПВ в добыче урана гораздо больше среднемировой. В 1994 году в США две трети урана добыто методом ПВ. С 1995 года в Узбекистане и с 1996 года в Казахстане подземное выщелачивание является единственным методом добычи урана. До 2000 года в Казахстане методом ПВ получено 25 тыс. тонн урана.

Удельные капитальные затраты при организации ПВ в 2–4 раза ниже, чем при горной добыче и переработке руды на гидрометаллургических заводах (ГМЗ). Доля амортизационных отчислений в себестоимости при ПВ составляет 18–23% против 30–35% на ГМЗ.

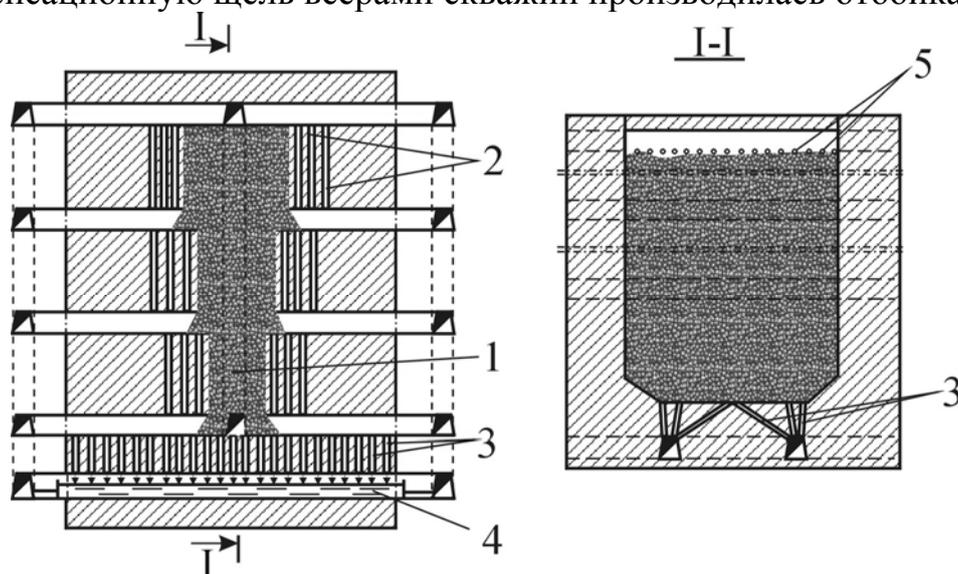
Доля эксплуатационных затрат при ПВ выше, чем на ГМЗ: 77–90% против 65–70%. Себестоимость добычи урана при подземном выщелачивании на 20–25% ниже, чем при горной добыче и переработке руды на ГМЗ [17, стр. 7].

Все это позволяет перерабатывать с помощью ПВ бедные руды с содержанием урана 0,01–0,03%, по отношению к которым горные работы вообще нерентабельны. При ПВ значительно уменьшается негативное воздействие добычи урана на природную среду. На площади месторождений, обрабатываемым этим способом, отсутствуют провалы и зоны обрушения земной поверхности, огромные отвалы пустых пород и забалансовых руд, а также хвостохранилища. Количество твердых отходов при ПВ составляет 1 кг на 100 кг закиси-оксида урана, а при традиционном способе – 1000 кг на 1 кг  $U_3O_8$ . Полностью исключены из производства источники пылевыделения, чем резко сокращен объем выброса в атмосферу радиоактивных веществ. Сокращается воздействие на персонал  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучателей, а также  $\gamma$ -излучения, так как радий и продукты его распада, на которые приходится 98%  $\gamma$ -излучения уранового семейства, при кислотном варианте ПВ остаются под землей.

Подземное выщелачивание осуществляется в двух вариантах: шахтный и скважинный. В шахтном варианте используются подземные камеры в шахтах, где формируется штабель обрушенной руды, организуется орошение штабеля и сбор раствора. По существу это кучное выщелачивание, но в данном случае штабель формируется под землей, руда не поднимается на поверхность.

В ряде случаев в подземных рудниках формировались блоки ПВ по системе поэтажного обрушения. Первоначально путем посекционного взрывания глубоких скважин проходилась отрезной восстающий

(вертикальный ствол), на который глубокими скважинами отбивалась руда. При этом была образована компенсационная щель, из которой удалялась руда. Объем компенсационной щели рассчитывался так, чтобы коэффициент разрыхления магазинируемой руды в блоке ПВ составлял 1,15–1,20. Затем из подэтажных выработок на компенсационную щель веерами скважин производилась отбойка руды.



*Рис. 5.16 Блок подземного выщелачивания урана с подготовкой подэтажным обрушением.*

В верхней части блока на замагазинированной руде монтировалась оросительная схема (5), в нижней части – дренажная (3) (рис. 5.16). Продуктивные растворы, собранные в дренажные коллекторы (4), перекачивались насосами на поверхность и направлялись на ионный обмен.

Применение подземного выщелачивания в шахтном варианте на месторождениях Восток и Звездное в Северном Казахстане позволило значительно улучшить санитарно-гигиенические условия труда горнорабочих, увеличить эффективность отработки запасов месторождений и снизить себестоимость добычи урана на 60–70% [17, стр. 344].

Чаще используется скважинный вариант ПВ (ПСВ). Он заключается в том, что в пласт бедной руды подается выщелачивающий раствор (1–2% серная кислота или карбонатный раствор), который, просачиваясь через рудный пласт, вскрывает урановые минералы (настуран, урановые черни, коффинит). Полученный урановый раствор поднимается на поверхность через откачную скважину с помощью аэрлифта или погружного насоса. После извлечения урана из

продуктивного раствора ионообменными смолами маточник «сорбции» после доукрепления выщелачивающими реагентами возвращается в нагнетательную скважину.

Для выполнения скважинного варианта ПВ необходимо выполнение ряда условий.

1. Уран должен быть представлен, в основном, вторичными минералами, легко вскрываемыми разбавленными растворами кислот и карбонатов, т.к. применение растворов средней и высокой концентрации приведет к большому расходу кислоты и карбонатов, что сделает ПСВ невыгодным.

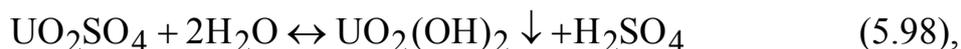
2. Должна быть хорошая проницаемость породы, содержащей уран: минимальная скорость просачивания, при которой еще можно применять ПВ, составляет 10 см/сутки. Принято считать пределом применимости ПВ проницаемость 0,5–0,7 дарси (под дарси понимают проницаемость породы, когда жидкость вязкостью 1 сантипуаз (вода) просачивается со скоростью 1 см/с при перепаде давления 1 атм/см). Если учесть, что скорость просачивания 10 см/сутки достигается при перепаде давлений 1 атм/50 м, то можно рассчитать, что проницаемость породы соответствует 0,58 дарси.

3. В данной местности должна быть малая скорость миграции грунтовых вод.

4. Наличие водоупорного подстилающего слоя.

Наиболее благоприятным случаем применения ПСВ можно считать извлечение урана из вторичных месторождений, находящихся в песках и пористых песчаниках.

Образование таких месторождений можно представить следующим образом. Когда коренное месторождение урана в результате геологических процессов выходит на поверхность, оно подвергается выветриванию. Под действием воздуха, воды на сульфидные породы может образовываться серная кислота, которая может вскрыть окисленный шестивалентный уран. Уран может перейти и в карбонатный раствор. Образовавшиеся в зоне окисления растворы мигрируют в водопроницаемые породы: пески, песчаники. На выходе из зоны окисления может начаться процесс осаждения урана из раствора на вмещающие породы. Осаждение может происходить вследствие гидролиза при снижении кислотности из-за расхода кислоты на реакцию с карбонатами, соединениями железа, алюминия, а также вследствие восстановления сероводородом или двухвалентным железом:



Уран отлагается в виде пленок урановой черни, настурана, реже – коффинита – силиката четырехвалентного урана. При подходе свежих порций кислого раствора эти пленки могут раствориться и уран может быть перенесен до новой границы между зонами окисления и восстановления. Постепенно зона отложения урана перемещается на десятки и сотни километров от первичного источника по водопроницаемому пласту и образует фигуру, называемую «ролл». Он состоит из «мешка», в котором сосредоточена основная часть урана, и «крыльев» (рис. 5.17), в зависимости от геологических условий ширина ролла может достигать 200–1000 м, высота – до 10 м, длина от 3 до 20–70 км.

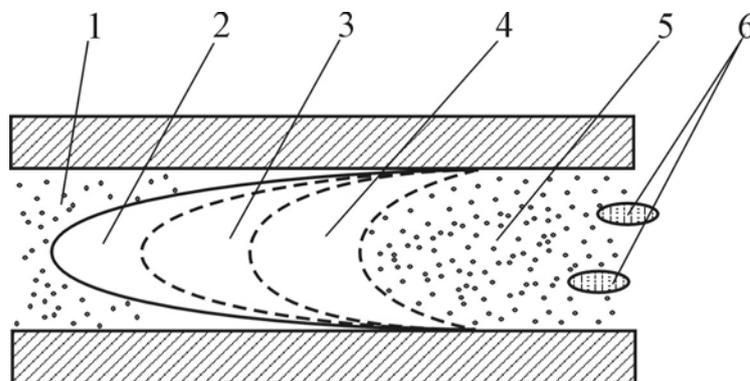


Рис. 5.17 «Ролл»

Высота ролла может быть меньше высоты проницаемого пласта, то есть верхний водоупор может проходить выше ролла и при средней мощности проницаемых горизонтов 10–35 м средняя мощность рудных тел составляет 4–10 м. В ролле наблюдается неоднородность по химической устойчивости урановых минералов. На месторождении можно отметить следующие участки:

1 – зона не окисленных сероцветных пород, здесь нет собственных урановых минералов, уран может только быть сорбированным на глинистых или углистых веществах;

2 – зона начального минералообразования с малым содержанием урана. Здесь преобладают «молодые» урановые минералы с менее совершенной кристаллической структурой, разрушение которых и переход урана в раствор происходит при низкой концентрации растворителя: по некоторым данным до 50% урана здесь может выщелачиваться чистой водой;

3 – зона уранонакопления, здесь наблюдается последовательная смена бедных тонкодисперсных руд богатыми рудами,

гнездововкрапленного характера, выщелачивание происходит уже не так интенсивно: водой может быть выщелочено до 20% урана, требуется более высокая концентрация растворителя, но получаемые растворы наиболее богатые;

4 – зона обогащения в тыловой части ролла, здесь преобладают «старые» урановые минералы с более совершенной кристаллической структурой, выщелачивание которых требует более высокой концентрации растворителя и более длительного времени, извлечение чистой водой не превышает 5% общего количества урана;

5 – зона окисления, на границе с зоной обогащения происходит растворение урановых минералов под воздействием кислородных вод.

6 – останцы урановых минералов в глинистых и углистых включениях, из которых уран не вскрывается при ПСВ [17, стр. 118, 139].

Обработка месторождений производится по блокам. Существует несколько схем расположения закачных и откачных скважин. В США применяются шестиугольные и квадратные сетки, когда откачная скважина располагается в центре, а закачные – в вершинах правильного шестиугольника или квадрата. В странах СНГ, кроме указанных выше, используется также прямоугольная сетка скважин, когда чередуются ряды откачных и закачных скважин, проходящих параллельно оси ролла. Расстояние между рядами нагнетательных и продукционных скважин составляет 50–100 м, а между скважинами в ряду – 15–25 м. Разрез нагнетательной и продуктивной скважины представлен на рис. 5.18.

Бурение скважин осуществляется самоходными буровыми установками роторного (1БА-15В) или шпindelного (ЗИФ-1200МР) типов.

Вначале бурится пилотная скважина диаметром 100–130 мм до нижнего водоупора, в ней проводится комплекс геофизических исследований, затем осуществляется расширение ее до требуемых диаметров (250–300 мм). Закачные скважины крепятся полиэтиленовыми трубами ПНД-110 и ПНД-90. Откачные скважины при аэрлифтном раствороподъеме обсаживаются трубами ПНД-110, а при использовании погружных насосов 4-дюймовых – трубами ПНД-160, 6-дюймовых – ПНД-210. Ниже погружных насосов скважина крепится трубами ПНД-110 (рис. 5.19).

Кольцо между стенкой скважины и обсадной трубой на высоту проницаемого слоя заполняется гравием, у верхнего водоупора – цементно-песчаным раствором, а выше – глиной. Это предотвращает переток технологических растворов в заколонное пространство.

Повторно проводится каротаж скважин для проверки качества гидроизоляции затрубного пространства. На высоту рудного слоя устанавливается щелевой или дисковый фильтр (рис. 5.18 и 5.19).

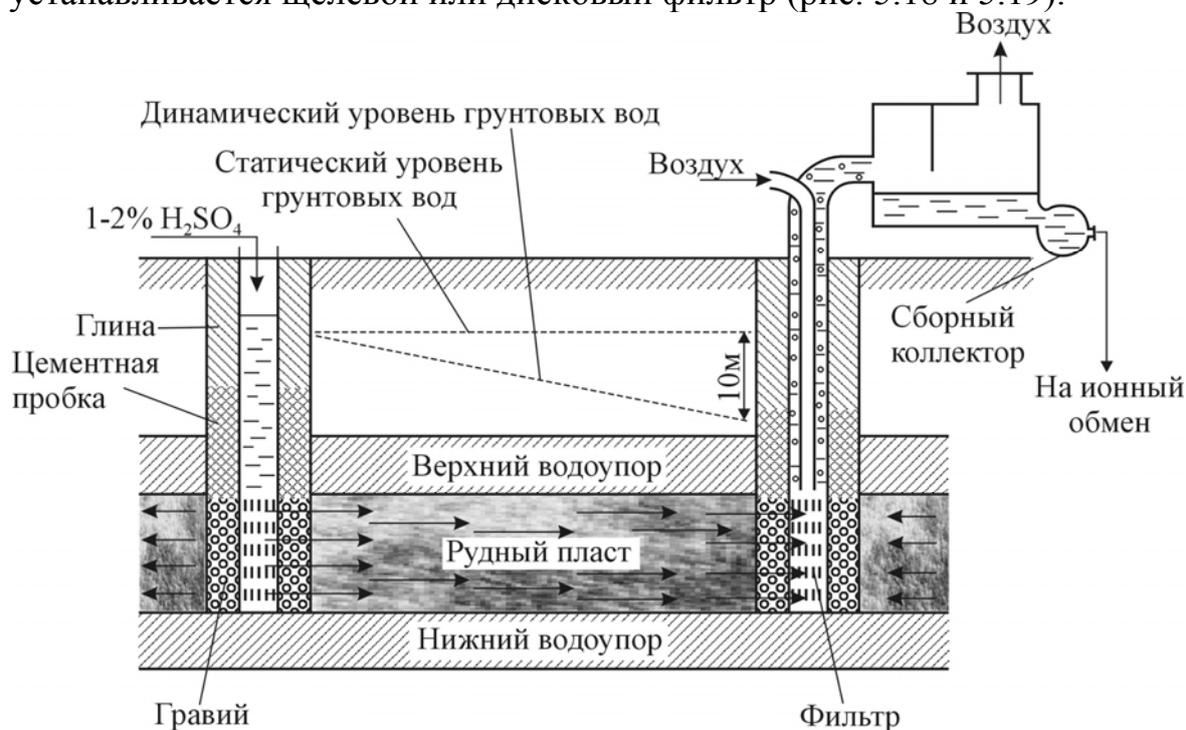


Рис.5.18. Разрез нагнетательной и продукционной скважин.

Вначале при пуске блока в закачную скважину закачивается вода, которая вытесняет грунтовые воды, затем проводится закисление. Закисление добычного блока заключается в подаче кислых растворов с максимальным количеством кислоты и окислителей до создания соответствующей геохимической обстановки в рудном теле ( $pH=2,5-3$  и  $ОВП=0,42-0,45 В$ ). Закисление блока длится 20–60 дней. На закисление подается 2,4 кг H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 1 тонну горнорудной массы или  $Ж : Т = 0,18 - 0,25 м^3 / т$ . Окончание закисления определяется достижением промышленной концентрации урана в продукционном растворе (более 30 мг/л).

Активное выщелачивание ведется после закисления блока в том же гидродинамическом режиме, но с постепенным (в 2–3 этапа) уменьшением концентрации кислоты в выщелачивающих растворах.

В рудном теле  $pH$  среды падает до 1,5, концентрация урана в продуктивных растворах возрастает до максимальных значений; при отношениях  $Ж : Т = 0,8 - 1,2$  извлечение достигает 60–70%.

Отмывка – дальнейшая обработка блока до достижения извлечения урана 80–90% – осуществляется маточными растворами «сорбции» с остаточной кислотностью 0,8–1,5 г/л [39].

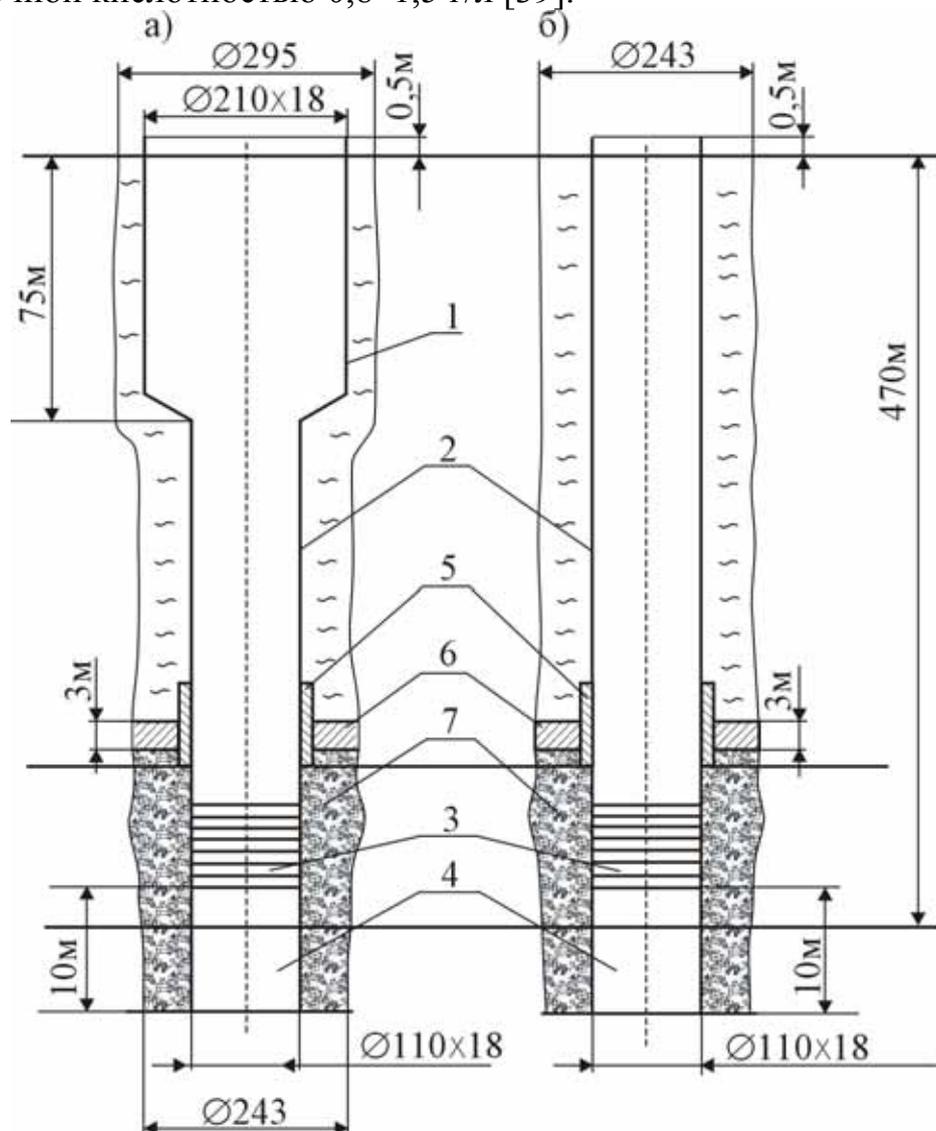


Рис.5.19. Конструкция эксплуатационных скважин.

1 - обсадная труба под погружной насос; 2 - обсадная труба 110×18; 3 - фильтр; 4 - отстойник; 5 - утяжелитель; 6 - цементная пробка; 7 - гравийная засыпка

а) откачная скважина, б) закачная скважина.

Гидродинамическая обстановка во многом зависит от статического уровня грунтовых вод.

При глубоком уровне их облегчается работа закачной скважины. Рабочий перепад давлений может осуществляться путем свободного налива при открытом устье скважины, но при этом затрудняется откачка продукционного раствора. Так, при аэролифтной откачке с

глубины 160, 200 и 300 м расход воздуха составляет 30, 40 и 60 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> продукционного раствора соответственно. При работе аэролифта динамический уровень вод у продукционной скважины понижается на 10 м от статического уровня.

Когда уровень грунтовых вод близок к поверхности, то облегчаются условия откачки продукционного раствора, но затрудняется получение нужного перепада давления, приходится герметизировать оголовки закачной скважины и создавать в ней избыточное давление порядка 5–7 атмосфер.

Химические процессы, происходящие в пласте при ПСВ, в какой-то мере повторяют геохимические процессы при формировании «ролла» (естественно, в другом масштабе времени). Чаще всего процесс происходит в слабокислой среде. По мере продвижения раствора при расходовании кислоты на вскрытие вмещающих пород (карбонатов, соединений железа и алюминия) могут создаваться условия для гидролиза сульфатов уранила, железа, алюминия (рН начала гидролиза 3,8; 2,5 и 4 соответственно). При большом содержании железа (особенно в начальной стадии отработки блока) может наступить «кольматация». Кольматация – снижение проницаемости пласта вследствие отложения в нем различных веществ, затрудняющих прохождение выщелачивающих растворов. Особенно часто происходит закупорка пласта вследствие осаждения гидроксида железа. При последующем повышении кислотности эти отложения растворяются. Таким образом, фронт растворения-отложения-растворения продвигается до продукционной скважины.

По уравнению 5.35 скорость выщелачивания при диффузионном механизме пропорциональна концентрации выщелачивающего агента. Если скорость химического процесса много больше скорости диффузии реагента, то последний расходуется сразу по мере поступления его. Следовательно, скорость ПСВ будет зависеть от скорости поступления выщелачивающего агента, а она зависит от проницаемости пласта.

При эксплуатации рудников ПСВ статистические результаты по степени извлечения урана в зависимости от количества растворов, обрабатывающих горнорудную массу, описываются зависимостью:

$$\varepsilon = 1 - \exp\left(-K_1 \frac{Ж}{Т}\right) \quad (5.100),$$

где  $\frac{Ж}{Т}$  – отношение объема пропущенного раствора к горнорудной массе пласта, м<sup>3</sup>/т;  $\varepsilon$  – степень извлечения урана, доли единицы;

$K_1$  – коэффициент, учитывающий влияние на процесс многочисленных факторов, как природных (тип урановой минерализации), так и технологических (природа и концентрация выщелачивающих растворов). Так как  $\frac{Ж}{T} = \frac{Q \cdot n \cdot \tau}{V_{грм}}$ , где  $Q$  – годовой дебит ячейки, м<sup>3</sup>/год,  $n$  – число ячеек,  $\tau$  – время отработки, лет,  $V_{грм}$  – количество горно-рудной массы, тонны, то выражение 5.100 можно записать в виде:

$$\varepsilon = 1 - e^{-K_1 \cdot K_2 \cdot \tau} \quad (5.101),$$

где  $K_2 = \frac{Q \cdot n}{V_{грм}}$  – коэффициент растворопработки. Здесь  $K_1$  имеет постоянное значение, а  $K_2$  – переменное.

При значении  $K_2 = 1$  уравнение (5.101) приобретает вид  $\varepsilon = 1 - e^{-K_1 \cdot \tau}$ , то есть вид настоящего кинетического уравнения, определяющего зависимость степени извлечения урана от времени (5.40).

Отсюда ясен физический смысл коэффициента  $K_1$ : он представляет собой константу скорости процесса выщелачивания при отношении дебита системы скважин к выщелачиваемой горнорудной массе, равном 1. Очевидно, что скорость выщелачивания пропорциональна проницаемости пласта, так как дебит ячейки определяется именно проницаемостью пласта. Это следует и из общего кинетического уравнения процесса выщелачивания:

$$-\frac{dC_1}{d\tau} = \frac{F \cdot D}{\rho} (C_1 - C_2)$$

Если скорость химической реакции велика, то кислота расходуется сразу по месту поступления. Скорость выщелачивания пропорциональна  $C_1$ , которая в свою очередь пропорциональна проницаемости пласта [40].

Отсюда понятно, какое важное значение имеет для увеличения скорости выщелачивания борьба с кольматацией.

В условиях ПСВ выделяют следующие виды кольматации:

- химическую, связанную с образованием в порах химических осадков;
- газовую, обусловленную образованием углекислого газа и сероводорода в пласте в результате взаимодействия кислоты с вмещающими породами;

- ионообменную, связанную с изменением размера пор в присутствии органических веществ и глинистых минералов в проницаемых породах при движении раствора, содержащего крупные ионы;
- механическую, вызываемую закупоркой поровых каналов механическими взвесями.

Химическая кольматация подразделяется на обратимую, вызванную временным выпадением из растворов гидроксидов алюминия и железа, и необратимую, обусловленную выпадением гипса.

Кроме этого, следует выделить также кольматацию скважин глинистыми частицами из бурового раствора при сооружении скважин.

В наибольшей степени подвергается действию кольматации прифилтровая зона скважин, особенно закачных, так как из прифилтровой зоны откачной скважины тонкодисперсные твердые частицы непрерывно откачиваются на поверхность, где осаждаются в отстойниках.

Химический состав кольматирующих соединений весьма разнообразен, среди них отмечают алуменит  $[Al_2(OH)_4SO_4 \cdot 7H_2O]$ , гидроксиды и сульфаты железа, гипс и др. На развитие кольматации влияет также химический и минералогический состав вмещающих пород.

Существующие методы восстановления производительности скважин можно разделить на несколько направлений:

1. Физико-механическое и динамическое воздействие на водопроницаемую часть скважин (промывка водой, прокачка, высокочастотная вибрация, импульсные депрессии при забое скважин, гидроразрыв пласта, торпедирование, акустическое воздействие).

2. Гидродинамические методы (вакуумирование скважин, нагнетание воздуха в скважины).

3. Химическая обработка скважин.

Наибольшее распространение на практике из-за доступности и высокой эффективности получил метод химической обработки скважин. Реагент подается в скважину наливом через устье или непосредственно в зону фильтра и выдерживается в ней определенное время, необходимое для растворения или разрыхления кольматантов. После окончания обработки скважину прокачивают, производят необходимые замеры и затем скважину запускают в работу. Хорошие результаты дает пульсирующее нагнетание реагента в пласт сжатым воздухом.

Состав реагентов для химической обработки скважин весьма разнообразен. Часто применяется 15–20% раствор соляной кислоты. Для повышения растворимости глин в отдельных случаях применяют добавки бифторида аммония до 3 г/л. Предварительную обработку скважин проводят с помощью рабочих растворов серной кислоты. Кольматирующие соединения типа алуминита хорошо растворяются любыми кислотными растворами. Высокоэффективными растворителями гипса являются полифосфаты натрия с концентрацией 30–100 г/л. Растворяющая способность повышается при добавке азотной, соляной или серной кислот.

Хорошие результаты были получены при обработке скважин растворами серной кислоты с концентрацией 80–100 г/л. Она позволила увеличить приемистость по 10 обработанным скважинам с 1,1 до 3,1 м<sup>3</sup>/час.

Наибольший эффект от применения химической декольматации достигается в период закисления блоков. Именно в этот момент наблюдается появление осадков гидроксидов железа и алюминия. Серная кислота взаимодействует с ними, нарушает целостность кольматирующих соединений и позволяет удалить их последующей прокачкой скважины. Причем для откачных скважин достаточно концентрация 25–30 г/л, в то время как для обработки закачных скважин нужна концентрация серной кислоты 80–100 г/л.

Обработка прифилтровой зоны скважин растворами технического триполифосфата натрия (100 г/л) позволила увеличить приемистость закачных скважин с 0,2–0,5 до 4,5 м<sup>3</sup>/час.

Таким образом, химические методы обработки восстанавливают производительность скважин, снизившуюся в процессе эксплуатации. Эффект от химической обработки длится от двух недель до двух месяцев. Периодичность химических обработок должна составлять примерно 7 раз в год.

Испытания по пневмоимпульсной декольматации скважин на месторождениях Шу-Сарысуйской депрессии показали высокую эффективность метода. Обработка на месторождении Уванас более 100 скважин позволила увеличить дебит с 1,5–2 м<sup>3</sup>/час до 5–6 м<sup>3</sup>/час. Высокая производительность сохранялась в течение 5–6 месяцев после пневмоимпульсной обработки. Более существенный эффект достигался при повторной обработке. Пневмоимпульсная обработка позволила ускорить процесс освоения скважин после бурения, повысив степень их разглинизации.

Для предотвращения разрушения фильтров рекомендуется ограничить рабочее давление при пневмоимпульсной обработке скважины до 100 атм.

Осадки, полученные в процессе прокачки, содержали гидроксиды и сульфаты железа, тонкозернистый песок с размером частиц 0,05–0,25 мм с примесью глинистых частиц (менее 0,05 мм) в количестве 5–45%. В осадках из выщелачивающих растворов могут присутствовать мелкие зерна механически разрушенного ионита, провалившиеся сквозь сетку грохотов, в количестве до 20–25% от массы осадка.

Основным кольматантом, выносимым с раствором после пневмоимпульсной обработки, являлась глина из буровых растворов (от 42 до 98% от массы твердой фазы). Необходимо усовершенствовать процесс бурения скважин, чтобы предотвратить попадание буровых глиняных растворов в прифильтровую зону [41].

Для предотвращения кольматации фильтров разработан следующий способ. Перед спуском фильтровой колонны в скважину щели фильтра заполнялись водо-растворимой пастой, которая предотвращала попадания песка и глины в щели фильтра.

После обсадки колонны паста растворялась и фильтр приобретал проектную проницаемость [72].

Наиболее благоприятные условия для применения ПСВ имеются в Казахстане. Проницаемость рудных пластов намного больше, чем минимально необходимая. Так, в Сыр-Дарьинской урановорудной провинции коэффициент фильтрации достигает 15–20 м/сутки. На месторождении Канжуган (юг Чу-Сарысуйской депрессии) коэффициент фильтрации составляет 3–7,5 м/сутки (Под коэффициентом фильтрации понимается скорость фильтрации в м/сутки при перепаде давления 1 м водяного столба на 1 м рудного пласта).

Высокие значения коэффициента фильтрации пластов позволяют увеличить расстояние между закачными и откачными скважинами. При определении оптимального расстояния между откачными и закачными скважинами стремятся к тому, чтобы гидравлический уклон был не меньше 1 м вод. ст/м. При высокой проницаемости рудного пласта можно увеличить расстояние между откачным и закачным рядами скважин до 80–100 м, что существенно сократит количество скважин. Нужно учесть, что при ПСВ в зависимости от глубины на бурение скважин приходится от 15 до 30% всех затрат [73, стр. 5].

В необходимых случаях для повышения коэффициента фильтрации можно применить гидравлический разрыв пласта, но при этом давление не должно превышать давление разрыва водоупоров.

Вообще структура водоупоров должна быть такой, чтобы горизонтальная проницаемость пласта была в 10 раз больше вертикальной проницаемости водоупора, при этом резко сокращается «разнос» растворов по вертикали.

В качестве выщелачивающих растворов используются 1–2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или растворы карбоната или бикарбоната аммония, реже – натрия. Выбор типа реагентов определяется содержанием легковыщелачиваемых примесей, главным образом, карбонатов кальция и магния. При содержании  $\text{CO}_2$  в пласте ниже 1% расход серной кислоты составляет 25–80 кг/кг урана. Для слабокарбонатных руд, содержащих 2,5%  $\text{CO}_2$ , расход кислоты возрастает до 100–200 кг/кг урана. В этом случае сернокислотное выщелачивание становится нерентабельным. При высоком содержании карбонатов используются только карбонатные растворы.

Если пленки урановой черни легко вскрываются и кислотными, и карбонатными растворами, то для вскрытия настурана и коффинита, которые содержат и четырехвалентный уран, требуется окислитель.

В качестве окислителя используется перекись водорода, а также растворенный кислород. Растворимость кислорода пропорциональна парциальному давлению кислорода над раствором. Следовательно, нужно насыщать раствор кислородом под давлением. Чем выше давление, тем больше концентрация кислорода, тем выше ОВП.

Считается, что минимальная глубина, необходимая для успешного применения ПСВ, составляет 30 м ниже уровня воды, при меньшей глубине пласта гидростатическое давление оказывается недостаточным, чтобы удержать окислитель в выщелачивающем растворе.

На полигоне ПСВ в Пакистане кислород оказался неэффективным, так как гидравлический напор над рудным горизонтом составлял всего 3 м, поэтому для выщелачивания пришлось применить раствор бикарбоната натрия с перекисью водорода.

Растворимость кислорода в воде при атмосферном давлении и  $20^\circ\text{C}$  составляет  $0,031 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ см}^3$  воды или  $31 \text{ см}^3$  на литр воды, что в массовых единицах составляет 44,3 мг/л [42].

По уравнению Форварда и Халперна (5.73) скорость автоклавного карбонатного выщелачивания пропорциональна корню квадратному из парциального давления кислорода. Так как растворимость кислорода пропорциональна парциальному давлению кислорода, то можно считать, что скорость окисления четырехвалентного урана

пропорциональна корню квадратному из концентрации кислорода в растворе.

На месторождении Южный Букинай (Узбекистан) выщелачивание производится природным бикарбонат-ионом подземных вод при концентрации кислорода 100–150 мг/л. Для получения такой концентрации необходимо насыщать раствор кислородом при его парциальном давлении 3–4 атмосферы. В США применяются для ПСВ карбонатные растворы с концентрацией кислорода до 500 мг/л, для насыщения раствора кислородом необходимо его давление в 11 атм.

Насыщение выщелачивающего раствора кислородом можно проводить или на поверхности, или непосредственно в пласте.

Окислителем урана может служить и раствор трехвалентного железа. Уже отмечалась (5.3.1), что полное окисление урана произойдет при равенстве активностей  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в растворе. Следовательно, если подать в пласт раствор с явным преобладанием трехвалентного железа над двухвалентным, то можно обеспечить окисление урана до шестивалентного состояния.

Для окисления двухвалентного железа в трехвалентное можно использовать следующий процесс. Определенная часть серноокислого раствора, содержащего  $Fe^{2+}$ , нейтрализуется щелочью до  $pH=5$ . Затем через раствор продувается воздух. Окисление железа кислородом воздуха облегчается тем, что сульфат трехвалентного железа легко гидролизуется (уже при  $pH=2,5-3,5$ ) и  $Fe^{3+}$  выводится из раствора в виде осадка тригидроксида. После этого потоки объединяются, подкисляются и закачиваются в пласт. В этом варианте нужно расходовать сначала щелочь для повышения  $pH$ , затем кислоту для растворения тригидроксида железа.

Окислить двухвалентное железо в трехвалентное кислородом воздуха в кислой среде можно с помощью бактерий. В отличие от гетеротрофных бактерий, которые для обеспечения своей жизнедеятельности используют готовые органические вещества (жиры, углеводы, протеин), автотрофные бактерии живут за счет потребления неорганических веществ. Наибольший интерес из автотрофных бактерий представляют тионовые железобактерии (*thiobacillus ferrooxidans*) – одноклеточные организмы диаметром 0,25 мкм и длиной 1 мкм. Источником углерода, необходимого им для построения клеточной ткани, является углекислота. Разложение последней происходит за счет энергии окисления кислородом воздуха серы, сульфидов, тиосульфатов, сульфата двухвалентного железа. Тионовые

бактерии приспособились жить в кислых средах (рН=1,5–3), максимальная бактериальная активность наблюдается при 30–35°C.

Растворы для бактериального выщелачивания готовятся в специальном бассейне, куда вносится культура бактерий. В бассейн подается воздух. Бактерии вырабатывают ферменты, которые являются биокатализаторами реакций окисления серы, сульфидов, FeSO<sub>4</sub>. Полученный в результате окисления сульфат трехвалентного железа окисляет уран. Роль бактерий сводится к регенерации сульфата трехвалентного железа:



Растворы с рН=2,5–2,9, содержащие 2 г/л Fe<sup>3+</sup> и 0,2 г/л Fe<sup>2+</sup>, закачиваются в скважины.

Бактериальное окисление закисного железа применялось на Синьцзянском месторождении № 512 в Китае. Оно позволило уменьшить затраты на 40% по сравнению с окислением пероксидом водорода.

Бактериальное выщелачивание можно совместить и с кучным выщелачиванием.

Большинство нововведений при осуществлении ПСВ направлено на уменьшение расхода выщелачивающих реагентов.

При большой ширине ролла применяется дифференцированная подача серной кислоты с учетом геологического районирования. Как уже отмечалось, во фронтальной части роллов преобладают «молодые» урановые минералы с менее совершенной кристаллической структурой, разрушение которых происходит при низкой концентрации кислоты, а в тыловой части ролла преобладают «старые» урановые минералы с более совершенной кристаллической структурой, выщелачивание которых требует большей концентрации кислоты.

Фронтальная и тыловая части ролла разводятся в разные блоки с различным режимом по концентрации кислоты. Фронтальная часть ролла отрабатывается быстрее (за 2–2,5 года), в то время как тыловая часть ролла отрабатывается за 4,5–5 лет. Отработку блоков прекращают, когда концентрация урана в продукционном растворе снижается до 10–20 мг/л.

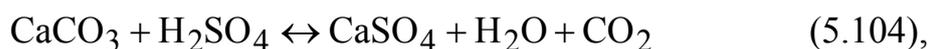
Кислотный метод выщелачивания широко используется в Казахстане и Узбекистане. Выщелачивание проводится растворами серной кислоты с концентрацией 5–25 г/л, величина рН продуктивных растворов при этом составляет 1,5–2,5. Сернокислотное

выщелачивание характеризуется хорошей кинетикой взаимодействия растворов с рудой (отработка блоков заканчивается при  $J:T = 1-4 \text{ м}^3/\text{т}$  руды), достаточно высокими концентрациями урана в продуктивных растворах (50–500 мг/л), высокой степенью извлечения урана из руд (80–90%), небольшим временем отработки блоков (3–5 лет), минимальным растеканием растворов за контур отработки, так как серная кислота при взаимодействии с вмещающими породами создает своеобразный барьер, препятствующий миграции выщелачивающих растворов.

Карбонатный метод получил наибольшее распространение в США. В качестве рабочего реагента используются водные растворы карбоната и бикарбоната натрия или аммония. К достоинствам карбонатного метода можно отнести: возможность отработки руд с повышенным содержанием карбонатов ( $\text{CO}_2 > 2\%$ ), высокую селективность к урану, меньшую минерализацию продуктивных растворов, уменьшение коррозии аппаратуры. В то же время следует отметить существенные недостатки метода: невысокая степень извлечения урана из руд (60–80%); худшая, чем при кислотном методе, кинетика растворения урановых минералов ( $J:T=4-6$ ); меньшие концентрации урана в продуктивных растворах; высокая степень растекания растворов за контур обрабатываемых блоков, так как не происходит формирование техногенных геохимических барьеров; переход в продукционный раствор до 25% радия, находящегося в равновесной руде.

В силу этого карбонатный вариант применяется только для высококарбонатных руд, когда кислотный вариант неприменим из-за повышенного расхода серной кислоты.

Для отработки высококарбонатных руд разработана кислотно-бикарбонатная схема (миниреагентная схема). В пласт подается только такое количество серной кислоты, чтобы в результате реакции ее с карбонатами кальция и магния образовалось необходимое для растворения урана количество раствора бикарбонатов кальция и магния:



Естественно, одновременно с кислотой в пласт вводится воздух или кислород, необходимые для окисления четырехвалентного урана. При кислотно-бикарбонатной схеме удельный расход серной кислоты составляет всего 1–2,5 кг/т горнорудной массы (ГРМ), а при кислотной

схеме 9–12 кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /кг ГРМ. Степень извлечения урана  $\approx 80\%$ . Но скорость карбонатного выщелачивания в 1,5–3 раза ниже, чем при кислотном. Обработка блока заканчивается при Ж:Т=5–10, поэтому концентрация урана в продукционных растворах мала.

При наличии в пластовых водах бикарбонатов кальция и магния уран можно извлекать без введения кислоты при использовании только окислителя (кислород).

Одним из вариантов этой технологии является так называемый безреагентный метод, состоящий в закачке в рудоносный горизонт кислорода воздуха, выдержке пласта в течение определенного времени и последующей откачке продуктивных растворов.

На месторождении Южный Букинай (Узбекистан) применен способ ПСВ с использованием технического кислорода (100–150 мг/л) и природного бикарбонат-иона подземных вод ( $\approx 200$  мг/л) с постепенным доведением концентрации бикарбонат иона до 600–700 мг/л за счет его поступления с «маточниками» сорбции с добавкой растворов перезарядки ионита из карбонатной формы в бисульфатную. Степень извлечения урана из пласта составила 70–80%. Себестоимость добычи урана этим методом на 20–25% ниже, чем при сернокислотном варианте.

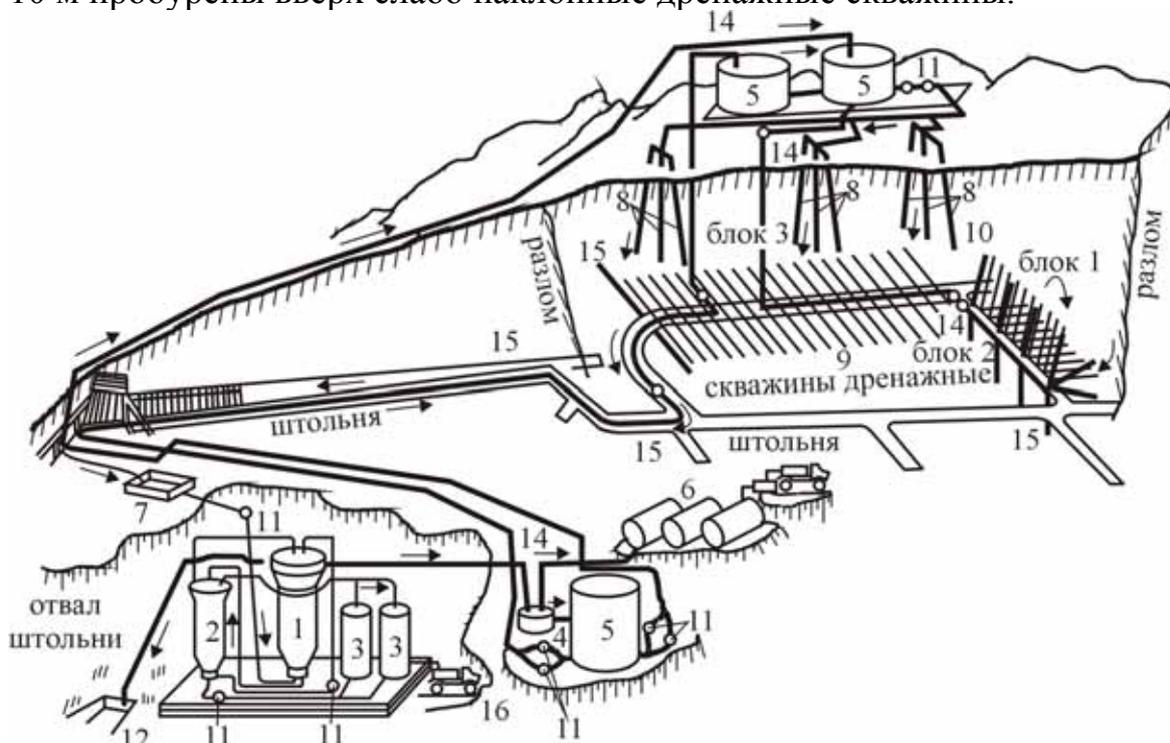
При обработке блоков соблюдается баланс закачки и откачки. Для уменьшения миграции выщелачивающих растворов часто (особенно в конце обработки) объем откачиваемого раствора на 1% больше объема закачиваемого раствора. Таким образом, предпочтительней захватить вместе с откаченным раствором часть грунтовых вод во избежание выхода продукционного раствора за пределы блока. Для проверки возможных нарушений режима обработки блока он окружается сетью контрольных скважин (6–8% от числа технологических скважин).

Подземное выщелачивание в скважинном варианте (ПСВ) можно осуществить и в скальных породах, если они обладают трещинной проницаемостью. В этом случае урановое оруденение должно быть приурочено к открытым трещинам и представлено легко вскрываемыми урановыми минералами. При этом в качестве минимально необходимых гидрогеологических параметров принимаются величина коэффициента фильтрации массива не менее 0,5 м/сутки, пористости не менее 5%. При меньших значениях этих параметров искусственное повышение проницаемости рудных залежей осуществляется с помощью буровзрывной технологии. Важным техническим мероприятием при применении таких вариантов систем ПСВ является создание в подошве обрабатываемой рудной залежи дренажного горизонта и непроницаемого экрана с помощью

полиэтиленовых пленок, твердеющих жидких веществ (цементные растворы, синтетические смолы, жидкое стекло и т.п.).

ПСВ в скальных породах проводилось на урановых месторождениях Брюнсо во Франции и Книктал в Северном Таджикистане.

Схема обработки месторождения Книктал приведена на рис. 5.20. Месторождение Книктал представлено забалансовыми штокерковыми рудными телами (вертикальными жилами) в сильнотрещиноватых обводненных гранитах. Уран добывался с использованием естественной проницаемости пород. Один из блоков месторождения обрабатывался следующим образом. На штольневом горизонте по простиранию рудных тел пройден штрек, из которого с интервалом 5-10 м пробурены вверх слабо наклонные дренажные скважины.



*Рис. 5.20 Схема опытного участка месторождения с трещинной проницаемостью руд*

1 – сорбционная колонна; 2 – десорбционная колонна; 3 – емкость для продуктивных растворов; 4 – емкость-смеситель; 5 – емкость для рабочих растворов; 6 – емкость для реагента; 7 – отстойник; 8 – скважины нагнетательные, пробуренные с поверхности; 9 – скважины разгрузочные подземные; 10 – скважины подземные нагнетательные; 11 – насос; 12 – хвостохранилище; 13 – скважина вентиляционная; 14 – трубопровод рабочих растворов; 15 – трубопровод продуктивных растворов, 16 – автоцистерна для транспортировки товарного регенерата на ГМЗ.

С поверхности месторождения, расположенного в 200–250 м выше от горизонта штольни, пробурены ряды закачных скважин. Чтобы избежать каналирования растворов, закачные скважины не добуривались до горизонта штольни на 25–30 м. Выщелачивающий реагент подавался в закачные скважины под напором, фильтровался через рудоносные трещиноватые граниты и улавливался на горизонте штольни штреком и дренажными скважинами. Концентрация урана в продукционных растворах составляла 30–100 мг/л. Блок успешно отработан за 4 года.

При неглубоком залегании рудных тел, требующих создания искусственной проницаемости, рудные тела вскрываются стволами шахт или штольнями, подготавливаются для выщелачивания с помощью буровзрывных работ, выщелачивающий реагент подается через закачные скважины, пробуренные с поверхности. На месторождении Брюнсо при отработке забалансовых (для горной добычи) руд ежедневно получали до 90 м<sup>3</sup> продуктивных растворов с содержанием урана 280–350 мг/л.

## 6. РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ

Во многих местах рассмотренных выше схем переработки руд мы встречались с необходимостью разделения твердой и жидкой фаз – обезвоживанием. Так, верхний слив классификаторов, работающих в замкнутом цикле с шаровыми мельницами, содержит 10–40% масс. твердой фазы. Следовательно, нужно удалить часть воды путем сгущения. После выщелачивания необходимо отделить производственный раствор от твердой фазы, а затем отмыть отбрасываемую твердую фазу от смачивающего ее производственного раствора. Это потребует многократного повторения операции обезвоживания, а в дальнейшем приходится проводить осаждение ценного компонента из растворов, товарных регенератов, реэкстрактов с отделением маточных растворов от концентрата.

Процесс обезвоживания осуществляется путем последовательного проведения сгущения, фильтрации и сушки или части из этих операций. В первичной переработке руд мы чаще встречаемся со сгущением и фильтрацией. Процесс сушки имеет место только в конце технологической схемы, где он является частью процесса прокаливании концентрата.

Сгущение применяется тогда, когда в пульпе содержится много жидкости. В результате сгущения получается пульпа с влажностью 40–50%. При большом содержании твердой фазы применяется фильтрация, в результате которой можно получить продукт с влажностью 7–30%.

### 6.1. СГУЩЕНИЕ

Процесс сгущения состоит в том, что часть жидкости отделяется от твердого материала вследствие осаждения твердых частиц в отстойниках или сгустителях под действием силы тяжести.

Скорость осаждения граничного зерна  $\omega_{oc}$  (размером в несколько микрометров) определяется по уравнению Стокса (4.17):

$$\omega_{oc} = \frac{d^2 g (\rho_{ТВ} - \rho_{Ж})}{18\mu},$$

для не шарообразных частиц  $W' = \varphi \cdot \omega_{oc}$ . Это скорость свободного падения, когда твердые частицы находятся далеко друг от друга. Это выполняется при содержании твердой фазы 4–8% масс. При большем содержании твердой фазы соседние частицы мешают свободному падению, скорость осаждения уменьшается тем больше, чем больше

содержание твердой фазы. Скорость стесненного падения можно определить из уравнения:

$$\omega_{ст} = \omega_{ос} \cdot [\sqrt{20,25q^2 + (1-q)^3} - 4,5q] \quad (6.1) [43, \text{стр. 53}],$$

где  $q = \frac{x\rho_{сусп}}{\rho_{ТВ}}$  – объемная доля твердой фазы,

$x$  – массовая доля твердой фазы,  $\rho_{сусп}$  и  $\rho_{ТВ}$  – плотности суспензии и твердой фазы соответственно.

Наконец, в концентрированных пульпах скорость осаждения крупных частиц уменьшается близлежащими мелкими частицами, а скорость осаждения мелких частиц увеличивается вследствие того, что близлежащие крупные частицы увлекают их за собой. Происходит выравнивание скоростей осаждения крупных и мелких частиц и при некоторой концентрации твердой фазы, самостоятельной для различных пульп, наступает консолидированное осаждение, когда мелкие и крупные частицы осаждаются с одинаковой скоростью. Значение ее можно определить только экспериментально.

Процесс сгущения осуществляется или в отстойниках (аппараты с периодической разгрузкой) или в сгустителях – аппаратах с непрерывной разгрузкой сгущенной пульпы и верхнего (чистого) слива.

В промышленности широко применяются сгустители Дорра с центральным и периферическим приводами гребков (рис 6.1).

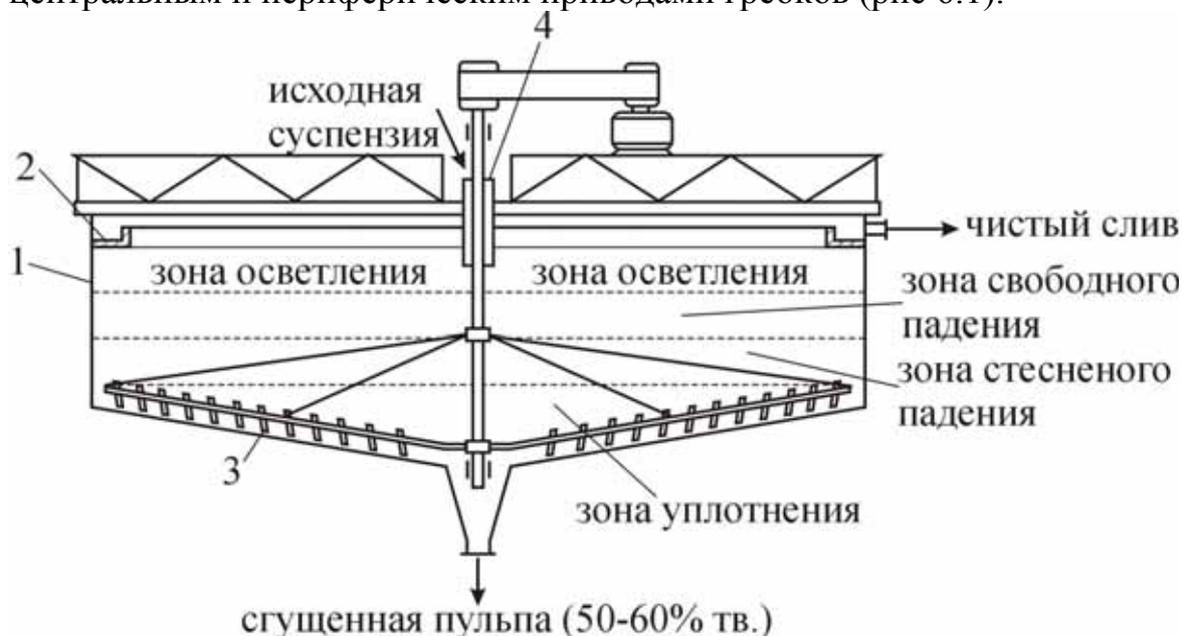


Рис 6.1. Сгуститель Дорра.

1 – цилиндрический резервуар; 2 – кольцевой разгрузочный желоб; 3 – гребки; 4 – загрузочный стакан.

Исходная пульпа подается в центральный загрузочный стакан. Твердая фаза осаждается вниз и гребками сдвигается к центральному разгрузочному патрубку, откуда выводятся сгущенная пульпа с содержанием твердой фазы 50–60% масс. В верхней части сгустителя восходящие потоки осветленной жидкости двигаются по направлению к кольцевому разгрузочному желобу чистого слива.

Производительность сгустителя определяется поверхностью зеркала жидкости, глубина сгустителя не влияет на скорость осаждения твердых частиц и на производительность, но зато она влияет на продолжительность и полноту осаждения, а следовательно, на чистоту слива сгустителя: чем глубже сгуститель, тем слив чище.

Необходимая поверхность сгустителя определяется из следующего условия: чтобы твердая частица не увлекалась восходящим потоком жидкости к разгрузочному кольцевому желобу, скорость осаждения ее должна быть больше, в крайнем случае равна, скорости восходящего потока жидкости:

$$\omega_{\text{ос}} \geq \frac{V_{\text{ж}}}{F}; \quad F \geq \frac{V_{\text{ж}}}{\omega_{\text{ос}}}; \quad V_{\text{ж}} = \frac{G_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}}; \quad G_{\text{ж}} = G_{\text{сусп}} - G_{\text{сг. прод}};$$

где  $V_{\text{ж}}$  – объем верхнего слива, м<sup>3</sup>/с;

$F$  – поверхность зеркала жидкости, м<sup>2</sup>;

$G_{\text{ж}}$ ,  $G_{\text{сусп}}$ ,  $G_{\text{сг. прод}}$  – массовый расход верхнего слива, исходной суспензии, нижнего сгущенного продукта, соответственно.

В сгустителях практически вся твердая фаза уходит в нижний сгущенный продукт, поэтому если

$x_1$  – массовая доля твердой фазы в исходной суспензии,

$x_2$  – массовая доля твердой фазы в сгущенном продукте,

то 
$$G_{\text{сусп}} \cdot x_1 = G_{\text{сг. прод}} \cdot x_2 \text{ и } G_{\text{сг. прод}} = G_{\text{сусп}} \frac{x_1}{x_2}.$$

$$G_{\text{жид}} = G_{\text{сусп}} - G_{\text{сусп}} \frac{x_1}{x_2} = G_{\text{сусп}} \left( 1 - \frac{x_1}{x_2} \right); \quad V_{\text{ж}} = \frac{G_{\text{сусп}}}{\rho_{\text{ж}}} \left( 1 - \frac{x_1}{x_2} \right);$$

$$F = \frac{G_{\text{сусп}} \left( 1 - \frac{x_1}{x_2} \right)}{\rho_{\text{ж}} \omega_{\text{ос}}}.$$

Скорость осаждения определяется по уравнению Стокса для граничного зерна, то есть зерна минимального размера, которое еще осаждается. Так как все расчеты проведены для спокойного осаждения, чего не бывает в реальных условиях, то в формулу вводят эмпирический

поправочный коэффициент 1,33 и тогда поверхность зеркала сгустителя определяется уравнением:

$$F = 1,33 \frac{G_{\text{сусп}} \left( 1 - \frac{x_1}{x_2} \right)}{\rho_{\text{ж}} \omega_{\text{ос}}} \quad (6.2)$$

При расчете необходимо следить за соответствием размерности вводимых единиц: если производительность по суспензии задана в тоннах в час, то нужно или пересчитать  $G_{\text{сусп}}$  в кг/с, или подставлять плотность жидкости в т/м<sup>3</sup>, а  $\omega_{\text{ос}}$  – в м/час. В промышленности работают сгустители диаметром от 2 до 18 м при центральном приводе гребков и от 15 до 30 м – при периферическом приводе. Высота чана сгустителя обычно составляет 2–4 м, скорость вращения вала – 3–30 об/час. При исходном содержании твердой фазы 5–20% сгуститель дает нижнюю пульпу с содержанием твердой фазы 50–60%.

При малой высоте сгустители занимают большую площадь, а при суровом климате необходимо размещать их в здании, что увеличивает капитальные затраты. Для уменьшения площади в некоторых случаях применяют многоярусные сгустители. Большой выигрыш дает увеличение диаметра граничного зерна путем применения флокулянтов, способствующих слипанию мелких частиц в крупные флоккулы. В качестве флокулянтов используются натуральный и синтетический клей при расходе 180–340 г на тонну твердой фазы, а также полиакриламид (сепаран) с расходом 50–150 г/т.

Коагуляцию коллоидных частиц обеспечивают прибавлением электролита, способствующего снятию с коллоидных частиц двойного электрического слоя, препятствующего их слипанию.

В качестве электрокоагулянта чаще всего используют известь, тем более, что она часто добавляется в системы для нейтрализации кислотности.

### 6.1.1. СГУЩЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИДРОЦИКЛОНОВ

Гидроциклоны могут заменять гидравлические классификаторы, работая в замкнутом цикле с шаровыми или стержневыми мельницами. Их часто используют для сгущения верхних сливов классификаторов, а также для удаления шламов, чтобы облегчить процесс флотации или гравитационного обогащения. Гидроциклоны применяют также для классификации выщелоченных пульп, песковую часть этих пульп после противоточной отмывки от урансодержащего раствора удаляют на отвальное поле, а верхний слив гидроциклонов направляют на

ионообменное извлечение урана. Принципиальная схема гидроциклонов приведена на рис. 6.2.

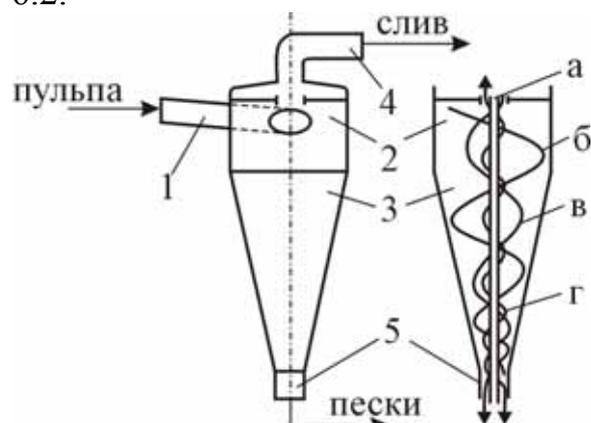


Рис 6.2. Схема гидроциклонов и основных потоков в нем:

1 – питающий патрубок; 2 – цилиндрическая часть гидроциклона 3 – коническая часть гидроциклона; 4 – верхний сливной патрубок; 5 – песковая насадка; а – центральный воздушный столб; б – наружный нисходящий поток; в - внутренний нисходящий поток; г – внутренний восходящий поток.

Исходная пульпа под давлением (2,5–3) атм. подается тангенциально в цилиндрическую часть гидроциклона. При оптимальной работе внутри гидроциклона образуется центральный воздушный столб, давление в котором ниже атмосферного. Под влиянием центробежной силы твердые частицы отбрасываются к внутренней поверхности конуса (угол 15–40°) и с нисходящим потоком выводятся через нижнюю песковую насадку.

Осветленная жидкая фаза движется по внутреннему восходящему потоку и отводится через верхний патрубок. Гидроциклоны обеспечивают большую удельную производительность, чем гидравлические классификаторы, так как центробежная сила в гидроциклоне в сотни раз больше силы тяжести.

Центробежный фактор разделения (отношение центробежного ускорения к ускорению силы тяжести) для гидроциклона вычисляется по уравнению:

$$\Phi = \frac{\omega^2 r}{g} = \left( \frac{v_{\text{лин}}}{r} \right)^2 \cdot \frac{r}{g} = \frac{v_{\text{лин}}^2}{r \cdot g} \quad (6.3),$$

где  $\omega$  – угловая скорость вращения, радиан/с,  
 $v_{\text{лин}}$  – линейная скорость движения пульпы, м/с,  
 $r$  – радиус гидроциклона, м.

$$\text{При } v_{\text{лин}} = 15 \text{ м/с, } r = 0,15 \text{ м, } \Phi = \frac{15^2}{0,15 \times 9,8} = 150.$$

Гидроциклон диаметром 300 мм обеспечивает производительность по пульпе 20–30 м<sup>3</sup>/час и заменяет гидравлический классификатор с размером корыта 2 м×7 м. Гидроциклоны могут использоваться для переработки пульпы с содержанием твердой фазы 1–33% масс. Нижний слив гидроциклона содержит 60–65% масс. твердой фазы, верхний слив до – 1% масс. твердой фазы. Гидроциклоны работают в паре с центробежным насосом, который должен обеспечить давление питания 2,5–3 атм. Расход энергии при этом составляет 360–2000 Дж/м<sup>3</sup> пульпы.

Размеры питающего, нижнего и верхнего патрубков связаны с диаметром гидроциклона и друг с другом. Обычно  $d_{\text{пит}} = (0,17 - 0,20)D$  ( $D$  – диаметр гидроциклона),  $d_{\text{верх}} = (1 - 2)d_{\text{пит}}$ , а  $d_{\text{нижн}} = 0,4d_{\text{верх}}$ . Расчет гидроциклона сводится к подбору по двум параметрам: производительности ( $Q$ , м<sup>3</sup>/сек) и диаметру граничного зерна ( $\delta$ , микрометры).

Производительность можно определить по преобразованной формуле Романкова:

$$Q = 34 \frac{d_{\text{пит}}^2 \cdot d_{\text{верх}}}{D} \sqrt{\frac{P}{\rho_{\text{сусп}}}} \quad (6.4),$$

где линейные размеры в метрах,

$\rho_{\text{сусп}}$  – плотность суспензии, кг/м<sup>3</sup>;

$P$  – напор питания, Н/м<sup>2</sup>.

Размер граничного зерна определяется по эмпирическому уравнению:

$$\delta = \frac{2592d_{\text{пит}}^2}{\sqrt{Qh(\rho_{\text{ТВ}} - \rho_{\text{Ж}})}} \cdot \left( \frac{d_{\text{верх}}}{D} \right)^{0,64} \quad (6.5),$$

$h$  – высота гидроциклона, м,

$\delta$  – диаметр граничного зерна, мкм.

Нужно учитывать, что для устойчивой работы гидроциклона необходимо обеспечить постоянными производительность, содержание твердой фазы и размер твердых частиц в пульпе.

С увеличением диаметра гидроциклона, следовательно, с повышением его производительности, точность классификации падает.

### 6.1.2. СГУЩЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОТСТОЙНЫХ ЦЕНТРИФУГ

Для сгущения тонких суспензий применяются отстойные центрифуги. Центробежный фактор разделения  $\Phi$  для нее:

$$\Phi = \frac{\omega^2 r}{g} = \left( \frac{2\pi n}{60} \right)^2 \cdot \frac{r}{g} = \frac{\pi^2 n^2 r}{900g} \quad (6.6),$$

$\omega$  – угловая скорость вращения, рад/сек;

$n$  – число оборотов в минуту;

$r$  – средний радиус вращения суспензии, м;

$g = 9,81$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

Для самых мелких частиц, осаждение которых подчиняется закону Стокса, при расчете скорости осаждения мы должны приравнивать силу сопротивления ( $R = 3\pi \cdot \mu \cdot d \cdot W_{oc}$ ) не силе тяжести, а центробежной

силе  $\left( F_{ц.б.} = \frac{\pi \cdot d^3}{6} (\rho_T - \rho_ж) \cdot g \cdot \Phi \right)$ , поэтому

$$W_{oc} = \frac{d^2 g}{18\mu} (\rho_T - \rho_ж) \cdot \Phi \quad (6.7).$$

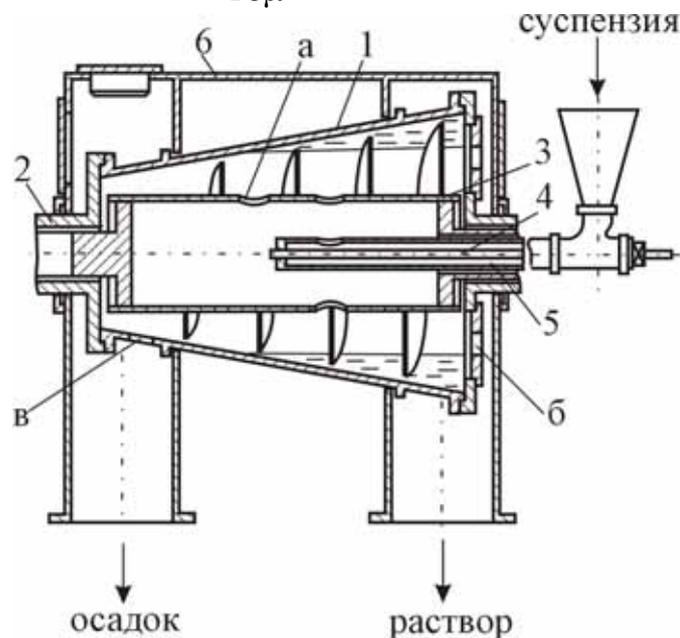


Рис. 6.3. Горизонтальная центрифуга непрерывного действия со шнековой выгрузкой осадка:

1 – барабан; 2 – полая цапфа; 3 – барабан-шнек; 4 – труба для промывной воды; 5 – труба для подачи суспензии; 6 – кожух;

а – отверстие для пульпы; б – окна для фильтра; в – разгрузочные окна для осадка.

Цилиндрическая поверхность отстоя будет в  $\Phi$  раз меньше поверхности сгустителя. Конструкция горизонтальной отстойной центрифуги непрерывного действия со шнековой выгрузкой осадка представлена на рис 6.3 [14, стр. 147].

Барабан центрифуги и барабан-шнек вращаются в одну сторону, но скорость вращения шнека на 1,5–2% меньше, поэтому он транспортирует осадок влево до разгрузочного отверстия. Внутри барабана-шнека непрерывно поступают суспензия и промывная вода. Раствор удаляется через правые окна барабана.

## 6.2. ФИЛЬТРАЦИЯ

Процесс фильтрации основан на задерживании твердых частиц суспензии пористыми перегородками и самим осадком. Жидкость проходит через поры фильтра и осадка. По мере накопления осадок удаляется. Скорость фильтрации определяется уравнением:

$$\frac{dv}{d\tau} = \frac{\Delta P \cdot F}{\sigma \cdot h \cdot \mu} \quad (6.8),$$

здесь  $F$  – поверхность фильтрации,  $\text{м}^2$ ;

$h$  – высота слоя осадка;

$\sigma$  – удельное сопротивление осадка:

$$\sigma = \Delta P \text{ при } F=1 \text{ м}^2, h=1 \text{ м, } \mu = 1 \text{ Па} \cdot \text{с и } \frac{dv}{d\tau} = 1 \text{ м}^3 / \text{с},$$

$\Delta P$  - рабочая разность давлений;

$\mu$  - коэффициент динамической вязкости жидкости;

$v$  - объем фильтрата;

$\tau$  - время фильтрации.

При постоянных  $h$ ,  $\mu$  и  $\sigma$

$$\frac{dv}{d\tau} = K \cdot F \cdot \Delta P \quad (6.9).$$

Для фильтрации применяются фильтры двух типов:

1. Вакуум – фильтры, в которых рабочая разность давлений получается за счет создания вакуума за фильтрующей перегородкой;
2. Фильтры, в которых рабочая разность давлений создается путем увеличения давления перед фильтрующей перегородкой.

Поскольку в вакуум-фильтрах рабочая разность давлений не может превышать одной атмосферы, а в фильтрах, работающих под давлением, мы можем создать перепад в 5–12 атмосфер, то всегда такие фильтры имеют большую производительность (при прочих одинаковых условиях). Поэтому барабанные и дисковые вакуум-фильтры

применяются для фильтрации суспензий с низким удельным сопротивлением осадка, то есть при больших размерах частиц твердой фазы. Например, при кислотном выщелачивании размер частиц руды составляет 0,15–0,3 мм, а при карбонатном – 0,07–0,15 мм, то есть частицы сравнительно крупные. Поэтому барабанные и дисковые вакуум-фильтры дают удельную производительность 3–10 т/м<sup>2</sup> в сутки при фильтрации кислых пульп и 1,5–3 т/м<sup>2</sup> в сутки при фильтрации карбонатных пульп.

Схема и циклограмма барабанного вакуумного фильтра приведена на рис. 6.4.

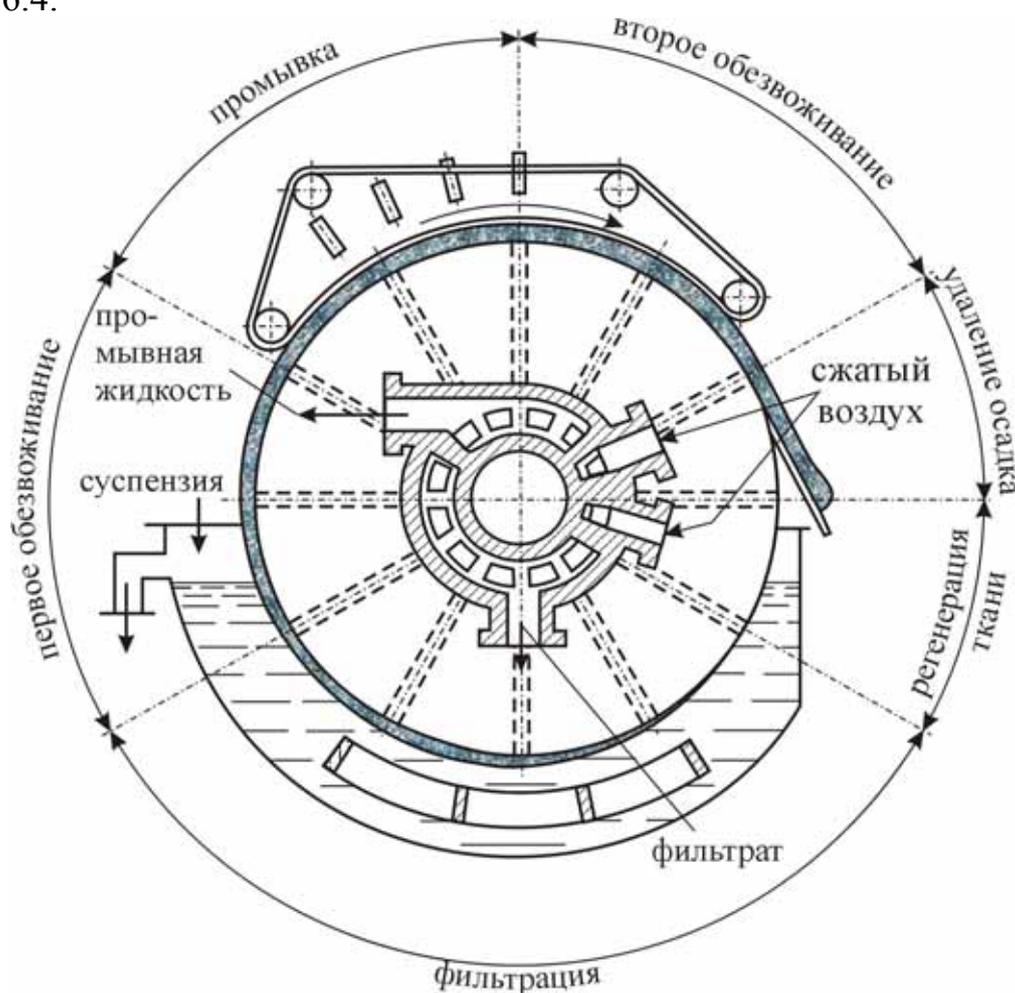


Рис. 6.4 Циклограмма работы барабанного вакуумного фильтра непрерывного действия.

Барабан вакуум-фильтра представляет собой полый цилиндр сварной конструкции, разделенный по длине на отдельные секции. Боковая поверхность барабана покрыта перфорированными листами, на которые натянута фильтрующая ткань, которая плотно прижимается к поверхности барабана. Барабан на одну треть погружен в корыто с

суспензией. Корыто фильтра имеет переливную трубку, обеспечивающую постоянство уровня жидкости. Оседание твердых частиц на дно корыта предотвращается мешалкой маятникового типа, которая производит до 20 качаний в минуту.

Основными операциями рабочего цикла аппарата являются фильтрация, промывка, подсушка, съем и продувка осадка. Процесс фильтрации начинается при погружении в суспензию ячеек барабана, соединенных в этот момент через распределительную головку с вакуум-насосом. Под действием вакуума фильтрат проникает в ячейки, а осадок остается на поверхности барабана, причем слой его может достигать толщины 10–40 мм. Осадок промывается водой на этом же фильтре. При движении ячеек от места выхода из суспензии до момента съема осадка продукт, под действием вакуума несколько подсушивается, а затем отдувается сжатым воздухом. Осадок снимается с барабана специальным ножом.

В качестве фильтрующих материалов используют различные типы волокон. Для нейтральных и слабощелочных сред при температуре до 80°C и для слабокислых до 40°C применяют хлопчатобумажные ткани – бельтинг и фильтродиагональ.

Для сильнокислых сред используют шинельное сукно, полихлорвинил и другие синтетические ткани. Суточная производительность вакуум-фильтров зависит от свойств осадков и колеблется в пределах 0,2–1,2 т/м<sup>2</sup>, остаточное содержание влаги в осадке составляет 15–40%.

Для фильтрации вязких пульп (осадок гидроксида железа и др.) и быстроиспаряющихся жидкостей применяют фильтры, работающие под давлением. Чаще всего это рамные фильтр-прессы, обеспечивающие высокую скорость фильтрации, так как применяется давление пульпы до 10 атмосфер.

Схема работы фильтр-пресса приведена на рис. 6.5.

После фильтрации и промывки рамы и плиты раздвигаются, осадок сваливается в приемный бункер. После этого фильтр собирают вновь и цикл повторяется. Суммарная фильтрующая поверхность фильтр-прессов достигает 100 м<sup>2</sup> и более. Суточная производительность их по твердому значительно ниже, чем у вакуум-фильтров, не превышая 100–200 кг/м<sup>2</sup>. Большим недостатком их является периодичность работы, большие трудовые затраты при его разборке и выгрузке осадка. Его применяют в качестве контрольного фильтра при малом содержании твердой фазы [43, стр.144].

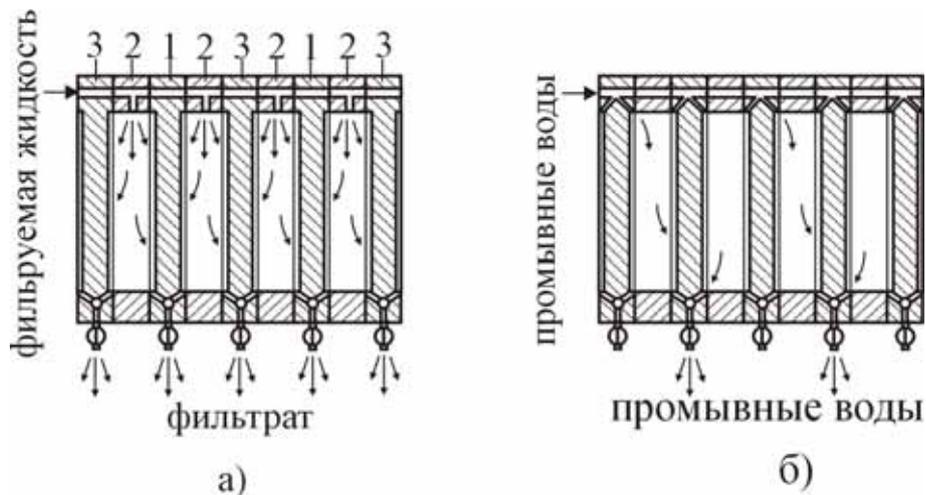


Рис 6.5. Схема работы фильтр-пресса.  
 а) при фильтрации; б) при промывке;  
 1 – плита; 2 – рама; 3 – промывная плита.

Существуют фильтры непрерывного действия, работающие под давлением (рис 6.6).

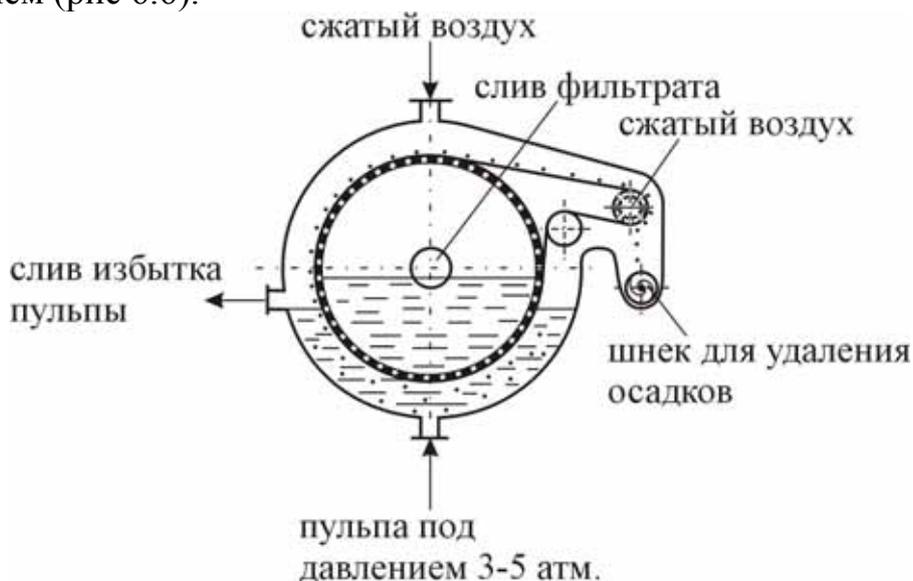


Рис. 6.6. Схема фильтра непрерывного действия, работающего под давлением

Для осуществления фильтрации применяются также фильтрующие центрифуги, в которых движущей силой фильтрации служит не разность давлений, а центробежная сила. По движущей силе фильтрации фильтрующие центрифуги сравнимы с фильтрами под давлением. Возьмем центрифугу с диаметром барабана 1,2 м,  $r_0 = 0,6$  м. В нее набирается суспензия слоем 10 см, средний радиус вращения

суспензии  $\frac{0,6 + 0,5}{2} = 0,55$  м. При скорости вращения 960 об/мин

$$\Phi = \frac{\pi^2 \cdot 960^2 \cdot 0,55}{900 \cdot 9,8} = 560. \text{ Масса столба воды высотой } 10\text{см и площадью}$$

$1\text{ см}^2 - 1\text{ г}$ , центробежная сила равна:  $10\text{ г} \cdot 560 = 5600\text{ г} = 5,6\text{ кг}$ . Следовательно, центробежная сила создает рабочую разность давлений  $5,6\text{ кг/см}^2 = 5,6\text{ атм}$ .

В конце фильтрации при толщине осадка 2 см движущая сила фильтрации уменьшится до 1,12 атм. Большим достоинством фильтрующих центрифуг является более качественная промывка осадка, чем, например, у барабанных вакуум-фильтров, так как там при фактической неравномерности слоя осадка большая часть промывной жидкости проходит через участки с меньшим удельным сопротивлением.

### 6.3. ОТМЫВКА ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ОТ ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ РАСТВОРА

После завершения процесса выщелачивания необходимо отделить товарный раствор от остатков рудной массы. В зависимости от способа разделения отделенная твердая фаза удерживает определенное количество раствора. Так при сгущении влажность сгущенного продукта составляет 40–50%, влажность осадка при фильтрации составляет 20–30% (относительно влажного осадка). Осадок смочен товарным раствором урана, поэтому потери уже водо-растворенного урана будут равны отношению объема раствора, смачивающего осадок, к объему раствора при выщелачивании. Так, если при выщелачивании отношение  $T:Ж=1:1,5$ , то на 1 тонну руды приходится  $1 \cdot \frac{Ж}{Т} = 1,5\text{ т}$  раствора.

Если при фильтрации получился осадок влажностью  $P$ , то количество раствора в осадке на 1т сухого осадка составит  $1\text{ т} \cdot \frac{P}{(1-P)}$  и

доля потерь водо-растворенного урана с осадком составит  $\frac{P}{1-P} : \frac{Ж}{Т} = \frac{P}{\frac{Ж}{Т}(1-P)}$ . Если  $P=0,3$ , то потери составят  $\frac{0,3}{1,5 \cdot 0,70} = 0,286$

или 28,6%. Чтобы снизить потери водо-растворенного урана нужно



репульпацию  $x \cdot \frac{W}{P} = x \cdot r$ , где  $r = \frac{W}{P}$  – степень разбавления на этапе репульпации.

Следовательно, со вторым кеком пришло  $(x + rx)$  кг урана. Доля потерь на этом этапе репульпации составит  $\frac{x}{x + r \cdot x} = \frac{1}{1 + r}$ ; во второй фильтрат перейдет  $r(x + rx)$  кг урана.

Материальный баланс по урану для первой репульпации и второй фильтрации:

$y$ (приход с 1 кеком) +  $rx$ (приход с 3 фильтратом) =  $(x + rx) + (rx + r^2x)$ ,

$(x + rx)$  - уход со 2 кеком,

$(rx + r^2x)$  - уход со вторым фильтратом.

Отсюда приход урана с 1 кеком  $y = x + rx + r^2x$ .

Доля потерь водо-растворенного урана на двух этапах репульпации составляет  $\frac{x}{x + rx + r^2x} = \frac{1}{1 + r + r^2}$ .

С учетом 1 фильтрации общая доля потерь  $K$  водо-растворенного урана составит

$$K = \frac{P}{\frac{Ж}{Т}(1 - P)} \cdot \frac{1}{1 + r + r^2} \quad (6.10).$$

Если мы примем  $r = \frac{1,2 \text{ м}^3}{0,3 \text{ м}^3} = 4$ , то мы получим  $2,4 \text{ м}^3$  товарного

раствора на 1 тонну руды, а потери водо-растворенного урана составят  $\frac{0,3}{1,5 \cdot 0,7} \cdot \frac{1}{1 + 4 + 16} = 0,014$  или 1,4%.

Процесс отмывки осадка должен быть организован так, чтобы потери водо-растворенного урана были меньше степени недовскрытия урана из руды. Узким местом данного способа является три операции фильтрации. На заводах, работавших по этой схеме, до одной трети производственных площадей занимало отделение фильтрации.

Широкое применение для отмывки твердой фазы от уранового раствора получила противоточная декантация, организуемая в системе от 3 до 7 последовательно соединенных сгустителей. Наиболее часто применяется четырехступенчатая противоточная декантация, когда в 4 сгустителях организуется противоточное движение отмываемой

твердой фазы и промывного раствора, причем в головной сгуститель поступает пульпа после выщелачивания, а в хвостовой – вода (рис. 6.8).

Все сгустители выдают сгущенную пульпу с одинаковым количеством жидкой фазы (например, 40%). Для уменьшения объема аппаратов выщелачивания выгоднее выщелачивать густые пульпы. Допустим, что исходная пульпа содержит такое же количество жидкой фазы, как и нижний продукт сгустителей. Для определения потерь водорастворенного урана составим материальный баланс по урану всех сгустителей, начиная с хвостового. Примем, что в каждом сгустителе достигается идеальное смешение. Тогда отношение количества урана, уходящего с верхним и нижним продуктами будет равно отношению объемов жидкой фазы в них.

Примем  $\frac{W}{G} = r$  – коэффициент разжижения, здесь  $W$  – количество воды, поданной в последний сгуститель;  $G$  – количество раствора в сбросной пульпе.

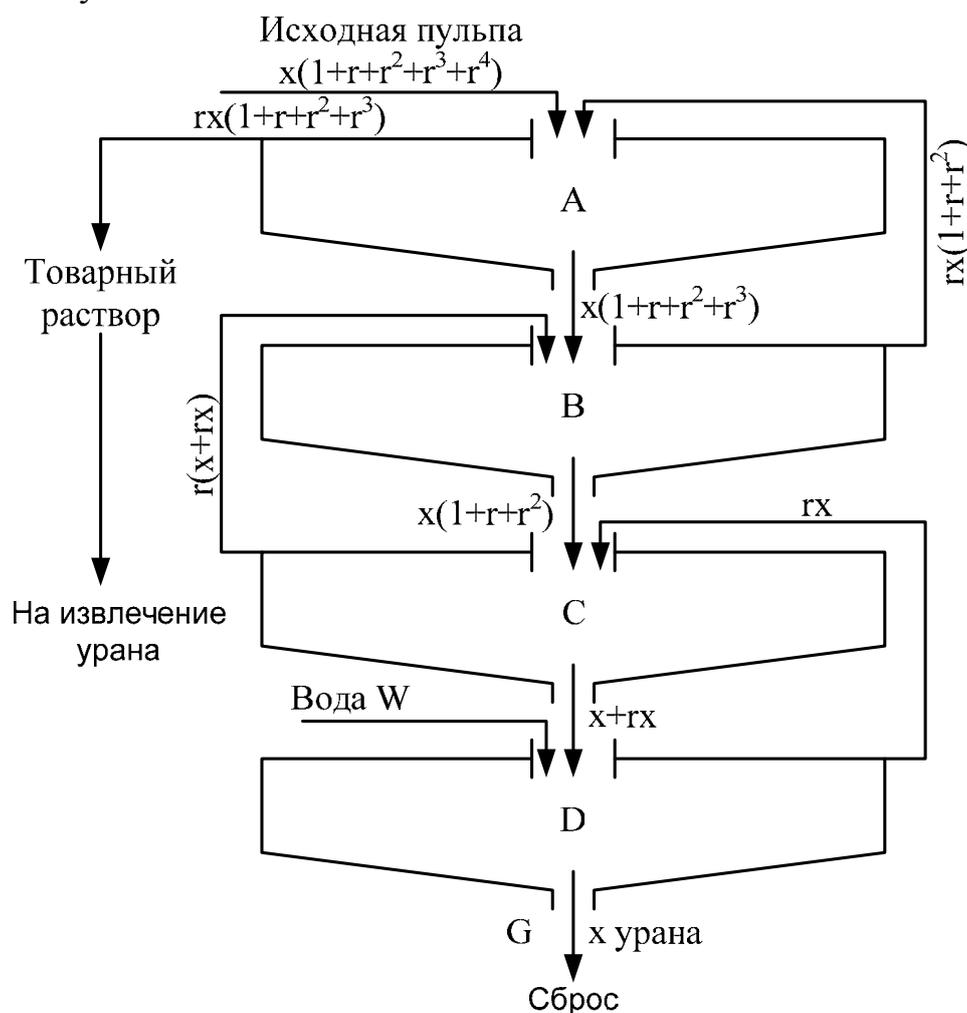


Рис. 6.8. Система четырехступенчатой противоточной декантации.

Если потери водо-растворимого урана из хвостового сгустителя с нижним продуктом принять за  $x$  кг, то в верхнем сливе сгустителя  $D$  будет содержаться  $rx$  кг урана, а в нижнем сливе сгустителя  $C(x + rx)$  кг.

Доля потерь 1 ступени составит:  $\frac{x}{x + r \cdot x} = \frac{1}{1 + r}$ .

Материальный баланс сгустителя  $C$  по урану:

$$y(\text{приход из сгустителя } B) + rx = x + rx + rx + r^2x, y = x(1 + r + r^2).$$

Доля потерь двух ступеней  $\frac{x}{x(1 + r + r^2)} = \frac{1}{1 + r + r^2}$ .

Материальный баланс сгустителя  $B$  по урану:

$$z(\text{приход из сгустителя } A) + rx + r^2x = x + rx + r^2x + rx + r^2x + r^3x,$$

$$z = x + rx + r^2x + r^3x, \text{ доля потерь трех ступеней } \frac{1}{1 + r + r^2 + r^3}.$$

Аналогично получим, что доля потерь урана при четырех ступенях составит

$$K = \frac{1}{1 + r + r^2 + r^3 + r^4}.$$

При содержании твердой фазы в сгущенном продукте 60% масс. на 1 т твердой фазы приходится  $\frac{1 \cdot 40}{60} = 0,667 \text{ м}^3$  жидкой фазы. Если

$W = 2 \text{ м}^3$ , то  $r = \frac{2}{0,667} = 3$ . Мы получили  $2 \text{ м}^3$  товарного раствора на 1 т

руды при потерях водо-растворенного урана

$$K = \frac{1}{1 + 3 + 9 + 27 + 81} = 0,008 \text{ или } 0,8\%.$$

Такая система хороша для США, северная граница которых проходит на широте Киева, но непригодна для сибирских условий, так как требует больших капиталовложений для помещения четырех сгустителей в здание цеха.

Если оставлять сгустители на открытом воздухе, то необходимо применять дополнительные меры по утеплению отдельных узлов сгустителя и трубопроводов для предотвращения их замерзания.

В последнее время созданы сгустители больших размеров с центральным приводом гребков, способные работать при температурах до  $-60^\circ\text{C}$ , диаметром 25, 30, 40, 50, 70 и 100 м. Они оснащены системами и устройствами для автоматического подъема и опускания грабельного

механизма. Модернизированы сгустители с периферическим приводом диаметром 25 м (П-25М) и 30 м (П-30М) [70, стр. 36].

Для российских условий, учитывая что разработан способ ионообменного извлечения урана из пульпы, можно ограничиться частичным удалением твердой фазы (песковой фракции, наиболее сильно истирающей ионообменные смолы). Тогда мы можем заменить громоздкие сгустители на систему из четырех классификаторов с организацией противоточного движения песков и промывной жидкости (рис. 6.9).

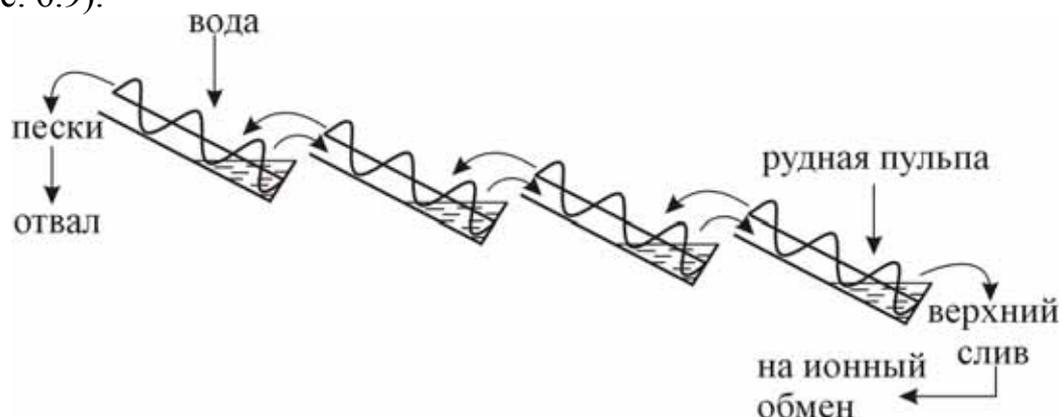


Рис. 6.9. Схема противоточной отмывки песков.

Для удаления и отмывки песков можно использовать и каскад из гидроциклонов.

## 7. ВЫДЕЛЕНИЕ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ (ПУЛЬП)

Для выделения урана из растворов можно использовать химическое осаждение, ионообменные процессы и экстракцию.

### 7.1. ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ

Этот метод может быть применен лишь к хорошо осветленным растворам. При выщелачивании получается два типа растворов: кислые и карбонатные с различным соотношением урана и примесей. При проведении осаждения стремятся к уменьшению потерь с маточными растворами, а также к освобождению от примесей.

#### 7.1.1. ОСАЖДЕНИЕ УРАНА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ

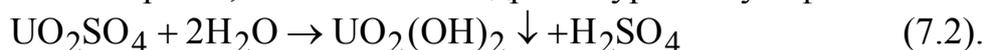
Для шестивалентного урана характерна амфотерность, причем и кислотные и основные свойства выражены довольно слабо. Поэтому соли уранила сравнительно легко гидролизуются (при  $\text{pH}=3,8-6$ ), все соли урановых кислот нерастворимы. В силу этого наиболее простой способ выделения урана из кислых растворов – щелочное осаждение.

##### 7.1.1.1. ОСАЖДЕНИЕ УРАНА АММИАЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

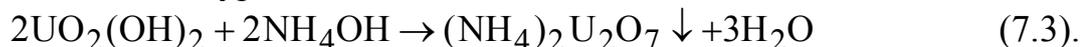
При обработке кислых растворов аммиаком значительная его часть расходуется на нейтрализацию остаточной кислотности:



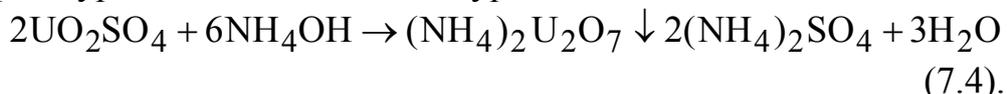
При достижении  $\text{pH}=3,8$  начинается гидролиз уранилсульфата:



В дальнейшем гидроксид уранила взаимодействует с аммиаком с образованием полиуранатов аммония:



Суммарное уравнение осаждение диураната аммония:



Состав осадка переменный, он зависит от вида кислот, концентрации урана. При осаждении урана из разбавленных серноокислых растворов состав осадка близок к диуранату ( $\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3$ ), из азотнокислых растворов осаждается тетрауранат аммония  $[(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13}]$ . При осаждении из концентрированных серноокислых растворов получается осадки сложного состава, например:



Количественное осаждение урана наблюдается при pH=6.

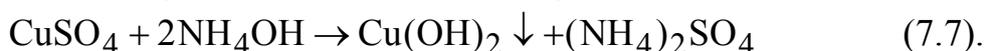
Поэтому аммиак добавляют до pH=6–7. При этом одновременно с ураном осаждается значительная часть примесей в соответствии со значениями произведений растворимости гидроксидов и связанных с ними значениями pH осаждения (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Значения pH осаждения гидроксидов металлов

Гидроксид	Fe(OH) <sub>3</sub>	Th(OH) <sub>4</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub>
pH осаждения	2,5–3,5	3,2–3,5	4–6	5,2–5,8	5,3
Гидроксид	UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub> Ni(OH) <sub>2</sub> Co(OH) <sub>2</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	
pH осаждения	3,8–6,0	8–9	8,6–10	>10	

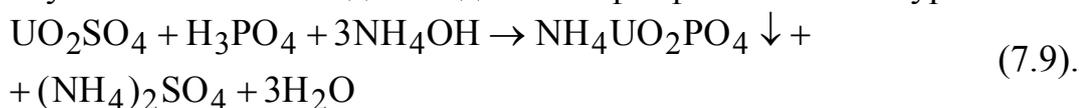
При pH=6–7 большая часть примесей осаждается:



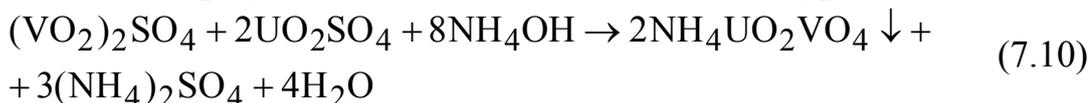
Не осаждаются кальций, магний, марганец, двухвалентное железо, никель, кобальт, частично осаждаются гидроксиды редкоземельных элементов (pH осаждения = 7–8). Осаждаются вместе с ураном фосфор и ванадий. В присутствии Fe<sup>3+</sup> осаждается фосфат железа (pH осаждения = 1,5–1,9):



В отсутствие Fe<sup>3+</sup> осаждается двойной фосфат аммония и уранила:



С ванадием образуется двойной ванадат аммония и уранила:



Двойные фосфаты и ванадаты осаждаются при pH=1,9–2,5. Вследствие того, что вместе с ураном осаждаются большая часть примесей, степень обогащения мала (1,5–2 раза), концентрат получается бедным (5–8% урана в пересчете на сухой осадок). Основное достоинство щелочного осаждения – освобождение от большого объема

растворителя (воды). Осадок отделяется от раствора фильтрованием. Гидроксидные осадки получаются вязкими, труднофильтруемыми. Остаточное содержание урана в маточнике при отсутствии комплексообразователей ( $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ , органика) составляет 1–2 мг/л (иногда до 5 мг/л).

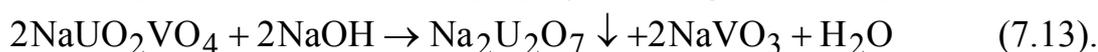
#### 7.1.1.2. ОСАЖДЕНИЕ УРАНА ЕДКИМ НАТРОМ

При действии NaOH на раствор урана осаждается полиуронат натрия:



Едкий натр имеет ряд преимуществ по сравнению с аммиаком:

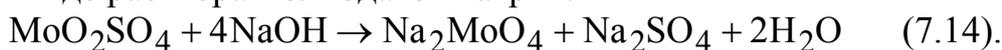
- 1 - лучшая транспортабельность,
- 2 - меньшая стоимость,
- 3 - возможность отделения от ванадия и фосфора, избыточная щелочь (при pH=10) разрушает двойные фосфаты и ванадаты натрия и уранила.



Одновременно нужно отметить и недостатки:

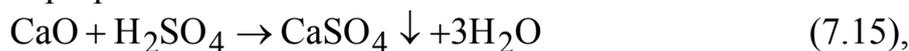
- 1 - введение в концентрат натрия, вследствие чего возникает необходимость последующей очистки от него;
- 2 - большая концентрация урана в маточном растворе (3–5 мг/л, иногда до 10 мг/л).

Следует отметить, что в избытке едкого натра от урана отделяется и молибден в виде раствора молибдатов натрия:



#### 7.1.1.3. ОСАЖДЕНИЕ УРАНА ИЗВЕСТИЮ

Для осаждения урана можно использовать и более дешевую известь в виде оксида и гидроксида кальция, а также оксид и гидроксид магния. Осаждение ведут при pH=6–7:



В связи с малой растворимостью гидроксида кальция (в воде 2г/л) реакция является гетерогенной, она идет медленно, используется избыток оксида кальция, концентрат урана разбавляется оксидом кальция и гипсом. Содержание оксида кальция в концентрате ~ 20% при

содержании урана 3–5%. Муре, Ле Бри, Креме и Готье исследовали фракционное осаждение урана оксидом кальция [44].

Первая стадия осаждения проводится при частичной нейтрализации избыточной кислотности известью или мелом до  $\text{pH}=2,7\text{--}3,0$ . При этом необходимо удалить возможно большую часть примесей, состоящих из сульфата кальция, фосфата трехвалентного железа, гидроксида железа, избегая осаждения урана. При этом значении  $\text{pH}$  может осаждаться двойной фосфат кальция и уранила, если в растворе было мало  $\text{Fe}^{3+}$ , чтобы связать весь фосфор в виде  $\text{FePO}_4$ . Поэтому, если содержание  $\text{Fe}^{3+}$  мало, то необходимо увеличить его концентрацию.

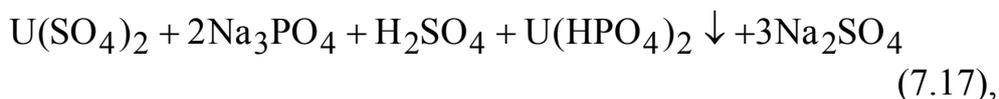
Перед осаждением все железо желательно окислить до  $\text{Fe}^{3+}$ , так как  $\text{pH}$  осаждения фосфата двухвалентного железа составляет  $5,3\text{--}5,6$  и оно не отделяется от урана. После отделения осадка примесей на второй стадии осаждения  $\text{pH}$  раствора увеличивается до  $6,5\text{--}7$  путем добавления оксида кальция, гидроксида натрия или раствора аммиака. Концентрат получается более богатым (15–20% урана). Содержание железа уменьшается примерно в 3 раза, алюминия – в 2 раза. Извлечение урана в концентрат составляет 99%. Часть урана сорбируется на осадке гидроксида железа (он содержит 0,01% урана), часть уходит с маточником (0,5–2 мг/л урана).

На заводе фирмы «Денисон майнз» (Канада) фракционное осаждение урана производится из азотнокислого товарного регенерата ионообменного процесса. На первой ступени регенерат частично нейтрализуют известью до  $\text{pH}=1,7$  и аммиаком до  $\text{pH}=3,7$  для осаждения примесей железа, тория, титана. Эти примеси удаляют из раствора сгущением с последующей фильтрацией. На второй стадии уран осаждается аммиаком при  $\text{pH}=7$  [45, стр. 97].

На заводе фирмы «Анаконда» (США) регенерация ионита производилась раствором  $\text{NaCl}$  (100 г/л) в сернокислой среде ( $\text{pH}=1,3$ ). На первой стадии фракционного осаждения к товарному регенерату добавлялось известковое молоко до  $\text{pH}=4,2$  для осаждения железа, гипса. На второй стадии осаждение производилось оксидом магния при  $\text{pH}=7$  [45, стр. 100]. Увеличение  $\text{pH}$  на первой стадии фракционного осаждения способствует лучшей очистке урана от примесей, но одновременно увеличивает потери урана с осадками примесей.

#### 7.1.1.4. ОСАЖДЕНИЕ ФОСФАТА ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО УРАНА

При действии фосфорной кислоты или ее солей на раствор четырехвалентного урана осаждается кислый фосфат урана  $U(HPO_4)_2 \cdot 6H_2O$ :



Растворимость осадка зависит от кислотности (см. табл. 7.2).

Таблица 7.2

Растворимость  $U(HPO_4)_2 \cdot 6H_2O$  в воде при различных рН

рН	4,1	1,8	1,3	0,7	0,45
Растворимость, мг U/л	0,1	0,5	0,9	6,2	15,2

Процесс осаждения можно проводить в кислой среде при рН=1–2, при этом в растворе содержится менее 1 мг/л урана.

Влияние кислотности на процесс осаждения фосфатов примесей приведено в таблице 7.3.

Таблица 7.3

Значение рН осаждения фосфатов различных металлов

Ион металла	Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
рН осаждения	8,5-10	5,2-8,0	5,3-5,6	5,6-9	5,8-6,5	5,0-5,6	2,7-3,5	1,5-1,9	1,9-2,5

Как следует из таблицы 7.3, при рН=1–2 большинство фосфатов растворимы, осаждаются только фосфаты трехвалентного железа, тория, циркония и титана. Предварительно перед осаждением уран и железо восстанавливаются. В качестве восстановителей применяют дитионит натрия ( $Na_2S_2O_4$ ), железную стружку, алюминиевый порошок, амальгаму цинка.

Чаще всего используют железные стружку и опилки как самый дешевый восстановитель:



Скорость восстановления определяется количеством железа. Расход железа зависит от начальной и конечной кислотности раствора. Практически для полного восстановления урана берут десятикратное количество железа от стехиометрического. После окончания

восстановления в раствор добавляют фосфат натрия. При исходной концентрации урана 0,6–1 г/л мольное отношение  $P_2O_5:U$  должно быть около 3. Если необходимо, раствор нейтрализуют до  $pH=2$ . Степень осаждения урана в виде фосфата составляет 96–98%. Осадок содержит значительное количество сульфата железа, после его отмывки получают концентрат, содержащий 20–30% урана в пересчете на сухую массу.

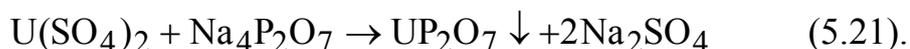
В присутствии алюминия степень осаждения фосфата урана уменьшается вследствие образования смешанных комплексных соединений, увеличивающих содержание урана в растворе (см. табл. 7.4).

Таблица 7.4

Влияние алюминия на полноту осаждения фосфата урана(IV)

Концентрация Al, г/л	1,9	2,05	8,1	12,15	14,04
Степень осаждения при $pH=1,8$	97	95	85	30	0
Конц. урана в маточнике, мг/л	12	20	60	280	400

Вместо фосфата урана можно осаждают пирофосфат урана, добавляя в раствор пирофосфат натрия в мольном отношении  $Na_4P_2O_7:U=1,15-2,1$ :



Пирофосфат урана труднее растворим в кислотах, чем фосфат урана. Это позволяет производить осаждение из более кислых растворов (0,25–1N), что уменьшает количество примесей, осаждающихся вместе с ураном. Концентрат пирофосфата содержит 30–35% урана (на сухой продукт).

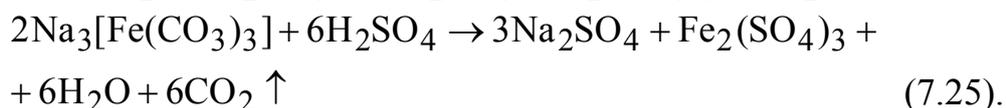
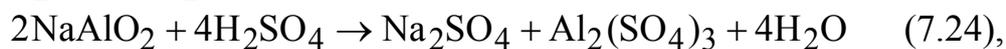
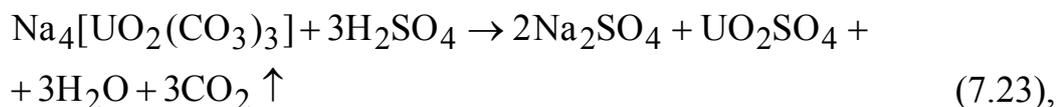
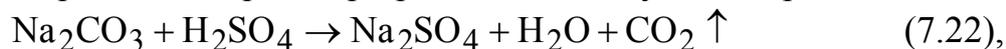
Можно осаждают также двойной фосфат аммония и уранила  $NH_4UO_2PO_4 \cdot 3H_2O$  путем нейтрализации фосфорсодержащих кислых растворов аммиаком до  $pH=2,5$ . Поскольку в этом случае  $pH$  выше, то содержание примесей будет больше, а трехвалентное железо должно быть восстановлено до двухвалентного.

## 7.1.2. ОСАЖДЕНИЕ УРАНА ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ

### 7.1.2.1. АММИАЧНОЕ ОСАЖДЕНИЕ

Аммиак, как слабое основание, не может разрушить карбонатный комплекс урана. Поэтому сначала нужно удалить из раствора карбонат-

ион. Это достигается подкислением раствора до pH=3–5. При действии кислоты на карбонатный раствор происходят следующие процессы:

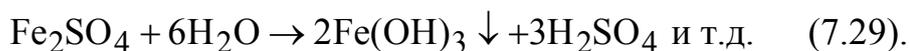


Сульфаты алюминия и железа частично гидролизуются. Если в растворе имеются фосфор и ванадий, то часть урана может при этом осадиться:



Для полного удаления выделяющейся углекислоты и растворенной углекислоты раствор нагревают почти до кипения и продувают через раствор воздух в течение двух часов. После этого в раствор добавляется аммиак до pH=6,5–7. Проходят те же реакции, что при аммиачном осаждении из кислых растворов. Осадок отфильтровывается. В нем содержится 40–60% урана (на сухую массу).

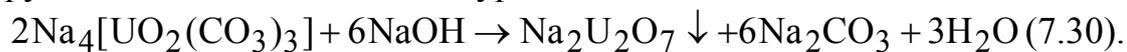
Можно осуществить и безаммиачное осаждение урана. В этом случае нейтрализацию карбонатного раствора кислотой проводят только до pH=5–6. Поскольку концентрация кислоты малая, то процесс разрушения карбонатного комплекса идет медленнее. После разрушения комплекса и удаления углекислоты при длительном кипячении раствора происходит гидролиз:



Как видно, данный способ требует большого расхода кислоты на разрушение избытка соды и много времени на удаление углекислоты.

### 7.1.2.2. ОСАЖДЕНИЕ УРАНА ЕДКИМ НАТРОМ

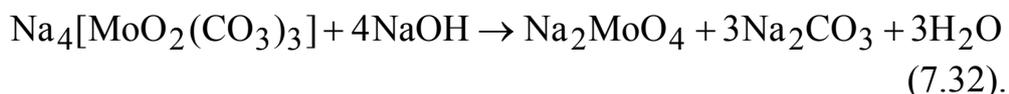
Применение едкого натра позволяет осадить уран из карбонатного раствора без предварительного разрушения карбонатного комплекса и избытка соды. В сильно щелочной среде при pH>12 едкий натр разрушает комплекс и осаждает уран:



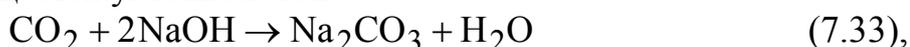
Вместе с ураном осаждается ряд примесей, например:



Могут осаждаться ряд других гидроксидов (Ca, Mg). В растворе останутся фосфор и ванадий в виде ортофосфата натрия и метаванадата натрия. В сильнощелочной среде алюминий будет находиться в растворе в виде алюмината натрия ( $\text{NaAlO}_2$ ). В растворе останется и молибден:



На этой стадии молибден отделяется от урана. При подкислении маточника до  $\text{pH}=2,5-3$  осаждается молибденовая кислота. При щелочном разрушении карбонатного комплекса регенерируется сода. После фильтрации раствор, содержащий  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и избыточный  $\text{NaOH}$  (5–10 г/л), насыщается углекислотой:

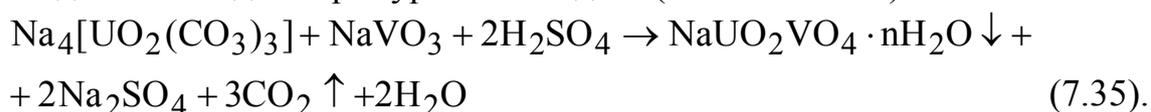


После этого данный раствор может быть направлен на карбонатное выщелачивание. Регенерация соды снижает общие расходы на получение урана.

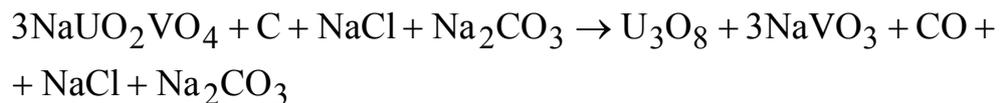
Осаждение диураната натрия проводят при повышенных температурах для ускорения созревания осадка в целях получения хорошо фильтруемого осадка. Некоторое увеличение растворимости диураната натрия не играет роли, если маточный раствор возвращается на выщелачивание. Концентрация урана в фильтрате резко увеличивается при большом содержании избыточной соды и ванадата натрия. При концентрациях ванадия (2–3 г/л) щелочное осаждение становится неэффективным.

### 7.1.2.3. ВЫДЕЛЕНИЕ УРАНА И ВАНАДИЯ ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Карбонатный раствор урана и ванадия нейтрализуется серной кислотой до  $\text{pH}=6$ . При этом карбонатный комплекс разрушается и уран осаждается в виде натрийуранилванадата («желтый кек»):

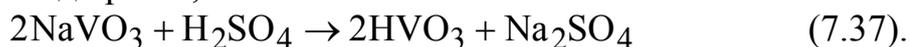


Отфильтрованный «желтый кек» сплавляют с содой, поваренной солью и древесными опилками при температуре 800–900°C:



(7.36).

Из сплава ванадат натрия выщелачивают водой, а остаток представляет собой концентрат (60% урана). Из растворов ванадий выделяют в виде «красного кека» ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) из нагретых растворов путем подкисления до  $\text{pH}=2,5$ :



(7.37).

Процесс организуется по следующей технологической схеме (рис. 7.1).

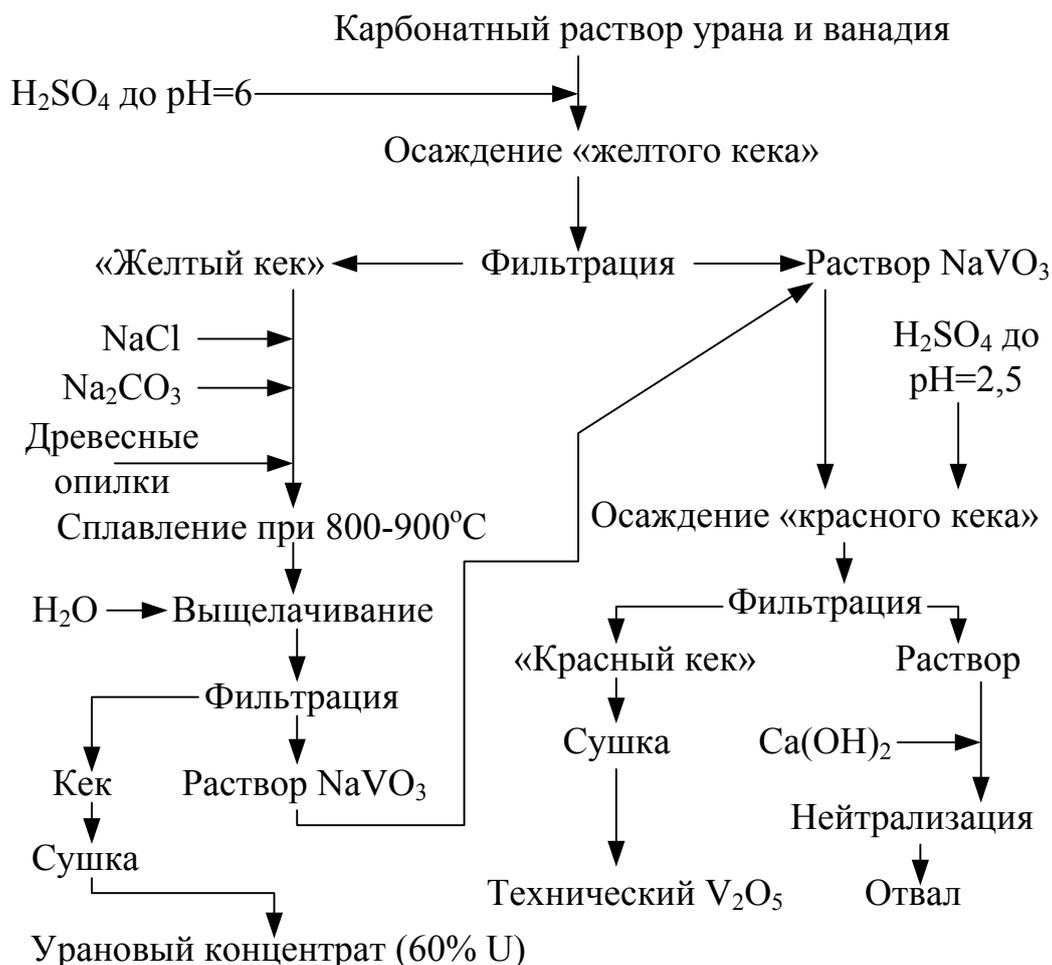
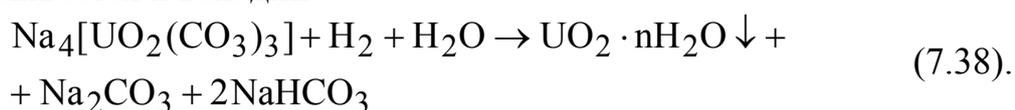


Рис. 7.1. Технологическая схема выделения и разделения урана и ванадия из карбонатных растворов.

#### 7.1.2.4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ УРАНА ВОДОРОДОМ

Растворимый карбонатный комплекс образует только шестивалентный уран. Поэтому, если в карбонатной среде восстановить уран до четырехвалентного состояния, то он будет осаждаться в виде

гидратированного диоксида. Принципиально можно использовать многие восстановители: дитионит натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), цинковую пыль и др., можно использовать водород, который в атомной промышленности получается попутно при получении элементного фтора при электролитическом разделении водорода. Восстановление проводится на поверхности катализатора – никелевого порошка, одновременно восстанавливается и ванадий:



Скорость восстановления описывается следующим кинетическим уравнением [46]:

$$\frac{d[\text{UO}_2]}{d\tau} = K \cdot S_{\text{Ni}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot e^{-\frac{9800}{RT}} \quad (7.40),$$

где  $S_{\text{Ni}}$  – поверхность никелевого катализатора,

$P_{\text{H}_2}$  – парциальное давление водорода, атм.,

9800 кал/моль –  $E$  – энергия активации.

Процесс протекает при температуре 100–150°C и при парциальном давлении водорода 3,5–14 атм., концентрация никелевого катализатора 3–10 г/л. Раствор после фильтрации может быть направлен на карбонатное выщелачивание (в нем концентрация урана 2–3 мг/л). От осадка никелевый порошок отделяется с помощью электромагнитной сепарации. После этого смесь оксидов урана и ванадия сплавляют с содой. При этом ванадий окисляется и переходит в водорастворимое состояние:



Из плава ванадат натрия выщелачивается водой. Уран остается в виде черного кека, он содержит 85–90% закиси-оксида урана.

На второй Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии (1959 г.) югославские исследователи Буньи и Зонович сообщили, что на процесс восстановления урана водородом каталитическое действие оказывает свежесаженный диоксид урана. Каталитические свойства теряются при подсушке диоксида урана. Скорость восстановления водорода пропорциональна парциальному давлению водорода и количеству диоксида. Казалось бы – все хорошо, сам продукт реакции катализирует процесс восстановления урана. Но приемлемая скорость восстановления достигается при концентрации

диоксида урана 20–40 г/л, что в десятки раз больше, чем концентрация урана в карбонатном растворе (0,5–1 г/л) [47].

Восстановление урана в карбонатном растворе можно осуществить и электролитически. При пропускании карбонатного раствора через ряд последовательно расположенных электролитических ванн уран и ванадий будут осаждаться на катодах. После окончания цикла поглощения ванны ставят на регенерацию, они заполняются растворами карбоната аммония, на ваннах меняются полюса, на анодах происходит окисление и растворение урана и ванадия, начинается карбонатный аффинаж урана.

### 7.1.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ УРАНА

Процесс осаждения осуществляется или периодически в одном агитаторе или чаще непрерывно – в каскаде агитаторов. При проведении процесса осаждения стремятся провести мероприятия, способствующие образованию хорошо отстаивающихся, легко фильтруемых крупнокристаллических осадков.

Процесс осаждения включает 3 стадии:

1. При внесении осадителя вначале образуются термодинамически неустойчивые пересыщенные растворы.

2. Далее из пересыщенных растворов выделяются первичные агрегаты, обладающие скрытокристаллической структурой (центры кристаллизации).

3. Затем начинается рост кристаллов за счет отложения на первичных агрегатах ионов и молекул осаждаемого вещества.

Для получения крупнокристаллических осадков следует создавать условия преимущественного протекания роста кристаллов, одновременно снижая скорость образования новых центров кристаллизации.

Число образующихся в единице объема новых центров кристаллизации пропорционально относительному пересыщению раствора:

$$N = K \left( \frac{C_1}{C_2} - 1 \right) \quad (7.42),$$

где  $C_1$  – фактическая концентрация осаждаемого вещества в растворе до начала кристаллизации, то есть, концентрация пересыщенного раствора;

$C_2$  – концентрация насыщенного раствора осаждаемого вещества.

Относительное пересыщение раствора можно снизить, уменьшая  $C_1$  или увеличивая  $C_2$ .

$C_1$  можно уменьшить разбавлением раствора, медленным прибавлением осадителя, рассредоточением подачи осадителя на несколько аппаратов каскада, использованием газообразных осадителей, подавлением диссоциации реактива – осадителя, использованием метода возникающего реагента, например, аммиачное осаждение можно провести путем гидролиза мочевины:



$C_2$  можно увеличить, повышая температуру (при положительном ходе растворимости) или кислотность. И то и другое, способствуя укрупнению кристаллов, одновременно снижает степень осаждения.

Образующийся осадок полидисперсен. После образования осадка продолжается перемешивание суспензии для созревания осадка. Так как растворимость мелких кристаллов (микронного размера) больше, чем у крупных, то происходит укрупнение осадка за счет растворения мелких кристаллов и переселения осаждаемого вещества на крупных кристаллах. Общая длительность осаждения составляет 1–6 часов. Осадок созревает тем быстрее, чем выше его растворимость, тогда и абсолютное значение разности концентрации насыщенного раствора у мелких и крупных кристаллов будет больше. Отсюда следует, что нельзя получить одновременно и крупные кристаллы и высокую степень осаждения. Необходимо находить компромисс – наиболее выгодное решение с экономической точки зрения.

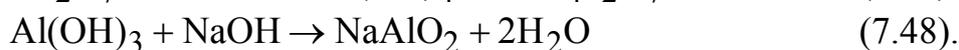
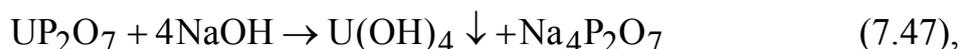
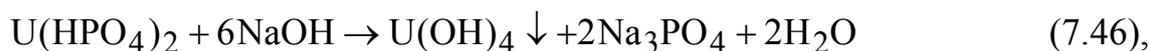
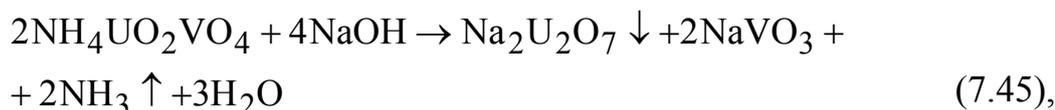
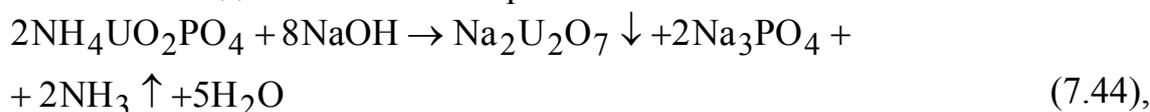
Следует отметить, что в настоящее время химическое осаждение для выделения урана из растворов после выщелачивания практически не применяется. Причины: малая селективность, большой расход реагентов. Поэтому на данной стадии осадительный передел практически полностью вытеснен ионообменными и экстракционными процессами.

Но осадительные процессы сохраняют свое значение для фиксации урана из товарных регенератов ионообменного процесса и из реэкстрактов.

#### 7.1.4. ЩЕЛОЧНАЯ РЕПУЛЬПАЦИЯ ФОСФАТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

При проведении аффинажных операций требуется, чтобы содержание оксидов фосфора и ванадия не превышало двух частей на сто частей закиси-оксида урана. Если содержание фосфора и ванадия в

концентрате больше, то необходимо провести щелочную репульпацию, при которой фосфор и ванадий удаляются из осадка в виде растворимых ортофосфата натрия и метаванадата натрия, частично отделяется алюминий в виде алюмината натрия:



Технологическая схема проведения щелочной репульпации пирофосфатных концентратов приведена на рис 7.2.

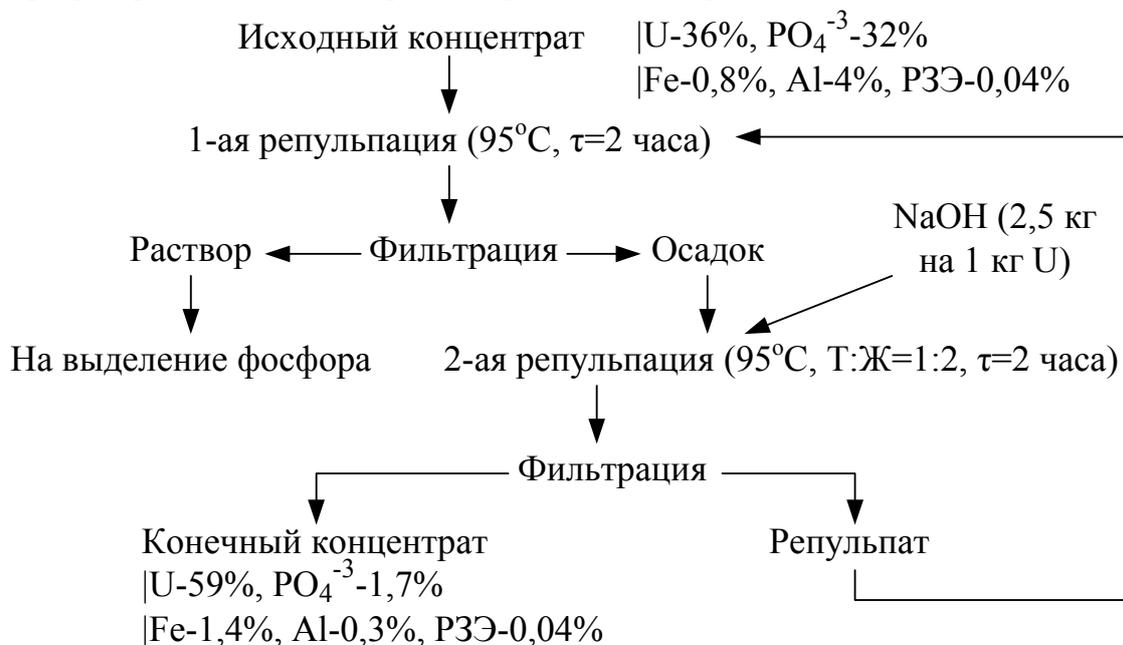


Рис. 7.2. Технологическая схема щелочной репульпации пирофосфатных концентратов (Швеция).

Полученный продукт щелочной репульпации может направляться на аффинаж.

## 7.2. ВЫДЕЛЕНИЕ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ (ПУЛЬП) С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОННОГО ОБМЕНА

Ионообменные процессы занимают важное место в атомной технологии. Кроме указанного применения для извлечения урана из

растворов (пульп), получаемых при выщелачивании урановых руд, ионообменные процессы используются для полного обессоливания воды на атомных электростанциях, для улавливания радиоактивных изотопов из сточных вод атомных предприятий.

В силу большой важности ионообменных процессов в атомной промышленности остановимся на общих положениях ионного обмена.

### 7.2.1. ИОННЫЙ ОБМЕН. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Ионный обмен – процесс, при котором происходит стехиометрический обмен ионов одного знака между ионитом и раствором.

Иониты – твердые высокомолекулярные вещества, способные поглощать из раствора электролита положительные или отрицательные ионы в обмен на эквивалентное количество других ионов того же знака. Они имеют трехмерную пространственную структуру макромолекул. Этим объясняется их низкая растворимость.

По знаку заряда обменивающихся ионов иониты разделяются на катиониты и аниониты.

Каждый ионит состоит из каркаса (матрицы), связанного валентными силами или силами кристаллической решетки. В матрице закреплены фиксированные ионы, которые создают на ней положительный или отрицательный заряд, компенсирующийся зарядом подвижных ионов противоположного знака (противоионов). Противоионы свободно перемещаются в порах ионита и могут быть заменены другими противоионами.

Катионит представляет собой полианион с подвижными катионами, а анионит – поликатион с подвижными анионами.

Существуют также биполярные иониты (амфолиты), имеющие и катионообменные и анионообменные группы.

Для наглядности ионит можно сравнить с губкой, на нитях которой в отдельных точках имеется избыточный электрический заряд (фиксированные ионы), в порах губки циркулируют противоионы. Если губка погружается в раствор, подвижные противоионы могут ее покинуть и перейти в раствор. Для сохранения электронейтральности в губку обязательно должно войти эквивалентное количество других ионов того же знака.

Данная модель губки правильно отражает ряд свойств ионита. Она объясняет эквивалентность ионного обмена, независимость максимальной емкости от природы противоиона, которая зависит от заряда матрицы, от количества активных групп в ионите (под активной

группой мы понимаем совокупность фиксированного иона и противоиона).

Модель губки дает правильное представление о кинетике процесса: ионный обмен является диффузионным процессом, скорость которого зависит от подвижности противоионов и от степени диссоциации исходной активной группы.

Но модель губки совсем не объясняет селективности ионитов, по ней, ионный обмен – только статистическое распределение противоионов между ионитом и раствором, которое должно обусловить одинаковые соотношения обменивающихся противоионов в ионите и растворе после установления равновесия. В большинстве случаев это условие не выполняется [48] по причинам, о которых мы будем говорить в дальнейшем.

Несколько слов о терминах «сорбционный передел», «сорбция», «десорбция», используемых на урановых заводах.

Конечно, адсорбция, представляющая собой фиксацию адсорбируемых молекул на поверхности твердой фазы, может сопутствовать ионному обмену, но она никак не может определять физико-химическую сущность ионообменного процесса. Основным его признак – эквивалентность обмена – не характерен для сорбции. Поэтому нужно относиться к этим терминам как к производственной терминологии.

### 7.2.1.1. ТИПЫ ИОНИТОВ

#### 7.2.1.1.1. МИНЕРАЛЬНЫЕ ИОНИТЫ

Природные минеральные иониты представляют собой, как правило, кристаллические алюмо- или ферросиликаты, жесткая решетка которых несет избыточный заряд. Характерными представителями их являются цеолиты: анальцит  $\text{Na}[\text{Si}_2\text{AlO}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , натролит  $\text{Na}_2[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и др. Появление избыточного отрицательного заряда в их кристаллической решетке связано с тем, что в кристаллической решетке кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) в некоторых ее узлах  $\text{Si}^{4+}$  замещается на  $\text{Al}^{3+}$  при сохранении количества атомов кислорода. Избыточный отрицательный заряд компенсируется катионом  $\text{Na}^+$ , который не имеет определенного места в кристаллической решетке. Кристаллическая решетка цеолитов жесткая, поэтому размер пор её – фиксированный и составляет 3–7 ангстрем ( $10^{-10}$  м); цеолиты служат как молекулярные сита.



### 7.2.1.1.3. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ

Ионообменные смолы в настоящее время являются наиболее распространенными ионитами. Их каркас (так называемая матрица) состоит из неправильной высокополимерной пространственной сетки углеводородных цепей (алканы и бензольные кольца). В определенных местах матрицы закреплены активные ионогенные группы, способные к диссоциации.

В результате диссоциации получают фиксированные ионы, прикрепленные к матрице, и подвижные противоионы, циркулирующие в порах матрицы.

Матрица ионита гидрофобна, полистирол (основа многих смол) в воде нерастворим. Введение активных групп означает введение в гидрофобную матрицу гидрофильной группы. Ионит становится полиэлектролитом, способным к набуханию. При набухании объем ионита увеличивается вследствие внедрения в зерна ионита воды.

Таким образом, синтетические ионообменные смолы – это гели полиэлектролитов, способные к набуханию; набухаемость их ограничивается поперечными связями.

Свойства синтетических ионообменных смол определяются числом и типом активных групп, а также строением матрицы (в первую очередь – количеством поперечных связей). Число активных групп определяет полную емкость ионита. Емкость ионита и количество поперечных связей определяют степень набухания, от которой зависит подвижность противоионов, а, следовательно, и скорость ионообменных процессов.

При большом числе поперечных связей средний размер пор может составлять несколько ангстремов; при очень малом числе поперечных связей он может быть в сотни раз больше (в набухом состоянии).

Строение матрицы определяет химическую и термическую стойкость ионитов, а значит и их срок службы. Важную роль играет и тип активных групп.

В зависимости от степени диссоциации активных групп катионитов, находящихся в  $H^+$ -форме, катиониты разделяются на:

сильнокислотные, содержащие сульфогруппу  $-SO_3H$ , константа ионизации их ( $K_i$ ) велика ( $10^{-1} - 10^{-2}$ ), поэтому они могут работать при всех значениях pH; особенно хорошо диссоциирует сульфогруппа, внедренная в бензольное кольцо (смола КУ-2);

среднекислотные, содержащие фосфоновую группу  $-PO_3H_2$  с константой ионизации  $10^{-5} - 10^{-6}$ , они могут работать при pH=2–14;

слабокислотные – смолы с карбоксильной группой

( $K_u = 10^{-6} - 10^{-8}$ ); они работают при  $pH=5-14$  (при отсутствии селективности);

очень слабокислотные – смолы с фенольной группой ( $-C_6H_4 - OH$ ) и с сульфгидрильной группой ( $-SH$ ), в силу малого значения константы ионизации ( $K_u = 10^{-10} - 10^{-12}$ ), они диссоциируют только в сильнощелочной среде и могут работать при  $pH=9-14$ .

По степени диссоциации анионитов в  $OH^-$  форме различают:

сильноосновные аниониты – смолы, содержащие или четвертичные алкиламмониевые группы  $(R_4N)^+$ , или группы с пиридиновые основаниями ( $R - CH_2 - N^+C_5H_5$ ), константа ионизации  $10^{-1} - 10^{-3}$ , они могут работать при всех значениях  $pH$ ;

среднеосновные аниониты – смолы с третичными  $(R_3HN)^+$ , вторичными  $(R_2H_2N)^+$  и первичными  $(RH_3N)^+$  аминогруппами, константа ионизации  $10^{-4} - 10^{-6}$  рабочая область  $pH=0-10$ ;

слабоосновные аниониты – смолы с третичными и вторичными аминогруппами, присоединенные к бензольному кольцу непосредственно или через метиленовый мостик ( $-C_6H_4 - CH_2 - N - RH_2$ )<sup>+</sup>, они могут работать при  $pH=0-6$  ( $K_u = 10^{-6} - 10^{-8}$ );

очень слабоосновные аниониты – смолы, которые содержат группу пиридина ( $-C_5H_4NH$ )<sup>+</sup>, а также первичные аминогруппы, присоединенные к бензольному кольцу ( $-C_6H_4 - NH_3$ )<sup>+</sup>. Они диссоциируют только в сильнокислой среде и могут работать при  $pH=0-4$  ( $K_u = 10^{-9} - 10^{-11}$ ) [49].

Иониты с малой основностью в щелочной, а некоторые и в нейтральной среде теряют протон ( $H^+$ ) и превращаются в незаряженные аминогруппы.



В силу этого и сокращается рабочая область  $pH$  при уменьшении основности.

Тип фиксированных ионов не только определяет кислотную или основную силу ионитов, но и оказывает большое влияние на состояние ионообменного равновесия, которое в значительной мере зависит от силы взаимодействия между фиксированными ионами и противоионами.

Так, иониты с сульфогруппой проявляют большее сродство по отношению к ионам  $\text{Ag}^+$ , чем к другим одновалентным катионам; иониты с карбоксильной группой обладают значительным сродством с ионами щелочноземельных металлов и с ионом водорода.

У ионитов с активными группами, способными образовывать внутренний комплекс (хелат), наблюдается особенно большая селективность к тяжелым многовалентным металлам.

Селективность ионита обычно увеличивается с уменьшением диссоциации или растворимости соответствующих мономерных солей, например, серебряной соли сульфокислоты, солей щелочноземельных металлов и карбоновых кислот, малой степени диссоциации карбоновых кислот и внутренних комплексов тяжелых металлов.

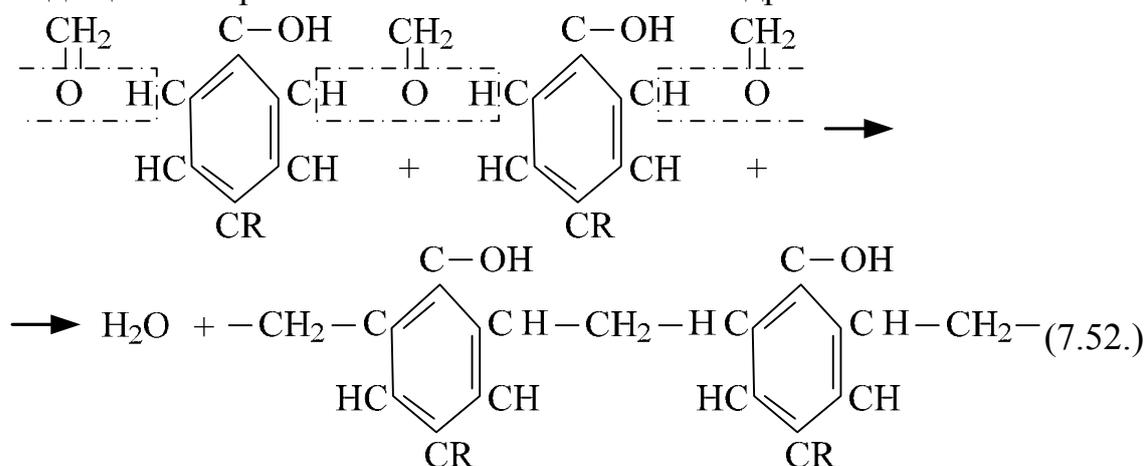
В зависимости от назначения ионита можно варьировать вид и число фиксированных ионов, а также строение матрицы, число поперечных связей в ней.

Синтез ионообменной смолы заключается в получении пространственной матрицы из углеводородных цепей с закрепленными в ней активными группами. Принципиально этого можно достигнуть двумя путями:

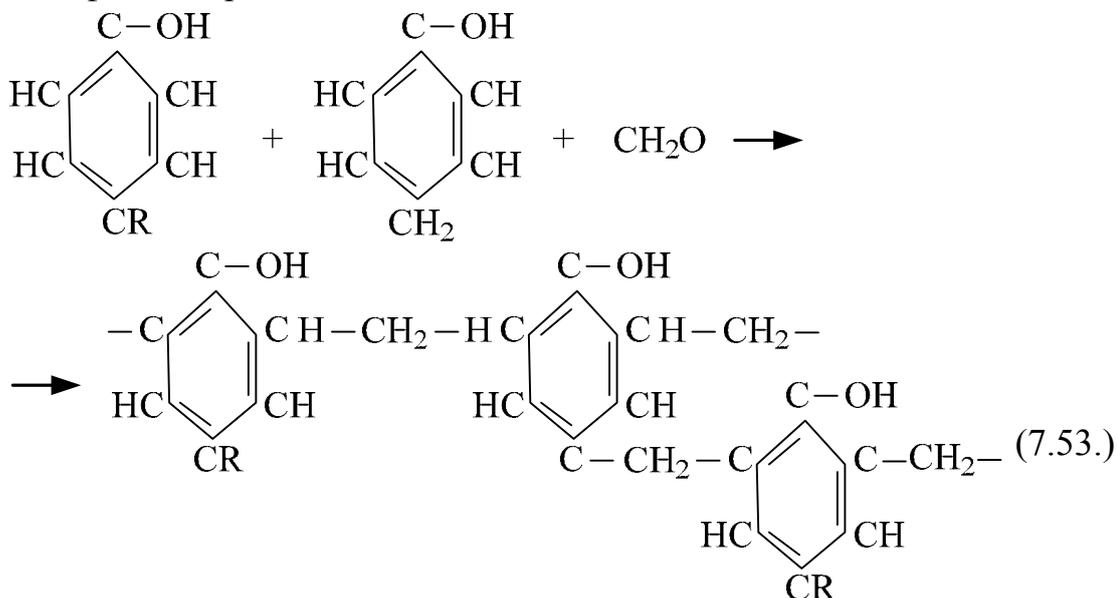
- 1 - сначала создать матрицу, а потом ввести в нее активные группы;
- 2 - получение ионита путем поликонденсации или полимеризации готовых мономерных органических электролитов.

По способу получения матрицы смолы делятся на поликонденсационные и полимеризационные, последние по внешнему виду отличаются от первых сферической формой гранул смолы.

При поликонденсации паразамещенных производных фенола с формальдегидом получают линейные цепи, так как в процессе поликонденсации могут участвовать только атомы водорода, находящиеся в ортоположении относительно гидроксила:

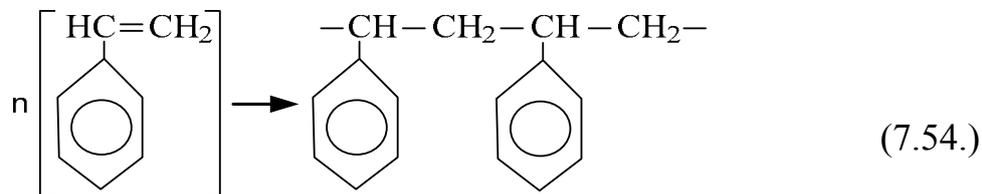


У незамещенного фенола в поликонденсации могут участвовать атомы водорода, находящиеся и в орто-, и в пара- положениях. Поэтому добавка фенола приводит к сшивке линейных цепей:

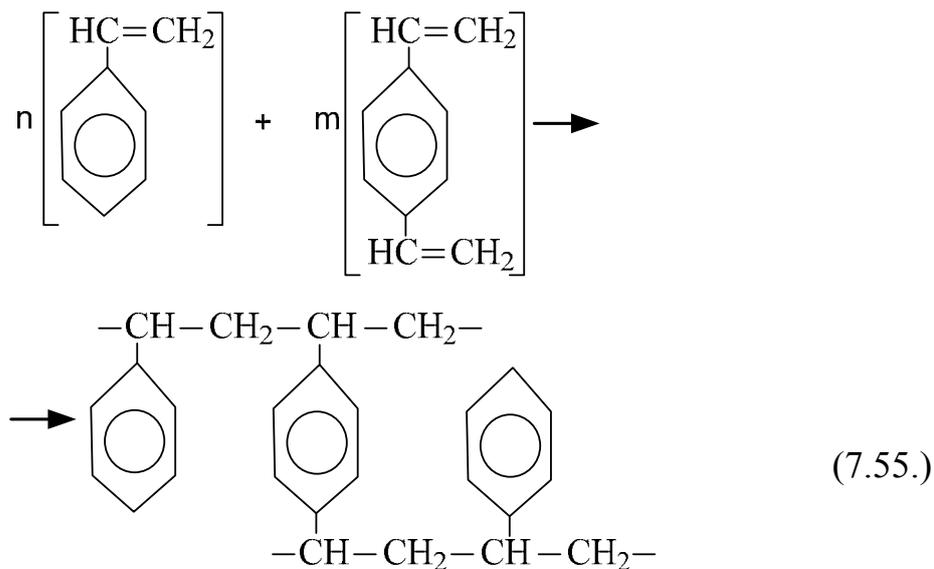


Изменением количества незамещенного фенола и формальдегида можно регулировать степень поперечной связанности.

Полимеризация стирола приводит к получению линейной молекулы полистирола:

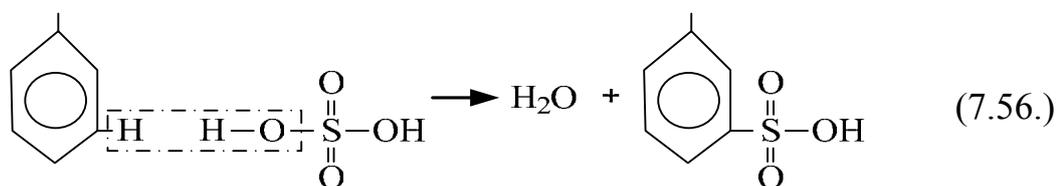


При добавке мономера с двумя двойными связями (дивинилбензола – ДВБ) происходит сшивка линейных цепей:

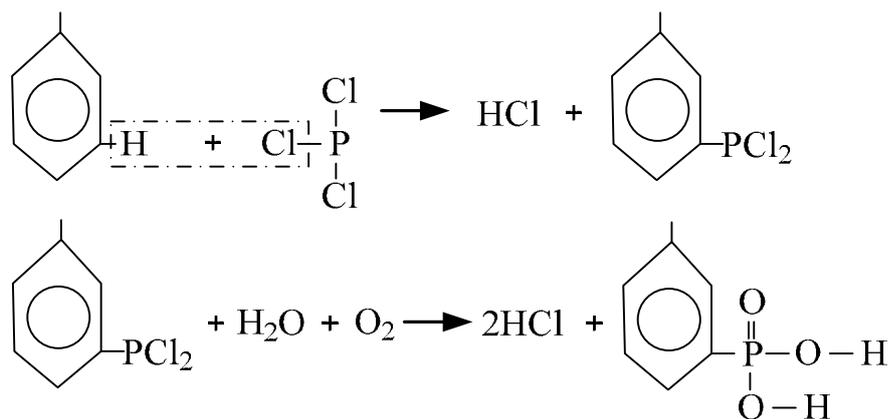


Степень «сшивки» определяется количеством дивинилбензола, при синтезе среднесшитых смол добавляется 8–10% ДВБ; при получении слабо сшитых смол количество ДВБ уменьшается вплоть до 0,5%, а при синтезе сильно сшитых смол количество ДВБ может быть увеличено до 24%.

Сульфогруппу можно ввести при обработке матрицы концентрированной серной кислотой:

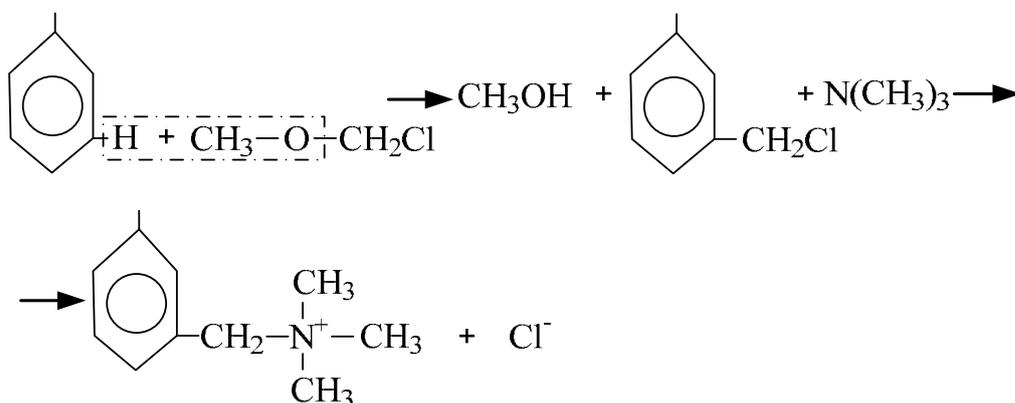


Концентрированная серная кислота сама же является и водоотнимающим средством. Таким путем получается катионит КУ-2. При получении смол марки КФ фосфоновую группу вводят, обрабатывая матрицу треххлористым фосфором с последующим омылением групп  $\text{---PCl}_2$  в присутствии окислителей [50, стр. 142].



(7.57).

Для создания анионита после полимеризации нужно произвести хлорметилирование, а затем обработку аммиаком, первичным, вторичным или третичным амином, в зависимости от требуемой основности:



(7.58).

Таким путем получается высокоосновный анионит АМ.

Для создания карбоксильных смол приходится использовать второй путь. Так, для синтеза смолы СГ-1 производится полимеризация акриловой и метакриловой кислоты с дивинилбензолом:



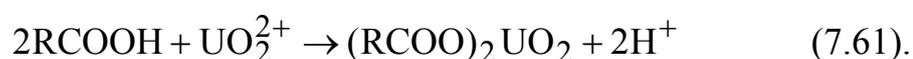
образования каркаса отгоняются, оставляя в полимере поры большого объема.

Макропористые иониты имеют по сравнению с гелевыми лучшие кинетические характеристики, так как они обладают развитой поверхностью (20–130 м<sup>2</sup>/г против ~ 5 м<sup>2</sup>/г у гелевых смол) и большим диаметром пор (20–100 нм против ~ 5 нм у гелевых смол), что облегчает обмен ионов [50, стр. 141].

#### 7.2.1.1.4. ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕЙ И ДРУГИЕ ВЕЩЕСТВА С ИОНООБМЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Некоторые сорта каменных углей, бурые угли, торфы, лигнин, сланцы обладают свойствами слабокислотных катионитов. Данное явление объясняется наличием карбоксильных и фенольных групп гуминовых составляющих этих веществ. Гуминовые кислоты представляют собой сложную смесь природных органических соединений, образующихся при разложении отмерших растений и их гумификации, то есть при биохимическом превращении органических остатков в гумус при участии микроорганизмов, влаги и кислорода воздуха.

Присутствие во многих углях урана можно связать именно с фиксацией урана из протекающих через угли растворов по механизму катионного обмена:



Ионообменные свойства углей и других веществ усиливаются при обработке их дымящейся серой кислотой, при этом в уголь вводятся сульфогруппы и увеличивается количество карбоксильных групп за счет окисления концентрированной серной кислотой спиртовых, кетонных и альдегидных групп гуминовых веществ.

Сульфоугли по сравнению с синтетическими смолами имеют менее определенный и менее однородный состав, худшие механические свойства и меньшую химическую стойкость, особенно по отношению к щелочам, вследствие возможного образования растворимых гуматов.

Емкость их составляет 2,5–3,6 мг-экв/г, в том числе сильнокислотных групп 0,8–1,1 мг-экв/г, что гораздо меньше емкости синтетических катионитов (4–9 мг-экв/г).

Ионообменные свойства можно активизировать также обработкой кислородом и нитрозными газами, азотной или фосфорной кислотами при высокой температуре. Поэтому возможно, что роль ионитов могут выполнять сульфированные оливковые косточки, сульфированные кофейный отстой, опилки, бумага, хлопок, лигнин, фосфорилированный

хлопок. Ионообменные свойства проявляет коллоид, пленки из которого выполняют роль полупрозрачных мембран в живых организмах.

Из всех типов ионитов наибольшее практическое значение имеют иониты на основе синтетических ионообменных смол. Их преимущества: большая химическая и механическая стойкость, высокая обменная емкость, высокая рабочая скорость процесса, возможность варьирования свойств смол. Они практически устойчивы по отношению ко всем растворителям, кроме сильных окислителей и сильных восстановителей.

#### 7.2.1.1.5. СИСТЕМА МАРКИРОВКИ ИОНИТОВ

Единая система обозначения марок ионитов в настоящее время отсутствует. Научно-исследовательский институт пластмасс (НИИПМ), Кемеровский НИИ Химической промышленности (КНИИХП), Всероссийский научно – исследовательский институт химической технологии (ВНИИХТ) и многие другие организации для разработанных ими ионитов используют следующую систему буквенных и цифровых обозначений. Первая буква обозначает тип ионита: К – катионит, А – анионит; вторая – характеризует кислотные свойства катионитов и основные анионитов: КУ – катионит универсальный, КБ – катионит буферный, КФ – катионит фосфорнокислотный, АВ – анионит высокоосновный, АН – анионит низкоосновный. Для амфолитов указывается тип анионообменных и катионообменных групп, например АНКБ – анионит низкоосновный, катионит буферный.

Цифры после этих букв обозначают порядковый номер марки КУ-2, АН-1.

В обозначение могут включаться буквы или цифры, указывающие форму зерен (Г – гранулированная, сферическая), структуру смолы (буквы П или цифра 1 после обычного порядкового номера марки обозначает, что матрица имеет макропористую структуру). Цифра после марки ионита и дефиса обозначает процент дивинилбензола. Например, КБ-2-10П – катионит буферный с содержанием ДВБ 10%, макропористый.

Некоторые организации применяют другие системы, в которых буквы обозначают исходные соединения при синтезе ионита: ЭДЭ – этилендиамин, эпихлоргидрин; ММГ – меламина, мочевина, гуанидин; ВП – винилпиридин, СДВ – стиролдивинилбензол; СП – стирол, пропенилбензол. Есть случаи смешения систем, например, АН-2Ф –

анионит низкоосновный на основе фенола.

Зарубежные иониты обычно обозначаются по названиям фирм или заводов: вофатит, дауэкс, пермутит, леватит и т.д. или произвольно: амберлит, церолит, дуолит, резекс и т.п. [30, стр. 243], [50, стр. 145].

### 7.2.1.2. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

При термодинамическом рассмотрении процесса ионного обмена компонентами системы выбираются: «резинат» – соль ионита, растворенное вещество и растворитель.

Термодинамическое описание процесса является правильным, но почти ничего не говорит о физических причинах, определяющих состояние равновесия. Его применение ограничивается тем, что введенные величины в большинстве случаев невозможно определить опытным путем независимо друг от друга. Поэтому для расчета некоторых величин (степени набухания, ионообменного равновесия), наряду с чисто термодинамическим рассмотрением, используются и модельные представления.

Приведем несколько моделей, которые мы будем использовать для качественного объяснения некоторых явлений.

#### 7.2.1.2.1. МОДЕЛЬ ЛАЗАРА-ГРЕГОРА

Ионит представлен в виде ряда параллельных пластин, связанных друг с другом упругими пружинами. Каждая пластина несет избыточный поверхностный заряд плотностью  $\sigma$ . Жидкость в порах имеет электрический заряд противоположного знака. Распределение заряда в пространстве между пластинами подчиняется уравнению Пуассана-Больцмана (максимум – у пластин, минимум – посередине). Силы, которые определяют состояние равновесия: разность осмотических давлений внешнего раствора и жидкости в порах ионита, электростатическое отталкивание одноименно заряженных пластин с учетом ослабляющего действия противоионов, с одной стороны, а с другой – сила сжатия пружин.

Мы говорили уже о модели губки. Эти модели – макроскопические.



Рис. 7.3. Модель Лазара-Грегора

#### 7.2.1.2.2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ КАЧАЛЬСКОГО И РАЙСА-ГАРРИСА

Ионит представлен сеткой из цепей, образуемых жесткими сегментами, связанными между собой шарнирно. Каждый жесткий сегмент несет электрический заряд. Заряды сегментов частично нейтрализованы соседними противоионами. В этой модели упругие силы матрицы, ее стремление к сжатию вычисляются не как жесткость пружин, а считается обусловленным увеличением энтропии при образовании максимально беспорядочного расположения цепей, для которого число способов осуществления состояний больше, чем в случае растянутых цепей (предел – прямая – только 1 вариант состояния). Вместо разности осмотических давлений выступает свободная энергия смешения ионита и раствора. Величина электростатического отталкивания сегментов вычисляется по-разному. Качальский учитывал взаимодействие сегментов только для одной цепи. Райс и Гаррис вычисляли силу взаимодействия между ближайшими соседними сегментами (около 10) и учитывали образование ионных пар [48].

Каждая модель давала свое рабочее уравнение. В этих уравнениях отражено влияние лишь тех свойств, которыми наделена модель. Чем совершеннее и точнее модель, тем больше выводов можно получить с ее помощью. Но одновременно с этим модельное описание отходит от общих соотношений строгой термодинамики и применимо лишь к тем системам, свойства которых достаточно точно воспроизводятся данной моделью. Часто полученные уравнения мало применимы вследствие трудности определения соответствующих величин.

Как уже указано, мы будем использовать некоторые модельные

представления для качественного объяснения ряда явлений.

Рассмотрим некоторые явления, которые сопутствуют ионному обмену или предшествуют ему.

### 7.2.1.3. НАБУХАНИЕ

Данный процесс предшествует ионному обмену. Сухой ионит, приведенный в контакт с раствором (или водой), набухает, поглощая растворитель. Степень набухания зависит от свойств ионита и состава раствора. При поглощении растворителя спутанные в клубок цепи полимера растягиваются и происходит увеличение объема ионита (для среднесшитых смол в 2–3 раза).

Чем больше поперечных связей, тем полимерная сетка плотнее и жестче, тем способность к набуханию меньше.

Следовательно, способность к набуханию определяется, главным образом, степенью поперечной связанности матрицы.

Увеличение объема ионита вызывается, в основном, двумя физическими причинами. Поры ионита содержат ионы в высокой концентрации. Ионы стремятся к сольватации (в водных растворах – к гидратации поляризованными молекулами воды). Эта тенденция в модели Лазара-Грегора учитывается разностью осмотических давлений внешнего раствора и жидкости в порах, которая определяется уравнением:

$$\pi = \frac{RT}{\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (7.62),$$

где  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $\bar{a}_{\text{H}_2\text{O}}$  – активности воды во внешнем растворе и в фазе ионита,  $\bar{v}_{\text{H}_2\text{O}}$  – парциальный мольный объем воды [30, стр. 253].

Вторым эффектом, способствующим растягиванию матрицы, является электростатическое отталкивание фиксированных ионов. Согласно модели Лазара-Грегора этому явлению соответствует взаимное отталкивание одноименно заряженных пластин.

По мере внедрения растворителя в ионит действие обеих сил уменьшается: разбавление раствора в порах несколько выравнивает осмотические давления, увеличение расстояния ослабляет электростатическое отталкивание. Одновременно с растягиванием матрицы увеличивается противоположная сила: упругие силы матрицы. При определенном положении наступает состояние равновесия, дальнейшее проникновение растворителя в ионит прекращается.

На величину набухания очень сильно влияет степень поперечной

связанности. Сильносшитый ионит набухает меньше, так как «пружины» его жестче, сильнее и вытесняют воду.

Величину набухания увеличивают те факторы, которые увеличивают разность осмотических давлений. Чем выше емкость ионита, тем разность осмотических давлений больше; чем разбавленнее раствор, с которым соприкасается ионит, тем эта разность больше. Разность осмотических давлений зависит от количества осмотически активных частиц. Если мы однозарядные ионы заменим двухзарядными, то мы уменьшим количество осмотически активных частиц; более сильное набухание вызывают ионы, имеющие больший размер гидратной оболочки.

Величина электростатических сил отталкивания между фиксированными ионами тем больше, чем выше емкость ионита, чем меньше связь между фиксированным ионом и противоионом (с многозарядными противоионами взаимодействие фиксированного иона сильнее). С увеличением размера гидратной оболочки сила взаимодействия фиксированного иона и противоиона уменьшается.

Следовательно, сильному набуханию способствуют: незначительная степень поперечной связанности, высокая емкость ионита, насыщение ионита однозарядным ионом, имеющим наибольшую гидратную оболочку, полная диссоциация в фазе ионита, малая концентрация внешнего раствора.

#### 7.2.1.4. АДСОРБЦИЯ

Ионит, приведенный в соприкосновение с раствором, может поглотить не только растворитель, но и растворенное вещество. При этом адсорбция неэлектролитов и электролитов идет по-разному.

##### 7.2.1.4.1. АДСОРБЦИЯ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Адсорбция неэлектролитов состоит, главным образом, в статистическом распределении растворенного вещества между раствором и жидкостью в порах и подчиняется изотермам Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Отступления в положительную сторону от простого статистического распределения может быть вызвано специфическим взаимодействием между растворенным веществом и ионитом. Специфическое взаимодействие связано, главным образом, с проявлением сил межмолекулярного притяжения (сил Ван-дер-Ваальса или лондоновских сил). Величина этих сил увеличивается с увеличением размера адсорбируемых молекул и с увеличением сходства пространственного

строения адсорбируемой молекулы с элементами матрицы. (Вспомним, как трудно оторвать друг от друга два хорошо пришлифованных металлических образца). Химики говорят: «Подобное адсорбирует подобное». В силу этого, полистирольные смолы хорошо адсорбируют ароматические вещества.

Мы уже говорили, что присутствие органики осложняет проведение ряда технологических процессов. В частности, адсорбция органических веществ может затруднить ионообменные процессы вследствие уменьшения размера пор в ионите.

С другой стороны, величину адсорбции уменьшают ситовый эффект, а также высаливание гидратированными ионами. Статистическое распределение неэлектролита происходит не во всем объеме жидкости в порах, а только в свободном растворителе, не входящем в гидратные оболочки ионов.

#### 7.2.1.4.2. АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Адсорбция электролитов подчиняется другим закономерностям. Адсорбция электролита должна состоять в одновременном поглощении катиона или аниона электролита, один из них будет противоионом, другой – коионом (то есть ионом одного знака с фиксированным ионом).

Практически адсорбция электролитов ничтожна. Она тем меньше, чем больше емкость ионита и чем ниже концентрация внешнего раствора.

При этих условиях концентрация противоионов в ионите значительно больше, чем во внешнем растворе, а концентрация коионов в растворе больше, чем в ионите. Если бы ионы не несли электрических зарядов, то концентрации противоионов и коионов в ионите и растворе соответственно выровнялись бы вследствие диффузии. Но диффузия заряженных частиц нарушила бы электронейтральность ионита и раствора. Как переход противоиона в раствор, так и переход коиона в ионит приводят к появлению на границе зерна ионита избыточного пространственного заряда; знак этого заряда соответствует заряду матрицы (а значит, и коиона). В пограничном с зерном слое раствора одновременно появляется избыточный пространственный заряд противоположного знака (одинакового с противоионом). Электрическое поле, возникающее таким образом, притягивает противоионы в ионит, а коионы – в раствор, противодействуя стремлению ионов выровнять концентрации путем диффузии. Устанавливается равновесие, при котором стремление ионов к диффузии компенсируется электрическим

полем.

Разность электрических потенциалов между ионитом с высокой емкостью и разбавленным раствором может достигать очень большой величины. Но это не значит, что в растворе или в ионите имеются заметные отклонения от электронейтральности, мы их пока не в состоянии обнаружить.

Перемещение небольшого числа ионов приводит к возникновению сильного электрического поля, практически не нарушая электронейтральности зерна в целом. Напряженность электрического поля в пределах двойного электрического слоя (ДЭС) составляет

$$\left(\sim \frac{1 \cdot V}{10^{-10}} \approx 10^{10} \text{ В/м}\right)$$

Электрический потенциал, возникающий на границе ионит – раствор, называется граничным потенциалом (или потенциалом Доннана, доннановским потенциалом).

$$E_D = -\frac{RT}{z_i F} \ln \frac{\bar{a}_i}{a_i} \quad (7.63),$$

где  $z_i$  – заряд противоиона,  $\bar{a}_i$  и  $a_i$  – активности противоиона во внутреннем растворе (фаза ионита) и во внешнем растворе,  $F$  – число Фарадея. Данное выражение аналогично ЭДС концентрационного элемента, составленного из разбавленного (внешнего) и концентрированного (внутреннего) растворов [50, стр. 148].

Как мы уже говорили, граничный потенциал препятствует проникновению иона в ионит, поэтому адсорбция электролита ничтожна. Адсорбция электролита тем меньше, чем больше граничный потенциал, а он увеличивается с увеличением емкости ионита и с уменьшением концентрации внешнего раствора.

#### 7.2.1.5. ИОНООБМЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ

В общем виде процесс обмена ионов А и В между раствором и ионитом можно выразить уравнением:



$Z_A$  и  $Z_B$  – заряд ионов, черточки над ионом обозначают принадлежность к фазе ионита.

Процесс является обратимым, равновесие достижимо с обеих сторон. При равновесии количественные соотношения противоионов А и В в ионите обычно другие, чем в растворе. Как правило, ионит предпочтительнее поглощает один из противоионов и обогащается им. Данное явление называется селективностью. Наша задача и состоит в

том, чтобы выбрать ионит, селективный по отношению к урану.

Положение ионообменного равновесия зависит от свойств ионита, от вида противоионов, их концентраций, общей концентрации раствора, рН, температуры.

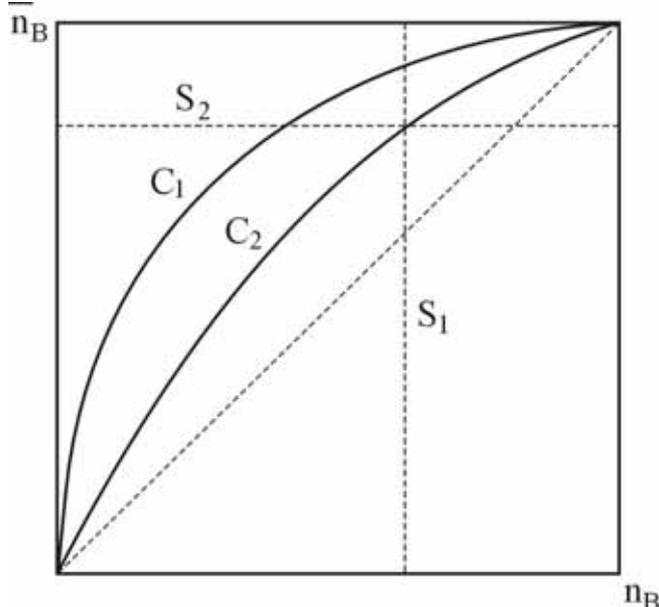


Рис. 7.4. Изотерма ионного обмена при обмене двух противоионов.

Состояние равновесия удобно выражать в виде изотермы обмена. Проще всего это делается, когда в системе находятся только 2 противоиона. Тогда изотермой может быть зависимость эквивалентной доли иона В в фазе ионита ( $\bar{n}_B$ ) от эквивалентной доли этого иона в растворе ( $n_B$ ) (рис.7.4).

$\bar{n}_B$  – зависит не только от  $n_B$ , но и от общей концентрации раствора.

Зависимость положения равновесия от общей концентрации раствора может быть представлена или пространственной диаграммой, или совокупностью кривых – сечений пространственной диаграммы, каждая из которых дает зависимость  $\bar{n}_B$  от  $n_B$  при данной общей концентрации раствора, причем с ростом общей концентрации раствора селективность обычно уменьшается, изотермы идут выше ( $C_1 < C_2$ ). При малых  $n_B$  изотермы прямолинейны, коэффициент распределения постоянен, это соответствует радиохимической области.

Влияние температуры на состояние ионообменного равновесия незначительно, так как ионный обмен – чисто диффузионный процесс с малым тепловым эффектом (менее 4–8 кДж/моль).

Одним из показателей ионообменного равновесия является коэффициент распределения, который представляет собой отношение

равновесных концентрации распределяемого иона в ионите и растворе;

$$\alpha_B = \frac{\bar{C}_B}{C_B} \quad \text{или} \quad \alpha_B = \frac{\bar{n}_B}{n_B} \quad (7.65).$$

Для расчета эффективности работы ионита (в особенности процесса хроматографического разделения ионов) необходима величина, которая количественно показывала бы способность ионита к разделению ионов А и В. Такой величиной может быть коэффициент разделения  $T_A^B$ , частное от деления отношений количеств разделяемых ионов в ионите и в растворе:

$$T_A^B = \frac{\bar{n}_B / \bar{n}_A}{n_B / n_A} = \frac{\bar{n}_B / n_B}{\bar{n}_A / n_A} = \frac{\alpha_B}{\alpha_A} \quad (7.66),$$

то есть коэффициент разделения представляет собою отношение коэффициентов распределения разделяемых ионов.

Из того же уравнения следует:

$$T_A^B = \frac{\bar{n}_B \cdot n_A}{n_B \cdot \bar{n}_A} = \frac{\bar{n}_B \cdot (1 - n_B)}{n_B \cdot (1 - \bar{n}_B)} = \frac{S_1}{S_2} \quad (7.67).$$

По ходу изотерм видно, что с уменьшением доли выделяемого иона и общей концентрации величина коэффициентов распределения и разделения увеличивается, то есть увеличивается селективность ионита к выделяемому иону.

Труднее изобразить на диаграмме состояние ионообменного равновесия для сложных систем, в которых число противоионов более 2. Возможна изотерма в координатах концентрация одного из противоионов в ионите (или емкость по данному иону) как функция концентрации этого иона в растворе. Но при этом концентрации всех других противоионов должны оставаться неизменными, также как и рН среды (рис. 7.5).



Рис. 7.5. Изотерма ионного обмена при большом количестве противоионов.

Данные изотермы по форме близки к изотермам Фрейндлиха или Лэнгмюра, вначале они имеют прямолинейный участок, затем криволинейный, а затем - участок насыщения.

Термодинамическая константа равновесия определяется из известного соотношения:

$$\Delta G = -RT \ln K_A^B \quad (7.68).$$

Расчет константы равновесия сложен из-за трудности определения термодинамических активностей компонентов системы в фазе ионита, причем многое здесь зависит от выбора стандартных состояний.

Но даже определенная константа равновесия сама по себе не дает никаких сведений о положении ионообменного равновесия при определенных условиях опыта.

Если пренебречь адсорбцией и десорбцией электролита и изменением степени набухания при замене иона А ионом В, то

$$K_B^A = \frac{\bar{a}_B^{Z_A} \cdot a_A^{Z_B}}{\bar{a}_A^{Z_B} \cdot a_B^{Z_A}} = \frac{\bar{C}_B^{Z_A} \cdot C_A^{Z_B} \cdot \bar{\gamma}_B^{Z_A} \cdot \gamma_A^{Z_B}}{\bar{C}_A^{Z_B} \cdot C_B^{Z_A} \cdot \bar{\gamma}_A^{Z_B} \cdot \gamma_B^{Z_A}} \quad (7.69).$$

где  $a_i$ ,  $C_i$  и  $\gamma_i$  – активности, концентрации и коэффициенты активности соответствующих ионов.

В данном уравнении величины  $\bar{\gamma}_B$  и  $\bar{\gamma}_A$  не могут быть определены из независимых измерений, а определяются только из экспериментальных данных по равновесию.

Рассмотрим факторы, которые влияют на состояние равновесия ионообменного процесса.

#### 7.2.1.5.1. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СОСТОЯНИЕ ИОНООБМЕННОГО РАВНОВЕСИЯ

Электроселективность. Находясь в равновесии с сильно разбавленным раствором, ионит предпочтительнее поглощает противоионы с большим зарядом. Избирательность ( $T_A^B$ ) возрастает с увеличением концентрации фиксированных ионов (емкости ионита) и с разбавлением раствора.

Вспомним, что от этих же факторов зависит величина граничного потенциала. Электрический потенциал ионита по отношению к потенциалу раствора отрицателен при обмене катионов и положителен – при обмене анионов. Благодаря граничному потенциалу коионы исключаются из фазы ионита, а противоионы внедряются в ионит и, таким образом, уравнивается их стремление к диффузии из ионита

в раствор. Сила, действующая на ион в поле граничного потенциала, пропорциональна заряду иона. Следовательно, иониты сильнее притягивают противоионы с большим зарядом.

Так как стремление противоионов к диффузии не зависит от их заряда, то при равновесии граничный потенциал компенсирует большую разность концентрации между ионитом и раствором в случае противоионов с большим зарядом.

Размер ионов (в гидратированном состоянии). Ионит предпочтительнее поглощает противоион с меньшим эквивалентным объемом (в гидратированном состоянии). Избирательность увеличивается с увеличением разности эквивалентных объемов, емкости ионита, количества поперечных связей в ионите, с уменьшением общей концентрации раствора и с уменьшением концентрации меньшего противоиона.

Эластичная сетка матрицы стремится занять наименьший объем, поэтому ионит предпочтительнее поглощает противоионы, вызывающие меньшее набухание. Это стремление растет по мере натяжения сетки и, следовательно, роста давления набухания, что имеет место при увеличении степени поперечной связанности.

Итак, при одинаковом заряде ионов лучше будет поглощаться ион с меньшей гидратной оболочкой. Величина гидратной оболочки зависит от плотности заряда иона на его поверхности. Поэтому ионы, имеющие больший собственный размер, имеют меньшую гидратную оболочку. То есть, чем ниже в периодической таблице расположен элемент, тем лучше он извлекается ионитом из раствора. С точки зрения технологии большинство редких, рассеянных и радиоактивных элементов, а также тяжелых металлов (таких как W, Mo, Nb, Ta, Zr, Au, Ag, редкоземельные элементы и др.) находятся именно в нижней части таблицы.

При слабости сил электростатического взаимодействия фиксированных ионов и противоионов определяющим фактором селективности служит величина работы гидратации, так как с энергетической точки зрения выгоден переход иона из внутреннего раствора во внешний, где имеются лучшие условия для полной гидратации, иона с большей энергией гидратации. Для ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  работы гидратации составляют соответственно 531, 423, 339, 314 и 280 кДж/моль. На сульфосолах ряд селективности этих ионов  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ .

Но на карбоксильных смолах ряд селективности этих ионов обратный. Это связано с тем, что на сульфогруппе избыточный отрицательный заряд распределен между тремя атомами кислорода, а на

карбоксильной – между двумя, следовательно, на карбоксильном ионе плотность отрицательного заряда больше и поэтому электростатическое взаимодействие с противоионом сильнее.

В ряде случаев для оценки селективности ионитов можно использовать величину электронного сродства Э:

$$\mathcal{E} = z^2 / R_{\text{гидр.иона}} \quad (7.70).$$

С увеличением Э увеличивается «сорбируемость» иона [51, стр. 109].

Данное положение лучше выполняется в случае катионного обмена и хуже – при анионом обмене. Это происходит из различного соотношения работ гидратации и действия сил электростатического взаимодействия при обмене катионов и анионов.

По закону Кулона сила электростатического взаимодействия между фиксированным ионом и противоионом прямо пропорциональна произведению их зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{q_{\text{ф.и.}} \cdot q_{\text{противоион}}}{(r_{\text{ф.и.}} + r_{\text{пр}})^2} \quad (7.71),$$

где  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость раствора,

$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  ф/м – электрическая постоянная.

$q_{\text{ф.и.}}$ ,  $q_{\text{пр}}$ ,  $r_{\text{ф.и.}}$ ,  $r_{\text{пр}}$  – заряды и радиусы фиксированного иона и противоиона

Энергия электростатического взаимодействия в ионите значительно выше, чем во внешнем растворе. Это обусловлено меньшей степенью гидратации противоионов в концентрированном электролите в фазе ионита, меньшим средним расстоянием между ионами, а также более низким значением диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в фазе ионита, так как при увеличении концентрации раствора  $\epsilon$  уменьшается. К тому же каркас ионита имеет низкую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon \approx 2$ ), а на каркас приходится значительная часть объема ионита, это приводит к дополнительному снижению среднего значения  $\epsilon$  [50, стр.158].

В силу этого при переходе ионов из раствора в ионит их взаимодействие с фиксированными ионами способствует уменьшению энергии Гиббса, которое качественно можно оценить по энергии образования ионной пары:

$$-\Delta\bar{G}_{\text{эл.}} \sim \frac{z_{\text{ф.и.}} \cdot z_{\text{пр.}}}{\epsilon(r_{\text{ф.и.}} + r_{\text{пр.}})} \quad (7.72)[50, \text{стр. 160}].$$

С другой стороны, энергетически выгоден переход из

концентрированного раствора в порах ионита в разбавленный внешний раствор, где имеются лучшие условия для полной гидратации, иона с наибольшей энергией гидратации. Следовательно, предпочтительнее вхождение в ионит иона с меньшей энергией гидратации. Суммарное изменение энергии гидратации при переходе ионов из внешнего раствора в ионит способствует увеличению энергии Гиббса и тем больше, чем меньше собственный радиус и больше заряд иона.

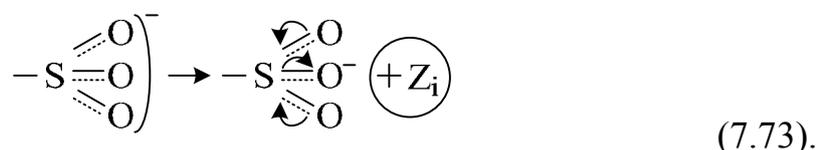
Ионит будет селективен к тому иону, у которого уменьшение энергии Гиббса за счет электростатического взаимодействия будет по абсолютной величине больше возрастания энергии Гиббса из-за изменения энергии гидратации.

У катионитов отрицательный заряд фиксированного иона сконцентрирован на атомах кислорода, находящихся на внешнем его конце. Можно считать, что фиксированный ион пространственно доступен и имеет небольшой радиус. Тогда сила электростатического взаимодействия будет определяться размером гидратированного иона и его зарядом.

Преобладанию роли электростатического взаимодействия способствуют два обстоятельства.

Во-первых, хотя энергия гидратации пропорциональна квадрату заряда иона, но большая часть этой энергии связана с образованием первичной гидратной оболочки, сохраняющейся при переходе иона из внешнего раствора во внутренний, значит доля энергии гидратации, теряемая при переходе в ионит, уменьшается по мере увеличения заряда катиона.

Во-вторых, энергия электростатического взаимодействия с фиксированным ионом растет значительно быстрее, чем заряд противоиона. Это происходит вследствие поляризации фиксированного иона в поле многозарядного катиона. Перераспределение электронной плотности в сульфогруппе в поле действия многозарядного противоиона (с валентностью  $Z_1$ ) можно представить по схеме:



Степень поляризации сильно возрастает при увеличении заряда катиона [50, стр. 166]. Поляризация равноценна уменьшению размера фиксированного иона. Поэтому при обмене противоионов малого размера селективность увеличивается с зарядом катиона.

Лишь при обмене крупных комплексных катионов, когда силы электростатического взаимодействия уменьшаются, селективность

будет зависеть от соотношения энергий гидратации и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} < [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} < [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{O}]^{1+}$ . Константа обмена первого иона на ионы  $\text{Na}^+$  или  $\text{La}^{3+}$  в сто раз меньше, чем у второго.

У анионитов фиксированные ионы состоят из большего числа атомов, избыточный положительный заряд распределяется между четырьмя атомами углерода (или углерода и водорода). Во многих случаях приближение противоиона к фиксированному иону пространственно затруднено углеводородными радикалами, то есть можно считать, что радиус фиксированного иона большой, что существенно уменьшает силу электростатического взаимодействия. Поэтому аниониты проявляют избирательность к анионам с меньшей энергией гидратации. Так, константа обмена  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{ReO}_4^-$  на  $\text{Cl}^-$  составляют 0,18; 0,073 и 570 соответственно.

Константа обмена  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  на ион  $\text{Cl}^-$  составляют 20 и 0,06. Если различие в концентрациях внутреннего и внешнего раствора не слишком велико (в 10–100 раз), то избирательность ионита уменьшается с увеличением заряда.

Но при сильно разбавленных внешних растворах, когда потенциал Доннана ( $E_D$ ) имеет большую величину, решающим фактором оказывается электроселективность к ионам большего заряда.

При одинаковых зарядах противоионов избирательность увеличивается с уменьшением энергии гидратации (чаще всего с увеличением радиусов ионов) поэтому избирательность ионита изменяется следующим образом:



Если анионы имеют одинаковые заряды и радиусы, их энергии гидратации зависят от прочности водородных связей, образуемых с молекулами воды.

Избирательность к аниону тем больше, чем сильнее кислота. С увеличением атомного номера элементов одной группы их электроотрицательность уменьшается, при этом снижается сила кислородосодержащих кислот, поэтому  $\text{MnO}_4^- > \text{ReO}_4^-$  и  $\text{ClO}_3^- > \text{BrO}_3^- > \text{IO}_3^-$ .

Сила же комплексных кислот с увеличением атомного номера наоборот увеличивается и  $\text{Au}(\text{CN})_2^- > \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ;  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . [50, стр. 162].

Ситовый эффект соответствует «вынужденной» избирательности к ионам малого размера у ионитов с малыми порами. Он характерен для ионитов с жесткой кристаллической структурой (например, для цеолитов), а также для сильноштитых смол.

Специфическое взаимодействие в ионите.

Перепишем уравнение (7.69) для термодинамической константы равновесия:

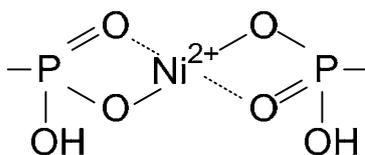
$$K_B^A = \frac{\bar{C}_B^{Z_A} \cdot C_A^{Z_B} \cdot \bar{\gamma}_B^{Z_A} \cdot \gamma_A^{Z_B}}{\bar{C}_A^{Z_B} \cdot C_B^{Z_A} \cdot \bar{\gamma}_A^{Z_B} \cdot \gamma_B^{Z_A}}$$

При постоянстве константы равновесия чем меньше отношение  $\frac{\bar{\gamma}_B^{Z_A}}{\bar{\gamma}_A^{Z_B}}$ , тем больше должно быть отношение  $\frac{\bar{C}_B^{Z_A}}{\bar{C}_A^{Z_B}}$ , то есть ионит

предпочтительнее поглощает тот противоион, который в фазе ионита имеет меньший коэффициент активности. Но величину отношения коэффициентов активности нельзя рассчитать термодинамическими методами из независимых измерений. Малая величина коэффициентов активности противоионов в ионите соответствует проявлению особых сил взаимодействия между противоионом и ионитом. В первую очередь, это может быть образование ионных пар и ассоциация противоиона с фиксированным ионом. Оба процесса приводят к локализации противоионов около фиксированных ионов и, следовательно, к понижению активности.

Образование ионных пар и ассоциация противоионов и фиксированных ионов обусловлены сродством фиксированных ионов к соответствующим противоионам. Это сродство наиболее сильно проявляется в том случае, когда ионит содержит активные группы, которые, будучи составными частями растворимых мономеров, связываются с противоионами, образуя или прочные комплексы, или трудно растворимые осадки.

Например, дипикриламин является осадителем для иона калия. Ионит, структурная группа которого сходна с дипикриламином, обладает избирательностью к  $K^+$ . Иониты, содержащие группы, способные к образованию клешневидных связей (хелаты), селективно поглощают многозарядные ионы тяжелых металлов.



Так при обмене катионов переходных металлов на карбоксильных и фосфорнокислотных ионитах одновременно образуется ионная и координационные связи.

Благодаря образованию хелатов высокую избирательность к катионам переходных металлов проявляют амфолиты. Например, АНКБ-2 очень прочно удерживает  $\text{Cu}^{2+}$ , амфолиты с фосфорнокислотными и четвертичными аммониевыми основаниями селективны к урану и торью и малоселективны к железу, кобальту, никелю и меди [50, стр. 170].

В соответствии с малой степенью диссоциации карбоновых кислот, иониты с карбоксильными группами селективны к  $\text{H}^+$ , они же селективны к ионам щелочноземельных металлов из-за малой растворимости соответствующих солей. Противоион может быть связан с фиксированным ионом или ковалентной связью, или благодаря силам электростатического притяжения. Последние тем больше, чем больше заряд иона и чем меньше его размер (в гидратированном состоянии). Но иногда большие по размерам ионы поглощаются лучше, чем малые (например,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Tl}^+$  на сульфосолах поглощаются лучше, чем  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ ). Дело в том, что ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Tl}^+$  вблизи сульфогруппы поляризуются и расстояние между фиксированным ионом и зарядом противоиона уменьшается. Условно это можно представить следующим образом (рис. 7.6.):

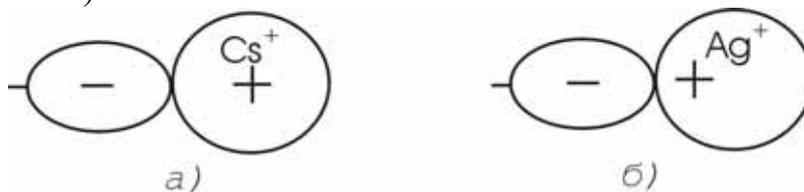


Рис. 7.6. Ионные пары неполяризуемого (а) и поляризуемого (б) иона.

Положительные заряды смещаются ближе к фиксированному иону, и сила электростатического притяжения значительно увеличивается.

Еще заметнее эффект поляризации проявляется у фосфоновых смол, которые селективны к легкополяризуемым ионам. Ионы же щелочных и щелочноземельных элементов поляризоваться не могут, так как после ионизации у них остается симметричная электронная оболочка благородных газов. Уменьшение коэффициента активности может происходить и за счет действия сил межмолекулярного притяжения между матрицей и противоионом. В особенности это относится к органическим противоионам. Ионит предпочтительнее поглощает противоионы, которые подобны структурному звену матрицы,

например, иониты на базе стирола селективны к ионам, содержащим ароматические группы.

Действие сил межмолекулярного притяжения увеличивается и с увеличением размера органических ионов.

#### Ассоциация и комплексообразование в растворах

Из того же уравнения константы равновесия (7.69) следует, что чем меньше отношение  $\frac{\gamma_A^{Z_B}}{\gamma_B^{Z_A}}$ , тем больше  $\frac{\bar{C}_B^{Z_A}}{\bar{C}_A^{Z_B}}$ . То есть в большей степени

будут поглощаться те ионы, которые в растворе имеют больший коэффициент активности. Величины коэффициента активности зависят от сил взаимодействия противоионов с другими компонентами раствора, то есть с растворителем и коионами. Важной причиной малых значений коэффициента активности противоионов является образование слабодиссоциированных соединений с коионами или комплексы с ними. Катионит предпочтительно поглощает те катионы, которые в растворе не образуют комплексов с анионами, а аниониты – те анионы, которые не дают комплексов с катионами, а также катионы, образующие с анионами отрицательно заряженные комплексы.

Температура. Поскольку тепловой эффект диффузионных ионообменных процессов невелик (4–8 кДж/моль), а температурная область применения ионитов ограничена, то влиянием температуры на равновесие ионного обмена можно пренебречь. С другой стороны, температура влияет на скорость движения к равновесному состоянию.

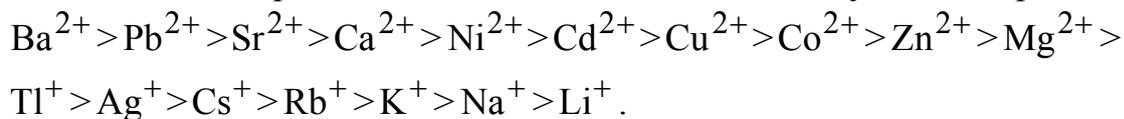
Давление. Изменение внешнего давления почти не сказывается на положении ионообменного равновесия, так как объем системы при обмене ионов меняется очень незначительно.

Учитывая вышесказанное, можно отметить, что ионит предпочтительно поглощает:

- противоионы, обладающие большим зарядом;
- противоионы, имеющие малый размер в гидратированном состоянии;
- легкополяризуемые противоионы;
- противоионы, склонные к образованию ассоциатов с фиксированными ионами или вступающие во взаимодействие с матрицей;
- противоионы, которые наименее склонны к образованию ассоциатов или комплексов с коионами в растворе.
- противоионы, обладающие меньшей работой гидратации.

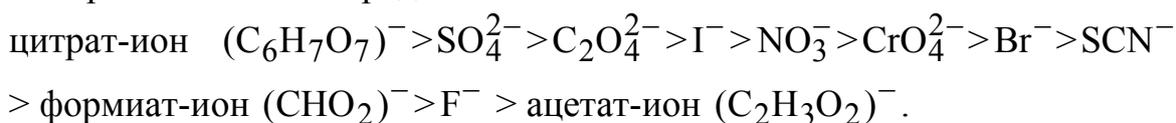
С учетом этого строится хромотографический ряд вытеснения ионов

на ионообменных смолах. Так, при отсутствии специфических взаимодействий ряд катионов может выглядеть следующим образом:



Положение иона  $\text{H}^+$  – в конце ряда для сильнокислотных катионитов, а для слабокислотных катионитов ион  $\text{H}^+$  продвигается в голову ряда тем дальше, чем меньше степень диссоциации ионита.

Приблизительный ряд вытеснения анионов:



Положение иона  $\text{OH}^-$  – в конце ряда для сильноосновных анионитов и в голове ряда – для слабоосновных.

Нужно учитывать, что из-за специфических взаимодействий каждая смола имеет свой хроматографический ряд.

#### 7.2.1.6. ЕМКОСТЬ ИОНИТОВ

Под емкостью ионита понимают количественную меру его способности поглощать противоионы. Емкость относится к важнейшим физико-химическим характеристикам ионита. Именно величина емкости определяет количество ионообменного материала, необходимого для решения поставленной задачи.

Можно отметить три последовательно уменьшающихся ступени емкости.

Во-первых, полная обменная емкость ионита (ПОЕ). Это табличная величина, она постоянна и соответствует концентрации активных групп (или фиксированных ионов) в ионите. Полная емкость соответствует максимально возможной емкости по отношению к одному противоиону или суммарной емкости по отношению ко всем противоионам.

Вторая ступень – равновесная или статическая обменная емкость (РОЕ, СОЕ). В реальных условиях емкость по отношению к одному противоиону зависит от целого ряда факторов. В основном, она определяется состоянием ионообменного равновесия, а, следовательно, зависит от тех факторов, которые влияют на ионообменное равновесие, то есть она зависит от вида противоионов, от общей концентрации раствора, от вида и концентрации конкурирующих ионов, от селективности, от степени поперечной связанности и т.д. Большое влияние на величину емкости оказывает рН раствора, во-первых, часто

ионы  $H^+$  и  $OH^-$  участвуют в обмене ионов, а во-вторых, значение рН влияет на степень диссоциации начальной формы ионита, причем емкость сильнокислотных и сильноосновных ионитов меньше зависит от рН, чем емкость слабокислотных и слабоосновных ионитов, так как в этом случае ионы  $H^+$  и  $OH^-$  могут конкурировать с поглощаемыми ионами  $B^+$  и  $X^-$  вследствие малой степени диссоциации данных ионитов. При постоянном значении рН емкость тем больше, чем больше концентрация поглощаемых ионов (смотри изотерму рис. 7.4) и чем сильнее сродство ионита к данному иону. Так как значения емкости сильно зависят от внешних условий, то в табличных данных должны быть указаны условия, при которых они получены.

Та емкость по отношению к интересующему нас противоиону, которая имеет место при установлении состояния ионообменного равновесия, называется равновесной, или статической емкостью.

Третья ступень – рабочая емкость. Это часть равновесной емкости, используемая нами в рабочих условиях. Чтобы было понятно соотношение равновесной и рабочей емкостей, остановимся на определении числа равновесных ступеней ионного обмена (рис.7.7).

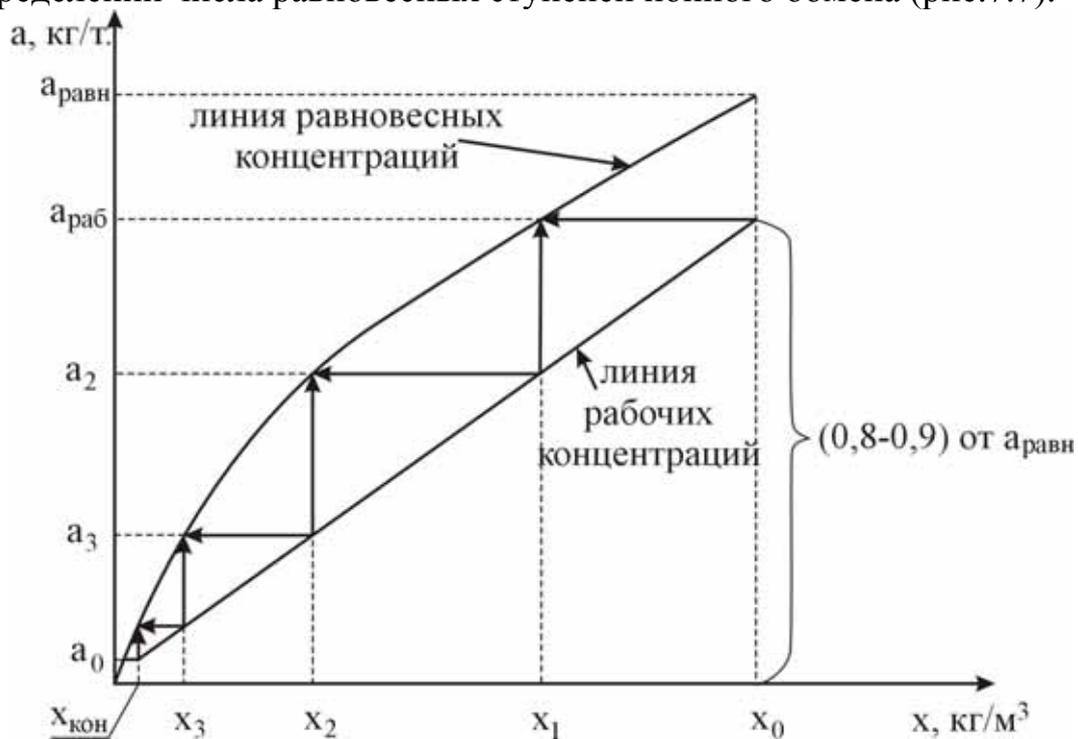


Рис. 7.7. Определение числа теоретических ступеней ионообменного процесса.

Уравнение материального баланса по поглощаемому иону, например, уранила выглядит следующим образом:

$$V_{p-ра}(x_0 - x_{кон}) = G_{смолы}(a_{раб} - a_0) \quad (7.74),$$

где  $V_{p-ра}$  – объемная производительность по раствору, м<sup>3</sup>/час;

$G_{смолы}$  – требуемое количество ионита, т/час;

$x_0$  и  $x_{кон}$  – концентрация поглощаемого иона в исходном растворе и в обедненном растворе, кг/м<sup>3</sup>;

$a_{раб}$  – рабочая емкость ионита, кг/т;

$a_0$  – емкость ионита после его регенерации.

Строится изотерма обмена в координатах  $a = f(x)$  при фиксированных остальных параметрах. Из точки  $x_0$  проводим вертикаль до пересечения с линией равновесных концентраций. Этой точке пересечения будет соответствовать равновесная емкость ионита относительно концентрации поглощаемого противоиона  $x_0$ .

Если бы мы пожелали в противоточном каскаде аппаратов получить данное значение емкости, то для этого потребовалось бы бесконечное число ступеней ионного обмена, так как вблизи точки пересечения движущая сила процесса близка к 0. Для уменьшения требуемого числа ступеней ионного обмена мы уменьшаем рабочую емкость на 10–20% от значения равновесной емкости. Точка рабочей емкости на вертикали  $x_0$  будет одной точкой рабочей линии, вторая точка будет лежать на пересечении координат  $x_{кон}$  и  $a_0$ . Прямая, соединяющая эти точки, будет рабочей линией ионообменного процесса. На первой ступени обмена концентрация урана в водном растворе уменьшается от  $x_0$  до  $x_1$ , а емкость ионита увеличивается от  $a_2$  до  $a_{раб}$ , продолжением графического построения находим, что для уменьшения концентрации поглощаемого иона от  $x_0$  до  $x_{кон}$  требуется 4 ступени ионного обмена.

Рассмотрим соотношение равновесной и рабочей емкостей для аппарата, работающего в динамических условиях, когда мы через неподвижный слой ионита пропускаем исходный раствор с концентрацией  $C_0$  и строим выходную кривую зависимости концентрации поглощаемого иона в выходящем растворе ( $C$ ) от объема пропущенного раствора (рис. 7.8.)

На графике равновесной емкости будет соответствовать заштрихованная площадь, а площадь прямоугольника от  $V_0$  до  $V_{проск}$  будет соответствовать динамической обменной емкости (ДОЕ) или емкости до проскока. Динамическая емкость в данных условиях и будет рабочей емкостью. (На графике  $V_0$  – объем раствора, смачивающего

слой ионита до начала опыта).

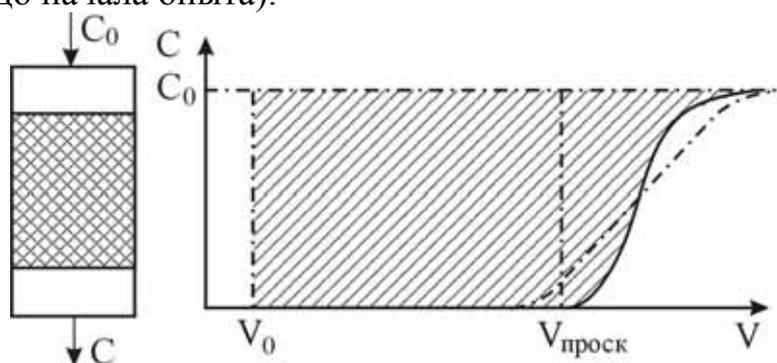


Рис 7.8. Соотношение равновесной и динамической емкостей.

Соотношение динамической и равновесной емкостей зависит от гидродинамических факторов. Так, при увеличении скорости пропускания раствора (а также по мере уменьшения отношения высоты колонки к ее диаметру и по мере увеличения размера зерен смолы) выходная кривая будет положе, проскок наступит раньше. При сохранении прежней величины равновесной емкости динамическая емкость уменьшится.

Таким образом, снятие выходной кривой позволяет определить величину и динамической, и равновесной емкостей относительно концентрации  $C_0$ .

Равновесную емкость можно определить также, перемешивая ионит и раствор до установления ионообменного равновесия. Затем на центрифуге раствор отделяется от ионита. По изменению концентрации поглощаемого иона определяется равновесная емкость по отношению к конечной концентрации раствора.

Любое значение емкости можно отнести или к единице массы сухого ионита (весовая емкость), или к единице объема набухшего ионита (объемная емкость). Весовая емкость более удобна вследствие своего постоянства. Для большего постоянства весовую емкость ионита относят к стандартным формам ионита, каковыми являются для катионита –  $H^+$  – форма, для анионита –  $Cl^-$  – форма.

Объемная емкость менее постоянна, так как зависит от равновесия набухания.

Весовая емкость чаще всего выражается в кг-экв/т, а также в мг/г или кг/т, а объемная – в г/л или в кг/м<sup>3</sup>.

#### 7.2.1.7. КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА

В процессе ионного обмена для нашей реакции противоионы А диффундируют из зерен ионита в раствор, а противоионы В – из

раствора в зерно. Ионный обмен будет складываться из этих процессов взаимодиффузии, то есть его можно рассматривать как чисто диффузионный процесс. Скорость обмена практически не зависит от свойств коиона, так как он не участвует в обмене (из-за граничного потенциала).

«Стехиометрический обмен» означает, что встречные диффузные потоки ионов А и В равны по величине (в эквивалентах) в любой момент времени и на любом участке ионита.

Если один из двух противоионов более подвижен, то его поток в начальный момент должен быть большим, но благодаря этому возникает кратковременный пространственный заряд, который тормозит более быстрый ион и ускоряет более медленный. Таким образом, происходит выравнивание скоростей движения более подвижного и менее подвижного ионов.

При помещении ионита в раствор зерно ионита покрывается диффузионным слоем толщиной 10–100 микрон. Процесс ионного обмена состоит из взаимодиффузии ионов А и В как в зерне ионита, так и в диффузионной пленке

Если самой медленной стадией является процесс взаимодиффузии в пленке, то считается, что процесс управляется пленочной или внешнедиффузионной кинетикой. Если же самой медленной стадией является взаимодиффузия в зерне ионита, то процесс управляется гелевой или внутридиффузионной кинетикой.

#### 7.2.1.7.1. ВНЕШНЕДИФФУЗИОННАЯ (ПЛЕНОЧНАЯ) КИНЕТИКА

Рассмотрим изменение концентрационного профиля извлекаемого из раствора иона в диффузионном слое и зерне ионита в течение процесса (рис. 7.9). В начальный момент, когда зерно еще не содержит извлекаемого иона ( $a_0 = 0$ ), в пленке наблюдается максимальный градиент концентрации  $(C_0 - 0)/\delta$ .

В дальнейшем емкость зерна возрастает, а с этим возрастает и концентрация поглощаемого иона на границе зерна, равновесная с данной степенью насыщения ионита ( $C_{пов.1}$ ,  $C_{пов.2}$  и т.д.). Следовательно, с течением времени градиент концентрации в пленке будет уменьшаться.

При пленочной кинетике скорость процесса определяется уравнением первого закона Фика:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{F \cdot D}{\delta} (C_0 - C_{пов}) = \beta_1 \cdot (C_0 - C_{пов}), \quad (7.75),$$

где  $Q$  – количество сорбированного вещества,  
 $F$  – поверхность обмена,  
 $D$  – средний коэффициент молекулярной диффузии в пленке раствора ( $10^{-8} - 10^{-9} \text{ м}^2 / \text{с}$ ),  
 $\delta$  – толщина пленки, м  
 $C_0$  – концентрация противоиона в растворе,  
 $C_{\text{пов}}$  – концентрация противоиона в растворе на границе с зерном ионита.  
 $\beta_1$  – коэффициент массоотдачи при внешней диффузии.

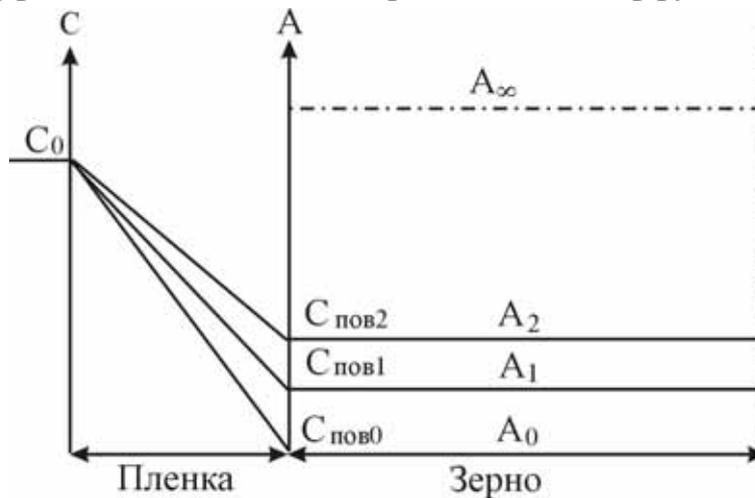


Рис.7.9. Концентрационный профиль при внешней диффузионной кинетике.

$A$  – емкость ионита;  $C$  – концентрация извлекаемого иона.

Величина  $\beta_1$  зависит от скорости натекания раствора на зерно ( $W$ ). Известны эмпирические уравнения для нахождения  $\beta_1$ , например:

$$\beta_1 = 28,4 \frac{D \cdot W^{0,41}}{\nu^{0,41} \cdot d^{1,59}} \quad (7.76),$$

где  $d$  – диаметр зерна,  $W$  – скорость натекания раствора на зерно,  
 $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости раствора ( $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ ),  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости,  $\rho$  – плотность раствора.

Для сферического зерна ионита  $\frac{dQ}{d\tau} = \frac{4\pi r^2 \cdot D}{\delta} (C_0 - C_{\text{пов}}),$

здесь  $r$  – радиус зерна ионита.

Общее количество сорбированного зерном противоиона

$$Q = \frac{4}{3} \pi r^3 a_{\text{равн}}.$$

При равновесии ионита с приповерхностным слоем раствора  $\alpha = \frac{a_{\text{равн}}}{C_{\text{пов}}}$ , тогда  $C_{\text{пов}} = \frac{a_{\text{равн}}}{\alpha}$  и

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{d\tau} &= \frac{4\pi r^2 \cdot D}{\delta} \left( C_0 - \frac{Q}{\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \alpha} \right) = \frac{4\pi r^2 \cdot D}{\delta} \cdot \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \alpha C_0 - Q}{\frac{4}{3} \pi r^3 \alpha} = \\ &= \frac{3D}{\delta r \alpha} \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \alpha C_0 - Q \right) \end{aligned}$$

Количество сорбированного противоиона  $Q_{\infty}$  при равновесии зерна ионита с раствором  $C_0$  составит:

$$Q_{\infty} = \frac{4}{3} \pi r^3 C_0 \alpha, \quad \text{тогда} \quad \text{обозначив} \quad \frac{3D}{\delta \cdot \alpha \cdot r} = K \quad \text{получим}$$

$$\frac{dQ}{d\tau} = K(Q_{\infty} - Q),$$

здесь  $K$  – константа скорости ионного обмена.

Интегрируя это уравнение при начальном условии  $Q = 0$  при  $\tau = 0$ , получаем:

$$\varepsilon(\tau) = \frac{Q}{Q_{\infty}} = 1 - e^{-K\tau} \quad (7.77),$$

здесь  $\varepsilon(\tau)$  – относительная доля сорбированного иона от максимально возможного (равновесного с  $C_0$ ) значения [30, стр. 265].

Для процессов ионного обмена, лимитируемых внешней диффузией, кажущаяся энергия активации составляет 17–25 кДж/моль [36, стр. 57].

При пленочной кинетике мы можем воздействовать на скорость процесса интенсификацией перемешивания ( $\delta \sim \frac{1}{\sqrt{\omega}}$ ), где  $\omega$  – скорость натекания раствора на зерно ионита. Константа скорости обратно пропорциональна радиусу зерна ионита и коэффициенту распределения. Скорость ионного обмена линейно увеличивается при повышении концентрации поглощаемого противоиона в растворе.

Проявлению пленочной кинетики способствуют факторы, уменьшающие диффузию в пленке и увеличивающие – в зерне. Отсюда пленочная кинетика проявляется при малой степени поперечной связанности ионита, в макропористых смолах, при высокой емкости

ионита и при малой концентрации извлекаемого иона во внешнем растворе ( $C_0 < 0,001M$ ).

### 7.2.1.7.2. ВНУТРИДИФфуЗИОННАЯ (ГЕЛЕВАЯ) КИНЕТИКА

Рассмотрим изменение концентрационного профиля в пленке и зерне в случае гелевой кинетики (рис. 7.10). В этом случае градиент концентрации в пленке отсутствует. При соприкосновении с раствором поверхностный слой зерна ионита насыщается извлекаемым ионом до равновесной емкости, затем начинается процесс выравнивания концентрации поглощаемого иона в зерне ионита. Скорость процесса в данном случае описывается уравнением

$$\frac{da}{d\tau} = \beta_2(a_{\text{равн}} - a) \quad (7.78),$$

где  $\beta_2 = \frac{\pi^2 \bar{D}}{r^2}$  – кинетический коэффициент внутренней диффузии;

$\bar{D}$  – коэффициент молекулярной диффузии в зерне;  $a_{\text{равн}}$  – концентрация противоиона в сорбенте в равновесии с раствором;  $a$  – концентрация противоиона в какой-либо точке внутри зерна.

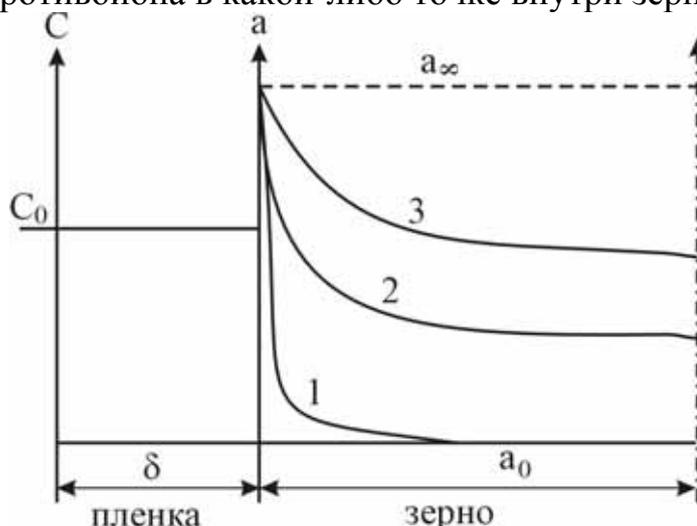


Рис 7.10. Концентрационный профиль при внутридиффузионной кинетике.

В случае гелевой кинетики перенос вещества описывается вторым законом Фика:

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \tau} = \bar{D} \left( \frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial x^2} \right).$$

Для сферических частиц (в сферических координатах):

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \tau} = \bar{D} \left( \frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial r} \right) \right) \quad (7.79),$$

здесь  $r$  – расстояние от центра зерна до точки обмена;

$\bar{C}_i$  - концентрация извлекаемого иона в зерне ионита.

Это уравнение решено для следующих граничных условий:

1. При  $\tau = 0$   $\bar{C}_i$  имеет одинаковое значение во всем зерне.

2. При  $\tau = \infty$   $\bar{C}_i = \bar{C}_{i(\text{равн})}$  одинакова во всем зерне.

3. При  $\tau \neq 0$  поверхность зерна находится в равновесии с раствором  $\bar{C}_{i(\text{равн})}^{\text{пов}} = \alpha C_0$ ,  $C_0$  – концентрация противоиона в растворе, она предполагается постоянной.

Для степени насыщения  $\varepsilon = \frac{Q}{Q_\infty}$  получено выражение:

$$\varepsilon(\tau) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{\bar{D}\pi^2 n^2 \tau}{r_{\text{зер}}^2}\right) \quad (7.80).$$

Введем в это уравнение коэффициент  $\beta_2 = \frac{\pi^2 \bar{D}}{r^2}$

$$\varepsilon(\tau) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp(-\beta_2 \tau n^2) \quad (7.81).$$

Часто пользуются приближенными уравнениями:

$$\text{При } \varepsilon < 0,2 - 0,3: \varepsilon(\tau) = \frac{6}{\pi^{3/2}} \sqrt{\beta_2 \tau} = 1,08 \sqrt{\beta_2 \tau}; \quad (7.82).$$

$$\text{При } \varepsilon > 0,7 \varepsilon(\tau) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-\beta_2 \tau) \quad (7.83).$$

Уравнения позволяют по экспериментальным данным определить  $\bar{D}$ .

Для этого строим график в координатах:  $\ln(1 - \varepsilon) = f\left(\ln \frac{6}{\pi^2} - \beta_2 \tau\right)$ . По наклону прямой определяется  $\beta_2$ , а затем рассчитывается  $\bar{D}$  по

$$\text{уравнению } \bar{D} = \frac{\beta_2 r^2}{\pi^2}$$

Коэффициент диффузии ионов в органических ионитах составляет  $(10^{-10} - 10^{-13}) \text{ м}^2 / \text{с}$ .

Его значение уменьшается с увеличением числа поперечных связей в матрице и размера гидратированных ионов. Энергия активации для данных процессов составляет 20–40 кДж/моль, поэтому повышение температуры может способствовать переходу в область внешней диффузии.

Проявлению гелевой кинетики способствуют факторы, ускоряющие диффузию в пленке и замедляющие ее в зерне. Гелевая кинетика справедлива для сильно сшитых ионитов при высокой концентрации извлекаемого иона во внешнем растворе ( $C > 0,1M$ ).

Справедливость того или иного вида кинетики можно установить опытным путем. Измеряя скорость процесса, нужно в какой-то момент времени разделить ионит и раствор, а через несколько часов вновь их соединить и измерить скорость обмена. В случае гелевой кинетики будет наблюдаться кратковременное повышение скорости обмена, так как во время раздельного хранения ионита концентрация извлекаемого иона в зерне выровнялась и поверхностные слои зерна оказались ненасыщенными по отношению к раствору.

При концентрациях 0,001–0,1M может наблюдаться смешанная кинетика. В переходной области коэффициент массопередачи описывается выражением

$$\beta_3 = \frac{\beta_1 \cdot \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} \text{ а скорость обмена } \frac{dQ}{dt} = \beta_3 \left( C_0 - \frac{a}{\alpha} \right) \quad (7.84).$$

При извлечении урана из растворов после выщелачивания концентрация урана в них составляет 0,5–1 г/л, то есть  $\frac{0,5-1}{238} = (0,002 - 0,004)M$  – это ближе к границе пленочной кинетики,

чем к гелевой. Раствор при подземном выщелачивании имеет концентрацию урана 0,05–0,1 г/л, т.е. (0,0002–0,0004)M, что меньше 0,001M. В связи с этим считается, что процесс извлечения урана описывается в большинстве случаев закономерностями пленочной кинетики, а для сильносшитых ионитов – гелевой. Поэтому для ускорения процесса применяется перемешивание.

Нужно считаться с тем, что в колонне или в каскаде концентрация веществ в растворе и ионите меняется по высоте или от аппарата к аппарату. Поэтому процесс может лимитироваться различными стадиями.

Расчет аппаратов проводится часто для самой проблемной ситуации, когда процесс лимитируется гелевой кинетикой. Коэффициенты  $\beta_2$  и  $\bar{D}$  определяются экспериментально.

Важным кинетическим фактором является время достижения равновесного состояния. Оно зависит от степени диссоциации исходной формы ионита. Для сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов оно составляет 30–40 минут, а для слабокислотных катионитов и слабоосновных анионитов – 40–60 минут.

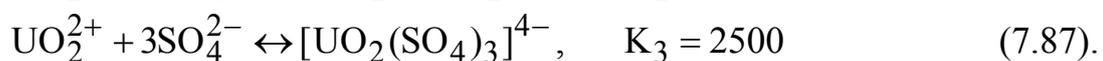
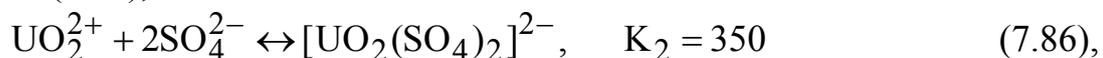
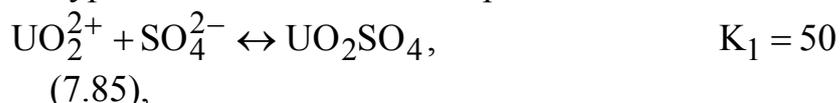
Часто принимают время пребывания раствора (пульпы) в каждой ступени противоточного каскада равным времени установления равновесия, а время пребывания ионита в аппарате – в 2–5 раз больше. Это не значит, что ионита берется в 2–5 раз больше стехиометрического количества. В каскад подается стехиометрическое количество его, определяемое по материальному балансу. При пуске в каскад загружается избыточное количество ионита и обновление его идет с меньшей скоростью, чем подача раствора (пульпы).

## 7.2.2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ (ПУЛЬП) С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОННОГО ОБМЕНА

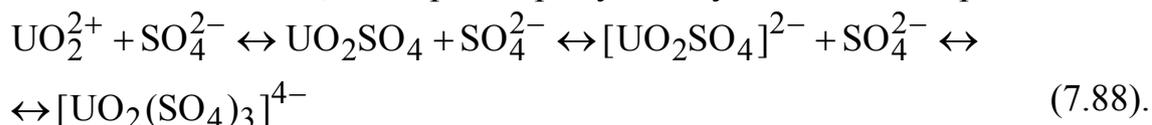
При ионообменном извлечении урана из полученных при выщелачивании растворов (пульп) ставится задача сконцентрировать уран и освободиться при этом от большей части примесей.

### 7.2.2.1. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ (ПУЛЬП) КАТИОНИТАМИ

Как уже отмечалось, уран в сернокислых растворах может находиться в виде катиона уранила, недиссоциированной молекулы уранилсульфата и в виде сульфатных комплексных анионов, соотношение между которыми зависит от концентрации сульфат-ионов и иона уранила в соответствии с реакциями:



Можно считать, что в растворе существует подвижное равновесие:



Следовательно, для извлечения урана мы можем применить и катиониты, которые будут извлекать катион уранила, и аниониты,

которые будут извлекать сульфатные анионные комплексы, главным образом,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ .

По мере удаления ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  или  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$  из растворов в ионит будет наблюдаться сдвиг равновесия в растворе в сторону извлекаемого иона.

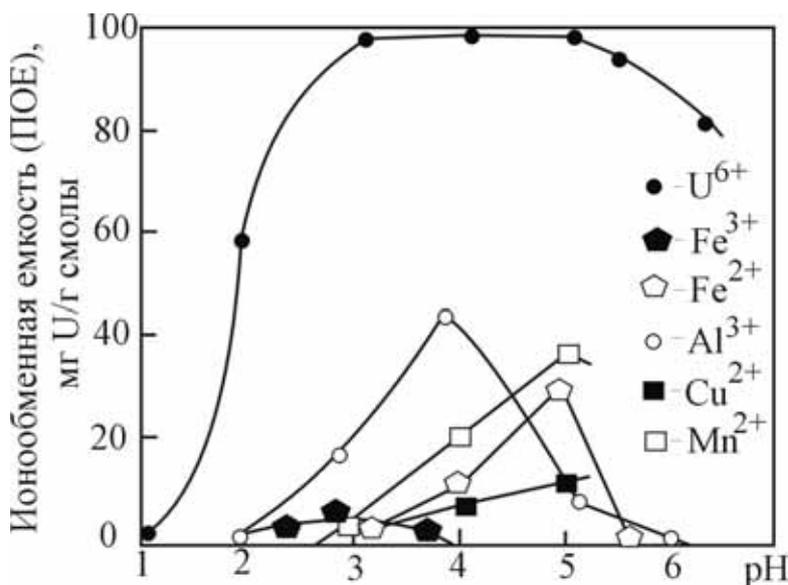
Сильнокислотные катиониты (например, КУ-2) не могут быть применены для извлечения урана из растворов после выщелачивания. При увеличении концентрации сульфат-иона до 10–15 г/л емкость резко уменьшается (вплоть до 0). Это связано с тем, что по мере увеличения концентрации сульфат-иона рассмотренное нами подвижное равновесие сдвигается в сторону образования сульфатных анионных комплексов, и коэффициент активности катиона уранила во внешнем растворе уменьшается.

В этих условиях может работать слабокислотный катионит СГ-1. В данном случае уменьшение коэффициента активности иона уранила в растворе компенсируется уменьшением коэффициента активности иона уранила в фазе ионита. Известно, что растворимость солей уранила и карбоновых кислот мала (например,  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$  – оксалат уранила).

Процесс извлечения урана смолой СГ-1 описывается уравнением:



В соответствии с этим уравнением повышение кислотности сдвигает равновесие влево, поэтому при малых значениях рН (менее 1) емкость по урану равна 0. При увеличении рН выше 1,2 емкость начинает расти и достигает максимума при рН=3–5, затем несколько уменьшается (рис. 7.11).



*Рис 7.11 Влияние рН на емкость смолы СГ-1 по урану и примесям, концентрация урана в растворе 1 г/л.*

Рабочей областью считается рН = 2,8–3,5 – при меньших значениях рН уменьшается емкость, при больших значениях рН мы должны считаться с опасностью осаждения урана вследствие гидролиза (гидролиз сульфата уранила начинается при рН = 3,8).

Так как в процессе ионного обмена выделяется кислота ( $H^+$ ) и рН уменьшается, то во время «сорбции» для поддержания заданного значения рН производится добавление щелочных реагентов:  $NH_4OH$ ,  $NaOH$  или известкового молока.

Двухзарядные катионы примесей ( $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ ) не могут конкурировать с уранилом (его преимущество – меньший размер гидратной оболочки и малый коэффициент активности в ионите). При рН=3 емкость по иону  $Mn^{2+}$  при концентрации его в растворе 5 г/л составляет 4 мг/г или 0,14 мг-экв/г, емкость по  $Fe^{2+}$  (концентрация в растворе 2 г/л) – 2 мг/г или 0,07 мг-экв/г. По тем же причинам двухзарядный катион уранила «сорбируется» смолой СГ-1 лучше, чем трехзарядный катион алюминия. Емкость по  $Al^{3+}$  (при концентрации в растворе 2 г/л) составляет 20 мг/г или 2,2 мг-экв/г. Емкость по урану 100 мг/г или 0,8 мг-экв/г, что в 2,6 раза меньше, чем  $Al^{3+}$ . Но концентрация алюминия в растворе 2 г/л, или 0,22N, в то время как концентрация урана 1 г/л, или ~ 0,01N, то есть в 20 раз меньше, чем у  $Al^{3+}$ .

С уранилом мог бы конкурировать ион  $Fe^{3+}$ . Но нужно учесть, что гидролиз сульфата трехвалентного железа начинается при рН=2,5, поэтому при рН=2,8–3,5 концентрация  $Fe^{3+}$  в растворе составляет 50–10 мг/л и емкость по  $Fe^{3+}$  – 4 мг/г, или 0,26 мг-экв/г (при рН=3). Смола СГ-1 селективна по отношению к иону водорода: так при полной емкости 8,9 мг-экв/г после вычета суммы емкостей по отношению к  $UO_2^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и других катионов на долю  $H^+$  остается порядка 5 мг-экв/г, в то время как при рН=3 концентрация  $H^+$  во внешнем растворе составляет 0,001N, то есть в 10 раз меньше, чем концентрация  $UO_2^{2+}$ .

Наличие комплексообразующих ионов ( $F^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) может привести к снижению емкости СГ-1 по урану, поскольку уменьшается

активность иона уранила. Присутствие нитрат-иона не влияет на емкость по урану. После насыщения смолы и отделения ее от раствора (пульпы) производится регенерация смолы (так называемая «десорбция»).

Как следует из приведенного графика (рис. 7.11), регенерацию можно провести любой кислотой при  $pH < 1$ . Поэтому для регенерации используется 2–5% раствор серной, азотной или соляной кислоты, причем с увеличением концентрации кислоты уменьшается объем товарного регенерата. При регенерации примерно 90% урана извлекается в объем регенерата, соответствующий объему смолы, а окончание регенерации наблюдается при пропускании через смолу 4–5 объемов регенерирующего раствора (элюата). При удельном объеме набухшей смолы СГ-1 2,0–2,5 мл/г объемная емкость составит 40–50 г урана на литр смолы, значит, при объеме регенерата 4 л концентрация урана в нем составит 10–12 г/л.

Таким образом, при проведении цикла «сорбция»–«десорбция» происходит концентрирование урана в десятки раз и освобождение от большей части примесей. В солевой части товарного регенерата содержание урана составляет 50–70% (в пересчете на  $U_3O_8$ ).

#### 7.2.2.2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ (ПУЛЬП) С ПРИМЕНЕНИЕМ АНИОНИТОВ

Как было указано, в сернокислом растворе существует подвижное равновесие между различными формами урана от катиона уранила до четырехзарядного сульфатного анионного комплекса. Соотношение между этими комплексами зависит от концентрации сульфат-иона, кислотности. При  $pH < 1$  уран почти полностью находится в виде комплексного аниона  $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ .

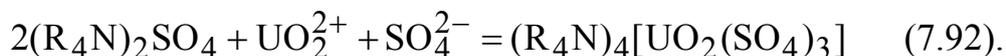
В этом случае «сорбция» урана идет следующим образом:



При высокой кислотности, наряду с ураном, «сорбируются» и ионы бисульфата  $(HSO_4)^-$ , обладающие довольно большим сродством к сильноосновным смолам. В силу этого при повышении кислотности емкость анионитов по отношению к урану уменьшается; особенно резко это сказывается у сильноосновных смол.

При увеличении  $pH$  в пределах 1,5–5 концентрация анионных комплексов уменьшается и увеличивается концентрация недиссоциированных молекул уранилсульфата и катиона уранила. Наиболее вероятный механизм «сорбции» урана можно представить

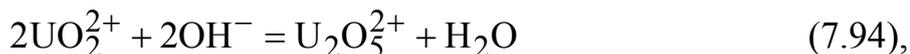
следующим образом: вначале происходит переход смолы от хлоридной или нитратной формы в сульфатную форму, а затем к ней присоединяются молекула уранилсульфата или ионы уранила и сульфата:



Если сложить эти реакции, то получим:



При  $\text{pH} > 2,5$  общее поглощение урана на сильноосновных смолах (полная емкость 3–3,5 мг-экв/г) может быть выше, чем это соответствует полному насыщению смолы анионами  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$  и  $\text{HSO}_4^-$ . По всей вероятности, это обусловлено частичным гидролизом иона уранила:



и «сорбцией» на смоле наряду с  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$  и иона  $[\text{U}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ .

Поскольку среда – кислая ( $\text{pH} < 4$ ), то в ней могут работать аниониты любой основности, даже слабоосновные и очень слабоосновные. Поэтому для извлечения урана из сернокислых растворов можно использовать и слабоосновный анионит АН-2Ф, получаемый при поликонденсации производных фенола и полиэтиленполиамина. Он обладает высокой селективностью и емкостью при поглощении урана из растворов с большой избыточной кислотностью. Среднеосновный анионит ЭДЭ-10П (продукт поликонденсации полиэтилен-полиамина и эпихлоргидрина) обладает высокой емкостью по урану при извлечении его из фосфорнокислых растворов. Широко используются сильноосновные аниониты гелевой структуры (дауэкс-1, IRA-400, АМ, АМП, ВП-1А, ВП-3А), макропористые аниониты (АМ-п, АМП-п, ВП-1Ап, Россион-1п, Purolite А-500/2788), бифункциональный макропористый анионит АМ-2Б, среднеосновные аниониты АМ-3, ВП-1п и другие. Все они – полимеризационные смолы, их преимущества перед поликонденсационными смолами: лучшая химическая и механическая стойкость, большая скорость диффузии. Поэтому они используются шире, чем поликонденсационные смолы. Зависимость емкости ряда смол от кислотности среды приведены на рис. 7.12.

Как следует из рисунка, смолы АН-2Ф и ЭДЭ-10П особенно хороши при большой кислотности, где емкость сильноосновных смол мала (25–

50 мг/г). При использовании сильноосновных смол лучше проводить «сорбцию» урана при pH=2–3, то есть в этом случае нужно перед «сорбцией» проводить частичную нейтрализацию раствора (пульпы) раствором аммиака, едкого натра или известковым молоком.

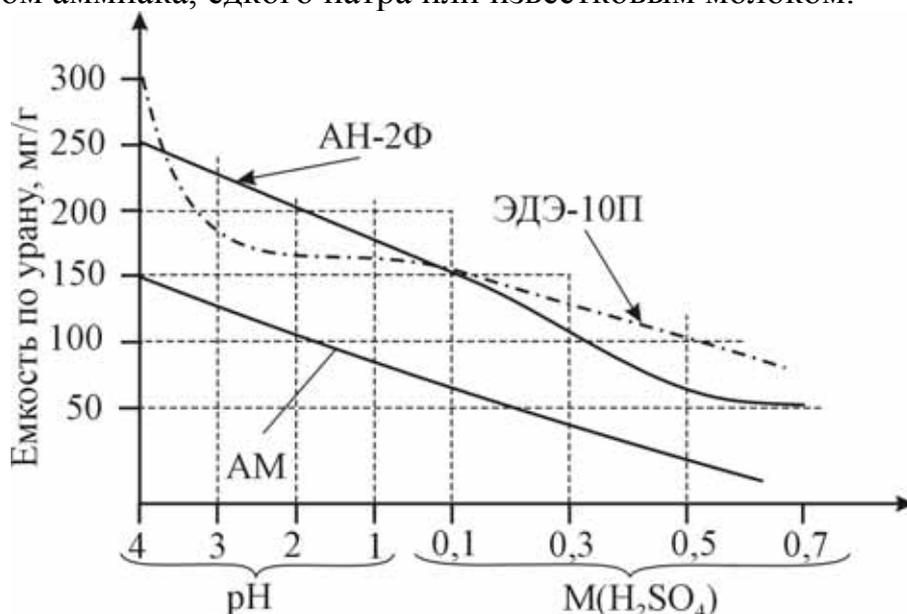


Рис. 7.12. Зависимость емкости анионитов от содержания  $H_2SO_4$ .

Аниониты проявляют большую селективность по отношению к урану, чем катиониты. Это связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, аниониты «сорбируют» уран в виде четырехзарядного анионного комплекса, в то время как заряд катиона уранила (+2). Во-вторых, большая часть примесей находится в катионной форме, не давая анионных комплексов и, следовательно, не участвуя в обмене.

Вместе с ураном могут «сорбироваться» молибден в виде сульфатного анионного комплекса  $[MoO_2(SO_4)_3]^-$ , а также в небольших количествах железо в виде  $[Fe(SO_4)_2]^-$ ,  $[Fe(SO_4)_3]^{3-}$ ,  $[Fe(OH)(SO_4)_2]^{2-}$ , фосфат-ион, ванадат-ион. Присутствие молибдена, ванадата, фосфата, цианида снижает емкость по урану.

После насыщения смолы производится ее регенерация («десорбция»). Регенерация смолы производится путем вытеснения анионных комплексов ионами  $Cl^-$  или  $NO_3^-$  при повышении их концентрации. В качестве вымывающих растворов используют 1M NaCl, подкисленный 0,1M HCl, или 1M  $NH_4NO_3$ , подкисленный 0,1M  $HNO_3$  или 0,15M  $H_2SO_4$ .

Если регенерацию ионита проводить в динамических условиях,

пропуская регенерирующий раствор через неподвижный слой насыщенного ионита, то кривая вымывания имеет вид, показанный на рис. 7.13.

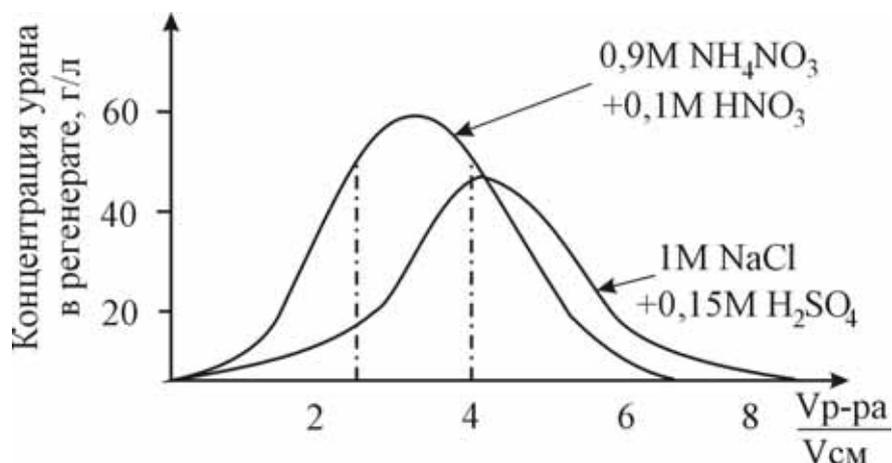


Рис. 7.13. Зависимость концентрации урана в товарном регенерате от соотношения объемов регенерата и смолы.

Первый и второй объемы содержат несколько процентов урана и основное количество железа, эти объемы можно возвратить на «сорбцию». 3, 4 и 5 объемы содержат основное количество урана — это товарный регенерат с высокой концентрацией урана. 6, 7 и 8 объемы с небольшим содержанием урана можно использовать на приготовление регенерирующего раствора.

Если же «десорбция» проводится в противоточном каскаде, то концентрация урана в товарном регенерате усредняется, то есть мы можем получить товарный регенерат с концентрацией урана 10–20 г/л. Из таких растворов путем щелочного осаждения можно получить концентрат урана с содержанием 70–90%  $U_3O_8$ , фильтраты можно повторно использовать для приготовления «десорбирующего» раствора.

Один из вариантов организации технологического процесса «сорбции»—«десорбции» приведен на рисунке 7.14.

При длительной работе ионита наблюдается некоторое уменьшение емкости смолы за счет постепенного накопления примесей, не снимаемых со смолы растворами солей и кислот. Наступает «отравление» смолы. Приходится периодически удалять такие примеси путем специальной обработки смолы.

Например, ванадат-ион отмывается раствором сернистой кислоты ( $H_2SO_3$ ), которая восстанавливает ванадий до четырехвалентного состояния, в котором ванадий проявляет только основные свойства, а катион  $V^{4+}$  не дает анионных комплексов. Молибдат — ион ( $MoO_4^{2-}$ ) отмывается только крепким раствором щелочи.

Нужно отметить, что в сильноокислой среде ( $\text{pH} < 2$ ) ванадий и молибден находятся в форме катионов ванадила ( $\text{VO}_2^+$ ) и молибденила ( $\text{MoO}_2^{2+}$ ). Поэтому опасность отравления смолы ванадат-ионом ( $\text{VO}_3^-$ ) и молибдат-ионом ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) появляется только при более высоких значениях pH (вспомним, что осаждение ванадиевой и молибденовой кислот проводится при  $\text{pH} = 2,5$ ).

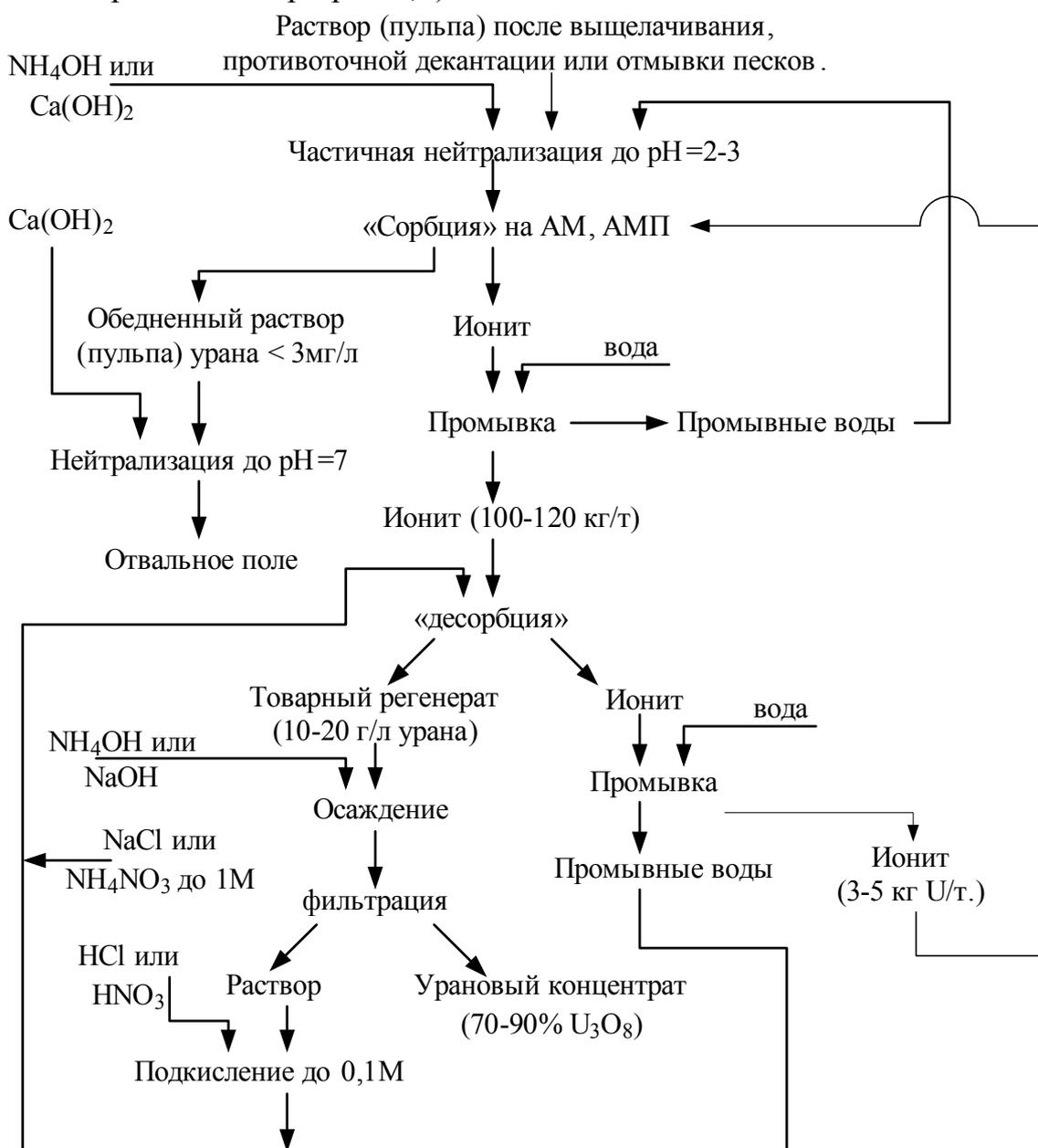


Рис. 7.14. Технологическая схема анионообменного извлечения урана из сернокислых растворов (пульп).

Очень вредно на процессе ионного обмена сказывается отравление

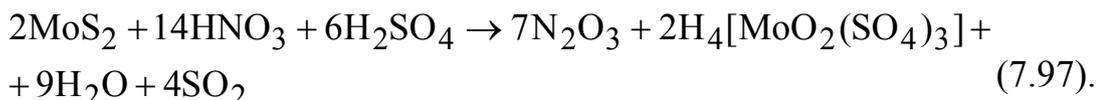
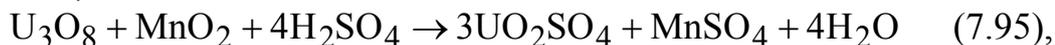
смолы кремниевой кислотой. Так, на одном из заводов за год работы содержание  $\text{SiO}_2$  в анионите ВП-1Ап достигло 28% масс., при этом емкость по урану снизилась на 13%. Для удаления кремнекислоты смола обрабатывалась раствором щелочи (10–15 г/л) в присутствии защитной добавки сульфата натрия в течение 3 часов при отношении Т:Ж = 1:3. Затем смола отмывалась от щелочи последовательно 10%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и водой.

В ЮАР комплексный анион  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$  удалялся раствором роданида аммония или горячим раствором нитрита натрия ( $\text{NaNO}_2$ ). Сера со смолы снималась промывкой раствором  $\text{NaOH}$ , содержащим сульфид натрия.

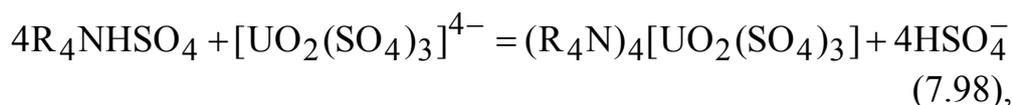
### 7.2.2.3. РАЗДЕЛЕНИЕ УРАНА И МОЛИБДЕНА С ПОМОЩЬЮ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Во многих рудах уран и молибден присутствуют совместно. Часто гидротермальные руды урана ассоциируются с сульфидами, среди которых может быть и молибденит ( $\text{MoS}_2$ ). Молибденит вскрывается труднее, чем настуран. Для вскрытия молибденита необходима более высокая остаточная кислотность (30–60 г/л) против 10–15 г/л для настурана. Значение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) при окислении молибденита более высокое: 0,71–0,72 В против 0,45 В при окислении урана.

При применении в качестве окислителя пиролюзита для создания более высокого значения ОВП приходится увеличивать расход пиролюзита, при этом может наблюдаться сорбция урана на избытке пиролюзита. Поэтому для окисления молибденита приходится применять азотную кислоту, что вызывает выделение оксидов азота. Для уменьшения расхода азотной кислоты и сокращения выделения оксидов азота можно провести ступенчатое окисление: сначала уран и легко окисляющиеся примеси, например,  $\text{Fe}^{2+}$ , окислить с помощью пиролюзита, а затем молибденит – азотной кислотой:



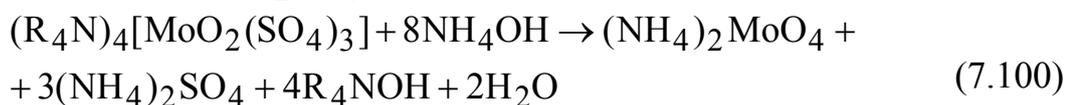
При «сорбции» на анионитах (АМ, АМП, ВП-1 Ап и др.) уран и молибден извлекаются в виде аналогичных сульфатных комплексных анионов:



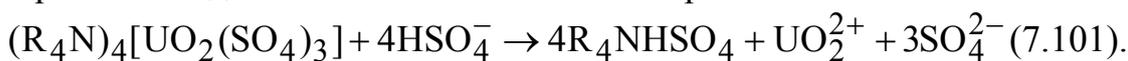
«Десорбцию» урана и молибдена можно провести 15% раствором серной кислоты путем сдвига равновесия данных реакций влево при повышении концентрации иона бисульфата.

Разделение урана и молибдена можно осуществить путем осаждения диураната аммония из товарного регенерата, при этом молибден останется в растворе в виде молибдата аммония. Но такой процесс экономически невыгоден из-за большого расхода аммиака на нейтрализацию серной кислоты. Выгоднее отделить уран от молибдена путем отдельной «десорбции».

Сначала со смолы снимается молибден при обработке ее раствором, содержащим 13%  $(NH)_2SO_4$  и 3–10%  $NH_4OH$ :



Уран впоследствии снимается 15%-ной серной кислотой:



Один из вариантов технологической схемы переработки уран-молибденовых руд приведен на рис. 7.15.

Первая стадия выщелачивания проводится при температуре 60–80°C в течение 3 часов, окисление ступенчатое: сначала пиролюзитом для окисления урана и  $Fe^{2+}$  при ОБП 0,5–0,6 В, а затем азотной кислотой при ОБП 0,71–0,72 В для окисления молибденита, отношение Т:Ж=1:(1,5–2), остаточная кислотность 30–60 г/л. Используя повышенную остаточную кислотность, можно провести выщелачивание чисто урановой руды; количество руды должно быть таким, чтобы остаточная кислотность после второй стадии выщелачивания составляла 10–15 г/л. Для удаления крупной фракции твердой фазы, оказывающей наиболее сильное абразивное действие на смолу, пульпа после выщелачивания направляется в каскад из четырех классификаторов, где осуществляется противоточное движение отмываемых песков и промывной воды.

Иловая фракция, содержащая 8–10% твердой фазы с крупностью частиц меньше 43 микрон, нейтрализуется известковым молоком до рН=1,2–1,5, более высокое значение рН опасно из-за возможного отравления смолы ванадат-ионом и молибдат-ионом.

После этого пульпа направляется на совместную «сорбцию» урана и

молибдена на смоле с пиридиновым основанием (АМП), которая осуществляется в каскаде из 11 пачуков, причем время прохождения пульпы через каскад составляет 10 часов, а время прохождения смолы – 80 часов.

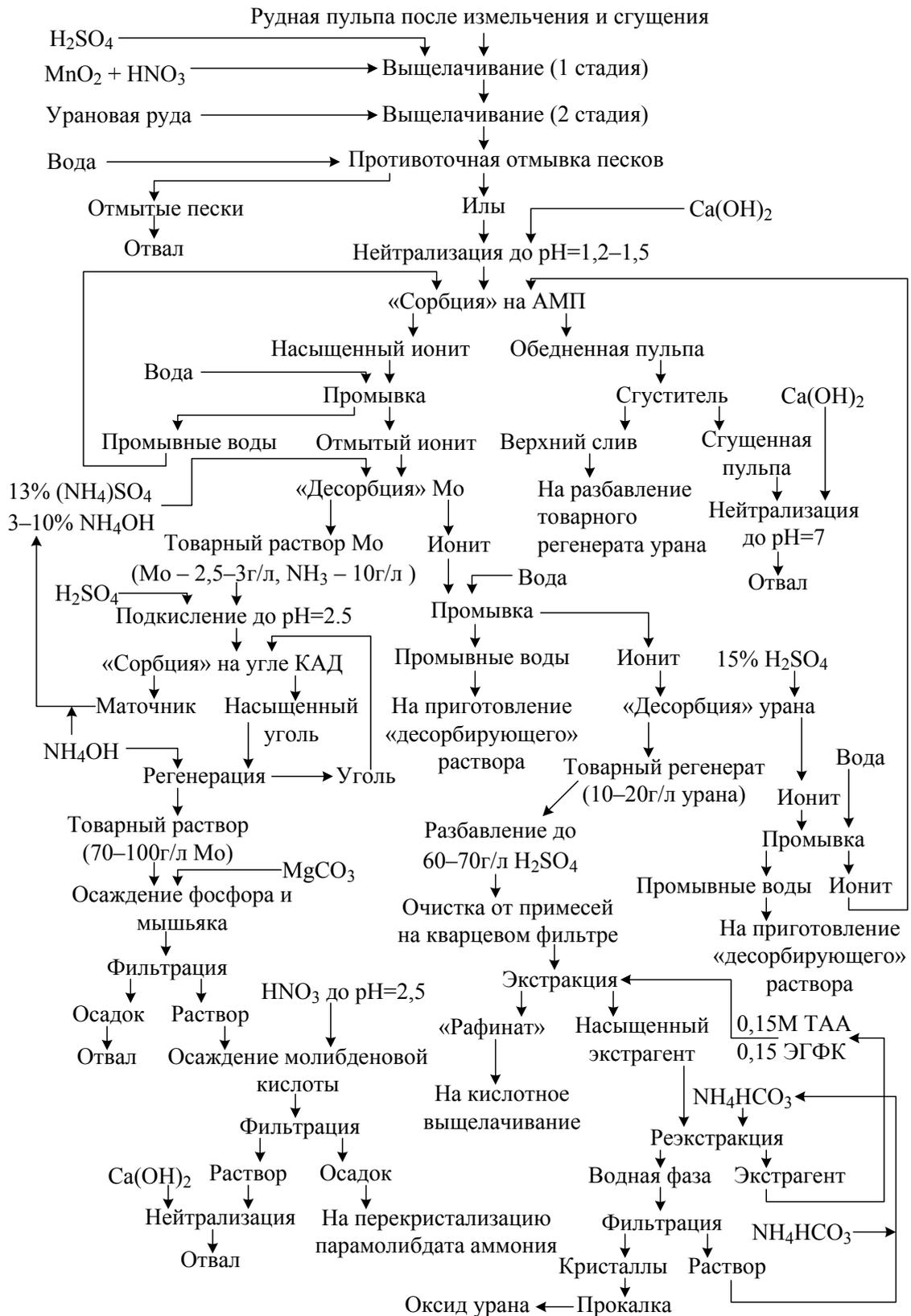


Рис. 7.15. Технологическая схема переработки уран-молибденовых руд. После «сорбции» содержание урана в пульпе уменьшается до 5 мг/л, а

молибдена – до 6 мг/л. Обедненная пульпа поступает в сгуститель, откуда сгущенная пульпа, содержащая 50–60% твердой фазы, после нейтрализации перекачивается на отвальное поле, а верхний слив может быть использован для разбавления кислого регенерата урана. Насыщенный ионит отмывается водой от пульпы, пульпа и промывные воды возвращаются на «сорбцию». Отмытый ионит, содержащий около 55 кг урана и 25 кг молибдена на тонну смолы, направляется на «десорбцию» молибдена, осуществляемую раствором, содержащим 13% сульфата аммония и 3–10% раствора аммиака.

«Десорбция» молибдена осуществляется в каскаде из трех колонн непрерывной «сорбции» с пневматической разгрузкой (КНСПР), где обеспечивается противоток смолы и регенерирующего раствора (устройство аппаратов ионообменных процессов рассмотрено в разделе 7.2.2.5).

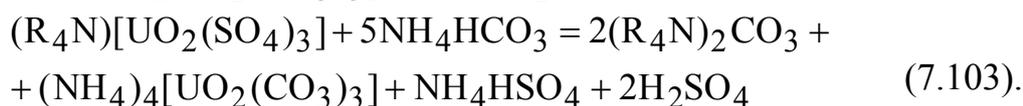
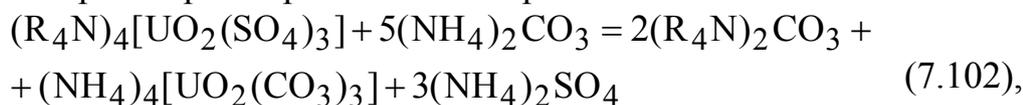
Общее время регенерации – 16 часов, соотношение объемов смолы и регенерирующего раствора – 1:2,5. Полученный товарный раствор молибдена содержит 2,5–3 г/л молибдена и аммиака 10 г/л. Для концентрирования молибдена можно произвести его адсорбцию на активированном угле марки КАД после подкисления молибденового раствора до  $\text{pH}=2,5$  для образования молибденовой кислоты. После регенерации активированного угля, производимой раствором аммиака, раствор содержит уже 70–100 г/л молибдена. Этот раствор очищается от фосфора и мышьяка путем осаждения фосфата и арсената магния, производимого с помощью карбоната магния. Из очищенного раствора осаждается молибденовая кислота, которая растворяется аммиаком, после перекристаллизации получается товарный продукт в виде парамолибдата аммония. Ионит, освобожденный от молибдена, после отмывки от регенерирующего раствора направляется на «десорбцию» урана. Ее можно осуществить 15%-ной серной кислотой. Процесс проводится в противоточном каскаде колонн, общее время регенерации 25–30 часов при соотношении объемов смолы и регенерирующего раствора 1:2. Ионит после отмывки от регенерирующего раствора возвращается на совместную «сорбцию» урана и молибдена. Концентрация урана в полученном товарном регенерате составляет 8–10 г/л. Серьезной задачей является осуществление использования серной кислоты, содержание которой в товарном регенерате составляет 120 г/л.

Регенерат разбавляется верхним сливом сгустителя до концентрации серной кислоты 60–70 г/л и после очистки от механических примесей на кварцевом фильтре направляется на экстракционное извлечение урана, которое осуществляется смешанным экстрагентом: 0,15М раствором

триалкиламина и 0,15М раствором ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в «керосине». После экстракции урана «рафинат», содержащий 60–70 г/л серной кислоты, может быть использован для кислотного выщелачивания урановой руды.

Уран из насыщенного экстрагента извлекается с помощью твердофазной реэкстракции концентрированным раствором карбоната или бикарбоната аммония. Отфильтрованные кристаллы трикарбонатного комплекса уранила и аммония после сушки и прокалки перерабатываются на оксиды урана, а карбонатный раствор возвращается на реэкстракцию. Сернокислотный вариант «десорбции» урана имеет смысл тогда, когда мы имеем возможность использовать «рафинат» экстракции на кислотное выщелачивание.

Возможен и более «мягкий» вариант «десорбции» урана с применением растворов карбоната и бикарбоната аммония:



Преимуществом этого варианта является то, что после ионообменных процессов целесообразен карбонатный аффинаж урана.

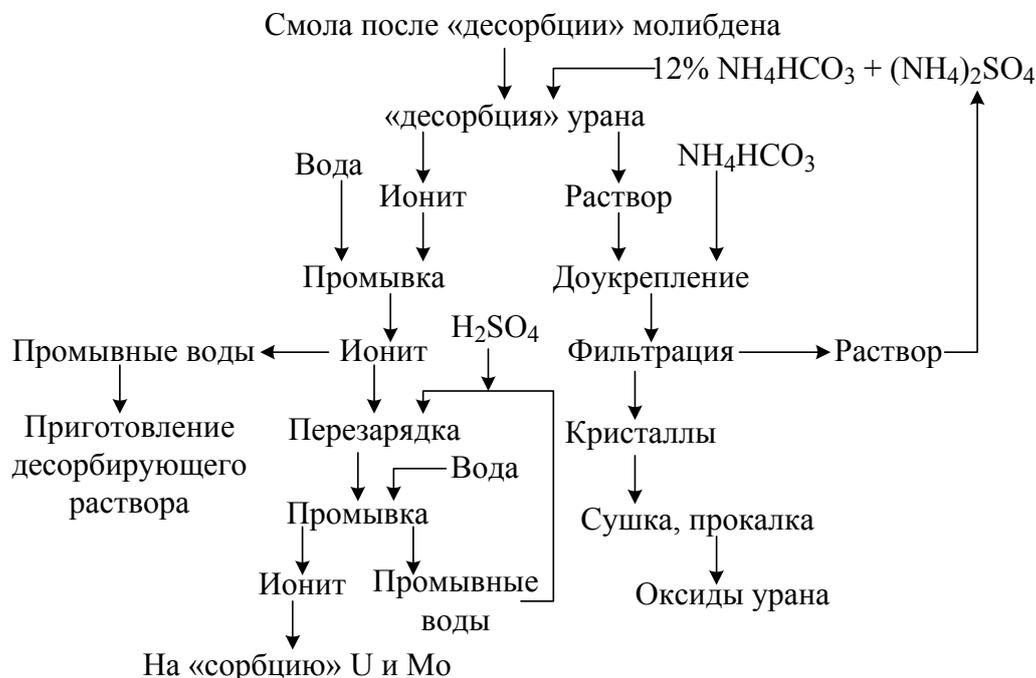


Рис. 7.16 Технологическая схема карбонатной регенерации анионита.

Перед возвращением ионита в цикл необходимо произвести

перезарядку смолы в бисульфатную форму путем обработки серной кислотой:



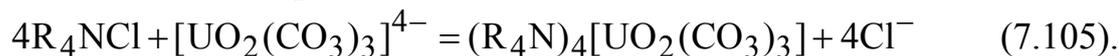
Окончание предыдущей технологической схемы при применении карбонатной регенерации анионита приведено на рис. 7.16.

#### 7.2.2.4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ АНИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

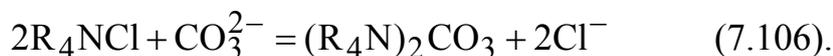
После карбонатного выщелачивания уран находится в растворе в виде комплексного аниона  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ . Поскольку константа стойкости этого аниона  $2 \cdot 10^{18}$ , то есть на 15 порядков больше, чем константа стойкости сульфатных анионных комплексов, то нет смысла говорить о существовании подвижного равновесия между катионом  $UO_2^{2+}$  и анионом  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ , катион  $UO_2^{2+}$  практически отсутствует. Поэтому для извлечения урана из карбонатных растворов можно использовать только аниониты. Выбор анионитов ограничен в связи с тем, что среда – щелочная. Мы можем использовать только сильноосновные аниониты, работающие при всех значениях pH.

В США использовали для извлечения урана из карбонатных растворов сильноосновный анионит IRA-400 (аналог этой смолы у нас – АМ).

В связи с большим зарядом карбонатного комплексного аниона процесс извлечения урана идет селективно:



Однозарядный анион алюмината практически не «сорбируется». При избытке соды практически не «сорбируются» ванадат-ион и фосфат-ион. Емкость смолы по урану падает с увеличением избыточной концентрации соды в исходном растворе, что объясняется конкуренцией карбонат-иона:



Снижение емкости смолы IRA-400 (полная емкость 3,33 мг-экв/г) от повышения концентрации соды при исходной концентрации раствора 0,5 г/л по  $U_3O_8$  можно проиллюстрировать таблицей 7.5.

При остаточной карбонатности 20–40 г/л емкость по урану составляет 175–140 мг  $U_3O_8$ /г, что несколько больше, чем для сильноосновных смол при извлечении урана из сернокислых растворов. Присутствие соды хотя несколько снижает емкость по урану, но зато

способствует вытеснению из смолы ванадат- и фосфат-ионов. Обедненный раствор после «сорбции» урана можно повторно использовать для карбонатного выщелачивания «Десорбция» урана производится 2М раствором NaCl или NaNO<sub>3</sub>, содержащим 5 г/л Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Концентрация урана в товарном регенерате составляет ~25 г/л, что примерно в 50 раз больше, чем в исходном растворе. Из товарного регенерата путем химического осаждения можно получить концентрат, содержащий более 90% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Таблица 7.5

Зависимость емкости по урану анионита IRA-400  
от концентрации соды

Концентрация Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , г/л	1	5	10	30	50	100
Емкость по урану, мг U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> /г	274	200	191	163	130	100

Следует отметить, что растворы, получаемые при регенерации анионитов по кислотной и карбонатной линиям, по содержанию урана и примесей близки друг к другу. Тем самым нивелируется такое преимущество карбонатного выщелачивания, как его селективность. Поэтому кислотное выщелачивание имеет более широкое распространение, чем карбонатное. Кислотное выщелачивание применяется для вскрытия всех руд, кроме высококарбонатных, кислотное выщелачивание которых требует слишком большого расхода серной кислоты.

На большинстве американских и канадских заводов после карбонатного выщелачивания уран осаждался едким натром. Ионнообменное извлечение урана из карбонатных растворов в контейнерных аппаратах использовалось на заводе «Монтиселло», остановленном в 1960 г., а так же на заводе «Моаб» до 1975 г. В процессе реконструкции завода отказались от «сорбции» из карбонатных пульп и перешли на прямое осаждение урана сначала едким натром, а на втором этапе безводным аммиаком с добавлением пероксида водорода [45, стр. 127–128].

#### 7.2.2.5. АППАРАТУРА ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Ионный обмен может осуществляться в статических и динамических условиях.

Статический метод заключается в перемешивании раствора с определенным количеством ионита до достижения состояния ионообменного равновесия с последующим разделением фаз

фильтрацией или центрифугированием. Этот метод требует многократного повторения операций в соответствии с необходимым числом ступеней ионного обмена.

Динамический метод состоит в пропускании раствора через ионообменную колонну с неподвижным слоем ионита. В этом случае ионит сначала насыщается извлекаемым компонентом в слоях при входе раствора, затем слой насыщения постепенно продвигается по направлению к выходу.

При фильтрации раствора через слой ионита условия более благоприятные, чем при статическом методе, так как раствор по мере продвижения вдоль колонны соприкасается с новыми слоями неиспользованного ионита, что обеспечивает полное поглощение извлекаемого металла. В динамических условиях более полно используется обменная емкость ионита, так как удаление вытесняемых ионов с потоком раствора смещает равновесие ионного обмена в сторону поглощения извлекаемого иона.

На сорбцию в динамических условиях влияют статические факторы (параметры ионообменного равновесия), кинетические факторы (скорость обмена) и скорость движения раствора. Одновременный их учет дает динамику сорбции.

Н.А. Шилов развил представление о двух периодах сорбции в динамических условиях: 1) периоде формирования фронта равных концентраций (работающего слоя)  $\tau_0$ ; 2) периоде параллельного переноса фронта равных концентраций,  $\tau_{\text{пар}}$ .

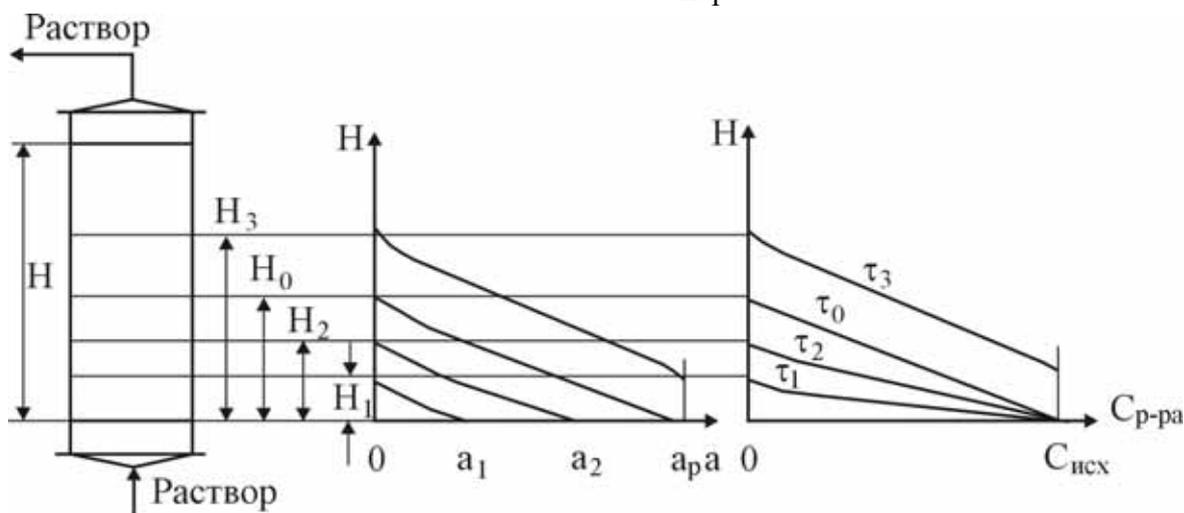


Рис. 7.17. Схема формирования фронта равных концентраций в неподвижном слое зернистого сорбента.

На рис. 7.17 приведена схема формирования фронта равных концентраций в неподвижном слое ионита. В момент времени  $\tau_1$

начальный слой ионита насыщен поглощаемым ионом до емкости  $a_1$ , а просок извлекаемого иона наблюдается при высоте слоя ионита менее  $H_1$ , при  $\tau_2$  начальный слой ионита насыщен до емкости  $a_2$ , просок происходит в слое ионита менее  $H_2$ , наконец, при времени  $\tau_0$  начальный слой ионита насыщен до емкости  $a_p$ , равновесной с исходной концентрацией раствора  $C_{исх}$ , в слое ионита высотой  $H_0$  концентрация извлекаемого иона изменяется от  $C_{исх}$  до 0. Рабочий слой ионита ( $H_0$ ) сформирован. Далее происходит параллельный перенос образованного фронта концентраций. К моменту времени  $\tau_3$  до равновесной емкости насыщен слой ионита  $H_1$ , просок наблюдается при высоте слоя ионита менее  $H_3$ .

Полное время ( $\tau$ ) работы слоя ионита высотой  $H$  будет равно сумме времени формирования фронта концентраций ( $\tau_0$ ) и времени параллельного переноса фронта концентраций ( $\tau_{пар}$ ):

$$\tau = \tau_0 + \tau_{пар} = \tau_0 + (H - H_0) / U \quad (7.107.),$$

где  $U$  – скорость перемещения фронта концентраций, ее величина определяется равновесной емкостью ионита, скоростью течения раствора и исходной концентрацией извлекаемого вещества в растворе.

Величина, обратная скорости параллельного передвижения фронта  $K = 1/U$  называется коэффициентом защитного действия и представляет собой время, в течение которого слой ионита высотой 1 м полностью насыщается извлекаемым веществом. Величину  $K$  можно вычислить, исходя из уравнения материального баланса:

$$F \cdot 1\text{м} \cdot a_p = V \cdot K \cdot C_{исх} \quad (7.108),$$

здесь  $F$  – площадь поперечного сечения колонны,  $\text{м}^2$ ,  $V$  – объемная скорость подачи раствора,  $\text{м}^3 / \text{час}$ ,  $K$  – время насыщения слоя ионита высотой 1 м, часы. Так как  $V = F \cdot \omega$  ( $\omega$  – скорость движения раствора,  $\text{м}/\text{час}$ ), то

$$K = a_p / \omega \cdot C_{исх} \quad (7.109).$$

Перепишем уравнение (7.107), используя определение  $K=1/U$ ,

$$\tau = \tau_0 + K(H - H_0) = \tau_0 + KH - KH_0 = KH - \theta \quad (7.110),$$

где  $\theta = KH_0 - \tau_0$  – потеря времени защитного действия ионита.

Причины появления потери времени защитного действия следующие:

- 1) ионообменное равновесие устанавливается не мгновенно, часть извлекаемого вещества, не успев насытить первый слой,

поглощается в последующих;

2) наблюдается канальный проскок раствора, связанный с неравномерностями укладки зерен ионита;

3) «стенной» эффект – более быстрое продвижение потока у стенок.

Для определения времени защитного действия слоя ионита нужно найти высоту рабочего слоя ионита  $H_0$ .

При внешнедиффузионной кинетике процесса скорость изменения концентрации извлекаемого вещества в растворе по высоте рабочего слоя ионита описывается уравнением:

$$dC / d\tau = -\beta_1(C - C_{\text{пр}}) \quad (7.111),$$

где  $\beta_1$  – кинетический коэффициент внешней диффузии,  $C_{\text{пр}}$  – концентрация извлекаемого вещества в растворе при проскоке, близкая к 0.

$$\frac{dC}{C - C_{\text{пр}}} = -\beta_1 d\tau, \text{ так как } C \gg C_{\text{пр}}, \text{ то } \int_{C_{\text{исх}}}^{C_{\text{пр}}} \frac{dC}{C} = -\int_0^{\tau_0} \beta_1 d\tau.$$

$$\ln \frac{C_{\text{пр}}}{C_{\text{исх}}} = -\beta_1 \tau \quad (7.112).$$

За время  $\tau$  уменьшение концентрации урана от  $C_{\text{исх}}$  до  $C_{\text{пр}}$  происходит в слое ионита высотой  $H_0$ , следовательно  $\tau = \frac{H_0}{\omega}$  и

$$\ln \left( \frac{C_{\text{исх}}}{C_{\text{пр}}} \right) = -\frac{\beta_1 H_0}{\omega}, \text{ отсюда}$$

$$H_0 = \frac{\omega}{\beta_1} \cdot \ln \left( \frac{C_{\text{исх}}}{C_{\text{пр}}} \right) \quad (7.113).$$

Время формирования фронта равных концентраций тем больше, чем больше емкость ионита, чем меньше исходная концентрация извлекаемого вещества в растворе и кинетический коэффициент внешней диффузии, то есть  $\tau_0 = a_p / (\beta_1 \cdot C_{\text{исх}})$ . Тогда

$$\theta = KH_0 - \tau_0 = \frac{a_p}{\omega C_{\text{исх}}} \cdot \frac{\omega}{\beta_1} \ln \frac{C_{\text{исх}}}{C_{\text{пр}}} - \frac{a_p}{\beta_1 C_{\text{исх}}} = \frac{a_p}{\beta_1 C_{\text{исх}}} \left( \ln \frac{C_{\text{исх}}}{C_{\text{пр}}} - 1 \right) \quad (7.114)$$

Итак, время защитного действия слоя ионита

$$\tau = \frac{a_p}{\omega \cdot C_{исх}} \cdot H - \frac{a_p}{\beta_1 C_{исх}} \left( \ln \frac{C_{исх}}{C_{пр}} - 1 \right) \quad (7.115).$$

Кинетический коэффициент внешней диффузии можно определить по эмпирическому уравнению:

$$\beta_1 = D\omega^{0,5} / d^{1,5} \quad (7.116),$$

где  $d$  – диаметр зерна ионита, м;  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии, его можно определить по уравнению (5.36), для диффузии в пленке  $D = (10^{-8} - 10^{-9}) \text{ м}^2 / \text{с}$ .

С увеличением скорости пропускания раствора кинетический коэффициент внешней диффузии возрастает медленнее, чем высота рабочего слоя ( $\beta_1 \sim \omega^{0,5}$ , а  $H_0 \sim \omega^1$ ). Поэтому при увеличении скорости пропускания раствора коэффициент использования емкости ионита уменьшается. При размере зерен ионита 0,4–2 мм скорость подачи раствора выбирают в пределах 5–10 м/час.

Поперечное сечение колонны (а значит и ее диаметр) определяется по соотношению  $V = F \cdot \omega$ . Если мы под  $F$  понимаем все сечение колонны, то  $\omega$  тогда будет фиктивной скоростью подачи раствора. Соотношение между фиктивной и действительной скоростью движения раствора дается соотношением

$$\omega_{действ} = \omega_{фискт} / \varepsilon \quad (7.117),$$

где  $\varepsilon$  – пористость слоя ионита, для сферических зерен пористость неподвижного слоя колеблется от 0,26 до 0,48, составляя в среднем 0,4. Тогда действительная скорость превышает фиктивную в 2,5 раза. Именно действительная скорость должна составлять 5–10 м/час.

Время защитного действия слоя ионита принимают равным 24 часа (или рабочей смене), при этом учитывают время, необходимое на регенерацию ионита (промывку, взрыхление и «десорбцию»), то есть  $\tau = (24 - \tau_{рег})$  часов. Обычно  $\tau_{рег}$  составляет 2–6 часов.

По величине  $\tau$  определяют суммарную высоту слоя ионита  $H$ . Она включает в себя высоту рабочего слоя  $H_0$  и высоту слоя  $\Delta H$ , насыщенного сорбируемым веществом до  $a_p$ , то есть  $H = H_0 + \Delta H$ .

По окончании определенного промежутка времени (смены, суток) насыщенный слой сорбента должен выводиться из цикла сорбции на регенерацию, поэтому величина  $\Delta H$  должна соответствовать одному колонному аппарату. При этом число колонн в системе составляет:

$$n = H / \Delta H = (\Delta H + H_0) / \Delta H = 1 + H_0 / \Delta H \quad (7.118)$$

Для ориентировочной оценки соотношения между высотой и диаметром сорбционной колонны пользуются эмпирической формулой

$$h = 2,6D_k^{0,25} \quad (7,119),$$

где  $h$  и  $D_k$  – высота и диаметр колонны, м [36,стр. 65–67].

Извлечение урана из растворов может производиться как периодически, так и непрерывно.

Рассмотрим устройство ионообменной колонны периодического действия (рис. 7.18).

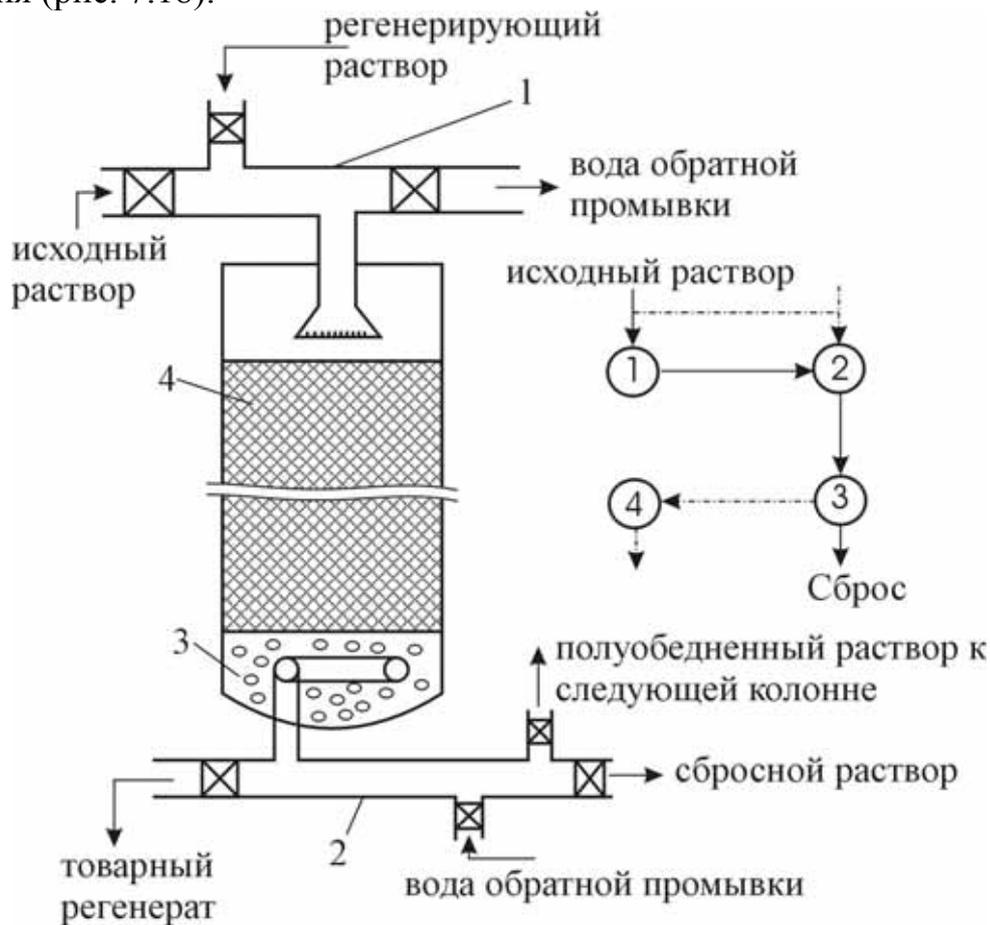


Рис 7.18. Ионообменная колонна периодического действия  
1 – верхняя гребенка; 2 – нижняя гребенка; 3 – гравий; 4 – слой ионита.

В нижней части колонны в гравийной насыпке находится кольцо из перфорированной трубы, через которую отводится обедненный раствор к следующей колонне или на сброс, товарный регенерат, а также подводится вода для промывки смолы от исходного раствора перед регенерацией ее. На гравий насыпается слой ионита. В верхней части колонны имеется распределительное устройство для подачи исходного раствора, регенерирующего раствора, а также для отвода воды обратной промывки. Несколько таких колонн объединяются в цикл с кольцевой

обвязкой трубопроводов (на нашем рисунке цикл состоит из 4 колонн). Когда раствор пропускается последовательно через 1, 2 и 3 колонны, 4-я колонна находится на регенерации смолы. Перед наступлением проскока урана из 3-й колонны исходный раствор перемещается на 2-ю колонну, за 3-й колонной подключается 4-я со свежерегенерированной смолой, а 1-я колонна ставится на регенерацию.

Данная колонна может работать только на растворах и не годится для переработки пульпы. Основным недостатком этой системы является периодичность процесса, необходимость проведения соответствующих переключений потоков, которые производятся тем чаще, чем выше солесодержание перерабатываемых растворов.

Поэтому такие колонны остались там, где переключения потоков проводятся реже, например, для обессоливания речной воды на АЭС, для обезвреживания сточных вод с малым солесодержанием.

Для извлечения урана из растворов подземного выщелачивания широкое применение нашли сорбционные напорные колонны (СНК) диаметром около 3 м и высотой ~10 м (рис. 7.19).

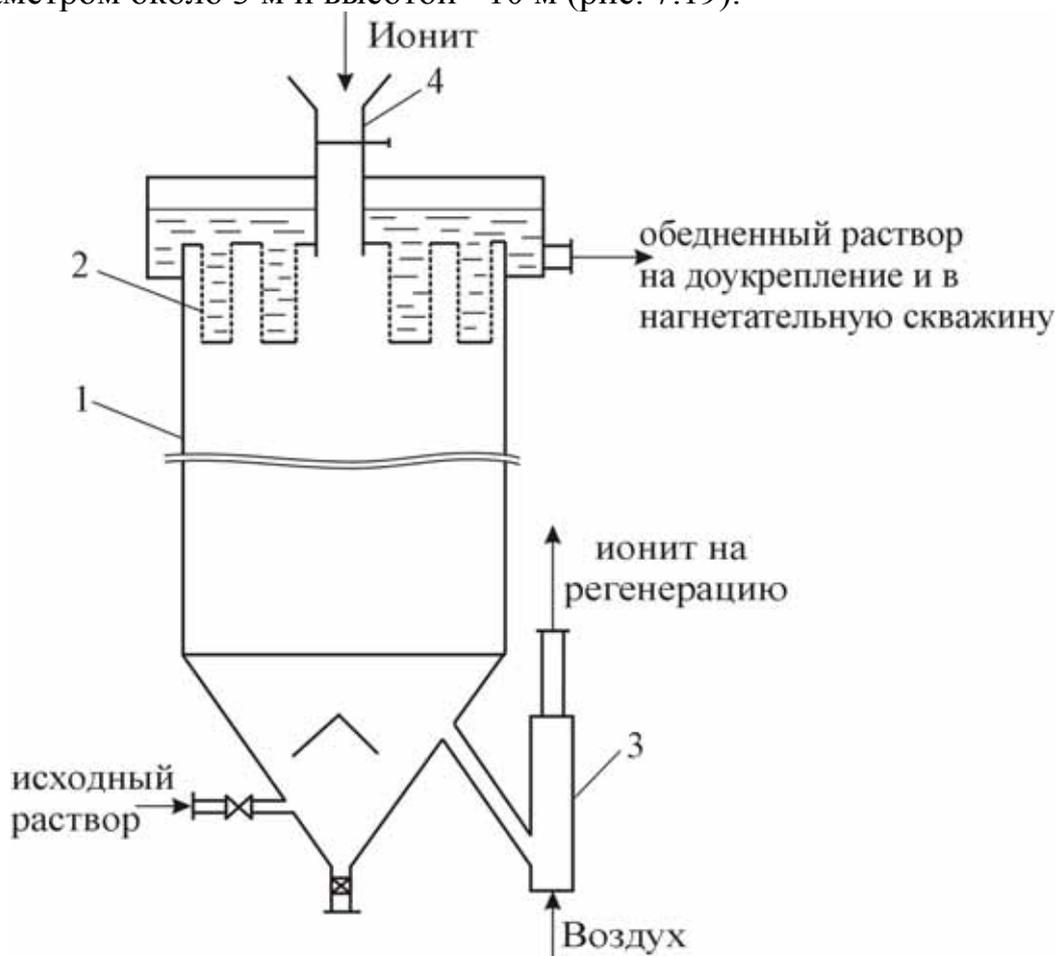


Рис. 7.19. Сорбционная напорная колонна (СНК).

1 – корпус; 2 – фильтры; 3 – аэрлифт; 4 – загрузочный бункер ионита.

Исходный раствор под давлением подается в нижнюю часть колонны и продвигается вверх навстречу потоку смолы. В верхней части колонны раствор проходит фильтрующие патроны, которые задерживают смолу, направляется на доукрепление кислотой и затем закачивается в нагнетательную скважину.

При работе колонны в ней одновременно находятся три слоя ионита. В верхней части колонны – слой свежего ионита, который обеспечивает снижение концентрации урана в обедненном растворе до 1–3 мг/л, в средней части колонны формируется фронт рабочих концентраций, высота фронта зависит от емкости ионита, концентрации урана в растворе, скорости движения раствора (25–35 м/час), она составляет 5–6 м. В нижней части колонны собирается слой насыщенного ионита.

Колонна работает в полунепрерывном режиме. Периодически при кратковременном прекращении подачи исходного раствора в аэрлифт подается воздух и из колонны удаляется определенная порция насыщенного ионита, которая направляется на регенерацию. После этого открывается шибер на бункере смолы и в колонну подается свежая смола объемом, равным объему удаленной порции. После этого возобновляется подача исходного раствора в колонну. При этих операциях фронт рабочих концентраций удерживается в средней части колонны.

Для регенерации ионита часто используются колонны непрерывной «сорбции» с пневматической разгрузкой КНСПР (рис. 7.20).

Смола из бункера периодически подается в нижнюю часть колонны, в верхнюю часть колонны через кольцевой распределитель подается регенерирующий раствор. В колонне организуется противоточное движение смолы и регенерирующего раствора. Через заданный промежуток времени под конусное днище подается определенный объем воздуха. Воздух вытесняет часть раствора вверх. Раствор поднимает слой смолы, часть его вместе с регенерирующим раствором переливается через порожек и подается на грохот, где регенерирующий раствор отделяется от смолы и возвращается в колонну, а смола направляется на «сорбцию» или в следующую колонну, если регенерация осуществляется в каскаде из нескольких колонн КНСПР. В каскаде сохраняется противоточное движение смолы и регенерирующего раствора.

Большой интерес представляет аппаратура, позволяющая извлекать уран не только из растворов, но и непосредственно из пульп после выщелачивания. «Сорбция» урана из пульп позволяет устранить дорогостоящую операцию фильтрования или четырехступенчатую декантацию, где используются 4 громоздких сгустителя.

Процесс «сорбции» урана из пульпы можно осуществить или контейнерным способом, или в противоточном каскаде аппаратов со взвешенным слоем смолы.

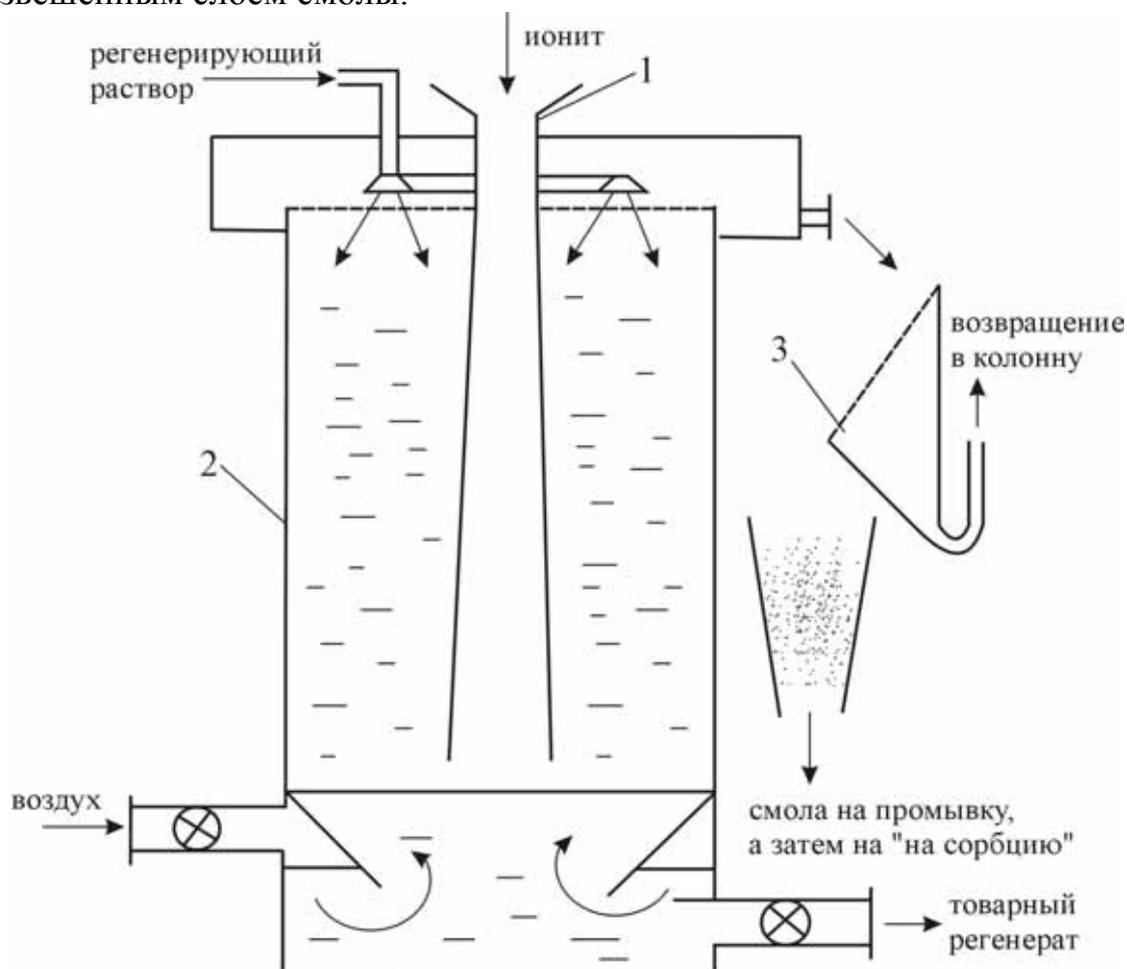


Рис. 7.20. Колонна КНСИР

1 – бункер насыщенного ионита; 2 – корпус; 3 – грохот.

Контейнерный метод, разработанный в США, состоит в следующем. Грубозернистая смола (размером частиц 0,8–1,6 мм) вносится непосредственно в неосветленную пульпу в сетчатых корзинах (контейнерах), которые совершают возвратно-поступательное движение по вертикали. Пульпы могут содержать до 10% твердых частиц размером менее 43 микрон. В этом случае четырехступенчатая противоточная декантация может быть заменена отделением песков и их противоточной отмывкой в каскаде из 4 классификаторов или на гидроциклонах. Удаление абразивной песковой фракции уменьшает истирание смолы. Стандартные ванны изготавливаются с двумя или четырьмя перемещающимися корзинами. Амплитуда колебаний корзин составляет  $1/3$  высоты ванны, частота – 15 колебаний в минуту. При

движении корзины вниз смола разрыхляется и находится во взвешенном состоянии, при обратном движении – уплотняется. Возвратно-поступательные движения корзины предотвращают оседание твердых частиц пульпы на дно ванны.

Такие ванны соединяются в батарею, причем перемещение пульпы (или «десорбирующего» раствора) из одной ванны в другую осуществляется при помощи системы аэрлифтов. На одном из заводов полный цикл «сорбции-десорбции» осуществлялся в 14 ваннах, в 6 ваннах – «сорбция», в других 6 – «десорбция», 2 ванны – резервные, служащие для переключения ванн из «сорбционной» цепи в «десорбционную» и наоборот. В каждую ванну помещается по 4 сетчатых корзины 1,8×1,8×1,8 м, в которые помещается по 1,4 м<sup>3</sup> смолы в набухшем состоянии (рис. 7.21). Оптимальное значение рН=1,5.

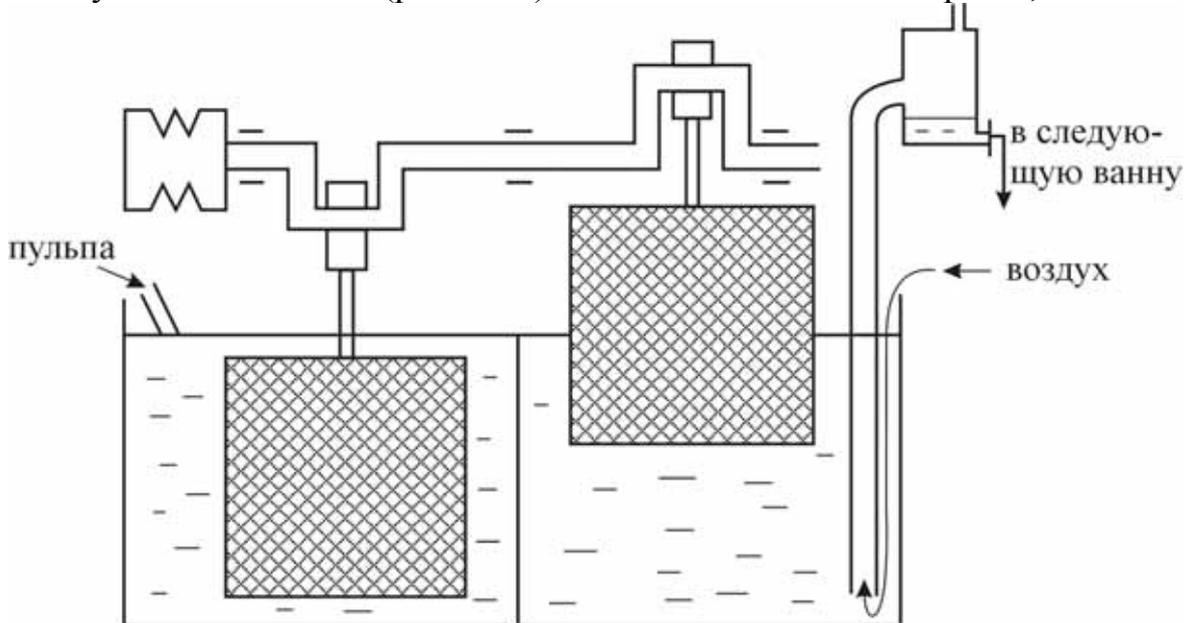


Рис 7.21. Ванна для «сорбционного» извлечения урана из пульпы.

При переработке карнотитовых песчаников с содержанием урана 0,3% масс. емкость смол IRA-400 и дауэкс-1 составила 100 кг урана на тонну.

Извлечение урана из пульпы – более 99%. За два года работы общие потери смолы составили 23%, емкость смолы снизилась лишь на 10%. Таким образом, срок службы смолы составляет около 4 лет (коэффициент использования оборудования за 2 года составил 0,45).

Существенным недостатком данной модели является необходимость периодического переключения ванн из одной цепи в другую. Это обстоятельство и объясняет отход от этой модели.

В нашей промышленности разработан более совершенный непрерывный противоточный процесс в колоннах со взвешенным слоем смолы – в каскаде ионообменных «пачуков», один из которых изображен на рис 7.22.

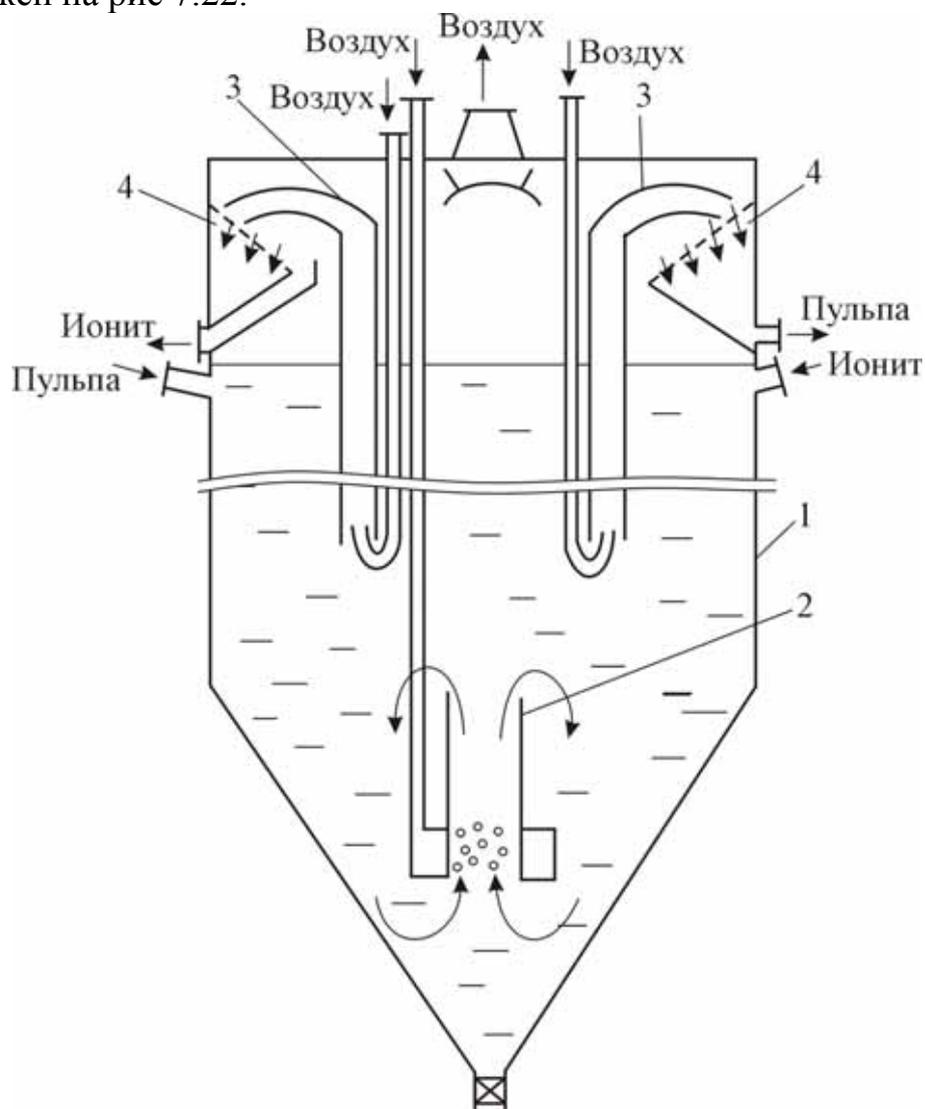


Рис. 7.22. Ионообменный пачук.

1 – корпус; 2 – дефлектор; 3 – аэрлифты; 4 – грохоты.

Пачук представляет собой цилиндрический аппарат диаметром 3–6 м и высотой 10–20 м. В нижней части находится коническое днище с углом конуса  $60^\circ$  для предотвращения накопления твердых частиц на днище. Для обеспечения взвешенного состояния пульпы и смолы устанавливается циркулятор с воздухораспределителем. Диаметр циркулятора составляет 10–20% диаметра пачука, высота циркулятора – до  $1/3$  высоты слоя пульпы, нижний край циркулятора устанавливается на расстоянии не более 0,5 м от низа аппарата. Для перемешивания

смолы и пульпы в циркулятор подается воздух в количестве 4–8 м<sup>3</sup>/час на каждый кубометр пульпы. Для организации противоточного движения смолы и пульпы в верхней части пачука устанавливаются дренажные сетки, на которые с помощью аэролифтов подается смесь смолы и пульпы. Раствор с твердыми частицами пульпы проходит через сетки в ящики, откуда самотеком перемещается в следующий аппарат. Частички смолы скатываются с сетки обратно в аппарат или в желоб, откуда перемещаются в другой аппарат навстречу потоку пульпы. Количество сеток, работающих на выдачу пульпы и смолы, определяется отношением времени пребывания пульпы и смолы в аппарате. Так, при отношении времен 1:5 из 12 сеток 10 работают на выдачу пульпы, а 2 – на выдачу смолы. Для распределения потока пульпы по сеткам используются или трубный, или щелевой делители пульпы. В каскаде «сорбции» устанавливаются 8–12 ионообменных пачуков, в каскаде «десорбции» – или 4–6 пачуков меньшего размера, или другие аппараты (например, колонны КНСПР). Между каскадами «сорбции» и «десорбции» устанавливаются промывные колонны с противоточным движением смолы и воды.

Промывные воды, снимающие пленки исходной пульпы со смолы, возвращаются на «сорбцию», а промывные воды, снимающие со смолы пленки «десорбирующего» раствора, используются для приготовления регенерирующих растворов.

Для уменьшения истирания смолы из пульпы удаляется песковая фракция, оказывающая наибольшее абразивное действие. Для этого пульпа после выщелачивания направляется на противоточную отмывку песков в каскад из 4 классификаторов, где осуществляется противоточное движение песков и промывной воды. Интенсивное перемешивание пульпы и смолы в пачуке уменьшает срок службы смолы по сравнению с контейнерным способом. В каскаде пачуков за месяц стирается 3% смолы, то есть срок службы смолы составляет 33 месяца.

Внедрение процесса сорбции из пульп позволило на 5–10% повысить извлечение урана, снизить в 2–3 раза энергозатраты, в 3–4 раза повысить производительность труда, сэкономить многие миллионы квадратных метров фильтрующих тканей и сотни тысяч тонн кислот, щелочей, в несколько раз увеличить мощность предприятий. По существу создана действительно непрерывная во всех ее звеньях технология с полной и комплексной автоматизацией процесса, высокопроизводительные аппараты большой единичной мощности с механическим и пневматическим перемешиванием для пульп высокой плотности, а также аппараты для непрерывной регенерации

насыщенного ионита. Резко (в 2–3 раза) сократилось водопотребление, реализована полностью замкнутая схема, исключая сбросы в гидрографическую сеть, что устраняет вредное воздействие урановых предприятий на окружающую среду.

Эффективность сорбции из пульп значительно возрастает при совмещении процессов сорбции и выщелачивания. При введении ионита на стадии выщелачивания повышается извлечение урана, существенно сокращается общее время обработки рудного материала, так как удаление извлекаемого металла из раствора в ионит увеличивает градиент концентрации между концентрацией его на поверхности минерала и в объеме раствора [58].

В последнее время в практику ионного обмена внедряются пульсационные сорбционные колонны (ПСК), разработанные под руководством С.М. Карпачевой.

В них действует пневмопульсационная система, которая с помощью провальных распределительных тарелок КРИМЗ (живым сечением 40–60%) обеспечивает интенсивное радиальное перемешивание и равномерное распределение потоков в колоннах сечением до 9 м<sup>2</sup>. Продольное перемешивание при этом незначительно. Имеется несколько модификаций ПСК.

Колонна с нерегулируемой задержкой ионита ПСК-Р работает в режиме свободного осаждения ионита (рис. 7.23).

Ионит подается в колонну сверху и свободно осаждается в восходящем потоке раствора.

Скорость движения частиц ионита равна 0,4–0,6 от скорости осаждения ионита в спокойном растворе. Ионит выводится из нижней части колонны с помощью аэрлифта. Объемная доля ионита в колонне не превышает 20%. Частота пульсаций 60–120 мин<sup>-1</sup>. Время пребывания ионита составляет 2–3 минуты на погонный метр, высота, эквивалентная теоретической ступени обмена, составляет 2–4 м. Колонна пригодна для осуществления быстротекущих процессов со временем установления равновесия 30–60 мин.

Для процессов со временем установления равновесия более 2 часов разработаны колонны ПСК-С, работающие в режиме стесненного осаждения частиц ионита. Это достигается уменьшением живого сечения тарелок КРИМЗ и снижением производительности аэролифта. Объемная доля ионита увеличивается до 60–80%. Эти колонны можно использовать при большем отношении  $\frac{Q_{см}}{Q_{р-ра}}$ , чем для ПСК-Р (для них

$\frac{Q_{см}}{Q_{р-ра}} \leq 2$ ), то есть при регенерации ионита. Колонны ПСК обладают

большой удельной производительностью по сравнению с фильтрами и пачуками. Загрузка смолы в ПСК в 5–15 раз меньше, чем в этих аппаратах. Если плотность ионита меньше плотности раствора или пульпы, то тогда ионит подается в нижнюю часть колонны, а выгружается сверху.

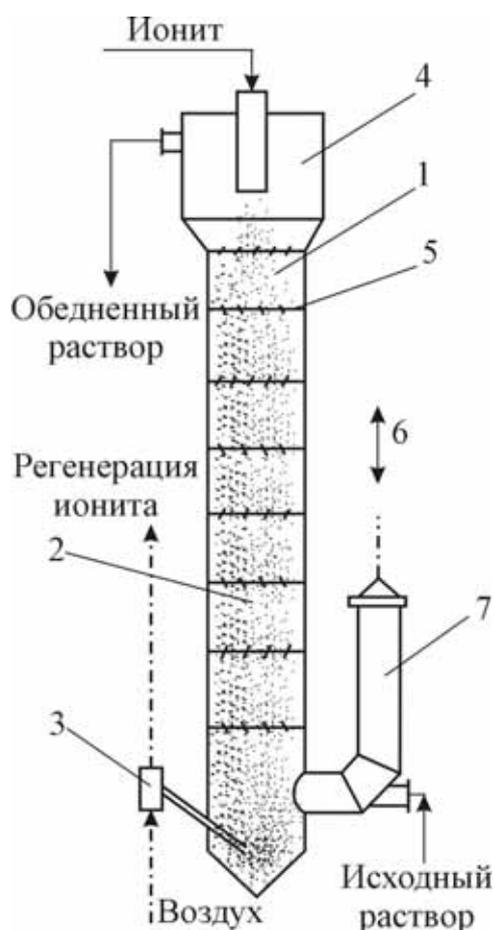


Рис. 7.23. Колонна ПСК-Р.

1 – корпус; 2 – взвешенный слой сорбента; 3 – аэрлифт; 4 – зона распределения сорбента; 5 – тарелка КРИМЗ; 6 – подача пульсации; 7 – пульсационная камера.

Раствор (пульпа) движется со скоростью несколько меньшей, чем скорость всплытия ионита (рис. 7.24).

При малой разности плотностей раствора и ионита применяются прямоточные колонны ПСК-П (рис. 7.25). Скорость движения раствора должна превышать скорость витания частиц ионита. Скорость движения ионита можно регулировать изменением скорости раствора. Эти колонны имеют не более одной теоретической ступени обмена, поэтому они работают в каскаде.

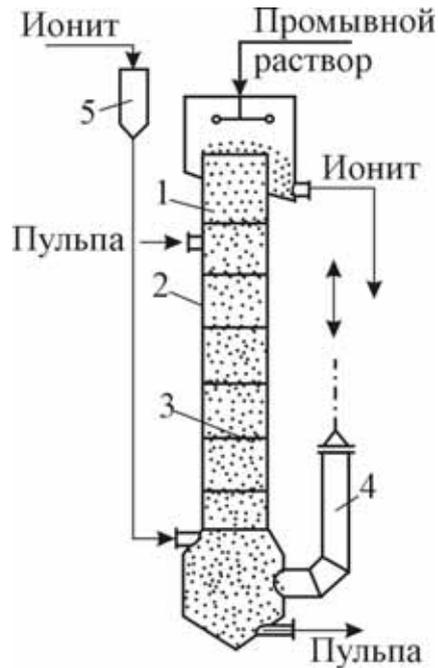


Рис. 7.24. Колонна ПСК для легкого ионита.

1 – зона отмывки; 2 – корпус; 3 – тарелка КРИМЗ; 4 – пульсационная камера; 5 – напорная емкость.

На заводах используются колонны ПСК-П диаметром до 1,3 м, они обеспечивают время пребывания ионита 30 минут на 1 м высоты колонны и удельную производительность  $40\text{--}150 \text{ м}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{час}$ .

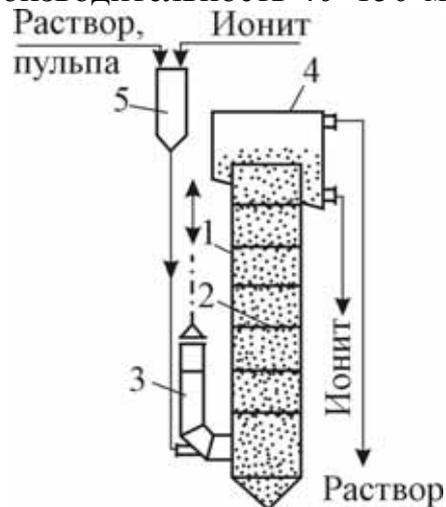


Рис. 7.25. Колонна ПСК-П.

1-корпус; 2-тарелка КРИМЗ; 3-пульсационная камера; 4-отстойник; 5-напорная емкость

В литературе описаны многие конструкции аппаратов для ионообменных процессов [20], [29], [32].

Особо следует остановиться о применении ПСК для осуществления

ионообменных процессов из пульпы.

Применимость ПСК для пульпы зависит от плотности пульпы, плотности жидкости, плотности ионита, крупности зерен ионита и пульпы. Именно от этих факторов зависит скорость падения зерен ионита и пульпы. Пульпы могут быть легче и тяжелее ионита. Причем, нужно различать плотность пульпы ( $\rho_n$ ) и плотность ее жидкой фазы ( $\rho_{ж}$ ).

Для крупных зерен ионита ( $d_{и} = 1-2$  мм) их размер на порядок больше размера частиц пульпы, поэтому пульпу можно рассматривать как гомогенную среду и скорость осаждения или всплытия частиц ионита будет определяться разностью ( $\rho_n - \rho_{ионита}$ ).

Для мелких частиц ионита, размер которых соизмерим с частицами пульпы, последняя гетерогенна и скорость осаждения или всплытия зерен ионита пропорциональна разности ( $\rho_{ж} - \rho_{ионита}$ ). Для легких пульп, когда  $\rho_n < \rho_{ионита}$ , возможен противоток с движением ионита вниз. При этом необходимо, чтобы скорость подъема пульпы превышала скорость ее расслаивания (то есть, скорость осаждения частиц пульпы).

В плотных пульпах ионит может всплывать, если  $\rho_n > \rho_{ионита}$ . Лимитирующей скоростью движения пульпы вниз будет скорость всплытия мелких частиц ионита.

Возможен случай, когда плотность ионита является промежуточной между плотностями пульпы и жидкости. При этом крупные фракции ионита будут всплывать, а мелкие – тонуть. Осуществление противотока невозможно. Такие пульпы можно перерабатывать в каскаде пульсирующих проточных колонн или пачуков.

«Сорбционно-десорбционный» цикл включает большое количество аппаратов. Так, сорбция может проводиться или в каскаде пачуков, или в ПСК, десорбция – в каскаде меньших пачуков или в колоннах КНСПр, между ними с двух сторон находятся промывные колонны (чаще колонны с движущимся слоем ионита – КДС).

Количество аппаратов значительно возрастает, если после насыщения ионита проводится его «донасыщение» частью ( $\frac{1}{3}$ ) товарного регенерата, когда емкость ионита возрастает с 25–30 кг/м<sup>3</sup> до 60–80 кг/м<sup>3</sup>, при этом уран товарного регенерата (с концентрацией 40–60 г/л урана) вытесняет из ионита часть железа, алюминия и других примесей. Это позволяет получить при аммиачно-карбонатном осаждении урана из товарного регенерата концентрат с содержанием

урана 55–60% в пересчете на сухой осадок. Но после прохождения колонны донасыщения концентрация урана в маточнике составляет 1–2 г/л, данный раствор направляется в колонну доулавливания.

Десорбция урана проводится в каскаде из трех колонн нитратно-сульфатными растворами ( $C_{\text{NO}_3^-} = 100 - 110$  г/л,  $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 70 - 110$  г/л).

Ионит после десорбции содержит 1 кг/т урана и 80–120 кг  $\text{NO}_3^-$ /т. Он передается в колонну денитрации, куда подается сульфатный раствор после доулавливания урана ( $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 40 - 60$  г/л,  $C_{\text{NO}_3^-} = 5 - 6$  г/л,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,5 - 3,5\%$ ).

Из этой колонны нитратно-сульфатный раствор после доукрепления аммиачной селитрой возвращается на десорбцию. После денитрации анионит поступает на конверсию в сульфатную форму, которая осуществляется маточниками сорбции ( $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 15 - 20$  г/л,  $\text{pH} = 1,2 - 1,9$ ). Только после этого анионит возвращается в голову системы в колонну «сорбции» (СНК), а раствор направляется в технологический узел закисления (ТУЗ), а оттуда после доукрепления и насыщения кислородом – на полигон ПСВ.

Отсюда понятен интерес, который проявляется к однокорпусным ионообменным установкам, в которых все технологические операции сорбционно-десорбционного передела проводятся в одном корпусе. Первые попытки (пятидесятые годы) оказались безуспешными, так как простые схемы без клапанов приводили к взаимному смешиванию растворов из соседних зон.

Единственным жизнеспособным аппаратом до последнего времени являлся контактор Хиггинса. В нем все секции отделены друг от друга клапанами большого диаметра, а ионит перемещается периодически при их открывании.

Контактор Хиггинса нашел применение в процессах водоподготовки и водоочистки (рис. 7.26).

Во время рабочего периода все клапаны закрыты: в рабочей секции (1) идет фильтрация исходного раствора через плотный слой ионита. В секции регенерации (2–4) сверху левого колена вводится промывная вода, а ниже ее – концентрированный раствор регенерирующего раствора (кислота или щелочь), вверху правой части этой секции (4) выводится товарный регенерат.

По окончании рабочего периода (5–10 минут) подача всех технологических растворов прекращается (закрываются клапаны 11–16 и 18), открываются клапаны 7–9, вверх транспортирующей секции (5)

под давлением подается вода, которая вытесняет вниз порцию ионита. Этот ионит поршнем передвигает весь остальной ионит через все секции, вытесняя слой насыщенного ионита из 1 секции в секцию отмывки (6). Транспортирующая вода сливается сверху 6 секции. Транспортировка ионита занимает ~0,5 минуты. Затем закрываются клапаны (7–9 и 17) и возобновляется подача технологических растворов.

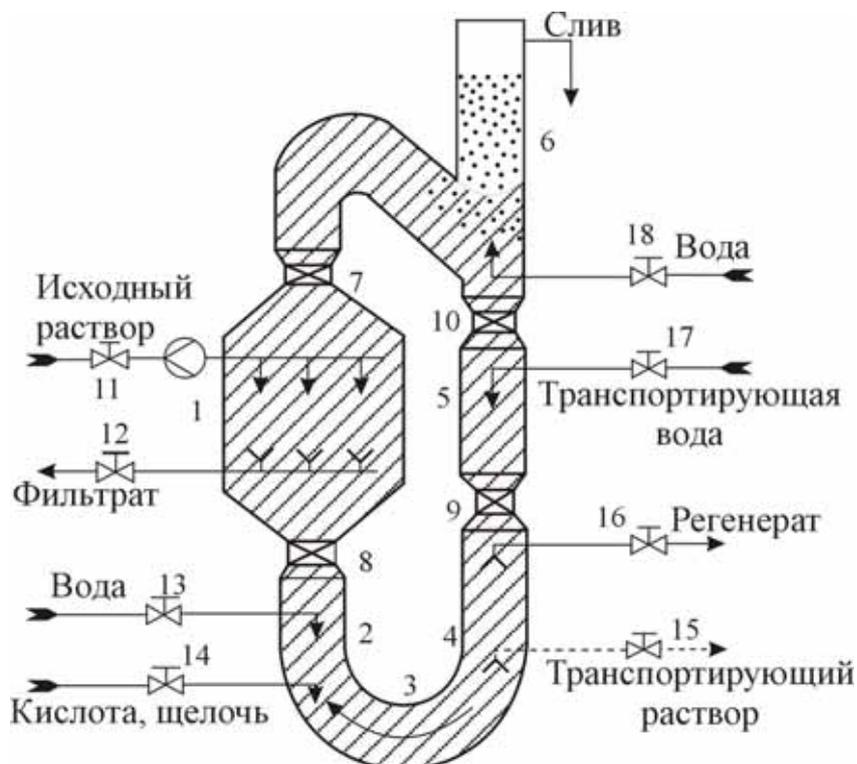


Рис. 7.26. Контактр Хиггинса.

В секцию (6) через клапан (18) снизу подается вода, слой насыщенной смолы псевдооживается, при этом из него удаляются механические загрязнения и мелочь ионита. Затем подача воды прекращается, открывается клапан (10) и отмывтый ионит заполняет дозирочно-транспортирующую камеру (5) [49, стр. 164–165].

На Целинном горно-химическом комбинате (Казахстан) разработана сорбционно-десорбционная колонна (СДК), в которой происходят одновременно процессы доукрепления и регенерации ионита (рис. 7.27).

Аппарат работает полунепрерывно, цикл фильтрации растворов через неподвижный слой ионита чередуется с кратковременным циклом движения ионита. Частота перемещений ионита 5–10 раз в час, суммарное время циклов движения ионита составляет 10–15% общего времени работы аппарата.

В начале цикла движения ионита закрываются клапаны подачи и вывода раствора на донасыщение (4, 3), клапаны сброса сжатого

воздуха (2, 1), слива «сорбента» из разгрузочного бункера (7), открывается клапан выгрузки сорбента из зоны (6) в зону (7). Колонна готова к движению ионита.

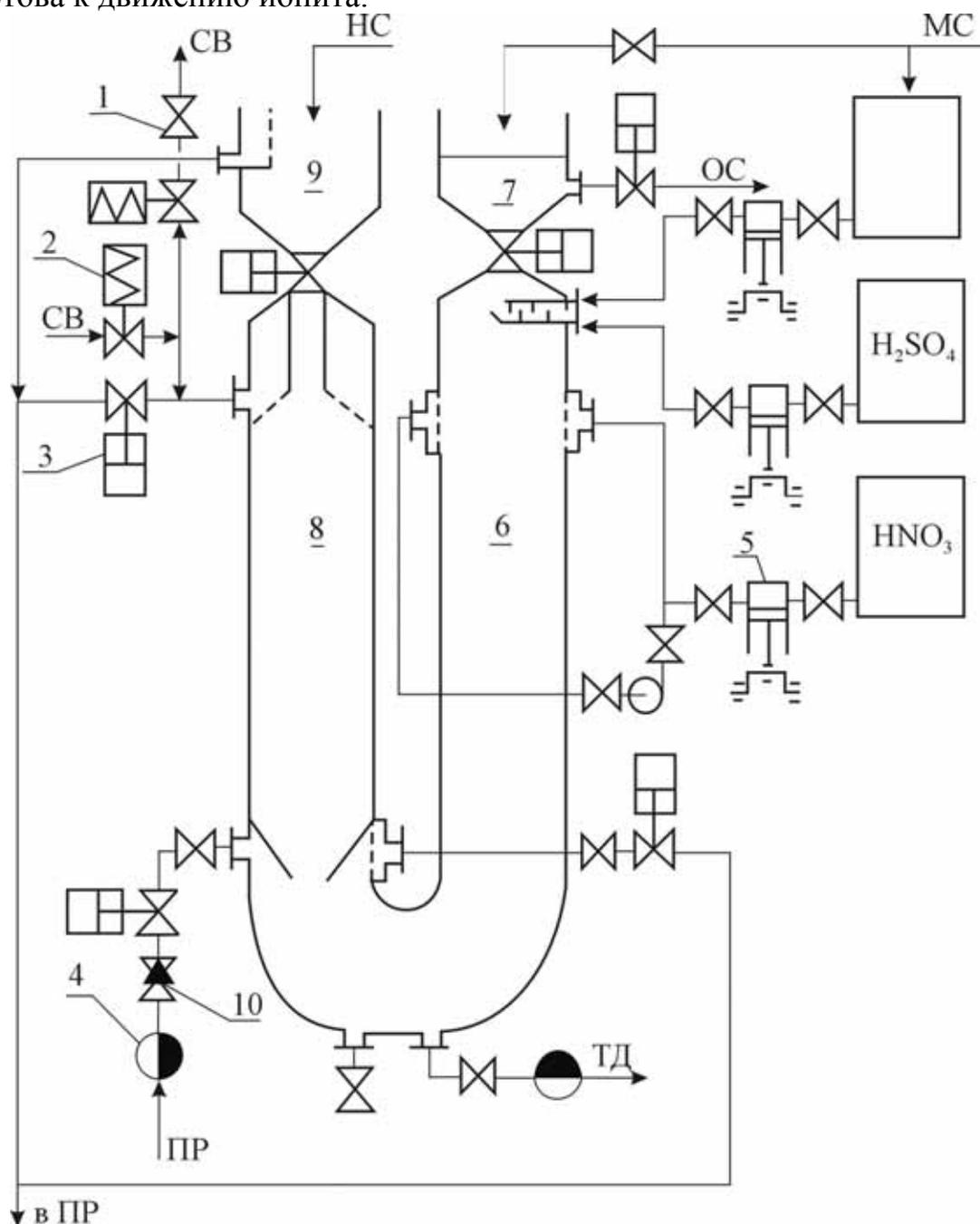


Рис. 7.27. Сорбционно-десорбционная колонна (СДК).

1-вентиль запорный; 2-вентиль с электромагнитным приводом; 3-вентиль с пневмоприводом; 4- расходомер типа ИР-50; 5-насос-дозатор; 6-десорбер; 7-разгрузочный бункер; 8- сорбер; 9-загрузочный бункер; 10-обратный клапан;

ПР-продуктивный раствор; ТД-товарный десорбат; МС-маточник сорбции; СВ-сжатый воздух; НС-насыщенный сорбент; ОС-отрегенерированный сорбент.

В пульскамеру колонны, расположенную под загрузочным бункером (9) подается сжатый воздух, продвигающий раствор и ионит. Часть ионита переходит из зоны (6) в разгрузочный бункер (7). После закрытия клапана между этими зонами открывается клапан сдвухи сжатого воздуха (1).

Затем открывается клапан между зонами (9 и 8) и в зону (8) поступает новая порция ионита из бункера (9). Одновременно открывается клапан вывода маточника донасыщения (3) и слива отрегенированного ионита из бункера (7). При заполнении свободного места ионитом клапан между зонами (9 и 8) закрывается.

Колонна готова к циклу фильтрации.

Открывается клапан подачи продукционного раствора (4), несколько разбавляющего товарный регенерат, подачи регенерирующего раствора  $\text{HNO}_3$  (5), серной кислоты и маточника «сорбции» для перезарядки ионита в  $\text{SO}_4^{2-}$  – форму.

Итак, ионит постепенно из бункера (9) проходит зону донасыщения товарным регенератом (8), зону нитратной регенерации (6), зону перезарядки в сульфатную форму, зону отмывки маточником сорбции в бункере (7), откуда он вновь направляется в колонну СНК.

Товарный регенерат выводится из нижней части колонны на сгибе [59]. Колонна СДК успешно работает на ионообменной площадке месторождения Акдала.

### 7.2.3. РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ИОНООБМЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА

Рассмотрим ход расчета ионообменного процесса на примере противоточного каскада ионообменных пачуков при извлечении урана из сернокислых или карбонатных пульп.

Основной целью является составление материального баланса процесса. На основании заданной годовой производительности и количества рабочих часов каскада в году (с учетом времени на текущий и плановопредупредительный ремонт) определяется часовая производительность каскада по урану. Затем определяется часовой объем пульпы, который необходимо пропустить через каскад, чтобы обеспечить часовую производительность по урану.

$$V_{\text{час}} = \frac{Q_{\text{час}}}{U_{\text{нач}} - U_{\text{кон}}}, \quad (7.120),$$

здесь  $V_{\text{час}}$  – часовой объем пульпы,  $\text{м}^3/\text{час}$ ,

$Q_{\text{час}}$  – часовая производительность каскада по урану,  $\text{кг}/\text{час}$ ,

$U_{\text{нач}}$  и  $U_{\text{кон}}$  – начальная и конечная концентрации  $U$  в пульпе, кг/м<sup>3</sup>.

Начальная концентрация урана в пульпе определяется составом раствора (пульпы) после серно кислотного или карбонатного выщелачивания урана, полного или частичного разделения твердой и жидкой фаз. Конечная концентрация урана в пульпе определяется из экологических соображений; в настоящее время она не должна превышать величину 3 мг/л или 3 г/м<sup>3</sup>, 0,003 кг/м<sup>3</sup>.

Количество ионита, которое нужно при этом использовать, определяется по подобному уравнению:

$$G_{\text{см}} = \frac{Q_{\text{час}}}{a_{\text{раб}} - a_{\text{нач}}}, \quad (7.121),$$

где  $G_{\text{см}}$  – часовой расход ионообменной смолы в условных тоннах;  
 $a_{\text{раб}}$  – рабочая емкость смолы, кг/усл. тонну;  $a_{\text{раб}}$  берется в пределах 80–90 % от равновесной емкости;

$a_{\text{нач}}$  – остаточная емкость ионообменной смолы по урану, получаемая после регенерации смолы. Обычно она составляет 3–5 кг урана/усл. тонну.

Понятие «условная тонна» смолы необходимо потому, что при обмене легкого иона на тяжелый вес смолы увеличивается. Условная тонна смолы соответствует 1 тонне смолы в стандартной форме (для катионита в  $\text{H}^+$ –форме, для анионита в  $\text{Cl}^-$ –форме).

Равновесная емкость смолы относительно исходного раствора (пульпы) определяется экспериментально или находится в справочной литературе.

Материальный баланс обычно составляется на часовую производительность.

Предварительно уточняется состав 1 м<sup>3</sup> исходной пульпы и 1 условной тонны ионообменной смолы. Определяется количество твердой фазы в 1 м<sup>3</sup>, плотность пульпы, количество катионов и анионов, воды.

При балансировке состава необходимо, чтобы сумма всех катионов (в кг-эквивалентах) равнялась сумме всех анионов в тех же единицах. Сверх этого необходимо определить количество избыточной серной кислоты по значению рН или количество соды по избыточной карбонатности.

Умножая количество всех компонентов 1 м<sup>3</sup> пульпы на  $V_{\text{час}}$ , получим их часовой приход.

Во всех процессах ионного обмена неизменяемым компонентом

является матрица ионита, включая фиксированные ионы. Сначала рассчитаем количество матрицы в 1 условной тонне смолы. Для этого необходимо знать табличное значение полной емкости в килограмм-эквивалентах на 1 условную тонну. Например, полная емкость карбоксильного катионита СГ-1 составляет 8,9 кг-экв/т. Поскольку стандартной формой катионита является  $H^+$  форма, то количество матрицы в условной тонне СГ-1 составляет  $1000 \text{ кг} - 8,9 \text{ кг} = 991,1 \text{ кг}$ . Мы можем считать, что количество ионита СГ-1 в любой форме, если в нем содержится 991,1 кг матрицы, соответствует 1 условной тонне.

Табличное значение полной емкости сильноосновного анионита АМ составляет 3,0–3,5 кг-экв/т. Так как стандартная форма анионита  $Cl^-$  форма, то количество матрицы в условной тонне АМ составляет  $1000 - 3,1 \cdot 35,45 = 1000 - 110 = 890 \text{ кг}$ . Считаем, что условная тонна анионита АМ (при полной емкости 3,1 кг-экв/т) в любой ионной форме содержит 890 кг матрицы.

Так как исходный катионит СГ-1 после кислотной регенерации содержит до 5 кг урана на условную тонну, значит в ней находится  $5 \cdot 270 / 238 = 5,67 \text{ кг}$  иона  $UO_2^{2+}$ , в килограмм-эквивалентах:  $5 : 238 / 2 = 5,67 : 270 / 2 = 0,042 \text{ кг} \cdot \text{экв}$ .

Количество иона  $H^+$  в условной тонне регенерированной смолы составляет  $8,9 - 0,042 = 8,858 \text{ кг}$ .

При этой же остаточной емкости 5 кг урана/усл.тонну анионита АМ количество килограмм-эквивалентов урана в условной тонне будет  $5 : 238 / 4 = 0,084 \text{ кг} \cdot \text{экв}$ .

В 1 условной тонне будет содержаться:

$$5 \frac{M[UO_2(SO_4)_3]^{-4}}{238} = 5 \frac{558}{238} = 11,72 \text{ кг} \cdot \text{иона } [UO_2(SO_4)_3]^{-4}$$

и  $110 - 0,084 \cdot 35,45 = 110 - 2,98 = 107,02 \text{ кг} \cdot \text{иона } Cl^-$ . Это в том случае, если регенерация смолы проводилась хлоридными растворами; если же регенерация проводилась нитратными растворами, то в смоле должно содержаться эквивалентное количество ( $3,1 - 0,084 = 3,016 \text{ кг} \cdot \text{экв}$ ) нитрат-иона.

Кроме матрицы и ионов в ионообменной смоле находится вода набухания. Для определения количества воды набухания необходимо знать табличное значение удельного объема набухшей смолы. Удельный объем ионита СГ-1 составляет 2,0–2,5 мл/г или 2,0–2,5 м<sup>3</sup>/т

[53, стр. 150].

Набухание максимально, если ионит насыщен однозарядными ионами с наибольшей гидратной оболочкой. В стандартном состоянии ( $H^+$ -форма) как раз смола насыщена именно таким ионом.

Следовательно, 1 условная тонна набухшего ионита СГ-1 занимает объем  $2,5 \text{ м}^3$ . Из этого объема нужно вычесть объем матрицы и ионов. Молекулы парафинов представляют собой длинные углеводородные нити. Можно в 1 приближении принять за плотность матрицы плотность парафина  $0,91 \text{ г/см}^3 = 910 \text{ кг/м}^3$  [54, стр. 858].

Объем матрицы 1 условной тонны ионита СГ-1 составляет  $991,1 \text{ кг}/910 \text{ кг/м}^3 = 1,09 \text{ м}^3$ . Так как размер ядра ничтожно мал по сравнению с размером атома, то объемом иона  $H^+$  (чистый протон) можно пренебречь.

Следовательно, вода набухания в 1 условной тонне СГ-1 занимает объем  $2,5 - 1,09 = 1,41 \text{ м}^3$ , а масса ее составляет  $1000 \text{ кг/м}^3 \cdot 1,41 \text{ м}^3 = 1410 \text{ кг}$ .

Смола АМ – полимеризационная смола на основе стирола, дивинилбензола и триметиламина. Для нее удельный объем составляет  $3,3 \text{ мл/г}$  или  $3,3 \text{ м}^3/\text{т}$  [49, стр. 29]. Объем матрицы в 1 условной тонне АМ составляет  $890 \text{ кг}/910 \text{ кг/м}^3 = 0,978 \text{ м}^3$ .

Радиус иона  $Cl^-$  равен  $1,81 \text{ ангстрем} = 1,81 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 1,81 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  [42]. Тогда объем ионов  $Cl^-$  в 1 условной тонне АМ составит:

$3,1 \cdot 1000 \cdot N_A (4/3)\pi r^3 = 3,1 \cdot 1000 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} (4/3)\pi \cdot 1,81^3 \cdot 10^{-30} =$   
 $= 463 \cdot 10^{-4} = 0,0463 \text{ м}^3$ . Следовательно, объем воды набухания в 1 условной тонне АМ составляет  $3,3 - 0,978 - 0,046 = 2,276 \text{ м}^3$ , а ее вес –  $2276 \text{ кг}$ .

Умножив количество всех компонентов, содержащихся в 1 условной тонне смолы, на  $G_{\text{см}}$ , получим часовой приход этих компонентов и в сумме – часовой приход смолы в реальной исходной форме, то есть:

$$c_1 = c_2 + c_3 + c_4 + c_5.$$

Рассчитанные выше величины составляют левую (приходную) часть таблицы материального баланса (см. таблицу 7.6).

В правой (расходной) части таблицы известны количество твердой фазы пульпы и количество матрицы в смоле ( $v_2$  и  $c_2$ ).

Сделаем допущение, что количество воды набухания не изменяется в процессе ионного обмена.

Таблица 7.6

## Материальный баланс ионообменного процесса

Приход		Расход	
Статьи	Кол-во, кг/час	Статьи	Кол-во, кг/час
1. Исх. пульпа в т.ч. твердая фаза вода $UO_2^{+2}$ , $[UO_2(SO_4)_3]^{-4}$ или $[UO_2(CO_3)_3]^{-4}$ $Fe^{+3}$ $Al^{+3}$ и др. катионы $PO_4^{-3}$ $SO_4^{-2}$ и др. анионы избыток $H_2SO_4$ или изб. $Na_2CO_3$	$V_1$ $V_2$ $V_3$ $V_4$ $V_5$ $V_6$ $V_7$ $V_8$ $V_9$	1. Обедненная пульпа в т.ч. твердая фаза вода $UO_2^{+2}$ , $[UO_2(SO_4)_3]^{-4}$ или $[UO_2(CO_3)_3]^{-4}$ $Fe^{+3}$ $Al^{+3}$ и др. катионы $PO_4^{-3}$ $SO_4^{-2}$ и др. анионы избыток $H_2SO_4$ или изб. $Na_2CO_3$ $H^+$ или $Cl^-$	$V_2$ $V_3$ $V_4+C_4-X_4$ $V_5-X_5$ $V_6-X_6$ $V_7-X_7$ $V_8-X_8$
2. Ионит, в т.ч. матрица вода набухания $UO_2^{+2}$ , $[UO_2(SO_4)_3]^{-4}$ или $[UO_2(CO_3)_3]^{-4}$ $H^+$ или $Cl^-$ 3. Раствор аммиака, в т.ч. $NH_4OH$ вода	$C_1$ $C_2$ $C_3$ $C_4$ $C_5$	2. Насыщенный ионит, в т.ч. матрица вода набухания $UO_2^{+2}$ , $[UO_2(SO_4)_3]^{-4}$ или $[UO_2(CO_3)_3]^{-4}$ $Fe^{+3}$ или $[Fe(SO_4)_3]^{-3}$ $Al^{+3}$ $PO_4^{-3}$ $SO_4^{-2}$ $H^+$ или $Cl^-$	$C_2$ $C_3$ $X_4$ $X_5$ $X_6$ $X_7$ $X_8$
Итого:			

Теперь остается учесть эквивалентный переход ионов из ионита в пульпу и из пульпы в ионит, а также возможные химические реакции (например, нейтрализация катиона  $H^+$  аммиаком при использовании смолы СГ-1). В катионит внедряются ионы  $UO_2^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и другие в обмен на эквивалентное количество ионов  $H^+$ , а в анионит – ионы  $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ ,  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ ,  $[Fe(SO_4)_3]^-$  и другие анионы в обмен на эквивалентное количество ионов  $Cl^-$  или других противоионов.

Для расчета процесса необходимо знать рабочие емкости по урану и

примесям. Они приведены в литературе [1], [2], [55]. Если емкости даны в кг/т, то нужно их пересчитать на кг·экв/т. Остаточное количество исходного иона ( $H^+$  или  $Cl^-$ ) находится как разность полной емкости и суммы емкостей (в кг-эквивалентах) всех противоионов.

Количество ионов в пульпе определяется по разности между приходным количеством и количеством данного иона в смоле.

Баланс проводится по каждому иону в отдельности (как показано в таблице материального баланса на примере различных ионов урана,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  и др.). После балансировки всех компонентов составляется общий материальный баланс ионообменного процесса.

Вследствие малой величины теплового эффекта диффузионных ионообменных процессов (4–8 кДж/моль), тепловой расчет не проводится. К тому же ионообменные процессы из-за малой термической прочности органических ионообменных смол проводятся при комнатной температуре.

Для определения количества ионообменных пачуков в каскаде следует определить число теоретических ступеней ионного обмена, необходимого для достижения заданной степени извлечения урана. Это производится с помощью  $x$ - $y$ -диаграмм, где  $x$  – концентрация урана в водной фазе (пульпе),  $y$  – концентрация урана в органической фазе (смоле). На оси ординат можно откладывать также значения емкости. На  $y$ - $x$ -диаграмме строится кривая равновесных концентраций на основе экспериментальных данных и прямая линия рабочих концентраций по координатам двух ее крайних точек ( $x_{нач}$  и  $a_{раб}$ ;  $x_{кон}$  и  $a_{нач}$ ) (рис. 7.7. в разделе 7.2.1.6).

На 1 ступени концентрация урана в растворе (пульпе) уменьшается от  $x_{нач}$  до  $x_1$ , в то же время емкость смолы возрастает от  $a_2$  до  $a_{раб}$ . На 2 ступени концентрация урана в растворе уменьшается от  $x_1$  до  $x_2$ , а емкость смолы увеличивается от  $a_3$  до  $a_2$ . Так продолжаем до тех пор, пока не достигнем  $x_n < x_{кон}$ .

Из рисунка следует, что для уменьшения концентрации урана до  $x_{кон}$  необходимы 4 теоретических ступени ионного обмена. Реальное число пачуков находится путем деления числа теоретических ступеней на коэффициент полезного действия реальной ступени (в обычных условиях 0,6–0,9).

Для определения объема каждого пачука необходимо знать время достижения равновесного состояния. Оно уменьшается с увеличением константы диссоциации исходной формы ионита. Так, для

слабокислотных катионитов и слабоосновных анионитов время достижения равновесия составляет около 1 часа, а для сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов – около 40 минут.

Время пребывания пульпы в пачуке принимается равным времени установления равновесия, время пребывания смолы – в 2–5 раз больше. Хотя в каскад подается столько смолы, как определено в материальном балансе, но при запуске в каждом пачуке загружено такое количество смолы, что обновление ее идет в 2–5 раз медленнее, чем обновление пульпы.

Рабочий объем пачука определяется по формуле:

$$V_{\text{раб}} = V_{\text{час}} \cdot \tau_{\text{равн}} + G_{\text{см}} \cdot V_{\text{уд}} \cdot (2 - 5) \cdot \tau_{\text{равн}} \quad (7.122),$$

где  $V_{\text{час}}$  – часовой объем пульпы, м<sup>3</sup>/час;

$\tau_{\text{равн}}$  – время достижения равновесия, часы;

$G_{\text{см}}$  – часовой расход смолы в условных тоннах;

$V_{\text{уд}}$  – удельный объем набухшего ионита, м<sup>3</sup>/т.

Реальный объем цилиндрической части пачука (то есть без дренажной части) находим путем деления рабочего объема на коэффициент заполнения (0,8–0,9).

При определении линейных размеров пачука рекомендуется, чтобы его высота была в 3–3,5 раза больше диаметра.

Чтобы предотвратить накопление твердой фазы в нижней части аппарата, необходимо выполнить следующие условия:

1. Угол нижнего конуса не должен превышать 60°С.

2. Нижний край циркуляционной трубы перемешивания должен находиться не далее 0,5 м от низа аппарата.

Расход воздуха на перемешивание должен составлять 4–8 м<sup>3</sup>/час на каждый кубометр объема пульпы [49]. Диаметр циркулятора должен составлять 10–20% от диаметра пачука.

В верхней части аппарата (чаще всего прямоугольного сечения) устанавливаются дренажные сетки, необходимые для разделения пульпы и смолы при организации их противотока. В соответствии с тем, что время пребывания смолы в пачуке в 2–5 раз больше времени пребывания в нем пульпы, на 1 сетку, работающую на выдачу смолы, ставится 2–5 сеток, работающих на выдачу пульпы. Подъем пульпы на дренажные сетки производится одним или двумя (при 12 сетках) аэрлифтами.

При расчете производительности аэрлифта мы должны учитывать, что примерно 20% пульпы скатывается вместе со смолой обратно в пачук, поэтому суммарная производительность аэрлифтов должна

составлять 120% от производительности по пульпе:

$$V_{\text{аэр}} = 1,2V_{\text{час}} \text{ м}^3 / \text{час} \quad (7.123).$$

Принимаем скорость движения смеси в аэролифте  $\sim 1$  м/с [56]. По монограмме IV определяется диаметр трубы аэролифта [57].

Минимальный расход воздуха на поднятие пульпы определяется следующим требованием: гидростатическое давление пульпы должно превышать (в крайнем случае, быть равным) гидростатическому давлению столба пульповоздушной смеси в аэрлифте:

$$\rho_{\text{п}} \cdot h_1 \geq \rho_{\text{см}} \cdot h_2 \quad (7.124),$$

где  $h_1$  – глубина погружения трубки аэролифта в пульпу, м;

$\rho_{\text{п}}$  – плотность пульпы, кг/м<sup>3</sup>,

$\rho_{\text{см}}$  – плотность пульповоздушной смеси, кг/м<sup>3</sup>,

$h_2$  – высота аэролифта, м.

Из уравнения (7.124) определяем плотность пульповоздушной смеси:

$$\rho_{\text{см}} = \rho_{\text{п}} \frac{h_1}{h_2},$$

если учесть, что плотность воздуха на 3 порядка меньше плотности пульпы, можно считать, что общая масса соответствует массе пульпы.

Тогда объемная доля пульпы в смеси будет равна отношению плотностей смеси и пульпы:

$$\phi_{\text{п}} = \frac{\rho_{\text{см}}}{\rho_{\text{п}}} = \frac{h_1}{h_2};$$

объемная доля воздуха в смеси:

$$\phi_{\text{в}} = 1 - \phi_{\text{п}} = 1 - \frac{h_1}{h_2} = \frac{h_2 - h_1}{h_2};$$

минимальный расход воздуха составит:

$$V_{\text{min}} = V_{\text{аэр}} \cdot \frac{\phi_{\text{в}}}{\phi_{\text{п}}} = 1,2V_{\text{час}} \cdot \frac{h_2 - h_1}{h_2} \cdot \frac{h_2}{h_1} = 1,2V_{\text{час}} \cdot \frac{h_2 - h_1}{h_1} \quad (7.125).$$

Реальный расход воздуха находится как частное от деления  $V_{\text{min}}$  на КПД аэрлифта (0,20) [42, стр. 188]:  $V_{\text{возд,р}} = V_{\text{min}} / 0,20$ .

Низкое значение КПД аэрлифта связано с явлением проскальзывания воздушных пузырьков относительно пульпы при продвижении пульповоздушной смеси в аэрлифте.

Подвод пульпы к каждой сетке производится или с помощью щелевого делителя пульпы, или – трубчатого делителя (типа «паук»). Минимальное превышение дренажных сеток и ящиков над уровнем пульпы в пачуке должно быть больше суммарного гидравлического

сопротивления труб, соединяющих пачуки, включая динамический напор, потери на трение, местные сопротивления.

На механическую прочность проверяются корпус аппарата, крышка аппарата, тяги циркулятора, аэролифта, балки, на которые опираются дренажные ящики.

### 7.3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ ЭКСТРАКЦИЕЙ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Под экстракцией мы понимаем процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями.

Познакомимся с некоторыми терминами, используемыми при описании процессов экстракции.

Экстрагент – органическое вещество, образующее с извлекаемым металлом комплекс или соль, способные растворяться в органической фазе.

Разбавитель – жидкое органическое вещество, не смешивающееся с водой, служащее растворителем экстрагента. В качестве разбавителя используются: керосин, ксилол, уайт-спирит, дизельное топливо [45, стр. 60] и др. Они улучшают физические характеристики жидких экстрагентов (вязкость, плотность), а также делают возможным применение твердых экстрагентов.

Высаливатель – неорганическое вещество, улучшающее показатели экстракции. Добавление высаливателя способствует образованию легче экстрагируемых недиссоциированных молекул или приводит к образованию экстрагируемых комплексов.

Экстракт – органическая фаза после экстракции, насыщенная извлекаемым компонентом.

Рафинат – водная фаза после экстракции, очищенная от извлекаемого компонента.

Реэкстракт – водная фаза, полученная после реэкстракции, то есть извлечения данного компонента из экстракта в водный раствор.

Экстрагент должен обладать хорошей экстракционной способностью и селективностью по отношению к извлекаемому элементу, малой растворимостью в воде, растворах кислот и щелочей, не подвергаться гидролизу, не окисляться и не восстанавливаться компонентами раствора. Он также должен легко регенерироваться с возвращением в цикл экстракции.

Для описания равновесия процесса экстракции используются следующие характеристики:

- коэффициент распределения элемента ( $\alpha$ ),

- константа распределения соединения  $K_\alpha$ ,
- коэффициент разделения двух компонентов ( $\beta$ ).

Коэффициент распределения есть отношение общей концентрации элемента в органической фазе ( $y$ ) к общей концентрации его в водной фазе ( $x$ ) при установлении равновесия:

$$\alpha = \frac{Y_{\text{равн}}}{x_{\text{равн}}} = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_i}{x_1 + x_2 + \dots + x_j} \quad (7.126),$$

где  $x_1, y_1, x_j, y_i$  – концентрация элемента в различных химических формах.

Константа распределения соединения  $K_\alpha$  – отношение концентрации распределяемого соединения в органической и водной фазах. В частном случае, когда в органической и водной фазах соединение экстрагируемого элемента имеет одинаковый состав, то  $\alpha$  и  $K_\alpha$  совпадают. При постоянных температурах и давлении условием равновесия является равенство химических потенциалов распределяемого вещества в обеих фазах:

$$\mu_{\text{водн}} = \mu_{\text{орг}};$$

$$\mu_{\text{водн}}^0 + RT \ln(a_{\text{водн}}) = \mu_{\text{орг}}^0 + RT \ln(a_{\text{орг}}) \quad (7.127),$$

где  $\mu_{\text{водн}}^0$  и  $\mu_{\text{орг}}^0$  – стандартные химические потенциалы в водной и органической фазах,  $a_{\text{водн}}$  и  $a_{\text{орг}}$  – активности соединений в водной и органической фазах. Отсюда:

$$K_p = \frac{a_{\text{орг}}}{a_{\text{водн}}} = \frac{y \cdot \gamma_{\text{орг}}}{x \cdot \gamma_{\text{водн}}} = \exp\left(\frac{\mu_{\text{водн}}^0 - \mu_{\text{орг}}^0}{RT}\right) \quad (7.128).$$

Связь между константой распределения и константой равновесия определяется выражением:

$$K_\alpha = K_p \frac{\gamma_{\text{водн}}}{\gamma_{\text{орг}}} \quad (7.129).$$

Из данных эксперимента можно определить  $\gamma_{\text{орг}}$ , если известен  $\gamma_{\text{водн}}$ .

Коэффициент разделения – частное от деления отношений количеств разделяемых элементов в органической и водной фазах:

$$\beta = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad (7.130),$$

то есть коэффициент разделения есть отношение коэффициентов распределения двух элементов.

Важной количественной характеристикой экстракционного процесса является степень извлечения элемента ( $\varepsilon$ ) в органическую фазу от общего количества его в обеих фазах:

$$\varepsilon = \frac{y \cdot V_{\text{орг}}}{y \cdot V_{\text{орг}} + x \cdot V_{\text{водн}}} = \frac{y/x}{\frac{y}{x} + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} = \frac{\alpha}{\alpha + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} = \frac{1}{1 + \frac{V_{\text{в}}}{\alpha \cdot V_{\text{о}}}} \quad (7.131).$$

### 7.3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭКСТРАГЕНТОВ.

В водных растворах ионы гидратированы и прочно удерживаются в водной фазе. Их извлечение в органическую фазу происходит тогда, когда в экстракционной системе в целом происходит убыль свободной энергии Гиббса.

Это выполняется при использовании в качестве экстрагентов органических соединений, при взаимодействии с которыми будет компенсирована энергия гидратации извлекаемого иона. Этому условию удовлетворяют две группы органических соединений.

К первой группе относятся нейтральные экстрагенты, органические вещества, молекулы которых способны к образованию координационных связей донорно-акцепторного типа с извлекаемым ионом. То есть, в этом случае энергия сольватации молекулами экстрагента должна превышать энергию гидратации.

Вторую группу составляют органические кислоты и их соли, а также органические основания и их соли.

Они способны при контакте с водным раствором к обмену неорганического катиона или аниона, входящего в состав экстрагента, на одноименный ион, находящийся в водном растворе. Следовательно, такие экстрагенты являются жидкими катионитами и жидкими анионитами.

Условием протекания экстракции в данном случае является более высокая энергия гидратации ионов, переходящих из органической фазы в водную. То есть жидкие катиониты и аниониты извлекают из водной фазы ионы с наименьшей энергией гидратации.

Следовательно, мы имеем три типа экстрагентов:

1. Нейтральные экстрагенты;
2. Жидкие катиониты;
3. Жидкие аниониты.

Правда, имеются сравнительно редкие случаи, когда экстракция не сопровождается химическим взаимодействием, а происходит в виде простого физического распределения. Так экстрагируются симметричные ковалентные молекулы (например,  $I_2$  или  $GeCl_4$ ), растворимость которых в некоторых органических растворителях гораздо выше, чем в воде, а так же слабые кислоты, диссоциация которых подавлена сильными кислотами.

### 7.3.2. НЕЙТРАЛЬНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ

В их составе должны быть активные атомы, обладающие электронно-донорной способностью (кислород, сера, азот).

#### 7.3.2.1. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ЭКСТРАГЕНТЫ

Это самая многочисленная и самая важная группа экстрагентов. К ним относятся следующие:

- Спирты  $R-O-H$  с 6–12 атомами углерода в алкильном радикале. Часто используют техническую фракцию  $C_7-C_9$ .
- Простые эфиры  $R-O-R$ , например  $(C_2H_5)_2O$ .

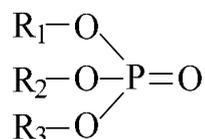
У спиртов и простых эфиров атом кислорода связан с двумя атомами. Есть большая группа экстрагентов, у которых атом кислорода связан только с одним атомом – центральным.

Экстрагенты с центральным атомом углерода.

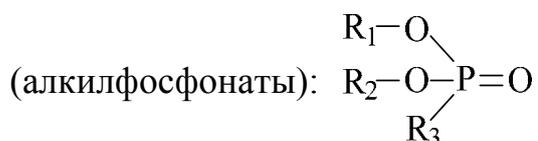
- Кетоны, например, метилизобутилкетон (гексон)  $O=C \begin{matrix} \nearrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{matrix}$
- Сложные эфиры карбоновых кислот  $O=C \begin{matrix} \nearrow R_1 \\ \searrow O-R_2 \end{matrix}$

Экстрагенты с центральным атомом фосфора.

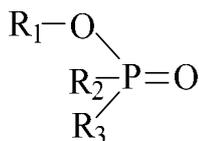
- Нейтральные эфиры ортофосфорной кислоты (алкилфосфаты):



- Нейтральные эфиры алкилфосфоновой кислоты



- Эфиры диалкилфосфиновой кислоты (алкилфосфинаты):



- Фосфиноксиды  $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \quad \diagdown \\ \quad \text{P}=\text{O} \\ \quad \diagup \\ \text{R}_3 \end{array}$

Экстрагенты с центральным атомом серы



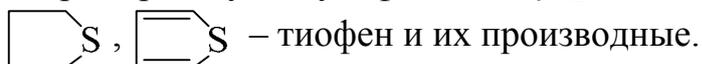
Экстрагенты с центральным атомом азота

Органические N-оксиды, например триоктиламинооксид  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N} \rightarrow \text{O}$ .

Самыми важными из них являются нейтральные фосфорорганические соединения (ФОС).

#### 7.3.2.2. ЭКСТРАГЕНТЫ С АКТИВНЫМ АТОМОМ СЕРЫ

Это, в первую очередь органические сульфиды (тиоэфиры), например дибутилсульфид  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ , циклические сульфиды: тиофан –



Они еще не нашли промышленного применения, но считаются весьма перспективными, так как обладают большой селективностью по отношению к халькофильным элементам (медь, серебро, золото и др.), а так же дешевы, потому что могут быть получены из отходов химических производств (в частности нефтепереработки).

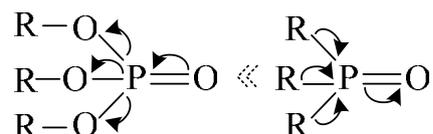
#### 7.3.2.3. ЭКСТРАГЕНТЫ С ДОНОРНЫМ АТОМОМ АЗОТА

В щелочной и нейтральной среде алкиламины являются нейтральными соединениями, атом азота может образовывать координационные связи с катионами.

В кислых средах амины присоединяют протон и превращаются в жидкие аниониты.

### 7.3.2.4. ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ НЕЙТРАЛЬНОГО ЭКСТРАГЕНТА

Экстракционная способность зависит от полярности группы, а также от стерической (пространственной) доступности активного атома. Так, простые эфиры имеют меньшую возможность сольватации катиона из-за трудной доступности кислорода, закрытого в молекуле эфира двумя алкильными радикалами (R–O–R). У кетонов и сложных эфиров фосфорной кислоты атомы кислорода намного доступнее, так как они связаны только с одним атомом углерода или фосфора двойной связью (кетонная группа =C=O и фосфорильная группа ≡P=O). Экстракционная способность зависит также от того, с какими группами (заместителями) связан центральный атом. При замене в трибутилфосфате эфирных групп R–O– на алкильные радикалы полярность фосфорильной группы увеличивается при переходе от алкилфосфатов к алкилфосфиноксидам. Это объясняется тем, что эфирный кислород оттягивает электронное облако от фосфорильного кислорода:



Поэтому экстракционная способность алкилфосфиноксидов намного больше, чем у алкилфосфатов.

Для нейтральных экстрагентов наиболее распространен сольватный тип экстракции. Молекула экстрагента своей полярной группой присоединяется к катиону соли, анион соэкстрагируется для сохранения электронейтральности. Этот тип экстракции характерен для трибутилфосфата  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$  (ТБФ), фосфиноксидов, сульфоксидов, N-оксидов, кетонов. По сольватному типу ТБФ экстрагирует нитраты уранила, тория, редкоземельных элементов, циркония и других в виде  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$  и т.п.

Число присоединенных молекул экстрагента определяется устойчивым координационным числом катиона металла (для большинства катионов оно равно шести, для некоторых – 8).

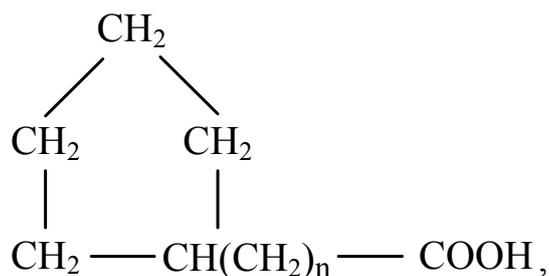
Затраты энергии при переходе молекул соли из водной фазы в органическую компенсируется энергией сольватации их экстрагентом. Лучшие условия для экстракции создаются, если в водной фазе присутствуют не ионы, а нейтральные молекулы, тогда нужно компенсировать гораздо меньшую энергию гидратации. Этому

способствует повышению концентрации одноименного иона в растворе (нитрат-иона в виде азотной кислоты или нитратов металлов).

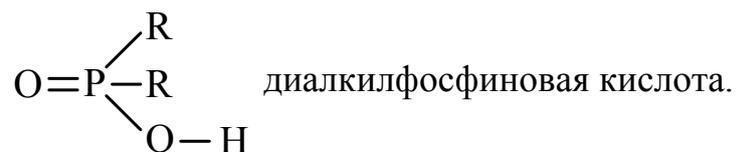
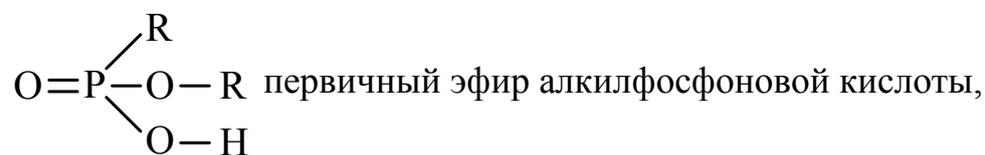
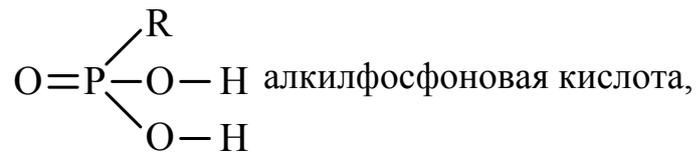
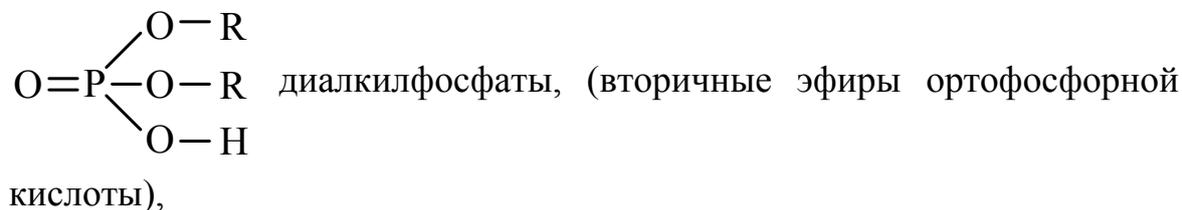
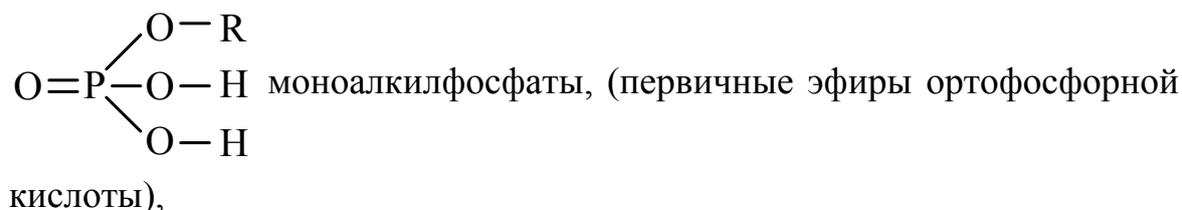
### 7.3.3. ЖИДКИЕ КАТИОНИТЫ

К ним относятся органические кислоты и их соли, а также хелатообразующие реагенты.

Используются кислоты жирного ряда (и их соли) с числом углеродных атомов в радикале от 7 до 9, нафтеновые кислоты и их соли,



кислые ФОС или алкилфосфорные кислоты, в том числе:



Механизм экстракции состоит в обмене экстрагируемого катиона на катион экстрагента ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и др.), происходящем на границе раздела фаз. Например,  $2\text{RCOONa} + \text{Co}^{2+} \cdot \text{aq} = (\text{RCOO})_2\text{Co} + 2\text{Na}^+ \cdot \text{aq}$ .

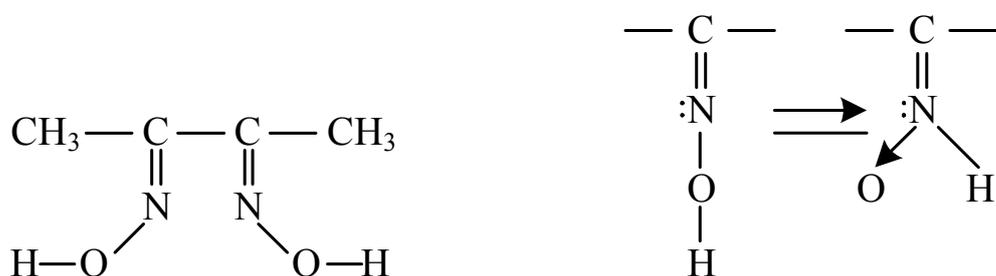
К жидким катионитам относятся и хелатообразующие реагенты (вещества, способные образовывать с катионом металла одновременно валентную и координационную связи).

Валентные связи образуют следующие группы:

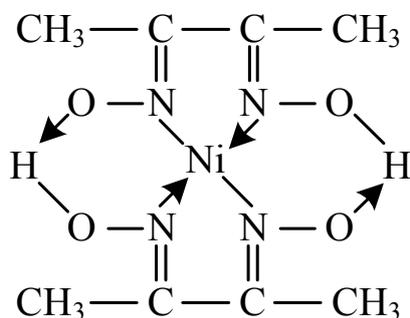
$-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $=\text{POOH}$ ,  $=\text{NOH}$  (оксимная группа),  $-\text{OH}$  (спиртовая группа). В них подвижный атом водорода замещается на металл.

Координационные связи могут образовывать следующие группы: кетонные  $=\text{C}=\text{O}$ , аминогруппы  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $\equiv\text{N}$ , оксимная группа  $=\text{NOH}$ , кислород – спиртовые группы и др. Хелатообразующие реагенты сложнее и дороже обычных катионообменных экстрагентов. Но их преимущество заключается в высокой селективности, так как прочный хелат образуется при строго определенном размере и валентности катиона металла.

Например, диметилглиоксим, существующий в двух таутомерных формах:



Он селективен к  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , образуя хелат со следующей структурной формулой:



Это прочное, окрашенное в малиновый цвет соединение, оно позволяет обнаруживать 1 ч никеля более чем в 400000 л воды.

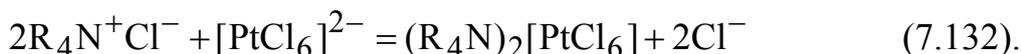
### 7.3.4. ЖИДКИЕ АНИОНИТЫ

Наибольшей основностью обладают соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) (рабочая область pH=0–12).

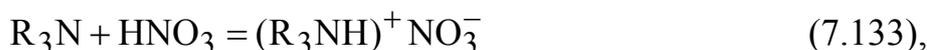
У нас выпускается хлорид триалкилбензиламмония (ТАБАХ):



Соли ЧАО экстрагируют анионы металлов по реакции межфазного ионного обмена:



В кислых средах могут работать соли первичных, вторичных и третичных аминов:



Сильное влияние на экстракцию оказывает разветвление в углеродной цепи алкильного радикала, которое вызывает стерические затруднения, экранируя атом азота. Так три-н-октиламин  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$  экстрагирует молибден из слабокислого раствора с коэффициентом распределения  $\alpha=200$ , а три(2-этилгексил) – амин вследствие экранирования азота этильными группами только с  $\alpha < 1$  [30, стр. 146].

Соли аминов и соли ЧАО имеют ограниченную растворимость в разбавителях. Для увеличения растворимости (следовательно, исключения выделения третьей фазы) в органическую фазу добавляют 5–15% спиртов с длинной прямой цепью или трибутилфосфат (ТБФ).

### 7.3.5. РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА РАВНОВЕСНЫХ СТУПЕНЕЙ ЭКСТРАКЦИИ

Количество вещества при однократном экстрагировании определяется величиной коэффициента распределения и соотношением объема фаз (уравнение 7.131). Коэффициент распределения зависит от свойств обеих жидкостей и распределяемого вещества, концентрации экстрагента, типа разбавителя, концентрации распределяемого вещества, концентрации примесей, концентрации высаливателей, pH и др. Данные по экстракционному равновесию в большинстве случаев приходится получать экспериментально или искать в литературе экспериментальные данные, полученные при сходных условиях. Зависимость между концентрациями распределяемого компонента в

органической и водной фазах можно выразить графически в виде изотермы на диаграмме  $y = f(x)$  (рис. 7.28). Здесь должны быть указаны постоянные значения всех других факторов.

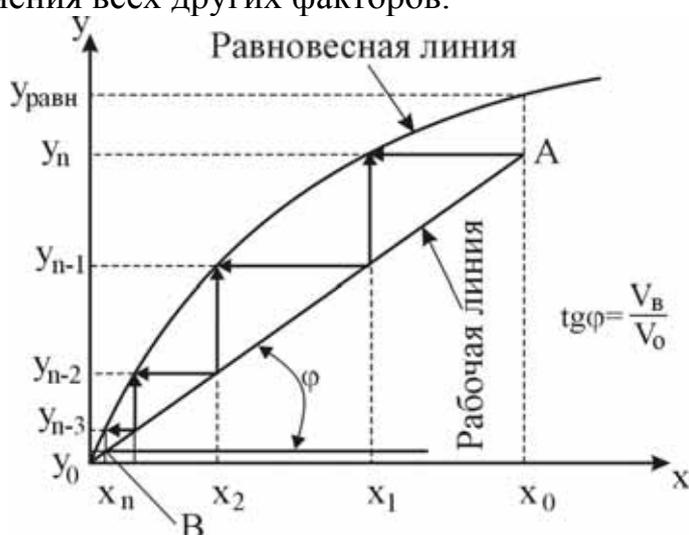


Рис. 7.28. Изотерма экстракции. Определение числа теоретических ступеней экстракции.

Статика процессов экстракции обычно характеризуется количеством равновесных ступеней, необходимых для получения заданной эффективности разделения. Экстракционной ступенью принято называть каждый этап обработки жидкости, содержащей выделяемое вещество, новой порцией экстрагента. Ступень считается равновесной, если в результате экстракции устанавливается равновесное распределение вещества между водной и органической фазами.

Рассчитаем многократную экстракцию при подаче свежего экстрагента на каждую ступень.

Составим материальный баланс по урану для 1 ступени:

$$V_{\text{вод}} \cdot x_{\text{нач}} = V_{\text{орг}} \cdot y_1 + V_{\text{в}} \cdot x_1, \text{ разделим обе части равенства на } x_1$$

$$V_{\text{вод}} \cdot x_{\text{нач}} / x_1 = V_{\text{орг}} \cdot \alpha + V_{\text{в}}, \text{ отсюда}$$

$$x_1 = x_{\text{нач}} \cdot \left( \frac{V_{\text{в}}}{V_{\text{в}} + V_{\text{о}} \cdot \alpha} \right) = x_{\text{нач}} \left( 1 + \alpha \frac{V_{\text{о}}}{V_{\text{в}}} \right)^{-1},$$

из материального баланса 2 ступени:

$$x_2 = x_1 \cdot \left( 1 + \alpha \frac{V_{\text{о}}}{V_{\text{в}}} \right)^{-1} = x_{\text{нач}} \left( 1 + \alpha \frac{V_{\text{о}}}{V_{\text{в}}} \right)^{-2},$$

$$\text{аналогично } x_n = x_{\text{нач}} \left( 1 + \alpha \frac{V_{\text{о}}}{V_{\text{в}}} \right)^{-n},$$

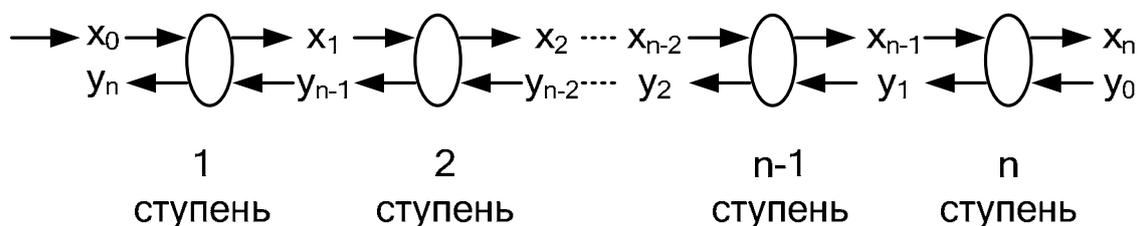
расчет продолжаем до  $x_n \leq x_{\text{кон}}$ .

$$\text{Тогда} \quad n = \frac{\ln \frac{x_n}{x_{\text{нач}}}}{-\ln \left( 1 + \alpha \frac{V_o}{V_B} \right)} \quad (7.135).$$

Это справедливо при  $\alpha = \text{const}$  (то есть на прямолинейном участке изотермы).

При этом методе экстракции получается минимальное количество ступеней экстракции, но низкая средняя концентрация извлекаемого вещества в экстракте, так как в последних его порциях содержание экстрагируемого вещества очень мало.

Поэтому чаще используется противоточная многоступенчатая экстракция. Здесь для получения водного раствора заданного состава требуется большее количество ступеней экстракции, но используется меньший объем экстрагента, а потому концентрация извлекаемого металла в экстракте больше, поскольку на каждой ступени из водной фазы в органическую переходит меньшее количество извлекаемого вещества, так как водный раствор приходит в равновесие не со свежим экстрагентом, а с экстрагентом, пришедшим в равновесие с водным раствором того же вещества, но при меньшей его концентрации, то есть с частично насыщенным относительно данной концентрации на рассматриваемой ступени.



Расчет от ступени к ступени можно начинать и слева и справа.

Материальный баланс по урану для 1 ступени:

$$V_B \cdot x_0 + V_o \cdot y_{n-1} = V_B \cdot x_1 + V_o \cdot y_n,$$

при этом  $y_n$  выбираем по изотерме (рис. 7.28)  $y_n = (0,8 - 0,9)y_{\text{равн}}$ .

Если на 1 ступени достигнуто равновесие, то  $\alpha = \frac{y_n}{x_1}$  и  $x_1 = \frac{y_n}{\alpha}$ ;

тогда из этого уравнения мы можем определить  $y_{n-1}$ . Материальный баланс 2 ступени:

$$V_B \cdot x_1 + V_O \cdot y_{n-2} = V_B \cdot x_2 + V_O \cdot y_{n-2}, \quad x_2 = \frac{y_{n-1}}{\alpha}, \quad \text{определяется}$$

$y_{n-2}$ .

Расчет продолжается до получения заданного значения

$$x_n = (1 - \varepsilon)x_0, \quad \text{где } \varepsilon - \text{ степень извлечения урана,}$$

Если начинать расчет справа, то составляем материальный баланс по урану для  $n$ -ступени:

$$V_B \cdot x_{n-1} + V_O \cdot y_0 = V_B \cdot x_n + V_O \cdot y_1, \quad \text{учитывая } y_1 = x_n \cdot \alpha$$

определяем  $x_{n-1}$ ,

Материальный баланс  $(n-1)$ -ступени:

$$V_B \cdot x_{n-2} + V_O \cdot y_1 = V_B \cdot x_{n-1} + V_O \cdot y_2, \quad y_2 = x_{n-1} \cdot \alpha, \quad \text{определяем } x_{n-2}.$$

Расчет продолжается до достижения  $x_0$ .

Число равновесных ступеней можно определить на изотерме (рис. 7.28) графическим путем. Проводим из точки  $x_0$  вертикаль до достижения равновесной линии. На этой линии ставим точку А, соответствующую  $y_n = (0,8 - 0,9)y_{\text{равн}}$ . Это одна точка рабочей линии экстракции. Вторая точка рабочей линии экстракции (В) находится на пересечении координат  $x_n$  и  $y_0$  (концентрации урана в органической фазе после реэкстракции). Точка В должна обязательно находиться ниже равновесной линии.

Точки на прямой АВ удовлетворяют уравнению

$$y_n = y_0 + \frac{V_B}{V_O} (x_0 - x_n) \quad (7.136),$$

полученному из материального баланса всего каскада:

$$V_B \cdot x_0 + V_O \cdot y_0 = V_B \cdot x_n + V_O \cdot y_n.$$

Следовательно, АВ является рабочей линией процесса экстракции, а  $\text{tg} \varphi$  определяет отношение объемов водной и органической фаз. Графическим построением треугольников между рабочей и равновесной линиями находим, что для уменьшения концентрации урана от  $x_0$  до  $x_n$  требуется четыре теоретические ступени экстракции.

Количество смесительных и отстойных камер экстракционного каскада получается делением  $n_{\text{теор}}$  на КПД ступени

$$n_{\text{раб}} = \frac{n_{\text{теор}}}{\text{КПД}}; \quad (7.137).$$

Коэффициент полезного действия ступени определяется кинетическими и гидродинамическими факторами и изменяется чаще всего от 0,6 до 0,9. Для колонных аппаратов рабочая высота определяется произведением высоты, эквивалентной теоретической ступени (ВЭС), на  $n_{\text{теор}}$  или произведением высоты единицы переноса (ВЕР) на число единиц переноса ( $n_{\text{еп}}$ ).

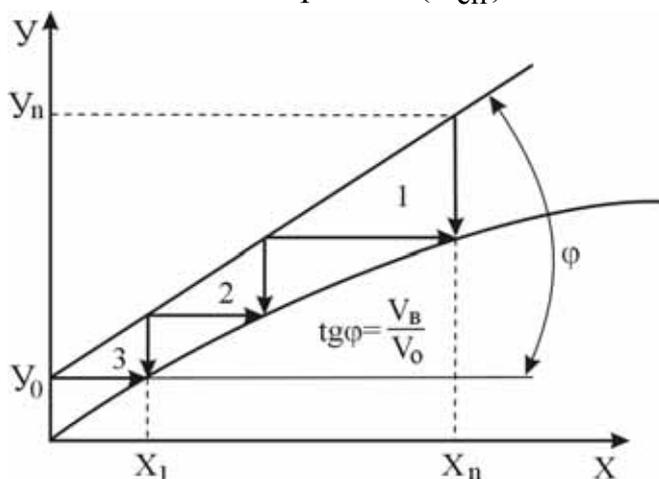


Рис. 7.29. Определение числа ступеней рекстракции.

Чтобы увеличить концентрацию урана в экстракте, нужно использовать системы с большими значениями коэффициента распределения. Тогда мы будем иметь возможность увеличить наклон рабочей линии и увеличить отношение  $\frac{V_B}{V_0}$ . А при рекстракции выгоднее иметь системы с малыми значениями  $\alpha$ . При рекстракции рабочая линия будет проходить выше изотермы, тогда можно уменьшить наклон рабочей линии рекстракции и уменьшить  $\frac{V_B}{V_0}$ , что способствует концентрированию урана и на этой стадии. Количество теоретических ступеней рекстракции можно определить, графически на диаграмме  $y = f(x)$  по изотерме и рабочей линии.

### 7.3.6. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ

Скорость установления равновесного распределения вещества между водной и органической фазами определяется:

- скоростью массопередачи веществ внутри водной и органической фаз и через границу из раздела;
- скоростью химических реакций в каждой фазе или на межфазной границе.

При интенсивном перемешивании фаз массопередача проходит с высокой скоростью. Скорости химических реакций обычно достаточно высокие. Поэтому большей частью равновесие устанавливается в течение 3–5 минут [30, стр. 221], а при экстракции алкиламинами даже за 0,5–1 минуту [1, стр. 177].

Движущей силой экстракции является разность между текущими и равновесными концентрациями распределяемого вещества. Распределяемое вещество должно преодолеть диффузные сопротивления двух пленок пограничных слоев у поверхности раздела фаз и сопротивление проведению химических реакций.

Зеликман, Вольдман приводят следующее кинетическое уравнение [30, стр. 224]:

$$\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\tau} = a(1 - \bar{\varepsilon}), \quad (7.138),$$

где  $\bar{\varepsilon} = \frac{y}{y_{\text{равн}}}$  – степень достижения равновесного состояния,

$$a = F \cdot \frac{1 + \alpha}{\alpha} \cdot \frac{1}{\frac{\delta_R}{D_R} + \frac{\delta_E}{\alpha \cdot D_E} + \frac{1}{K_1}} \quad (7.139);$$

здесь  $F$  – поверхность раздела фаз,  $\alpha$  – коэффициент распределения. В знаменателе последней дроби сумма диффузионных сопротивлений пограничных пленок в рафинате и экстракте и химического сопротивления протекания прямой реакции. ( $\delta_R$  и  $\delta_E$  – толщина пограничных пленок в рафинате и экстракте,  $D_R$  и  $D_E$  – коэффициенты молекулярной диффузии в рафинате и экстракте,  $K_1$  – константа скорости прямой реакции). При  $a = \text{const}$  решение данного уравнения следующее:

$$\ln(1 - \bar{\varepsilon}) = -a\tau, \quad (7.140).$$

Уравнение почти аналогично кинетическому уравнению пленочной кинетики для ионообменного процесса.

Лимитирующую стадию процесса можно определить, изучив влияние условий экстракции на величину коэффициента «а». Если основное значение имеют диффузионные сопротивления в водной или органической фазе, к увеличению «а» приводит более интенсивное перемешивание в соответствующей фазе; отсутствие влияния перемешивания и сильная зависимость  $a \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha}$  от температуры свидетельствует о протекании экстракции в кинетической области.

Но во всех случаях скорость процесса пропорциональна поверхности раздела фаз. Для увеличения поверхности раздела фаз прибегают к дроблению дисперсной фазы. Но здесь нельзя переборщить: чрезмерное дробление может дать выигрыш на первой стадии процесса – смешении, но одновременно может привести к увеличению времени отстоя из-за уменьшения скорости всплытия или оседания мелких капелек дисперсной фазы. Необходимо определить оптимальный размер капель и оптимальную скорость вращения турбинных мешалок в смесителе-отстойнике. При оптимальных условиях время смешения и отстоя при использовании ФОС составляют 3–5 минут и 15–20 минут, а при использовании аминов – 0,5–1 минута и 3–5 минут. Видно, что производительность смесителей-отстойников, а также экстракторов колонного типа определяется, главным образом, продолжительностью разделения фаз.

### 7.3.7. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРАКЦИИ

Наибольшей селективностью по отношению к урану обладают нейтральные экстрагенты. Чаще всего из них применяется трибутилфосфат (ТБФ). Он извлекает уран из азотнокислых сред. Но так как азотная кислота не используется при выщелачивании бедных руд из-за ее большой стоимости, то использовать ТБФ на данной стадии нельзя. Для извлечения урана из сернокислых растворов чаще всего используют кислые ФОС и алкиламины.

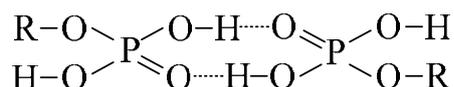
#### 7.3.7.1. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ МОНОАЛКИЛФОСФАТАМИ

Кислые фосфорорганические соединения экстрагируют катион уранила по механизму катионного обмена на ионы водорода. Коэффициент распределения урана возрастает с увеличением числа атомов углерода в алкильном радикале (он изменяется в пределах 230–1420). В то же время коэффициент распределения большинства примесей гораздо меньше: ванадия 1,5–18, алюминия 0,04–1,6, двухвалентного железа 0,04–0,12. Хорошо экстрагируется трехвалентное железо, поэтому перед экстракцией его лучше восстановить до двухвалентного состояния. Увеличение длины алкила уменьшает растворимость экстрагента в воде [1, стр. 166].

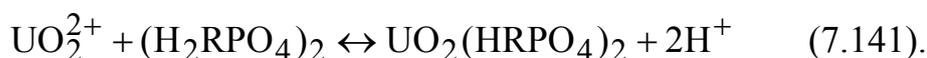
Из первичных эфиров ортофосфорной кислоты чаще всего используется додецилфосфат (ДДФК) –  $\text{H}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{PO}_4$ .

Плотность его близка к плотности воды, вязкость 3–4 сантипуаза, растворимость в воде 0,1 г/л. Он разбавляется до 2–5% разбавителями: керосином ( $t_{\text{кип}} = 210 - 250^{\circ}\text{C}$ ), разбавителем экстракционным деароматизированным (РЭД-1 и РЭД-2).

Вследствие большой полярности фосфорильной группы ДДФК димеризируется: кислород фосфорильной группы образует координационную связь с водородом гидроксильной группы соседней молекулы:



Поэтому реакцию катионного обмена можно записать так:



ДДФК имеет высокий коэффициент распределения ( $\alpha_{\text{U}} = 520$ ). Это затрудняет процесс реэкстракции. Карбонатные растворы нельзя использовать, так как натриевые и аммониевые соли ДДФК хорошо растворимы в воде. Для сдвига равновесия данной реакции влево требуется очень высокая концентрация иона водорода, для этого используется 10М HCl.

Технологическая схема экстракционного передела уранованадиевых руд приведена на рис 7. 30.

На операции восстановления легко экстрагируемое трехвалентное железо восстанавливается до трудно экстрагируемого двухвалентного с помощью железных стружек или сульфида натрия. Уран экстрагируется 0,1М раствором ДДФК в керосине в четырехступенчатом смесителе-отстойнике с противоточным движением водной и органической фаз. Оставшийся в рафинате ванадий экстрагируют 0,4М раствором ДДФК, реэкстракцию ванадия проводят 2М раствором серной кислоты, из реэкстракта ванадий осаждают раствором аммиака.

Реэкстракция урана 10М раствором соляной кислоты осуществляется в четырехступенчатом смесителе-отстойнике при отношении фаз В:О=1:7. Соляная кислота регенерируется на 80–90% с помощью дистилляции. Уран из упаренного водного раствора осаждается аммиаком. При длительном обороте экстрагента в нем накапливаются примеси (титан, торий и др.), снижающие эффективность экстракции. Для их удаления экстрагент время от времени обрабатывается раствором плавиковой кислоты или фтористого аммония[1, стр. 168].

В данной схеме 2 узких места:

- высокая концентрация урана в рафинате, связанная с неполной регенерацией экстрагента, в котором остается после реэкстракции 0,5–0,6 г/л урана;
- высокая коррозионная активность соляной кислоты и связанная с этим необходимость использования коррозионно-стойкой дорогостоящей аппаратуры.

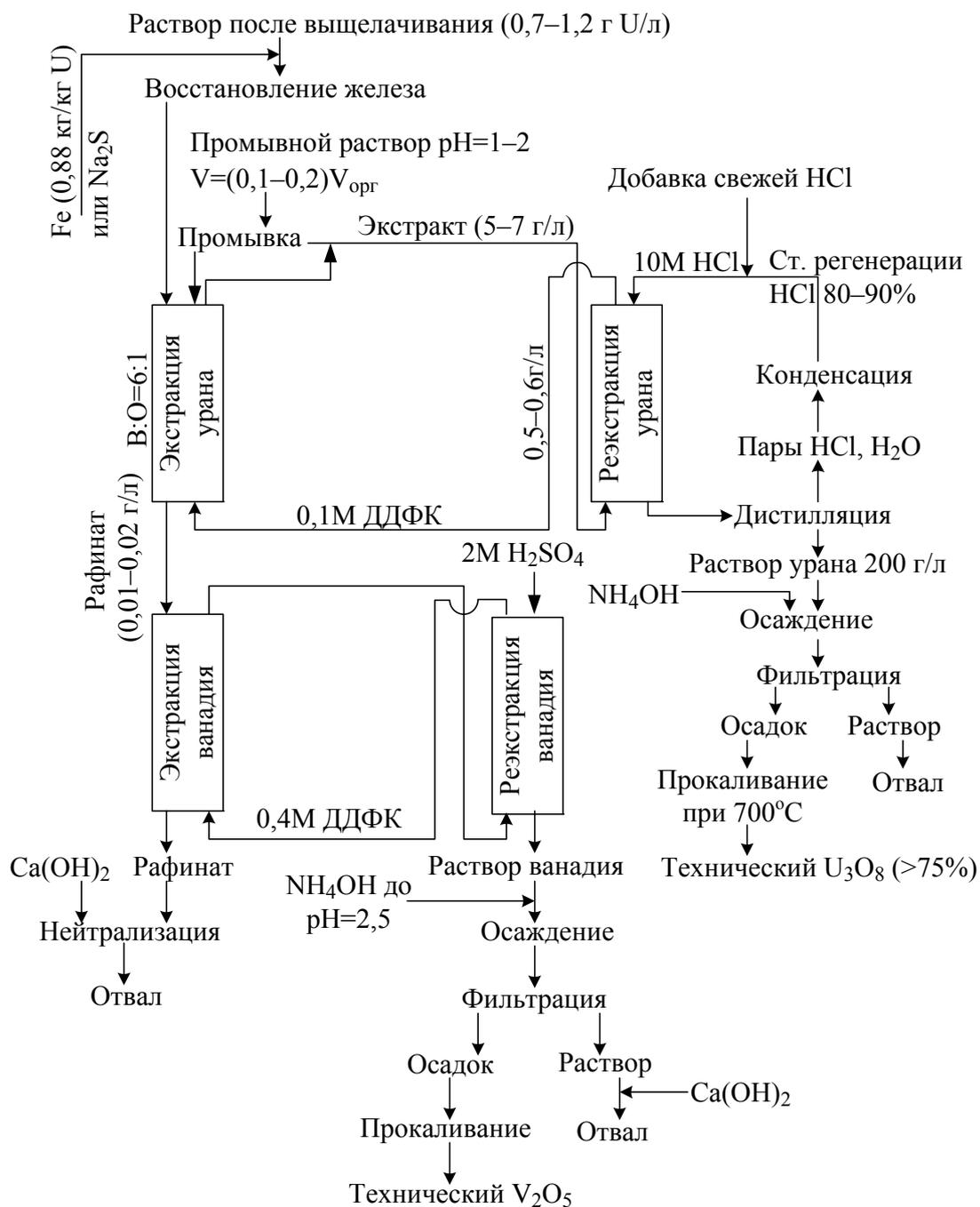
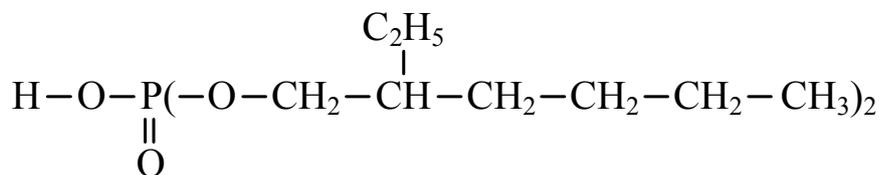


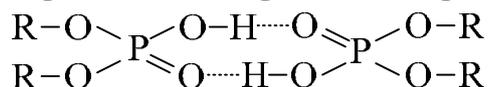
Рис. 7.30. Технологическая схема переработки уранованадиевой руды с применением ДДФК.

### 7.3.7.2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ДИАЛКИЛФОСФАТАМИ

Наибольшей известностью из них пользуется ди-(2Этилгексил)-фосфорная кислота (ЭГФК)



ЭГФК находится в органической фазе в димеризованной форме:

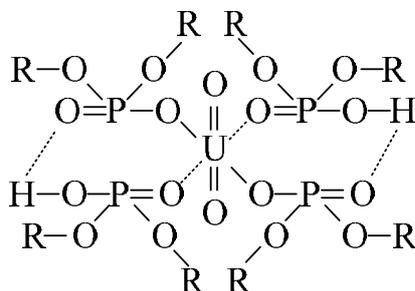


В слабокислой среде ЭГФК экстрагирует катионы по катионообменному механизму. Однако вследствие полярности фосфорильной группы возможно дополнительное присоединение молекул экстрагента кислородом фосфорильной группы к катиону до максимального координационного числа катиона (6 или 8).

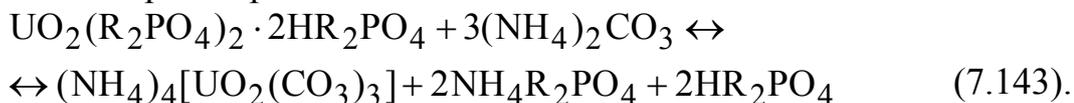
Так, экстракция катиона уранила протекает по следующему уравнению:



Структурная формула образовавшегося соединения (хелата):

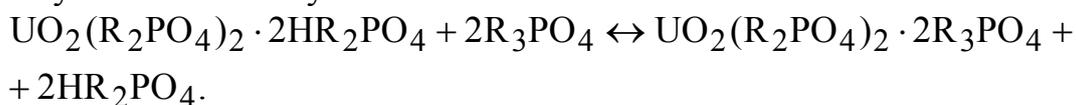


Реэкстракцию урана можно осуществить 10М HCl, 20% HF или карбонатными растворами:



Реакция практически необратима вследствие большой константы устойчивости трикарбонатного комплексного аниона. В органической фазе образуются натриевые или аммониевые соли ЭГФК. Следует учитывать, что они склонны к образованию третьей жидкой фазы («бороды»), содержащей соль ЭГФК, воду и разбавитель. Образование третьей фазы можно избежать путем добавки некоторых спиртов с длинной углеводородной цепью (например, дециловый спирт) или триалкилфосфатов (например, ТБФ). При добавке ТБФ наблюдается

синергетический эффект, когда добавка нейтрального вещества, не экстрагирующего извлекаемый металл, резко увеличивает коэффициент распределения. Так при использовании 0,1М раствора ЭГФК и ТБФ в керосине для извлечения урана из сернокислых растворов коэффициенты распределения урана составляют 135 и 0,002. То есть, ТБФ практически не экстрагирует уран из сернокислых растворов. Но в синергетической смеси коэффициент распределения урана увеличивается до 470, в 3,5 раза. Еще в большей степени увеличивают коэффициент распределения нейтральные фосфонаты, фосфинаты и фосфиноксиды [1, стр. 170]. Синергизм может быть обусловлен вытеснением из экстрагируемого комплекса сольватно связанных молекул ЭГФК молекулами ТБФ



Высвобождение молекул ЭГФК вызывает дополнительную экстракцию урана, что и приводит к резкому возрастанию коэффициента распределения [30, стр. 216]. Для извлечения урана из сернокислых растворов используется 0,1М раствор ЭГФК в керосине, содержащий 2–3% ТБФ. Предел насыщения этого раствора ураном 7–8 г/л. Растворы ЭГФК хорошо экстрагируют и  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{U}^{4+}$ . С уменьшением рН экстракционная эффективность растворов ЭГФК по отношению к  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{U}^{4+}$  падает, поэтому экстракцию ведут при рН=1–2. Поведение примесей при экстракции растворами ЭГФК примерно такое же, как при экстракции моноалкилфосфатами. Трехвалентное железо экстрагируется значительно лучше, чем двухвалентное, поэтому перед экстракцией его необходимо восстанавливать до  $\text{Fe}^{2+}$ .

Технологическая схема экстракции урана растворами ЭГФК представлена на рис. 7.31.

Восстановление трехвалентного железа до двухвалентного проводится в чанах, заполненных железной стружкой, при ОВП 275–300 мВ железо практически полностью переходит в неэкстрагируемую форму ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

Противоточная экстракция осуществляется в каскаде из четырех смесителей-отстойников при О:В=1:5 или 1:6. Содержание урана в экстракте составляет 5–6 г/л, в рафинате менее – 3 мг/л. Реэкстракция проводится 1М раствором соды (при О:В=5–6) в противоточном каскаде из двух смесителей-отстойников. Получающиеся при этом гидроксиды,

карбонаты и оксокарбонаты железа отделяются от уранового раствора путем фильтрации. Осадок возвращается на рудное выщелачивание, так как уран из него полностью не отмывается. Маточник фильтрации содержит 30–36 г/л урана. После разрушения карбонатного комплекса кислотой уран осажается аммиаком. В концентрате (на сухую массу) содержится более 75%  $U_3O_8$ . Суммарный расход реагентов на получение 1 кг  $U_3O_8$  в концентрате составляет: 0,015 кг ЭГФК; 0,027 кг ТБФ; 0,18 кг керосина; 2 кг соды; 1,3 кг серной кислоты; 0,25 кг аммиака.

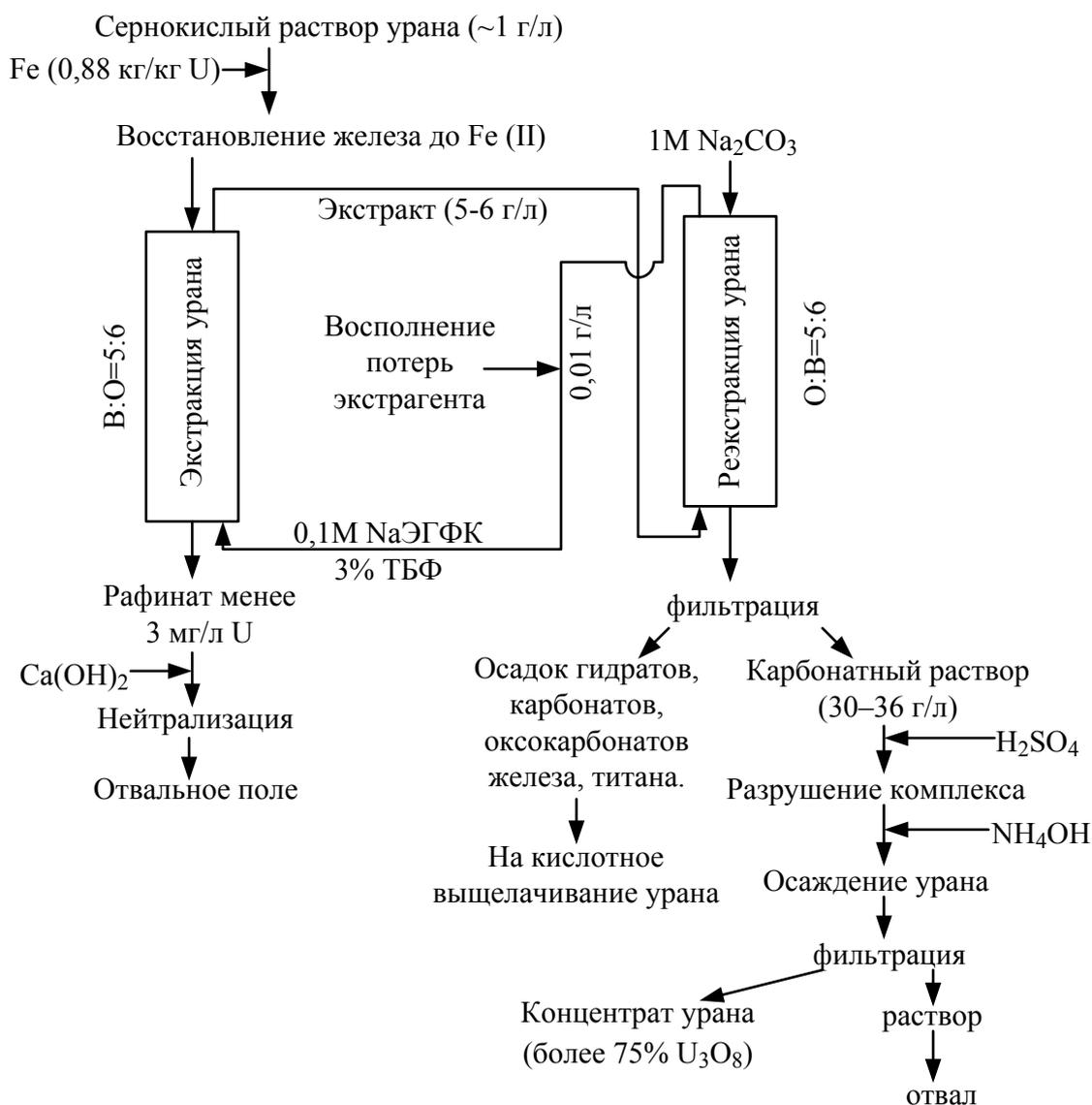


Рис. 7.31. Технологическая схема экстракции урана растворами ЭГФК.

### 7.3.7.3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ АЛКИЛАМИНАМИ

Алкиламины проявляют более высокую избирательность к урану, чем алкилфосфаты, причем избирательность увеличивается при переходе от первичных к третичным аминам. Поэтому для извлечения урана преимущественно используются третичные амины, реже вторичные и совсем не применяются первичные амины. В промышленности используются:

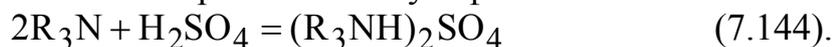
- три-н-октиламин  $(C_8H_{17})_3N$  (ТОА),
- три-изо-октиламин,
- дилауриламин  $(C_{12}H_{25})_2NH$  (ДЛА) и другие.

Алкиламины разбавляются высоко кипящей фракцией ароматических углеводородов (например, Амско-95) до концентрации 0,1М.

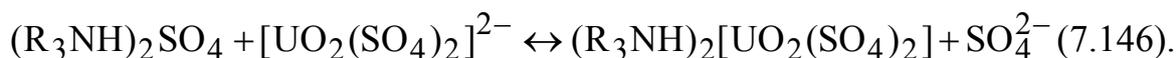
Коэффициенты распределения урана при экстракции 0,1М раствором третичных и вторичных аминов составляют величину 100–140, иногда и более. В то же время такие примеси, как двухвалентные ионы цинка, марганца, никеля, кобальта, меди экстрагируются трудно (коэффициенты распределения их для третичных аминов колеблются в пределах 0,0001–0,001). При использовании вторичных аминов коэффициент распределения этих примесей на порядок выше. Торий хорошо экстрагируется первичными аминами, хуже – вторичными и плохо – третичными.

Таким образом, большинство примесей отделяются от урана. В ощутимых количествах в органическую фазу могут переходить лишь фосфат-ион, ион трехвалентного железа и четырехвалентный ванадий. Ванадат-ион экстрагируется количественно. Хорошо экстрагируется шестивалентный молибден. Амины довольно хорошо экстрагируют и четырехвалентный уран.

Механизм экстракции урана аминами имеет некоторую аналогию с процессом ионообменного извлечения урана анионитами. Сначала амин реагирует с серной кислотой с образованием сульфата амина:

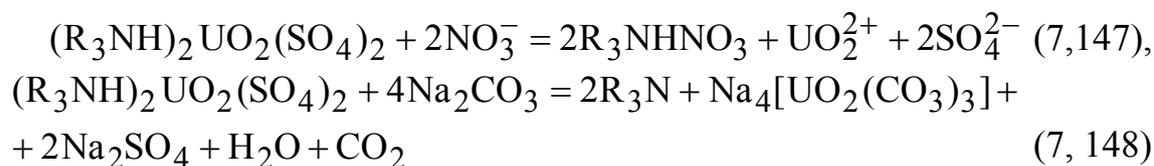


Затем следует поглощение молекулы уранилсульфата или обмен сульфат-иона на двузарядный сульфатный анионный комплекс:



Оптимальное значение рН при экстракции составляет 1–2, при более высокой кислотности коэффициент распределения урана уменьшается

вследствие конкуренции бисульфат-иона. Лучшими реэкстрагентами урана являются азотнокислые растворы нитрата аммония (1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  + 0,1M  $\text{HNO}_3$ ) и карбонатные растворы.



Молибден и ванадий почти не реэкстрагируются азотнокислыми растворами, но хорошо удаляются растворами соды или щелочи.

Появляется возможность отделить уран от ванадия и молибдена на стадии реэкстракции.

При экстракции аминами экстракционное равновесие устанавливается очень быстро (~30 с).

Технологическая схема экстракционного извлечения урана алкиламинами приведена на рис. 7.32.

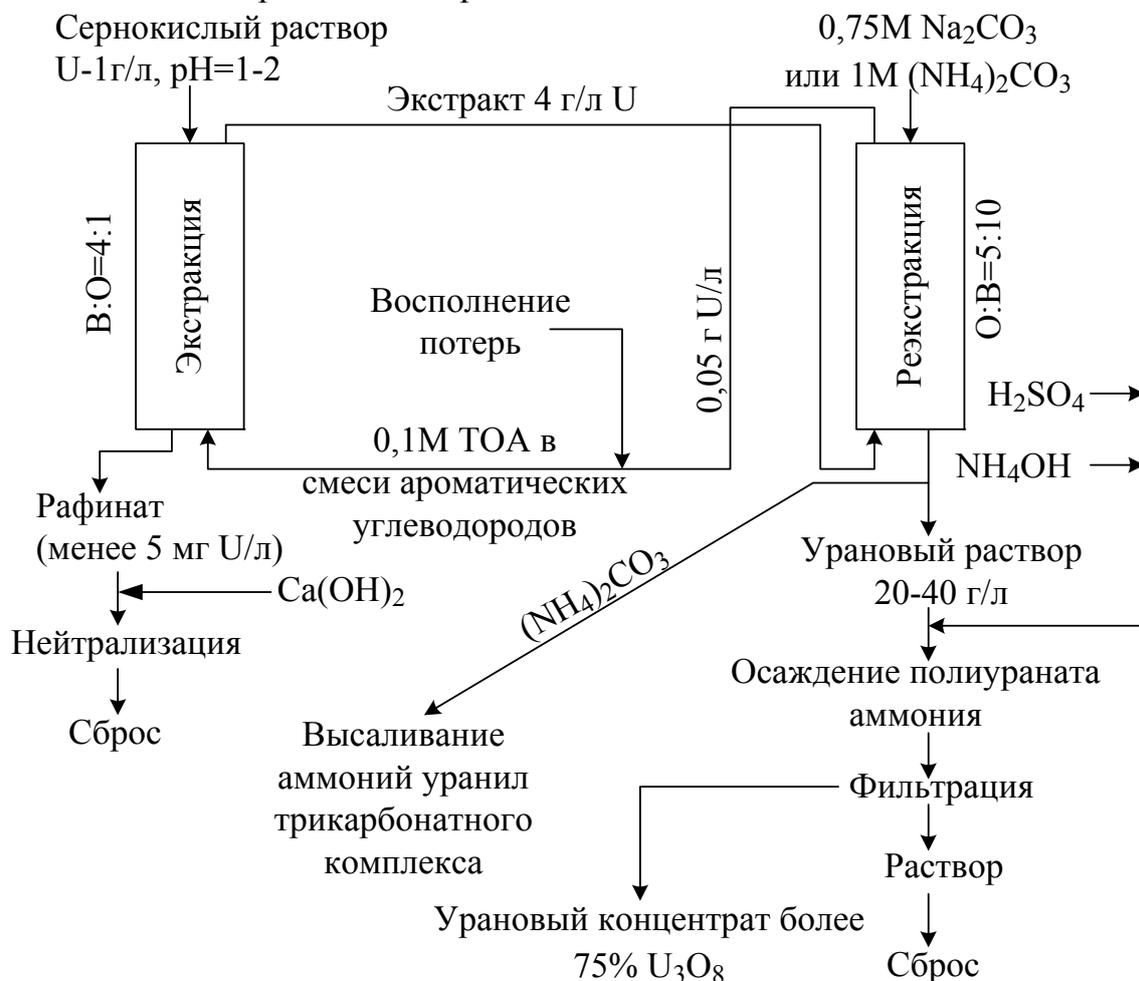


Рис. 7.32. Технологическая схема экстракции урана алкиламинами.

После реэкстракции урановый раствор (20–40 г/л U) после разрушения карбонатного комплекса серной кислотой (при pH=3–5) и отдувки углекислоты направляется на аммиачное осаждение, в результате чего получается урановый концентрат, в котором содержание  $U_3O_8$  (на сухую массу) превышает 75%.

В случае реэкстракции раствором карбоната аммония этот карбонатный раствор направляется на высаливание аммоний-уранил-три-карбонатного комплекса (АУТК), концентрация карбоната аммония повышается до 200–300 г/л для значительного уменьшения растворимости АУТК. Кристаллы АУТК отфильтровываются, маточник фильтрации возвращается на реэкстракцию.

#### 7.3.7.4. ЭКСТРАКЦИЯ УРАНА ИЗ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Уран часто содержится в фосфоритах в количествах порядка нескольких сотых долей процента. При разложении фосфоритов серной кислотой с последующим водным выщелачиванием 70–90% урана переходит в раствор фосфорной кислоты. По данным Р.С. Лонга, Д.А. Эллиса, Р.Г. Бейлиса [35, стр. 7] при переработке фосфоритов Флориды получались растворы следующего состава:

$U_3O_8$  – 0,1–0,2 г/л

$P_2O_5$  – 24–27%

$H_2SO_4$  – 0,2–1,5%

$H_2SiF_6$  – 1,5–2,5%

$Fe_2O_3$  – 0,75–1%

$Al_2O_3$  – 0,75–1%

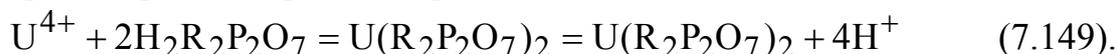
$CaO$  – 0,2–0,7%

$MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $R_2O_3$  < 0,1%.

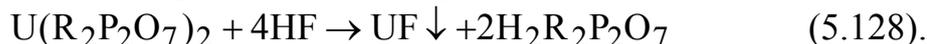
Для того чтобы направить полученную фосфорную кислоту на получение фосфорных удобрений, необходимо снизить содержание урана в ней до допустимой величины. В качестве экстрагента, избирательно извлекающего уран, может быть эффективно применена октилпирофосфорная кислота (ОПФК) –  $(C_8H_{17})_2H_2P_2O_7$ . Ионы  $U^{4+}$  экстрагируются намного лучше, чем  $UO_2^{2+}$ , ионы  $Fe^{3+}$  экстрагируются лучше, чем  $Fe^{2+}$ . Для получения более чистых растворов необходимо восстановить уран до четырехвалентного состояния, а железо – до двухвалентного. Для восстановления используются железные стружки и

опилки в количестве 400–670 г на 1 м<sup>3</sup> технической фосфорной кислоты. Реакции восстановления (7.19 и 7.20) рассмотрены в разделе 7.1.1.4.

При экстракции протекает реакция:



Реэкстракция урана производится смесью кислот HF (15–20%) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20–25%), расход HF составляет 1–1,5 кг на 1 кг U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Так как плавиковая кислота разрушает экстрагент, время соприкосновения ее с экстрагентом не должно превышать 15 секунд:



Технологическая схема извлечения урана из фосфорной кислоты представлена на рис. 7.33.

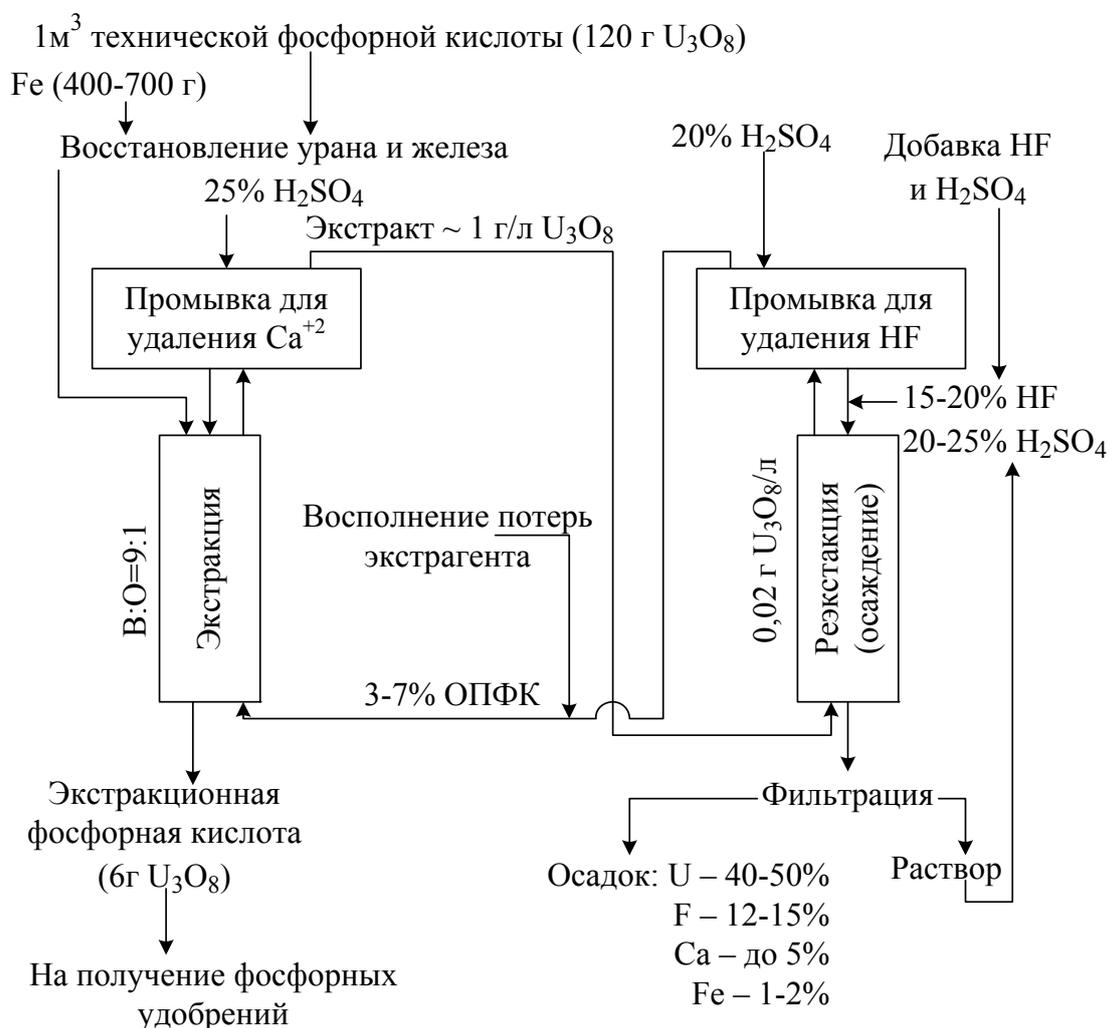


Рис. 7.33. Технологическая схема извлечения урана из фосфорной кислоты октилтирофосфорной кислотой.

Экстракция осуществляется в четырехступенчатом смесителе-отстойнике. Степень извлечения урана составляет 95%. Экстракт

промывается равным объемом 25% серной кислоты для удаления кальция в виде гипса. Реэкстракция проводится смесью серной и плавиковой кислот при времени соприкосновения водной и органической фаз не более 15 секунд. Экстрагент после осаждения промывают 20% серной кислотой для удаления из него фтористого водорода. Расход реагентов на получение 1 кг  $U_3O_8$ : диоктилпирофосфат 3–10 кг, керосин 12–16 л, фтористый водород 1,25 кг, серная кислота 2–3 кг, железо 3–5 кг. Кроме октилпирофосфорной кислоты для извлечения урана из фосфорной кислоты можно применить и другие экстрагенты: децилпирофосфорная кислота, этилгексилфосфорная кислота в синергетической смеси с трибутилфосфатом, полиалкилфосфонитрильная кислота (ПАФНК) и другие.

В семидесятые годы XX века были разработаны новые технологические схемы извлечения урана из фосфорной кислоты. Ок-Риджская национальная лаборатория США предложила процесс, состоящий из двух этапов и обеспечивающий степень извлечения урана из растворов фосфорной кислоты 96%. На первом этапе фосфорная кислота охлаждается от 60°C до 40–45°C, это повышает коэффициент экстракции урана в два раза по сравнению с экстракцией из неохлажденной кислоты. Затем уран экстрагируется в четырехступенчатом смесителе-отстойнике синергетной смесью 0,5М Д2ЭГФК и 0,125М триоктилфосфинооксида (ТОФО) в алифатическом разбавителе. Нельзя использовать ароматические разбавители: при применении диэтилбензола коэффициент экстракции в шесть раз ниже, чем при использовании алифатических разбавителей. Рекомендуется применять не обычные сорта керосина, а очищенные разбавители с высокими температурами кипения и вспышки, например (AMSCO-450) или наполеум-470. Из органической фазы уран реэкстрагируется 6М  $H_3PO_4$ , содержащей двухвалентное железо (10–20 г/л), восстанавливающее уран до четырехвалентного состояния. Процесс лучше проводить в инертной среде во избежание окисления урана в реэкстракте. Концентрация урана в реэкстракте составляет около 12 г/л, что в 70 раз выше, чем в исходной кислоте. Этот реэкстракт отправляют на второй этап переработки.

Здесь уран окисляют  $NaClO_3$  до шестивалентного состояния и затем экстрагируют при 25°C смесью 0,3М Д2ЭГФК и 0,075М ТОФО. Более 50% рафината используют как реэкстрагент, а остальную часть возвращают в экстрактор первого этапа для доизвлечения оставшегося урана. Экстракт промывают водой для отмывки урана от фосфорной

кислоты и затем уран реэкстрагируют в две ступени при 35–45°C раствором карбоната аммония в условиях, обеспечивающих осаждение урана в виде хорошо фильтрующихся кристаллов аммоний уранилтрикарбоната (АУТК). После промывки небольшим объемом 1М  $\text{NH}_4\text{OH}$  + разбавитель АМСКО-450 (для удаления следов экстрагента) и сушки на воздухе осажденный АУТК имеет следующий состав: 12,7 %  $\text{NH}_3$ , 44,9% U и 34%  $\text{CO}_3^{2-}$ . Затем кристаллы АУТК прокаливают при 600°C в течение двух часов, что дает продукт, содержащий 97,5%  $\text{U}_3\text{O}_8$ , 0,5% Fe, 0,06%  $\text{PO}_4^{3-}$ , 0,5%  $\text{CO}_3^{2-}$ , 0,0025% Ti, 0,004% V, и  $7 \cdot 10^{-4}$ % Mo. Этот продукт пригоден для получения гексафторида урана.

На получение 1 кг  $\text{U}_3\text{O}_8$  расходуется: 4 кг  $\text{NaClO}_3$  (на 1 и 2 этапах), 1,1 кг железа (на первой реэкстракции), 2 кг аммиака, 1,8 кг углекислоты, 0,02 кг Д2ЭГФК, 0,02 кг ТОФО, механические потери органической фазы 0,76 л.

На рис. 7.34 приведена технологическая схема данного процесса. При содержании урана в исходной фосфорной кислоте 0,16 г/л на каждую тонну  $\text{P}_2\text{O}_5$  получается 0,5 кг  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Этот процесс имеет ряд преимуществ по сравнению с применявшимся в пятидесятых годах процессом: 1) обеспечивается получение чистого продукта; 2) используются устойчивые экстрагенты, что значительно снижает их потери.

Для экстракции урана из фосфорной кислоты предложена также смесь диоктилфенилфосфорной кислоты (ДОФФК) и монооктилфенилфосфорной кислоты (МОФФК) в отношении (3–7):1. Преимущества ее перед смесью Д2ЭГФК и ТОФО: 1) меньшая стоимость; 2) большая емкость по урану; 3) большая величина коэффициента экстракции (в 3–4 раза для смеси 0,32М ДОФФК и МОФФК против 0,5М Д2ЭГФК+0,125М ТОФО); 4) возможность экстракции четырехвалентного урана, что позволяет избежать операции окисления урана, необходимой при экстракции синергетной смесью Д2ЭГФК и ТОФО.

Технологическая схема процесса состоит из двух циклов (рис. 7.35).

В первом цикле фосфорная кислота охлаждается до 40–45°C и уран экстрагируется смесью 0,3–0,4 М ДОФФК и МОФФК в алифатическом разбавителе. Реэкстракция урана производится 10М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , в которую добавлен хлорат натрия для окисления урана до шестивалентного состояния. Реэкстрагирующий раствор готовится из 45–55%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , получаемого в выпарных аппаратах.





Рис. 7.35. Технологическая схема извлечения урана из фосфорной кислоты с использованием смеси МОФФК и ДОФФК.

### 7.3.8. АППАРАТУРА ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Для эффективной экстракции необходимо обеспечить возможно большую поверхность контакта водной и органической фаз и последующее разделение фаз.

В практике экстракции используются три типа аппаратов: смесители-отстойники, колонные аппараты и центробежные экстракторы.

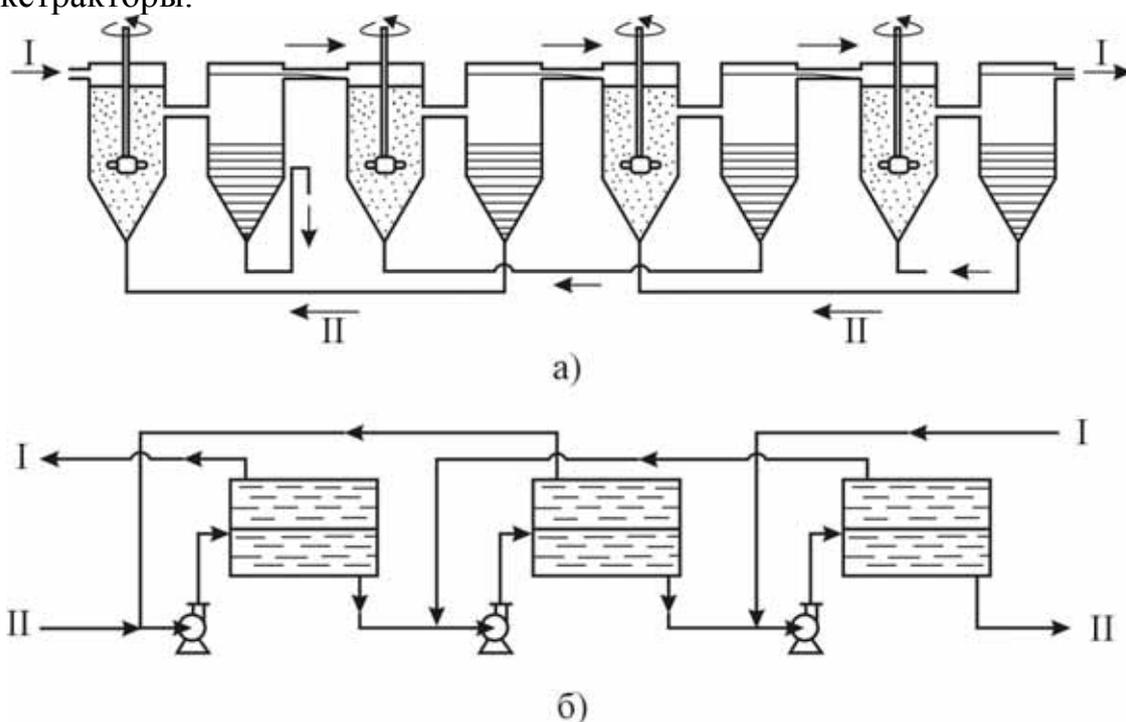


Рис. 7.36. Горизонтальные смесительно-отстойные экстракторы со смешиванием фаз в агитаторах (а) и в насосах (б).

I – легкая фаза; II – тяжелая фаза.

Смесители-отстойники состоят из смесительной и отстойной камер. В смесительной камере водная и органическая фазы перемешиваются турбинной мешалкой, а затем смесь фаз передается в отстойную камеру. Ряд смесителей-отстойников соединяются в каскад таким образом, что одна из фаз (чаще органическая) перетекает из одного аппарата в другой самотеком, а другая фаза насосами перекачивается противотоком к первой. Смешение фаз можно осуществить и в насосах при быстром установлении равновесия. На рис. 7.36 изображены схемы экстракторов со смешением фаз в агитаторах и насосах. На рис. 7.37 изображен внутренний смеситель-отстойник, в котором обе камеры находятся в одном корпусе.

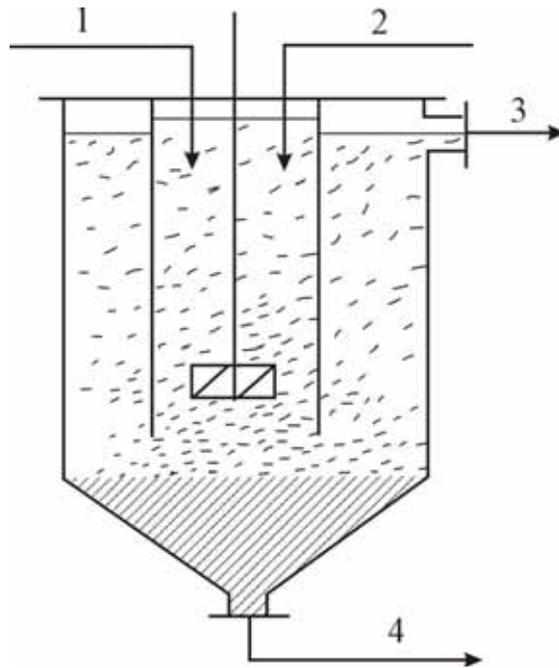


Рис. 7.37. Схема внутреннего смесителя-отстойника:  
1 – исходный раствор; 2 – экстрагент; 3 – экстракт; 4 – рафинат.

Наиболее рационально (с точки зрения экономии металла и пространства) каскад смесителей-отстойников осуществляется в экстракторе «ящичного типа», который представляет собой прямоугольный ящик, разделенный поперечными перегородками на ряд ступеней, состоящих из смесительной и отстойной камер. План и поперечный разрез такого экстрактора изображены на рис. 7.38., а продольный разрез на рис. 7.39.

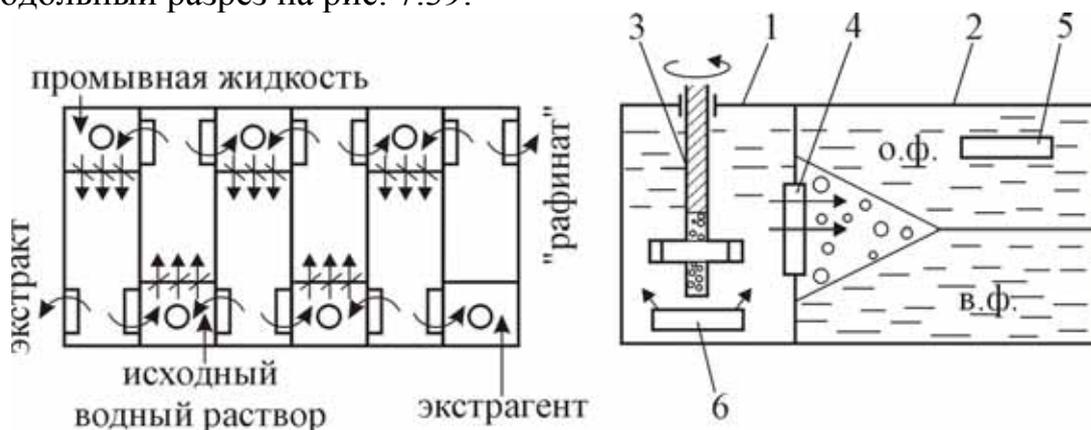
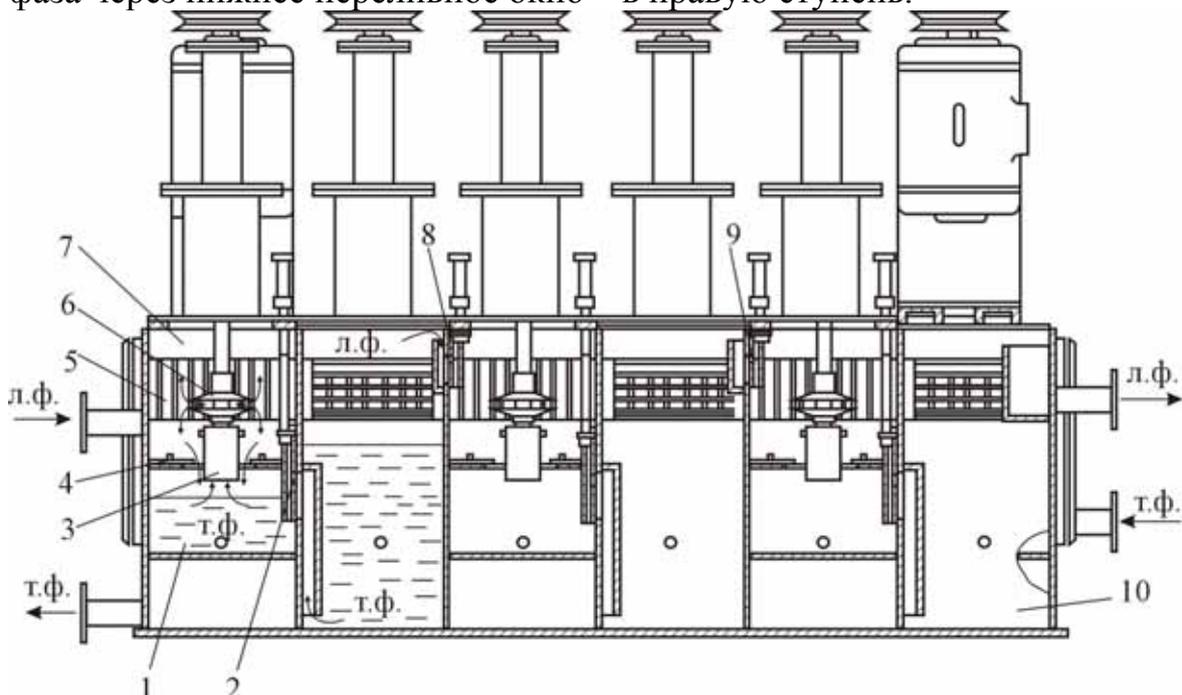


Рис. 7.38. План и поперечный разрез экстрактора «ящичного типа».  
1 – смесительная камера; 2 – отстойная камера; 3 – турбинная мешалка; 4 – жалюзийное окно; 5 – перелив органической фазы; 6 – перелив водной фазы.

Органическая фаза продвигается через экстрактор справа налево, а навстречу ей перемещается водная фаза (исходный водный раствор и

промывная жидкость). Потoki органической и водной фаз перемешиваются турбинной мешалкой закрытого типа, она же служит и насосом, который поднимает водную фазу от переливного окна, соединяющего смесительную и отстойную камеры. Из смесительной камеры через жалюзийное окно смесь органической и водной фаз поступает в отстойную камеру, где происходит всплытие или осаждение капель дисперсной фазы. В конце отстойной камеры органическая фаза через верхнее переливное окно перемещается в левую ступень, а водная фаза через нижнее переливное окно – в правую ступень.



7.39. Схема горизонтального смесителя-отстойника ящичного типа для экстракции урана и цветных металлов.

1 – форкамера; 2 – окно для перетока тяжелой фазы; 3 – регулировочный патрубок; 4 – задвижка; 5 – окно для перетока смеси фаз; 6 – турбинная мешалка; 7 – смесительная камера; 8 – заслонка; 9 – окно для перетока легкой фазы; 10 – отстойная камера; л.ф. – легкая фаза; т.ф. – тяжелая фаза.

Коэффициент полезного действия одной ступени смесителей-отстойников составляет 0,75–0,95 [43, стр. 114].

Колонные экстракторы используются в тех случаях, когда требуется большое число теоретических ступеней экстракции. Они обладают высокой производительностью, в то же время занимают небольшую площадь.

В экстракционных колоннах различают две фазы: сплошную, заполняющую все сечение аппарата и дисперсную, которая в виде

капель поднимается или опускается внутри сплошной фазы. Движение потоков в колонне обусловлено различием плотностей фаз.

Максимально возможная скорость движения сплошной фазы ограничивается скоростью всплытия (или падения) капель дисперсной фазы. При равенстве скоростей движения сплошной и дисперсной фаз наступает так называемое «захлебывание» колонны. Рабочая скорость движения сплошной фазы составляет примерно 60–80% от скорости «захлебывания» [52, стр. 92]. Осложняет работу экстракционной колонны разброс в размерах капель дисперсной фазы, а, следовательно, и разброс в скорости движения капель. Для улучшения разделения водной и органической фаз в верхней и нижней частях колонны имеется расширение.

Простейшей по устройству является насадочная экстракционная колонна, схема которой приведена на рис. 7.40.а.

Существенным недостатком насадочных экстракционных колонн является большое значение высоты, эквивалентной теоретической ступени экстракции (ВЭТС), которая может составлять 1,5–2,5 м.

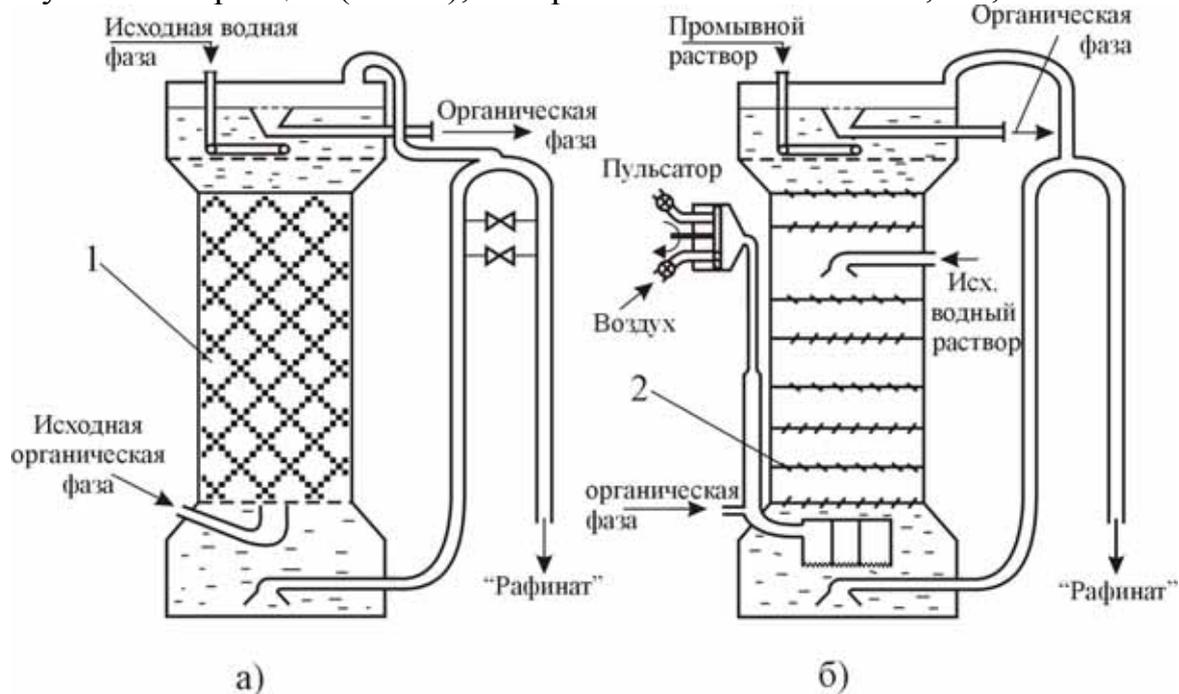


Рис. 7.40. Насадочная и тарельчатая пульсирующая экстракционные колонны.

1 – насыпной слой ионита; 2 – тарелки КРИМЗ.

Кроме насадочных экстракционных колонн применяются колонные экстракторы с механическим перемешиванием: роторно-дисковые и роторно-кольцевые.

Интенсификация массообменных процессов при высокой скорости вращения ротора (800–1400 об/мин) снижает ВЭТС до 0,25–0,50 м.

Существенным недостатком этих аппаратов является трудность монтажа и ремонта, а также работа внутреннего подшипника ротора в сильно коррозионной среде.

Наиболее удобным способом интенсификации массообменных процессов в колонных экстракторах является сообщение жидкостным потокам возвратно-поступательных пульсаций.

Разработаны и успешно эксплуатируются пульсационные колонны с распределительными тарелками, имеющими щелевые отверстия, которые обеспечивают движение потока под углом к горизонту (насадка КРИМЗ). На каждый последующей тарелке поток меняет направление на обратное.

При пульсационном импульсе, направленном вверх, органическая фаза проталкивается через щели и поднимается к верхней тарелке. При обратном импульсе водная фаза перемещается через щели сверху вниз. Пульсация обеспечивает противоток фаз вдоль колонны, диспергирование фаз, причем при уменьшении размера капель существенно сокращается разброс в размере капель. Интенсификация массообмена при пульсации увеличивает производительность насадочных и тарельчатых колонн примерно в 3 раза. Одна из конструкций пульсационных тарельчатых колонн изображена на рис 7.40.б.

Расстояние между тарелками 50–100 мм, живое сечение – 20–25%, частота колебаний  $40–100 \text{ мин}^{-1}$ , амплитуда – 10–30 мм. В книге С.М. Карпачевой и Е.И. Захарова [52] освещены теоретические вопросы работы пульсационных колонных аппаратов и методика их расчета.

Если для извлечения урана из растворов после выщелачивания, где требуется малое число теоретических ступеней экстракции, чаще используются смесители-отстойники, то колонные экстракторы применяются на стадии экстракционного аффинажа или при разделении урана, плутония и продуктов деления; именно здесь используется большое число теоретических ступеней.

В центробежных экстракторах основной выигрыш дает интенсификация разделения водной и органической фаз в поле действия центробежных сил.

Различают два типа центробежных экстракторов: дифференциально-контактные и ступенчатые.

В дифференциально-контактных экстракторах жидкости во время их контакта движутся противотоком, состав фаз изменяется непрерывно. В зоне разделения, примыкающей к одному концу реакционной зоны

аппарата, коалесцирует дисперсная фаза, а в другой зоне разделения, примыкающей к противоположному концу реакционной зоны, осветляется сплошная фаза.

Типичным представителем аппаратов дифференциально-контактного типа является экстрактор Подбильняка (рис. 7.41).

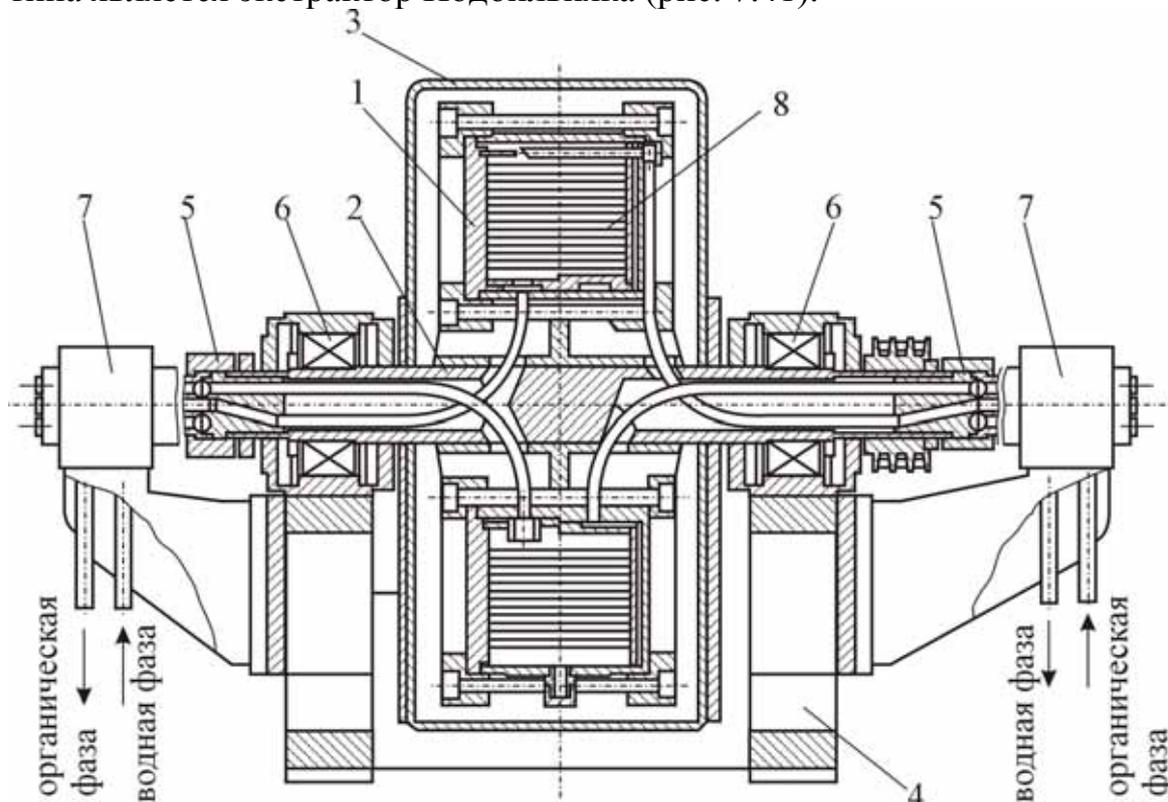


Рис 7.41. Центробежный экстрактор Подбильняка.

1 – ротор; 2 – вал; 3 – кожух; 4 – станина; 5 – приемно-отводящее устройство; 6 – подшипник; 7 – коллекторы; 8 – спираль из перфорированной ленты.

В ротор (1) помещена спираль из перфорированной ленты (8). Водная и органическая фаза подаются по трубкам через коллекторы (7): органическая – на периферию ротора, а водная – ближе к центру. Движение жидкости по каналам между лентами возможно только в одну сторону – в направлении, противоположном вращению ротора. Переток фаз из канала в канал в радиальном направлении обеспечивается перфорацией лент, водная фаза отбрасывается центробежной силой к периферии ротора, вытесняя органическую фазу от периферии к центру ротора. Водная и органическая фаза смешиваются в отверстиях ленты, а в каналах между лентами расслаиваются. Многократно повторяющееся смешение и разделение жидкостей в роторе обеспечивает большое количество ступеней экстракции и хорошее разделение фаз, так как оно осуществляется в поле действия центробежных сил, в сотни раз

превышающих силу тяжести. Экстракт и рафинат отводятся также через коллекторы (7): водная – с периферии ротора, а органическая – с центральной части ротора.

Лучше всего такие экстракторы работают с применением алкиламинов, которые отличаются малым временем установления экстракционного равновесия. Общее время контакта фаз – 15 секунд. Ротор вращается со скоростью 1250 об/мин. При габаритах 1220x1220x1220 он обеспечивает производительность по обеим фазам около 2 м<sup>3</sup>/мин.

Применение экстракторов Подбильняка позволяет сократить суммарный объем экстрагента в системе с 210 м<sup>3</sup> (при использовании смесителей-отстойников) до 10,5 м<sup>3</sup>, то есть в 20 раз. Нужно отметить, что данная конструкция требует очень высокой точности изготовления. Особенно трудно обеспечить должное уплотнение в местах соприкосновения неподвижного коллектора с вращающимся ротором, где обеспечивается подача в ротор и вывод из него водной и органической фаз.

Расчет и моделирование дифференциально-контактных аппаратов сложен, меры по организации потоков значительно усложняют конструкцию. В таких аппаратах довольно трудно определить состав эмульсии и, следовательно, время эффективного контакта фаз, что затрудняет учет кинетических закономерностей при расчете экстракционного процесса.

Серьезным недостатком дифференциально-контактных экстракторов является нарушение равновесия даже при кратковременной остановке или прекращении подачи хотя бы одного растворов. При изменении потоков или их соотношения меняется удерживающая способность и соответственно положение поверхности раздела фаз (ПРФ) в камере разделения, регулировка положения ПРФ не всегда может быть достигнута простыми средствами. Поэтому дифференциально-контактные экстракторы успешнее применяются при неизменности физических свойств растворов и их потоков [66, стр. 9].

Ступенчатые экстракторы состоят из отдельных ступеней, каждая из которых имеет зону смешения и зону разделения. В зоне смешения осуществляется диспергирование и интенсивное перемешивание фаз, при этом происходит массопередача извлекаемого компонента из одной фазы в другую до концентрации, близкой к равновесной, после чего эмульсия поступает в зону разделения той же ступени. Таким образом, в каждой ступени обе фазы движутся прямококом. После разделения жидкости, не контактируя друг с другом, поступают в зону смешения

соседних ступеней так, что в целом по каскаду фазы движутся противотоком.

В каждой смесительной камере интенсивность перемешивания и время контакта фаз выбираются такими, чтобы обеспечить эффективность массопередачи не менее 95%.

Ступенчатые центробежные экстракторы могут быть одноступенчатыми, когда каждая ступень смешения и разделения имеет свой привод, и многоступенчатыми, когда на одном валу размещается несколько ступеней.

Более удобны в работе одноступенчатые центробежные экстракторы, они имеют ряд преимуществ перед многоступенчатыми:

- с применением одноступенчатых центробежных экстракторов легко komponуют установки с любым количеством ступеней, ввод и вывод растворов может производиться в любую ступень и из любой ступени установки;
- легко осуществляется управление установкой с любым количеством ступеней, просто определяется неисправная ступень;
- в каждой ступени может устанавливаться требуемое положение поверхности раздела фаз, что особенно важно, когда соотношение плотностей фаз меняется от ступени к ступени;
- при остановках каскада из одноступенчатых центробежных экстракторов растворы остаются в ступенях, фронт концентраций по каскаду не нарушается и последующий пуск с выходом на стационарный режим происходит очень быстро;
- конструкция одноступенчатого центробежного экстрактора проще многоступенчатого и, что особенно важно, проще демонтаж, ремонт и замена неисправной ступени;
- одноступенчатые центробежные экстракторы могут быть разработаны на более высокую производительность, чем многоступенчатые [66, стр. 14].

Схема одноступенчатого центробежного экстрактора конструкции Саванно-Риверской лаборатории (SRL) приведена на рис. 7.42 [66, стр. 24].

Одноступенчатые центробежные экстракторы объединяются в противоточный каскад, на рис. 7.43 изображен многоступенчатый центробежный экстракционный аппарат ЭЦ 125-71, созданный по этому принципу [66, стр. 50].

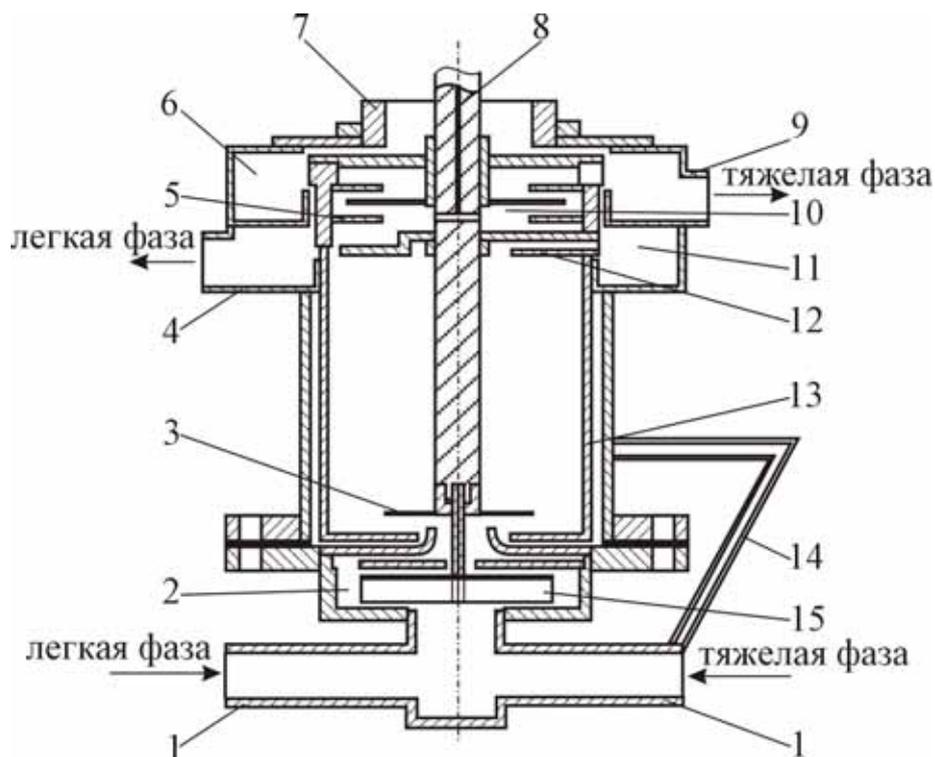


Рис. 7.42. Схема одноступенчатого центробежного экстрактора SRL.

1 – патрубки ввода жидкостей; 2 – смесительная камера; 3 – отбойный диск; 4, 9 – патрубки вывода разделительных фаз; 5 – переливной порог тяжелой фазы; 6 – сборник тяжелой фазы; 7 – опора двигателя; 8 – канал подачи воздуха для регулирования положения ПРФ; 10 – гидрозатвор тяжелой фазы; 11 – сборник легкой фазы; 12 – переливной порог легкой фазы; 13 – ротор-сепаратор; 14 – аварийный перелив; 15 – турбинная мешалка.

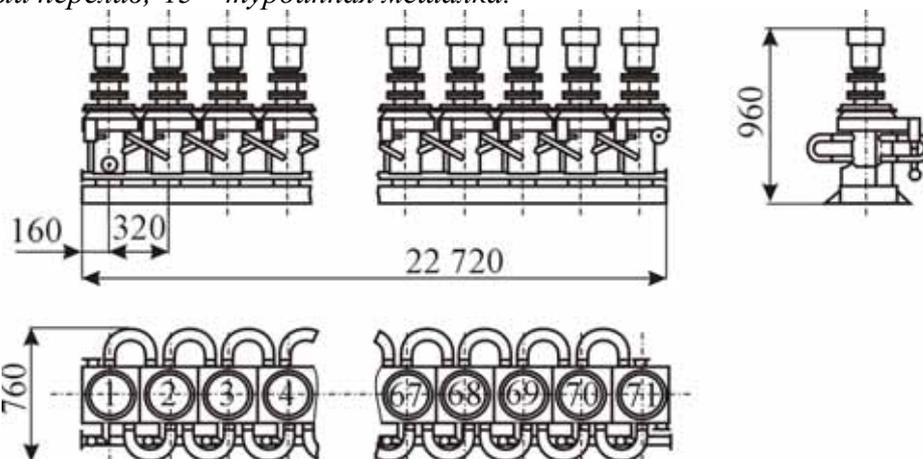


Рис. 7.43. Многоступенчатый центробежный экстракционный аппарат ЭЦ125-71.

## 8 АФФИНАЖ СОЛЕЙ УРАНА

При проведении рассмотренных технологических операций переработки урановой руды происходит отделение основного количества примесей. Но так как исходное содержание примесей обычно в сотни раз превышает содержание урана, то даже при применении селективных методов извлечения («сорбция», экстракция) конечные концентраты содержат 60-80% урана и 5-20% примесей. Применение таких продуктов в качестве ядерного топлива недопустимо. Необходима более тонкая очистка для достижения ядерной чистоты.

Продукт после аффинажа должен удовлетворять следующему требованию.

Общий коэффициент нейтронной опасности, определяемый как сумма коэффициентов нейтронной опасности по каждой примеси, не должен превышать 0,25%:

$$\sum x_i \cdot \sigma_i \cdot \frac{238}{A_i} < 0,25\%, \quad (8.1),$$

здесь  $x_i$  – содержание примеси, % масс,  $A_i$  – ее атомный вес,  $\sigma_i$  – поперечное сечение захвата тепловых нейтронов в барнах ( $10^{-24} \text{ см}^2$ ).

С точки зрения нейтронной опасности все примеси можно разделить на пять групп.

К первой группе относятся элементы с поперечным сечением захвата нейтронов менее 0,1барн: O(<0,0002), C(0,0045), Be(0,09), F(<0,01), Bi(0,032), Mg(0,059). Здесь и далее в скобках указаны поперечные сечения захвата тепловых нейтронов в барнах.

Ко второй группе относятся элементы, у которых  $0,1 < \sigma < 1$ .

Это Si(0,13), Pb(0,17), Zr(0,18), P(0,19), Al(0,2), H(0,33), Ca(0,43), S(0,49), Na(0,49), Sn(0,65), Ce(0,7).

К третьей группе относятся элементы с  $1 < \sigma < 10$ : Zn(1,06), Nb(1,1), Ba(1,17), K(1,97), Mo(2,4), Fe(2,43), Ge(2,35), Cr(2,9), Cu(3,59), As(4,1), Te(4,5), Ni(4,5), V(4,7), Sb(6,4), Ti(5,6), U(7,7), Pd(8), Pt(8,1), La(8,9), а также торий и азот.

Четвертая группа объединяет элементы с  $10 < \sigma < 100$ : Pr(11,2), Se(11,8), Mn(13), Os(14,7), W(19,2), Ta(21,3), Co(34,8), Ag(60), Ho(64), Li(67), Re(84), Au(94), а так же хлор и иттрий.

Пятая группа (самая опасная) объединяет элементы с поперечным сечением захвата тепловых нейтронов более 100 барн. К ним относятся: Lu(108), Hf(118), Tu(120), In(190), Hg(380), Ir(440), B(753), Dy(1100), Cd(2400), Eu(4500), Gd(4600), Sm(6500).

Чем больше поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, тем меньше допустимое содержание примеси (см. табл. 8.1). Наиболее опасными примесями являются бор, кадмий, лантаноиды иттриевой группы.

Допустимые содержания примесей в тепловыделяющих элементах (ТВЭЛах) зависят также от содержания в них изотопа  $U^{235}$ , с ростом концентрации  $U^{235}$  увеличивается запас реактивности и уменьшается строгость требований к содержанию примесей. Самые строгие кондиции ядерной чистоты относились к ТВЭЛам из металлического урана с естественным содержанием изотопов (таблица 8.1).

Таблица 8.1

Допустимое содержание примесей в тепловыделяющих элементах ядерных реакторов на медленных нейтронах.

Примесь	B	Cd	Gd	Cr	Co	N	
Допустимое содержание, % масс.	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	0,0025	0,0025	0,01	
Примесь	SiO <sub>2</sub>	Mn	Ag	Cu	Ni	Fe	Mo
Допустимое содержание, % масс.	0,003	0,001	$1 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,008	0,015	$1 \cdot 10^{-4}$

Подобные требования предъявляются и к ТВЭЛам из диоксида урана для канадских тяжеловодных реакторов типа CANDU, работающих на природной смеси изотопов (таблица 8.2) [2, стр. 211].

Таблица 8.2

Допустимое содержание примесей в ТВЭЛах реакторов типа CANDU

Примесь	B	Cd	Hf	Cr	Co	V	Al
Допустимое содержание, % масс.	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,003	0,003
Примесь	Si	Mn	As	Mg	Ni	Fe	Mo
Допустимое содержание, % масс.	0,002	$5 \cdot 10^{-4}$	0,0035	0,004	0,0015	0,0035	$1 \cdot 10^{-4}$

Для топливных таблеток современных АЭС с содержанием  $U^{235}$  2,4–4,4% требования к содержанию примесей менее строгие. Так, в каталоге продукции Ульбинского металлургического завода (Казахстан), сертификат 15 100 0731, находим, что суммарный борный

эквивалент не должен превышать  $2 \cdot 10^{-4}$ . Допустимое содержание примесей в них приведены в таблице 8.3.

Таблица 8.3

Допустимое содержание примесей в топливных таблетках современных АЭС

Примесь	B	Cd	Er	Cr	Ca	V	Al
Допустимое содержание, % масс.	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	0,001	0,01	0,015	0,01	0,02
Примесь	Si	Mn	F	Mg	Ni	Fe	Mo
Допустимое содержание, % масс.	0,025	0,002	0,0015	0,005	0,015	0,03	0,01
Примесь	P	N	Cl	Cu	C	Zn	W
Допустимое содержание, % масс.	0,02	0,007	0,0015	0,005	0,01	0,003	0,01

Еще большее содержание примесей допускается в закиси-окиси урана с природной смесью изотопов, идущей на получение гексафторида урана (таблица 8.4) [60].

Таблица 8.4

Допустимое содержание примесей в закиси-окиси урана, предназначенной для получения гексафторида урана

Примесь	B	Gd+Sm+Eu+Dy			Ca	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K
Допустимое содержание, % масс.	0,005	0,05			0,05	0,1	0,2
Примесь	Ti	As	F	Mg	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fe	Mo
Допустимое содержание, % масс.	0,01	0,01	0,01	0,02	1,0	0,15	0,1
Примесь	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Cu+Pb+Bi+Sb			CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Zr	Th
Допустимое содержание, % масс.	0,1	0,5			0,2	0,01	0,01

Дело в том, что процесс фторирования оксидов урана можно отнести к аффинажной операции, так как многие элементы при фторировании образуют нелетучие фториды, а некоторые элементы, наоборот, дают сильно летучие фториды (например, трифторид бора с температурой кипения  $-100,3^{\circ}\text{C}$ ), которые не задерживаются в десублиматоре гексафторида урана. Содержание большинства элементов в полученных концентратах составляют единицы, десятые и сотые доли процента, а

допустимое содержание их –  $10^{-3} - 10^{-4}\%$ . Следовательно, необходимо уменьшить их концентрации в 100–1000 раз.

У элементов наиболее опасной группы в концентратах содержится, сотые и тысячные доли процента, значит и для них необходимо добиться коэффициента очистки 100–1000.

Снизить содержание почти всех элементов на 2–3 порядка за одну операцию практически невозможно. Поэтому для получения продукта ядерной чистоты концентраты подвергаются нескольким аффинажным операциям. Выбор метода аффинажа определяется составом концентратов, а также последующими процессами.

В технологических схемах аффинажа применяется комбинация нескольких методов.

Для аффинажа урана используются следующие методы:

- a – экстракционный аффинаж;
- b – пероксидный;
- c – оксалатный;
- d – карбонатный;
- e – фторидный.

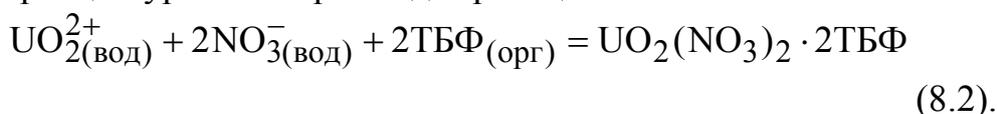
Варианты b, c, d и e относятся к осадительным методам аффинажа.

## 8.1. ЭКСТРАКЦИОННЫЙ АФФИНАЖ

Это наиболее распространенный метод тонкой очистки. Для аффинажа используются нейтральные экстрагенты. Чаще всего применяется самый дешевый из них – трибутилфосфат. Трибутилфосфат (ТБФ) представляет собой нелетучую жидкость ( $t_{пл} = -78^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{кип} = 289^{\circ}\text{C}$ ). Он не горюч ( $t_{всп} = 146^{\circ}\text{C}$ ), химически устойчив, не окисляется азотной кислотой. Растворимость ТБФ в воде и воды в ТБФ при  $25^{\circ}\text{C}$  составляет 0,39 г/л и 64 г/л соответственно. При разбавлении керосином взаимная растворимость ТБФ и воды соответственно уменьшается до 0,22 и 1,4 г/л при 10% ТБФ. Наличие азотной кислоты и нитратов также уменьшают взаимную растворимость ТБФ и воды. При соприкосновении с водными растворами ТБФ медленно гидролизует, скорость гидролиза составляет 0,001% за час. Продуктами гидролиза являются дибутилфосфат (ДБФ) и монобутилфосфат (МБФ). Они обладают более высокой экстракционной способностью, чем ТБФ, но их присутствие нежелательно. Они экстрагируют уранил и примеси по механизму катионного обмена, поэтому селективность по отношению к урану уменьшается, труднее идет реэкстракция урана. Поэтому периодически

экстрагент промывают растворами соды или щелочи. При этом дибутилфосфат и монобутилфосфат переходят в водную фазу в виде натриевых солей, растворимых в воде. Высокая плотность ТБФ ( $973 \text{ кг/м}^3$ ) и высокая вязкость ( $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ) затрудняет разделение органической и водной фаз. Поэтому ТБФ применяется в виде растворов с концентрацией 20–40%. В качестве разбавителей используются керосин ( $t_{\text{кип}} = 190 - 270^\circ \text{C}$ ), уайтспирит ( $t_{\text{кип}} = 165 - 200^\circ \text{C}$ ), УВС (углеводородное сырье), РЭД-1 и РЭД-2 (разбавитель экстракционный деароматизированный).

При экстракции уранилнитрата идет реакция:



Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]}{[\text{UO}_2^{2+}] \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{ТБФ}]^2} \quad (8.3).$$

$$\text{Коэффициент распределения } \alpha = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}]}{[\text{UO}_2^{2+}]} \quad (8.4).$$

$$\text{Сравнивая 8.3 и 8.4, получаем: } \alpha = K \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{ТБФ}]^2 \quad (8.5).$$

То есть, при низких концентрациях урана и азотной кислоты коэффициент распределения пропорционален квадратам концентраций нитрат-иона и ТБФ.

Азотная кислота, содержащая одноименный нитрат-ион является высаливателем, поэтому с увеличением ее концентрации до 7М наблюдается увеличение коэффициента распределения урана. При дальнейшем повышении концентрации азотной кислоты коэффициент распределения урана уменьшается из-за экстракции азотной кислоты в виде сольватного комплекса  $\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$ . Коэффициент распределения урана сильно зависит от концентрации урана (от десятков единиц при низкой концентрации урана до величины, близкой к 1, при насыщении). Влияние концентрации урана и азотной кислоты на равновесие экстракции отражено на изотерме (рис 8.1).

В соответствии с формулой сольватного комплекса уранилнитрата с ТБФ предельная емкость ТБФ составляет 400 г урана на литр. При разбавлении предельная емкость пропорциональна концентрации ТБФ в разбавителе. Итак, в общей форме коэффициенты распределения уранилнитрата зависят:

- 1 - от концентрации урана;
- 2 - от концентрации азотной кислоты;
- 3 - от концентрации нитратов других металлов;
- 4 - от концентрации ТБФ в разбавителе;
- 5 - от типа разбавителя;
- 6 - от температуры.

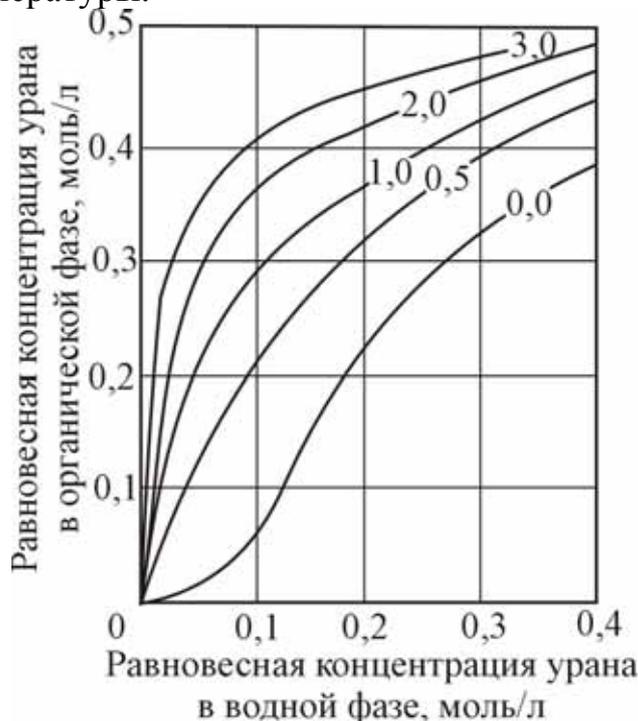


Рис. 8.1. Изотермы экстракции уранилнитрата 30%-ным раствором ТБФ в керосине при постоянной кислотности водной фазы, в эквивалентах по  $\text{HNO}_3$ .

В силу большого количества факторов, влияющих на экстракционное равновесие, коэффициенты распределения урана и примесей практически не поддаются теоретическому расчету. Данные по экстракционному равновесию приходится получать экспериментально.

Коэффициенты распределения большинства примесей определяются тысячными и десятитысячными долями единицы. Причем они существенно уменьшаются по мере насыщения экстрагента ураном. Поскольку реакция образования сольватного комплекса нитрата уранила и ТБФ является экзотермичной, то с увеличением температуры равновесие экстракции сдвигается влево. Поэтому реэкстракцию урана из ТБФ осуществляют подогретой (50–60°C) водой. Процесс экстракции резко ухудшается в присутствии комплексообразующих анионов

(сульфат, фосфат, фторид, ванадат). Особенно нежелательны  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Схема проведения экстракционного аффинажа приведена на рис. 8.2.

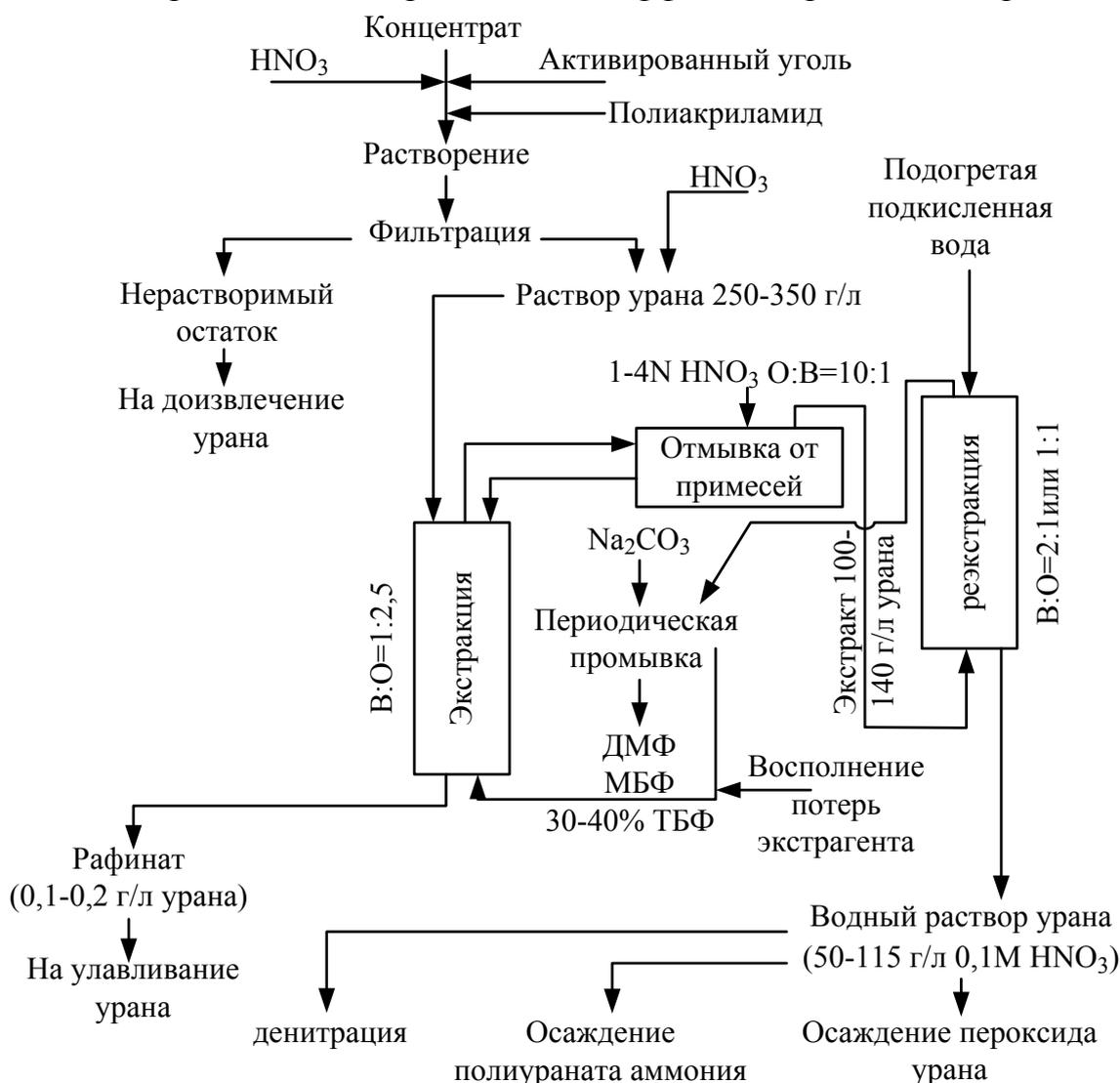


Рис. 8.2. Технологическая схема проведения экстракционного аффинажа.

Химконцентрат вскрывается раствором азотной кислоты с избыточной кислотностью не выше 20–30 г/л, при которой сводится к минимуму вероятность образования растворимой кремниевой кислоты. Кремниевая кислота склонна к образованию полимерных цепочек. Этот процесс значительно ускоряется при контакте раствора с органическим экстрагентом. Взаимодействуя с углеводородной частью экстрагента, кремниевая кислота полимеризуется в кремнеорганические полимерные соединения, обладающие малой растворимостью как в органической,

так и в водной фазах. Таким образом, даже небольшие количества растворимой кремниевой кислоты ведут к образованию большого количества межфазных образований в процессе экстракции, которые затрудняют разделение фаз. Для минимизации влияния кремниевой кислоты на процесс экстракции можно провести дополнительную операцию коагуляции, которая заключается во введении в раствор небольшого количества активированного угля и коагулянта – полиакриламида. После перемешивания раствора с этими добавками раствор охлаждают, создавая при этом условия образования гелей кремниевой кислоты, которые сорбируются активированным углем и коагулируют в легко фильтрующиеся осадки. После фильтрации растворы уранилнитрата, полученные по этой схеме, легко перерабатываются при экстракции без образования третьей фазы. [62]

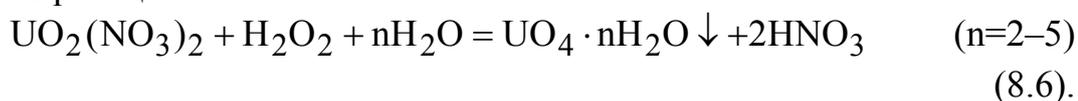
Экстракция проводится при отношении фаз В:О=1:2,5 30–40% раствором ТБФ в разбавителе (керосин, РЭД-2 и др.). Экстракт отмывается от примесей 1–4N раствором азотной кислоты при отношении фаз В:О=1:10. Реэкстракция производится подогретой до 60°C водой при отношении фаз В:О=(1–2):1. Экстрагент после реэкстракции периодически промывается раствором соды для удаления монобутилфосфата и дибутилфосфата.

Переработка конечного водного раствора на оксиды проводится или путем денитрации, или путем осаждения полиураната аммония аммиаком, или при осаждении пероксида урана, то есть при использовании комбинации экстракционного и пероксидного аффинажа.

Экстракция и реэкстракция чаще всего производятся в колонных аппаратах с пульсацией или в центробежных экстракторах.

## 8.2. ПЕРОКСИДНЫЙ АФФИНАЖ

Он основан на осаждении в кислотной среде (рН=1,5–2) пероксида урана по реакции:



Растворимость пероксида урана в воде составляет 5,1 мг U/л при 20°C и 7 мг U/л при 90°C, растворимость увеличивается с повышением кислотности. Очистка от примесей основана на том, что при рН=2 еще не начинается гидролиз солей примесей с осаждением гидроксидов. Пероксидный аффинаж обеспечивает хорошую очистку от бериллия, бора, титана, никеля, марганца, кобальта, хрома, магния, но мало

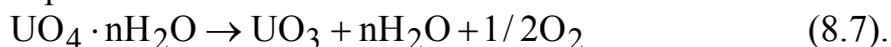
эффективен по отношению к литию, кадмию, железу, фосфору, ванадию.

Вместе с ураном в виде нерастворимых пероксидов осаждаются торий ( $\text{Th}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) и частично церий, осаждаются также цирконий и гафний, образующие нерастворимые комплексные соединения.

Отрицательное влияние на полноту осаждения пероксида урана оказывают комплексообразующие анионы ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ), а также ванадий и  $\text{Fe}^{3+}$ , так как они являются катализаторами разложения пероксида водорода.

Осаждение проводится в аппаратах из нержавеющей стали. К раствору, нагретому до  $40\text{--}50^\circ\text{C}$ , приливают 30% раствор пероксида водорода с избытком 10–100%. Процесс проводится при интенсивном перемешивании в течение нескольких часов, для нейтрализации выделяющейся азотной кислоты и поддержания pH в пределах 1,5–2 добавляют раствор аммиака. В конце осаждения температуру понижают до  $10^\circ\text{C}$ .

При исходной концентрации урана 60–100 г/л при данных условиях достигается степень осаждения урана 99,9%. Полученную суспензию фильтруют, осадок промывают на фильтре, затем сушат и прокаливают в трубчатых печах при  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  в течение 1–2 часов:



Технологическая схема проведения пероксидного аффинажа приведена на рис. 8.3.

При сочетании экстракционного и пероксидного аффинажа достигается ядерная чистота урана. Полученный триоксид урана может быть направлен на восстановление водородом до диоксида, последний путем сухого гидрофторирования перерабатывается на тетрафторид урана, металлотермическим восстановлением которого получается металлический уран.

### 8.3. ОКСАЛАТНЫЙ АФФИНАЖ УРАНА

Из солей щавелевой кислоты только оксалаты щелочных металлов и аммония растворимы в воде. Но многие оксалаты хорошо растворяются в минеральных кислотах. Так, оксалаты свинца, кадмия, висмута, меди, алюминия и трехвалентного железа легко растворяются в 0,1–0,5N растворах кислот. Оксалаты марганца, цинка, никеля, двухвалентного железа полностью растворяются в 1N азотной кислоте. Труднее растворяются в кислотах оксалаты тория, четырехвалентного урана, уранила и редкоземельных элементов. Например, в 2N азотной кислоте

растворимость оксалатов тория, гадолиния и лантана составляет 0,6; 2,7 и 9,2 г/л соответственно.

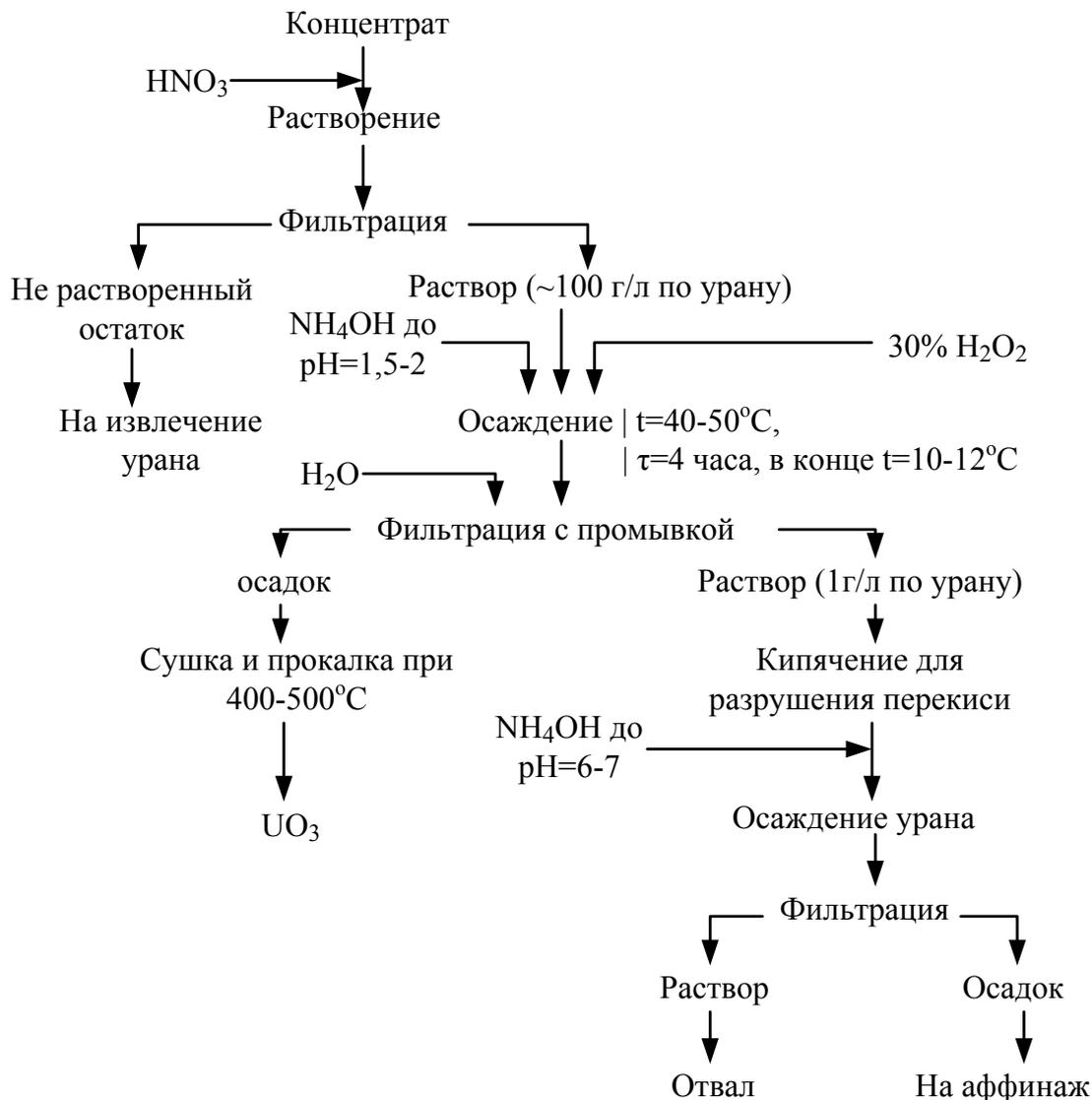


Рис. 8.3. Технологическая схема пероксидного аффинажа.

Следовательно, оксалатный аффинаж основан на осаждении оксалатов четырехвалентного урана и уранила в сильноокислой среде. Он может быть выполнен в двух вариантах.

### 8.3.1. ОСАЖДЕНИЕ ОКСАЛАТА ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО УРАНА

Этот вариант обеспечивает более высокую степень осаждения урана (98%), так как растворимость оксалата урана (IV) меньше растворимости оксалата уранила. Растворение концентрата производится соляной кислотой, так как степень осаждения из соляно-кислой среды больше:



В качестве восстановителя урана чаще используется дитионат натрия (не применяется цинк, так как он заражает продукт кадмием). Дитионат натрия берется в количестве 80% от веса концентрата, время восстановления 3–4 часа, температура 80–90°C.

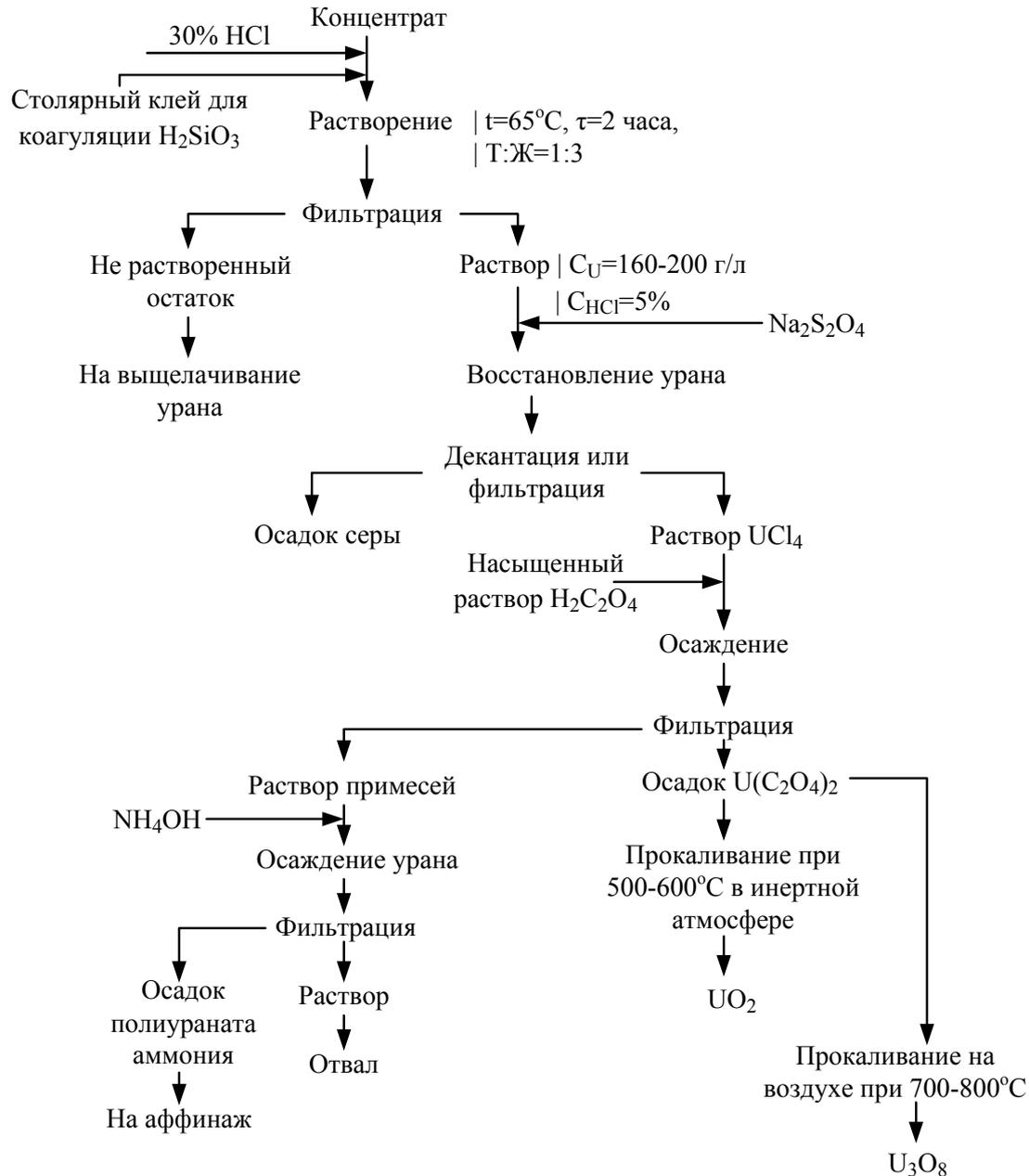
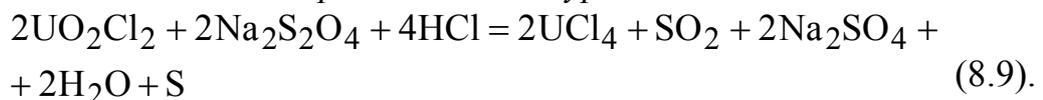
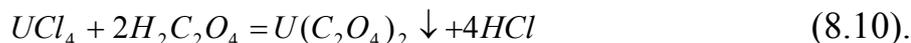


Рис. 8.4. Технологическая схема осаждения оксалата четырехвалентного урана.



Осаждение производится прибавлением насыщенного раствора щавелевой кислоты с избытком 30%. В качестве затравки (центров кристаллизации) вносится некоторое количество кристаллов оксалата урана.



Температура процесса осаждения 80–90°C. Технологическая схема проведения оксалатного аффинажа в этом варианте представлена на рис.8.4.

Данный процесс обеспечивает хорошую очистку от бериллия, бора, кадмия, ванадия и др. Плохо отделяется фосфор, торий, редкоземельные элементы. Для отделения редкоземельных элементов можно использовать образование комплексного раствора при действии на осадок оксалата урана растворами оксалата аммония:

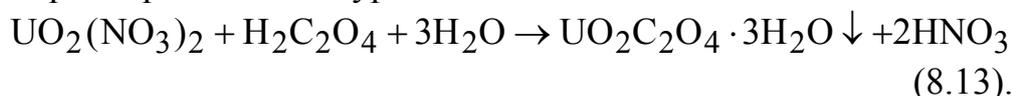


После отделения осадка оксалатов редкоземельных элементов оксалатный комплекс разрушается кислотой:



### 8.3.2. ОСАЖДЕНИЕ ОКСАЛАТА УРАНИЛА

При действии щавелевой кислоты на раствор нитрата уранила осаждается тригидрат оксалата уранила:



Растворимость тригидрата резко увеличивается при повышении температуры (см. таблицу 8.5.).

Таблица 8.5

Растворимость тригидрата оксалата уранила в воде.

Температура, °С	20	50	75	100
Растворимость тригидрата, % масс.	0,5	1,0	1,65	3,06

Растворимость тригидрата увеличивается при повышении концентрации азотной кислоты и, особенно, щавелевой кислоты (см. таблицы 8.6 и 8.7).

Таблица 8.6

Растворимость тригидрата оксалата уранила в азотной кислоте при 20°C.

Концентрация HNO <sub>3</sub> , % масс.	0	1,84	5,34	12,14	17,6
Растворимость тригидрата, % масс.	0,5	0,79	1,19	1,56	1,76

Таблица 8.7

Растворимость тригидрата оксалата уранила в щавелевой кислоте (20°C).

Концентрация $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , %масс.	0	1,4	2,66	5,18
Растворимость тригидрата, %масс.	0,5	1,56	1,86	2,09

Повышение растворимости тригидрата в щавелевой кислоте связывают с образованием растворимого комплекса:



Большая растворимость оксалата уранила по сравнению с оксалатом четырехвалентного урана снижает прямой выход урана в осадок до 95%. Концентрация азотной кислоты при осаждении берется в пределах, обеспечивающих растворение оксалатов примесей, щавелевая кислота при осаждении вносится в виде кристаллов с минимальным избытком. Осаждение проводится при комнатной температуре. Технологическая схема процесса приведена на рис. 8.5.

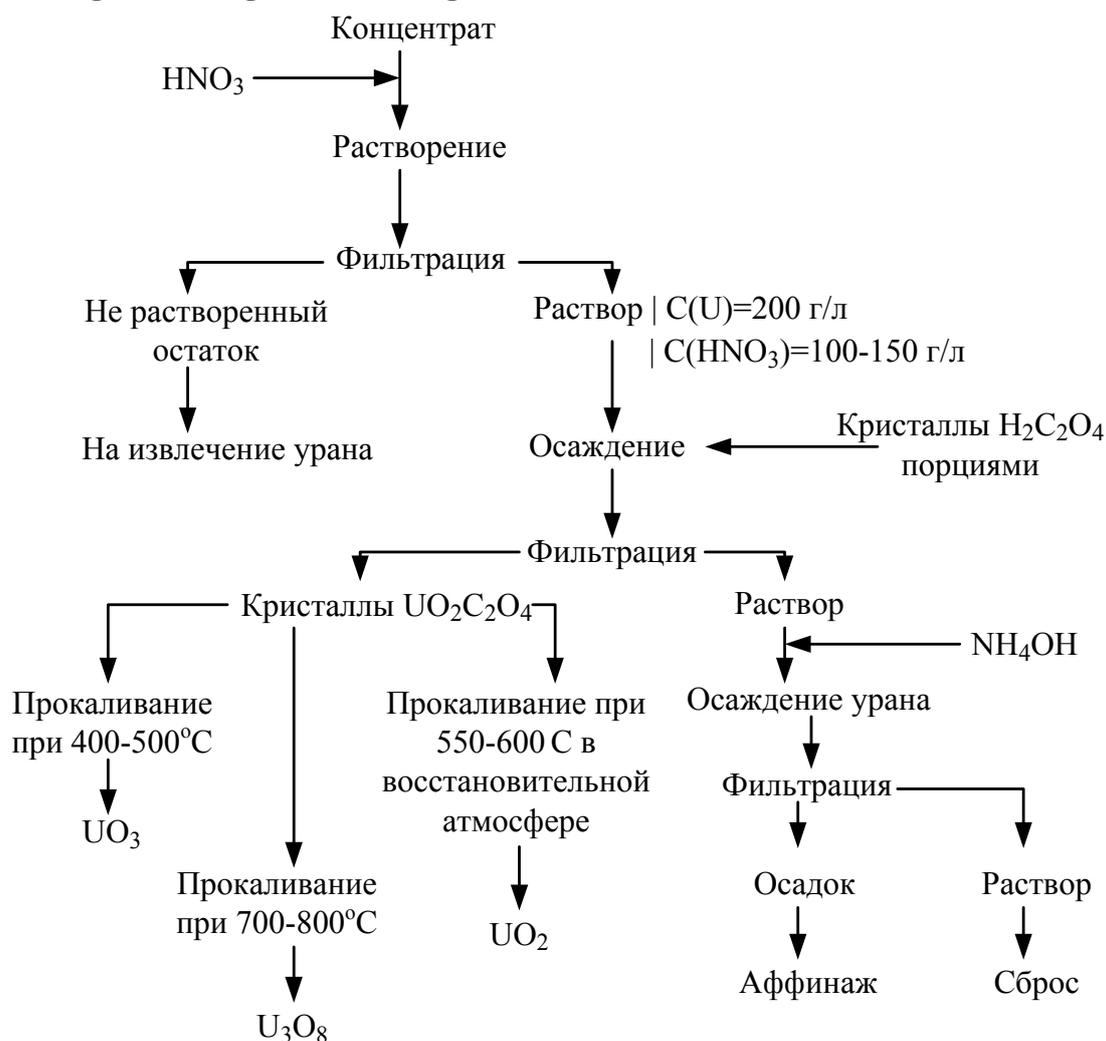
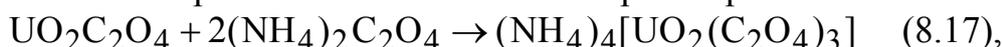


Рис.8.5. Технологическая схема осаждения оксалата уранила.

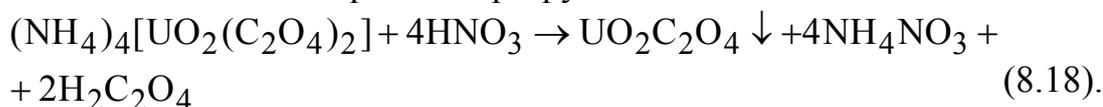
Для получения диоксида урана недостаточна инертная атмосфера, так как при разложении оксалата уранила образуется только стехиометрическое количество восстановителя – монооксида углерода:



В данном варианте отделяются те же примеси, что и при осаждении оксалата четырехвалентного урана. Для отделения редкоземельных элементов можно обработать осадок оксалата уранила раствором оксалата аммония с образованием комплексного раствора:



а затем после отделения примесей разрушить комплекс кислотой:



Большим преимуществом второго варианта перед первым является меньшее количество стадий и меньший расход реагентов, что может компенсировать некоторое снижение степени осаждения.

#### 8.4. КАРБОНАТНЫЙ АФФИНАЖ УРАНА

При взаимодействии растворов солей уранила и карбоната или бикарбоната аммония образуется комплексный раствор  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ . Растворимость аммоний-уранил-трикарбонатного комплекса (АУТК) в воде приведена в таблице 8.8.

Таблица 8.8

Растворимость АУТК в воде при различных температурах.

Температура, °С.	10	20	25	40
Растворимость АУТК, гU/л.	27	34	36	47,7

Следовательно, при 40°С мы можем получить комплексный раствор урана с концентрацией 40–45 г/л. При этом будут отделяться от урана элементы, образующие в карбонатной среде нерастворимые карбонаты и гидроксиды: щелочноземельные элементы, железо, алюминий, тяжелые металлы, редкоземельные элементы.

Растворимость АУТК уменьшается с увеличением концентрации карбоната и бикарбоната аммония (см. таблицу 8.9).

Значит, при охлаждении раствора и насыщении его карбонатом или бикарбонатом можно снизить содержание урана в маточных растворах ниже 1 г/л, то есть обеспечить степень осаждения урана около 98%.

При этом те примеси, которые при образовании комплексного раствора урана находились вместе с ним в растворе, при высаливании АУТК останутся в растворе. На этой стадии уран отделяется от лития, бора, ванадия, фосфора, натрия.

Таблица 8.9  
Зависимость растворимости АУТК от концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

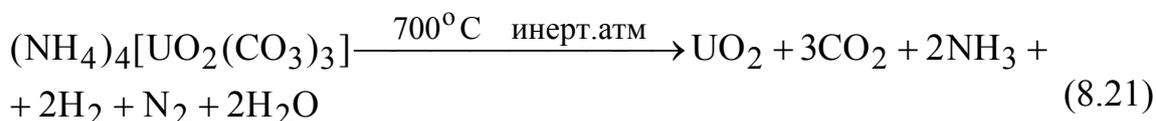
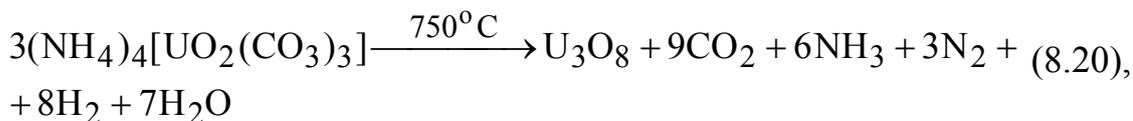
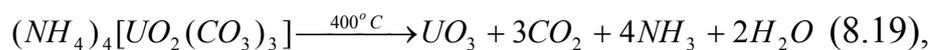
Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , % масс.	0	1	3	7	15	25	35
Растворимость АУТК, г/л.	47,7	36,6	24,3	10,3	2,64	0,775	0,18

Большим достоинством карбонатного аффинажа является очистка от широкого круга элементов, как растворимых, так и нерастворимых в карбонатной среде.

В зависимости от состава раствора используют или обе операции (образование комплексного раствора урана и высаливание АУТК) последовательно, или какую-либо одну из них. Иногда операцию высаливания АУТК проводят дважды. Это позволяет добиться ядерной чистоты.

Часто карбонатный аффинаж комбинируется с другими аффинажными операциями, особенно с экстракцией, когда реэкстракция проводится растворами карбоната или бикарбоната аммония. Технологическая схема проведения карбонатного аффинажа приведена на рис. 8.6.

При прокаливании АУТК в зависимости от условий можно получить  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  или  $\text{UO}_2$ .



Восстановление происходит за счет водорода, получающегося при разложении аммиака, оно происходит при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ . практически оксид имеет кислородное отношение от 2,04 до 2,09.



Рис.8.6. Технологическая схема проведения карбонатного аффинажа.

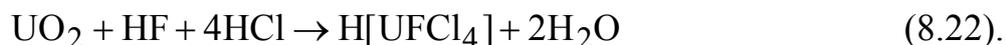
### 8.5. ФТОРИДНЫЙ АФФИНАЖ УРАНА

Из всех фторидов в воде растворимы только фториды щелочных металлов и аммония. Но большинство фторидов хорошо растворяются в минеральных кислотах (такие, как фториды железа, никеля, кобальта, олова, кадмия, марганца, алюминия, титана, меди, ванадия, гафния, ртути, цинка и др.). Труднее всего растворяются в кислотах фториды

четырёхвалентного урана, тория, редкоземельных элементов, свинца, скандия, висмута, щелочноземельных элементов. Растворимость тетрафторида урана в воде составляет 0,1 г/л. Фторидный аффинаж состоит в осаждении тетрафторида урана в кислой среде. При этом отделяются фториды элементов, хорошо растворимых в кислотах. Не отделяется натрий, образующий двойную соль  $\text{NaUF}_5$ .

Для отделения элементов, образующих трудно-растворимые в кислотах фториды, можно использовать предварительную операцию перевода урана в комплексный фторидно-хлоридный раствор.

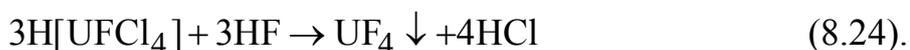
Тогда на первой стадии производится растворение диоксида урана в смеси соляной и плавиковой кислот:



При растворении мольные отношения  $\text{UO}_2 : \text{HF} : \text{HCl} = 1 : 1,2 : 5$ . Если фторидный аффинаж производится на металлургическом заводе, отходы металлического урана можно использовать для довосстановления  $\text{UO}_{2,09}$  до  $\text{UO}_2$ :



При образовании фторидно-хлоридного комплекса урана фториды редкоземельных и щелочноземельных элементов, свинца, висмута останутся в твердой фазе. После их отделения к комплексному раствору добавляется избыток плавиковой кислоты и производится осаждение тетрафторида урана



При этом отделяются фториды, хорошо растворимые в кислотах. Технологическая схема проведения фторидного аффинажа приведена на рис. 8.7.

Достоинством двустадийного фторидного аффинажа является то, что при нем достигается очистка от широкого круга примесей, как нерастворимых во фторидной среде, так и растворимых. Тетрафторид урана осаждается в виде кристаллогидратов. Количество молекул кристаллизационной воды зависит от температуры осаждения, при умеренных температурах ( $\approx 50^\circ\text{C}$ ) осадок имеет состав  $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ; при повышенной температуре ( $90^\circ\text{C}$ ) содержание кристаллизационной воды составляет 0,4–0,75 молей на 1 моль тетрафторида урана.

На процесс образования и роста кристаллов тетрафторида урана влияют многие факторы. После прибавления плавиковой кислоты образуются пересыщенные растворы, из которых формируются первичные агрегаты со скрытокристаллической структурой (зародыши кристаллов). С увеличением степени пересыщения размеры зародышей

уменьшаются. На второй стадии происходит рост кристаллов. Для получения крупнокристаллического, хорошо фильтрующегося осадка тетрафторида урана важную роль играют следующие факторы: температура, концентрация исходного раствора, скорость добавления осадителя, перемешивание.

Рекомендуется медленное добавление плавиковой кислоты и сильное перемешивание. Повышенная температура осаждения обеспечивает получение продукта с высокой насыпной плотностью и малой влажностью осадка (8–12%).

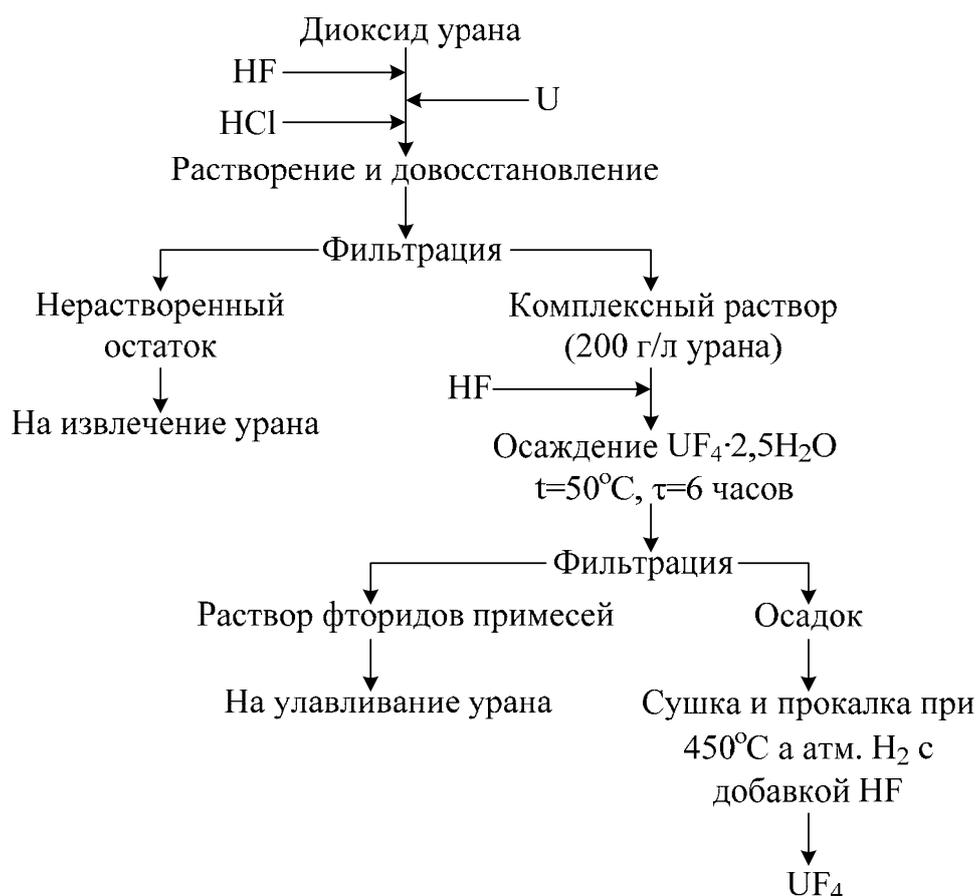


Рис.8.7. Технологическая схема проведения фторидного аффинажа.

Осадок тетрафторида урана отделяется от маточного раствора на барабанных вакуум-фильтрах. Так как маточный раствор содержит плавиковую и соляную кислоты, то рабочая часть фильтра, коммуникации и емкости защищаются винипластом, специальной резиной или другими стойкими материалами.

Тетрафторид урана промывается на фильтре горячей водой, подсушивается под действием вакуума, отдувается сжатым воздухом и снимается ножом. При последующем использовании тетрафторида

урана для восстановительной плавки или для производства гексафторида урана требуется практически полная дегидратация. Влажный тетрафторид урана сушат и прокачивают. Сушкой при 105–110°C достигается удаление гигроскопической и части кристаллизационной воды до образования  $UF_4 \cdot 0,5H_2O$ , при этом химический состав тетрафторида урана практически не изменяется. С повышением температуры сушки наблюдается гидролиз тетрафторида урана, который протекает ступенчато и завершается образованием диоксида урана, а в присутствии кислорода – уранилфторида. Поэтому сушку и прокалку тетрафторида урана рекомендуется проводить в атмосфере водорода с добавкой фтористого водорода или в атмосфере инертных газов. На практике дегидратацию тетрафторида урана осуществляют в две стадии: сушка при 200–250°C и прокалка при 450–500°C.

Полученный продукт является исходным соединением для получения металлического урана, а также гексафторида урана.

## 9. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА.

### 9.1. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ УРАНИЛНИТРАТА.

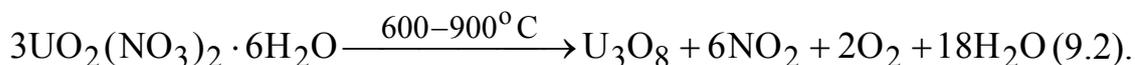
Технологическая схема получения триоксида урана из растворов состоит из двух операций: а) выпаривание растворов до концентрации, соответствующей гексагидрату  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; б) дальнейшее прокачивание гексагидрата уранилнитрата, при котором происходит ступенчатая дегидратация с образованием триоксида:



Ход разложения уранилнитрата при непрерывном повышении температуры зависит от внешнего давления. Денитрация в вакууме протекает быстрее, чем при атмосферном давлении. При меньших скоростях нагрева уранилнитрат разлагается при более низкой температуре. Оптимальной температурой разложения уранилнитрата считается  $400^\circ\text{C}$ , так как выше  $430^\circ\text{C}$  триоксид урана начинает отщеплять кислород. Следует считаться также с тем, что при низкой температуре получается более реакционноспособный триоксид урана, легче перерабатываемый на диоксид, а затем на тетрафторид урана. Поэтому процесс термического разложения уранилнитрата проводят при  $400\text{--}450^\circ\text{C}$ .

Вначале для денитрации использовались котлы-денитраторы с мощными мешалками якорного типа. Затем с целью интенсификации процесса денитрацию стали проводить в аппаратах кипящего слоя. Раствор уранилнитрата, упаренный до содержания 70–100% гексагидрата, впрыскивается форсунками в аппарат кипящего слоя, который создается на основе частиц триоксида урана под действием воздушного дутья (рис. 9.1). По мере термического разложения уранилнитрата вновь образующийся триоксид урана постепенно заменяет первоначально загруженный. Необходимая температура создается с помощью теплоэлектронагревателей (ТЭНов), расположенных снаружи и внутри корпуса аппарата. Готовый продукт разгружается из верхней части аппарата через спускную трубу, а газообразные продукты реакции очищаются от пыли в циклоне. В аппарате кипящего слоя получается порошок с насыпным весом  $4,3 \text{ г/см}^3$ , содержащий 99,4%  $\text{UO}_3$ , 0,1%  $\text{U}_3\text{O}_8$ , 0,5%  $\text{NO}_3^-$ , 0,15%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Если денитрацию проводить при  $600\text{--}900^\circ\text{C}$ , то получается закись-окись урана



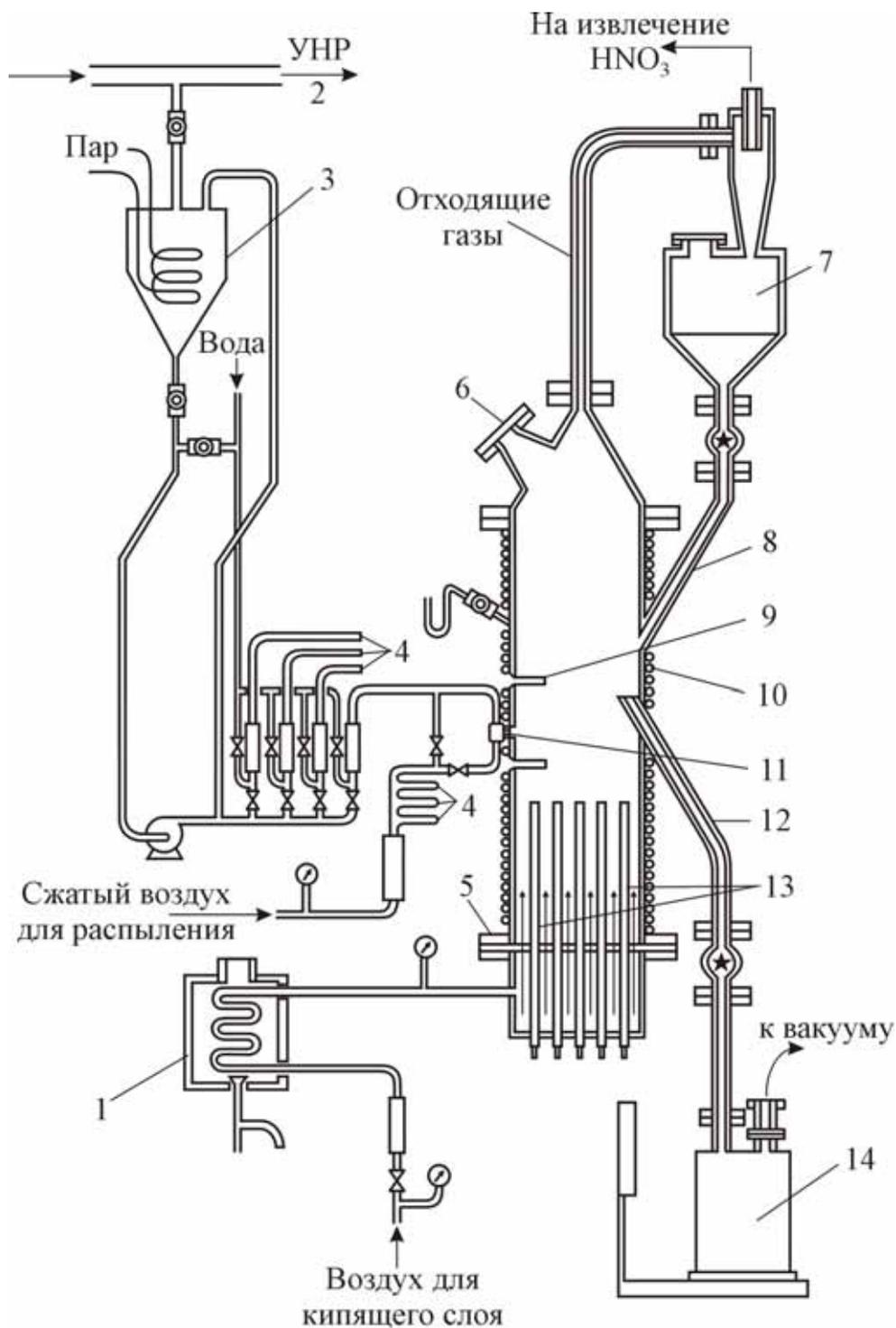


Рис. 9.1. Денитратор кипящего слоя.

1 – подогреватель воздуха; 2 – трубопровод для подачи раствора уранилнитрата; 3 – бак для уранилнитрата; 4 – трубопроводы к соплам; 5 – воздухораспределительная решетка; 6 – смотровое окно; 7 – бункер для улавливания порошка; 8 – труба для возврата улавливаемого порошка; 9 – гнезда для термонар; 10 – внешние нагреватели (42 шт.); 11 – распылительные сопла (4 шт.); 12 – линия вывода триоксида урана; 13 – внутренние нагреватели (18 шт.); 14 – сборник продукта.

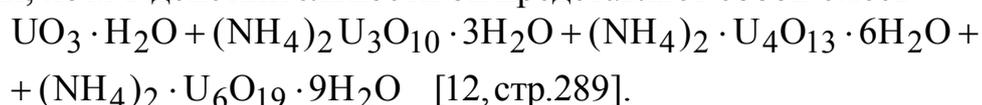
Остаточное содержание нитрат-иона и воды в триоксиде урана зависит от температуры кипящего слоя. Гранулометрический состав триоксида урана определяется температурой кипящего слоя и концентрацией уранилнитрата в питающем растворе. В начале работы частицы триоксида урана укрупняются или за счет цементации их каплями питания в агрегаты, или за счет укрупнения отдельных частиц при разложении на их поверхности уранилнитрата. Но затем гранулометрический состав триоксида урана стабилизируется, скорости укрупнения и измельчения частиц выравниваются.

Максимальный размер частиц наблюдается при наиболее концентрированном питании. Уменьшение температуры кипящего слоя приводит к некоторому измельчению частиц триоксида, что объясняется проникновением воды в поры агрегатов и последующим разрывом агрегатов; при более высокой температуре разложение уранилнитрата протекает лишь по поверхности оксида.

Вследствие разложения уранилнитрата на поверхности и в порах триоксида урана процесс в кипящем слое выгодно отличается от других меньшей коррозией аппаратуры и меньшим загрязнением готового продукта.

## 9.2. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ ИЗ ПОЛИУРАНАТОВ АММОНИЯ.

При действии аммиака на соли уранила получается осадок переменного состава, которому обычно приписывают состав диураната аммония, хотя в действительности он представляет собой смесь



Полиуранат аммония – распространенный в технологии урана промежуточный продукт. Он характеризуется следующими достоинствами: простота получения аммиачным осаждением практически из любого уранилсодержащего раствора, полнота перехода урана в осадок, сравнительно низкая стоимость аммиака, возможность регенерации аммиака при прокаливании полиураната аммония. В зависимости от условий прокаливания из аммиака можно получить или триоксид урана, или закись-окись урана. Триоксид урана получается термическим разложением полиураната при 250–400°C:



Прокаливание при 600–900°C приводит к образованию закиси-окиси урана:



Полиуронат аммония – пастообразный капиллярно-пористый материал трудно отдает влагу, на прокаливании поступает влажный продукт. Степень удаления воды и аммиака зависит от температуры процесса.

После двухчасового прокаливании в конечном продукте остается: при 300°C – 0,9–1,4% воды, 0,3–0,5% аммиака; при 400°C – 0,2–0,3% воды и 0,01–0,03% аммиака; при 600°C – 0,06% воды при отсутствии аммиака.

Физические характеристики получающихся оксидов зависят от методов осаждения полиурната аммония и температуры прокаливании. Если проводить осаждение 25% раствором аммиака при 25°C, то получают кристаллы полиурната размером 0,1 мкм, насыпной вес полиурната 1500 кг/м<sup>3</sup>, прокаливании полиурната при 300°C приводит к получению кристаллов триоксида урана размером 0,08 мкм при насыпном весе 1700 кг/м<sup>3</sup>. Осаждение газообразным аммиаком при 25°C приводит к получению более мелких кристаллов при меньшем насыпном весе. Насыпной вес полиурната – 730 кг/м<sup>3</sup>, средний размер кристаллов 0,06 мкм, а для триоксида, полученного при тех же условиях (300°C) эти показатели составляют 650 кг/м<sup>3</sup> и 0,04 мкм.

Повышение температуры прокаливании полиурната аммония приводит к увеличению размера кристаллов оксидов и их насыпного веса (см. табл. 9.1.)

Таблица 9.1

Влияние условий прокаливании полиурната аммония на физические свойства получающихся оксидов урана

Температура прокаливании, °C	Длительность прокаливании, часы	Характеристика оксидов урана	
		насыпной вес, кг/м <sup>3</sup>	средний размер кристаллов, мкм
300	2	1600-2000	0,1
600	2	1600-2100	-
900	2	-	0,5
1100	5	2800-3200	0,5-0,8

При прокаливании в инертной атмосфере (без доступа воздуха) при температуре выше 600°C начинается восстановление урана водородом, получающимся при термическом разложении аммиака. Количество водорода при полной диссоциации аммиака, имеющегося в полиурнате аммония, в три раза больше стехиометрического количества, необходимого для полного восстановления урана. Полному завершению восстановления способствуют: предварительное удаление влаги,

циркуляция отходящих газов с возвратом их после удаления влаги, температура 750–800°C. Степень восстановления повышается с увеличением температуры, так как при этом увеличивается степень диссоциации аммиака. После прокаливания в течение 1,5 часов при температуре 650°C конечный продукт имеет состав  $UO_{2,516}$ , при 700°C –  $UO_{2,08}$  и при 800°C –  $UO_{2,06}$ .

### 9.3. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ ПЕРОКСИДА УРАНА.

Для получения оксидов урана используется также гидрат пероксида урана, получаемый на конечных стадиях аффинажа урана. Подобно полиуранату аммония, он не содержит нелетучих компонентов, кроме урана. Для получения триоксида пероксид урана прокаливают при 400–500°C:



Повышение температуры до 600–900°C приводит к получению закиси-окиси урана:

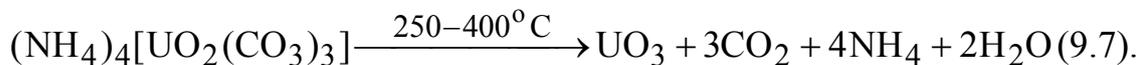


Вода, кислород и азот, образующиеся в результате разложения сорбированного из азотнокислых растворов нитрат-иона, удаляются количественно. Наиболее реакционноспособный триоксид урана получается при прокаливании пероксида урана в интервале температур 400–450°C. Процесс проводят в трубчатых печах в течение 1–2 часов. Для более интенсивного разложения иногда используют ток воздуха. Полученный триоксид урана обычно восстанавливается водородом до диоксида урана, который затем путем сухого гидрофторирования переводится в тетрафторид урана. Для получения диоксида урана, пригодного для изготовления керамических ТВЭЛов, пероксид сравнительно малоприменим, для этого лучше подходят диоксиды урана, получаемые из полиураната аммония или из аммоний уранилтрикарбонатного комплекса (АУТК). [1, стр. 230]; [61, стр. 61–110]

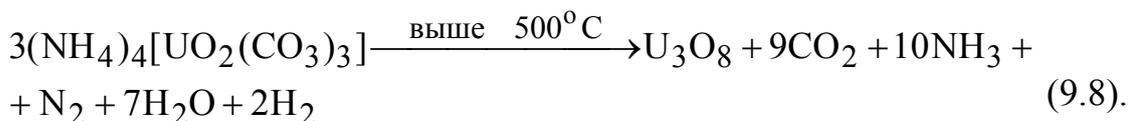
### 9.4. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ АММОНИЙУРАНИЛТРИКАРБОНАТА.

Кристаллы аммонийуранилтрикарбоната выделяют из растворов с большой концентрацией карбоната или бикарбоната аммония (200–

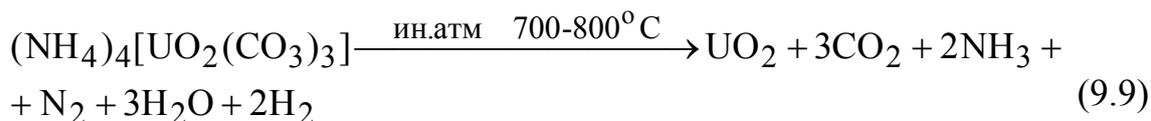
300 г/л). Они не содержат кристаллизационной воды. При нагревании кристаллы начинают разлагаться при 170°C. Полное разложение их до триоксида урана происходит в интервале 250–400°C, при этом образуется аморфный триоксид урана:



Повышение температуры приводит сначала к перекристаллизации триоксида, а затем к образованию закиси-оксида урана. Термическое разложение аммонийуранилтрикарбоната на воздухе при температуре выше 500°C можно выразить следующей реакцией:



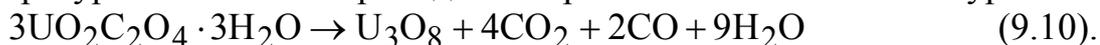
В инертной атмосфере, начиная с 620°C, появляется диоксид урана. Восстановление урана происходит за счет водорода, выделяющегося при разложении аммиака. Разложение аммонийуранилтрикарбоната без доступа воздуха описывается следующей суммарной реакцией:



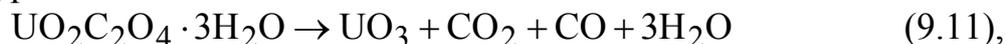
Состав газовой фазы зависит от температуры процесса: чем выше температура, тем меньше остается аммиака в газовой фазе.

## 9.5. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА ИЗ УРАНИЛОКСАЛАТА.

Термическое разложение тригидрата уранилоксалата на воздухе при температуре выше 500°C приводит к образованию закиси-оксида урана:



При прокаливании без доступа воздуха возможно получение диоксида урана:



Из реакций (9.11) и (9.12) следует, что восстановитель (СО) получается только в стехиометрических количествах. При проведении процесса разложения в атмосфере аргона при температурах 400–900°C в газовой фазе содержание СО<sub>2</sub> составляло 52–57%, а СО – 10–5%. Из этих данных следует, что скорость разложения уранилоксалата выше скорости восстановления триоксида урана оксидом углерода.

Значит, получить диоксид урана из уранилоксалата в статических условиях невозможно. Для получения диоксида необходим непрерывный процесс, причем в аппарате должны быть две температурные зоны: зона разложения и зона восстановления с циркуляцией газовой фазы в зоне восстановления после удаления влаги, для уменьшения продолжительности процесса необходимо увеличивать температуру в зоне восстановления (620–900°C), желательно также добавление водорода.

Образующийся в результате термического разложения уранилоксалата диоксид урана обладает высокой реакционной способностью, при обычных условиях он пирофорен, необходима его защита от воздуха. Лучше всего это достигается путем совмещения процессов прокаливания, восстановления и гидрофторирования, когда полученный диоксид урана обрабатывают фтористым водородом с получением тетрафторида урана.

## 9.6. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВЫСШИХ ОКСИДОВ УРАНА ДО ДИОКСИДА.

Диоксид урана обычно получают восстановлением высших оксидов газообразным реагентом: водородом, оксидом углерода, аммиаком. Изменение свободной энергии Гиббса при реакции оксидов урана с этими восстановителями приведено в таблице 9.2.

Таблица 9.2

Изменение свободной энергии при восстановлении оксидов урана

№ пп	Реакция восстановления	Изменение свободной энергии, Дж/г-атомU					
		673° К	773° К	873° К	973° К	1073° К	1173° К
1.	$UO_3 + H_2 = UO_2 + H_2O$	-122580	-123980	-125490	-126960	-128480	-129890
2.	$UO_3 + CO = UO_2 + CO_2$	-140070	-136340	-131700	-126530	-120760	-114310
3.	$UO_3 + 2/3NH_3 = UO_2 + 1/2N_2 + H_2O$	-147460	-157890	-168500	-179110	-189650	-200270
4.	$1/3U_3O_8 + 2/3H_2 = UO_2 + 2/3H_2O$	-63640	-62120	-60300	-58500	-56420	-54120
5.	$1/3U_3O_8 + 2/3CO = UO_2 + 2/3CO_2$	-83930	-82240	-80320	-78500	-76710	-74890
6.	$1/3U_3O_8 + 4/9NH_3 = UO_2 + 2/9N_2 + 2/3H_2O$	-85600	-92210	-97990	-103690	-109300	-144870

При 700°C константы равновесия 1, 2, 3, 4, 5 и 6 реакций составляют соответственно  $6,66 \cdot 10^6$ ;  $6,19 \cdot 10^6$ ;  $4,11 \cdot 10^9$ ;  $1,38 \cdot 10^3$ ;  $1,635 \cdot 10^4$  и  $3,68 \cdot 10^5$ . Можно считать все реакции необратимыми. Из таблицы 9.2 видно, что с термодинамической точки зрения выгоднее

восстанавливать триоксид урана. Несмотря на благоприятные термодинамические показатели аммиак является менее эффективным восстановителем, чем водород. Вероятно это связано с необходимостью предварительного разложения аммиака.

При низких температурах оксид углерода – термодинамически более сильный восстановитель, но с повышением температуры различие между водородом и оксидом углерода сглаживается, а для восстановления триоксида урана выше 700°C более сильным восстановителем является водород. Учитывая более низкую стоимость водорода, становится понятным, почему в промышленной практике в качестве восстановителя используется почти исключительно водород. [1, стр. 231–232].

### 9.6.1. КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВЫСШИХ ОКСИДОВ УРАНА ВОДОРОДОМ.

Кинетические характеристики процессов восстановления высших оксидов урана зависят от многих факторов: температуры, парциального давления водорода, состава исходного оксида урана, от физических свойств исходного оксида.

Скорость восстановления определяется более всего температурой. В таблице 9.3 приведены кинетические данные восстановления закиси-окиси урана, полученной ступенчатым прокаливанием пероксида урана при 250–300° С до  $UO_3 \cdot 0,5H_2O$ , а затем при 800°C – до  $U_3O_8$ , парциальное давление водорода 400 мм.рт.ст.

Таблица 9.3

Зависимость скорости восстановления закиси-окиси урана водородом от температуры

Температура, °С	450	470	496	525	581	597	649	705	866
Скорость восстановления, моль $H_2$ /моль U в 1 мин.	0,0021	0,0034	0,0067	0,0135	0,0320	0,0371	0,0467	0,0490	0,0473

Вначале скорость восстановления резко возрастает с повышением температуры, но начиная с 650°C, скорость реакции мало зависит от температуры. Поэтому на практике процесс восстановления ведут при 650–700° С.

На рисунках 9.2 и 9.3 приведена зависимость скорости восстановления закиси-окиси урана от температуры и степени восстановления при парциальных давлениях водорода 50 и 200 мм.рт.ст.

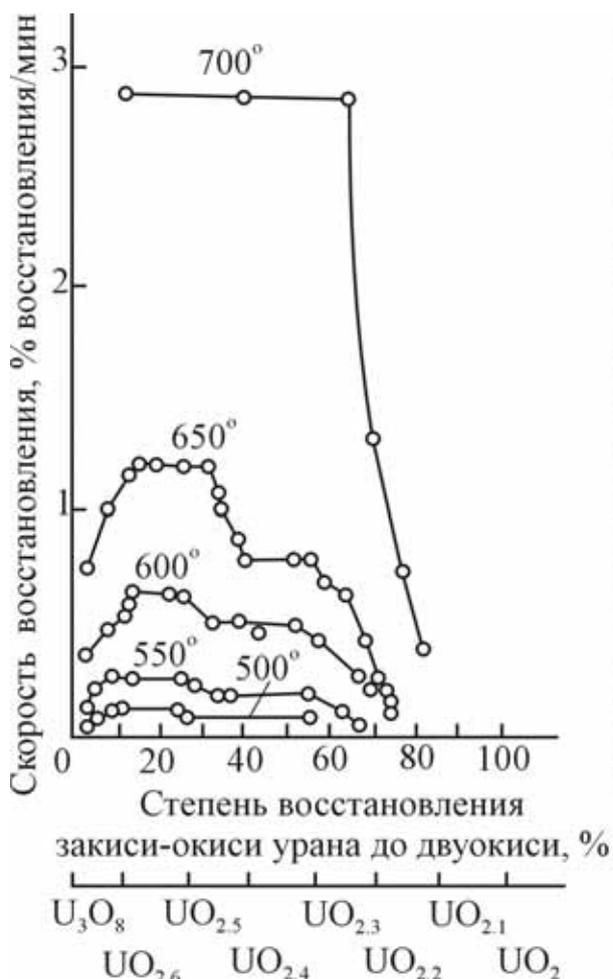


Рис. 9.2. Зависимость скорости реакции восстановления закиси-оксида урана от температуры и степени восстановления (парциальное давление водорода 50 мм рт. ст.).

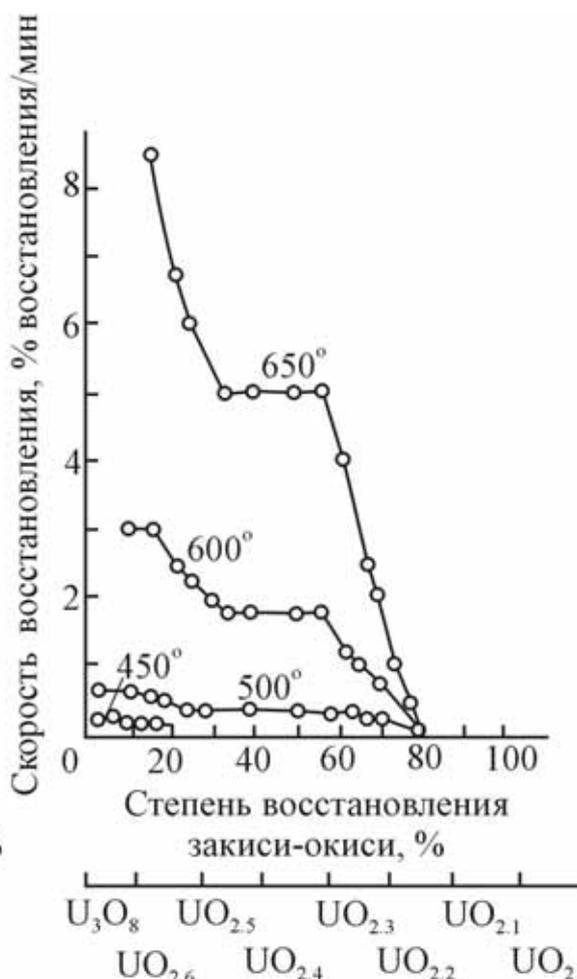


Рис. 9.3. Зависимость скорости реакции восстановления закиси-оксида урана водородом от температуры и степени восстановления (парциальное давление водорода 200 мм рт. ст.).

Как видно из рисунков, при давлении водорода 200 мм.рт.ст. и температуре 600°C и ниже начальный этап восстановления протекает с некоторой постоянной скоростью. При 600 и 500°C постоянство скорости сохраняется до образования продукта состава  $UO_{2,55}$ , а при 450°C – до  $UO_{2,62}$ . После этого скорость процесса падает. Падение скорости продолжается до образования  $UO_{2,45}$ , затем процесс идет с некоторой новой постоянной скоростью до образования продукта состава  $UO_{2,3}$ – $UO_{2,28}$ . На последнем этапе восстановления скорость постепенно падает практически до нуля. При 650°C процесс начинается с максимальной скоростью, которая постепенно уменьшается до

достижения состава  $UO_{2,45}$ . Последующие этапы аналогичны уже рассмотренным.

При давлении водорода 50 мм.рт.ст. и температуре  $650^{\circ}C$  и ниже в начале восстановления скорость возрастает по мере развития процесса, затем восстановление протекает с некоторой постоянной скоростью, в дальнейшем процесс идет также, как при давлении водорода 200 мм.рт.ст. При  $700^{\circ}C$  процесс протекает с постоянной скоростью до достижения степени восстановления 70%, а затем резко замедляется.

Кажущаяся энергия активации при давлении водорода 200 мм.рт.ст. при степени восстановления 40% и 10% составляет соответственно 86,3 и 89,7 кДж/моль. При давлении водорода 50 мм.рт.ст. и степенях восстановления 40% и 15% кажущаяся энергия активации составляет 63,7 и 72,9 кДж/моль.

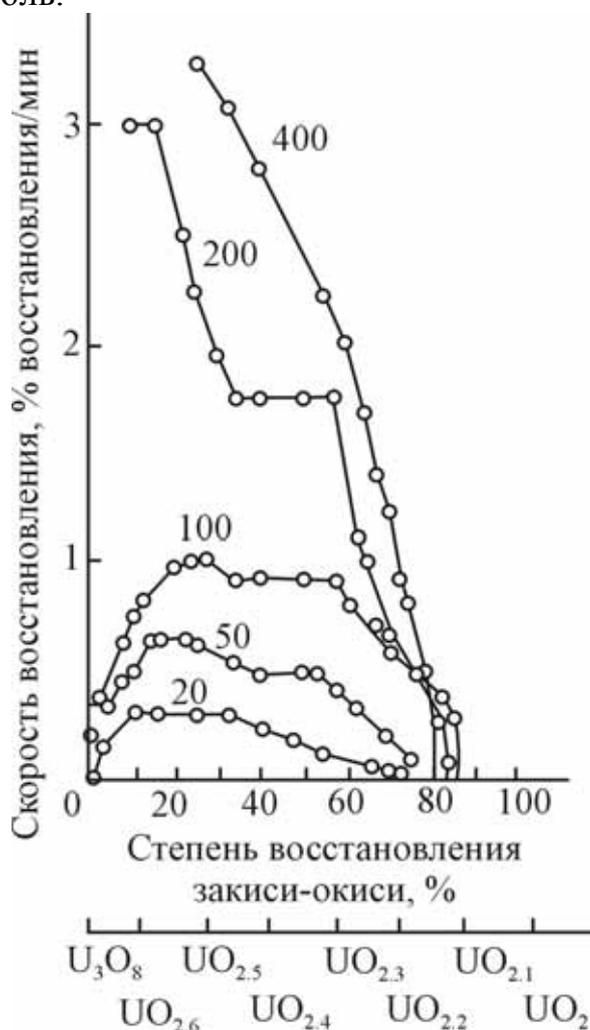


Рис. 9.4. Зависимость скорости реакции восстановления закиси-окиси урана водородом от парциального давления водорода и от степени восстановления при различных значениях парциального давления (мм рт. ст.); температура  $600^{\circ}C$ .

На рис. 9.4 показано значительное влияние на скорость процесса восстановления закиси-окиси урана парциального давления водорода.

Давление водорода выше 300–400 мм.рт.ст. сравнительно мало сказывается на начальной скорости процесса. «Фазовые» превращения в процессе восстановления при 500°C и выше отвечают схеме  $U_3O_8 \rightarrow UO_{2,6\pm x} \rightarrow U_4O_9 \rightarrow UO_{2+x} \rightarrow UO_2$ , где  $x_{\text{макс}} = 0,16 - 0,14$ .

Переход  $U_3O_8$  в фазу  $UO_{2,6\pm x}$  совершается в кинетическом режиме, лимитирующей стадией является поверхностная реакция между адсорбированным водородом и кислородом оксида. Скорость этой реакции пропорциональна концентрации водорода и кислорода на поверхности оксида. Концентрация адсорбированного водорода зависит от адсорбционной способности поверхности оксида, которая чрезвычайно чувствительна к структурным нарушениям в кристалле.

В процессе отщепления кислорода от оксида нарушается упорядоченная структура кристалла и непрерывно образуются новые активные центры, что способствует увеличению концентрации водорода на поверхности оксида и увеличению скорости поверхностной реакции. В то же время уменьшается концентрация кислорода в поверхностном слое оксида, что вызывает уменьшение скорости поверхностной реакции. Следовательно, одновременно действуют два фактора в двух противоположных направлениях.

В самом начале восстановления решающее значение имеет увеличение числа активных центров, образование которых происходит по цепному механизму. Поэтому скорость поверхностной реакции, а следовательно и суммарная скорость процесса восстановления возрастают по мере увеличения степени восстановления. Это хорошо заметно при давлении водорода 50 мм.рт.ст., при 200 мм.рт.ст. этот этап протекает чрезвычайно быстро и на графике практически не заметен. В известный момент времени действие двух указанных факторов уравнивается и процесс начинает протекать с постоянной скоростью.

Увеличение числа активных центров на поверхности оксида может происходить только до определенного значения, после чего наблюдается их стабилизация. Концентрация же кислорода в оксиде по мере развития процесса непрерывно уменьшается, что объясняет тот факт, что конечные этапы восстановления фазы  $UO_{2,6\pm x}$  (постепенный переход в фазу  $UO_{2,6\pm x}$ ) во всех случаях протекают с уменьшающейся скоростью.

Вторые горизонтальные участки кривых соответствуют переходу

$UO_{2,6-x_{\text{макс}}} \rightarrow U_4O_9$ . Этот переход совершается с постоянной скоростью в кинетическом режиме. На этом этапе скорость восстановления пропорциональна давлению водорода. В условиях кинетического режима наличие зависимости скорости процесса от давления водорода указывает на определяющую роль поверхностной реакции.

Последний этап восстановления (переход  $U_4O_9$  в фазу  $UO_{2+x_{\text{макс}}}$ ) протекает в диффузионном режиме, определяющей стадией, по-видимому, является диффузия кислорода к месту осуществления поверхностной реакции. На этом этапе не происходит значительных изменений в структуре кристаллической решетки и отщепление кислорода должно идти постепенно. Поэтому скорость реакции на данном этапе падает по мере развития процесса.

Восстановление оксида урана состава  $U_4O_9$  водородом при 400–600°C и  $P_{H_2} = 200\text{--}500$  мм.рт.ст. протекает до  $UO_{2,02\pm 0,02}$ . При этом образуется кристаллическая решетка диоксида урана типа флюорита. Промежуточный продукт восстановления имеет нестехиометрический состав  $UO_{2+x}$ , где  $0,10 > x > 0,06$ .

Константа скорости восстановления  $K$  отвечает эмпирическому уравнению:

$$K = k \cdot f(p) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (9.13),$$

где  $k$  – постоянный множитель;

$f(p)$  – некоторая функция давления водорода, для восстановления  $U_4O_9$  водородом  $f(p) = P_{H_2}^{0,7}$ , с уменьшением показателя степени с увеличением давления;

$E$  – энергия активации, для восстановления  $U_4O_9$   $E = 105 \pm 13$  кДж/моль.

Скорость восстановления закиси-окиси урана водородом зависит от размера кристаллов, с уменьшением размера частиц скорость процесса, как правило, увеличивается, лишь для самых тонких порошков этот эффект не всегда заметен вследствие частичного спекания оксидов урана (см. табл. 9.4).

Скорость восстановления триоксида урана до диоксида водородом определяется теми же факторами: температурой, парциальным давлением водорода, физическими характеристиками оксида. На рис. 9.5 и 9.6 отражено влияние температуры и парциального давления водорода на скорость восстановления триоксида урана.

Таблица 9.4

Зависимость скорости восстановления закиси-оксида урана водородом от среднего размера кристаллов при  $P_{H_2} = 400$  мм.рт.ст.

Соединение, из которого получена закись-окись урана	Температура получения закиси-оксида урана, °С	Средний размер кристаллов, мкм	Скорость восстановления при 380°С, моль $H_2$ /моль U в 1 мин.	Скорость восстановления при 545°С, моль $H_2$ /моль U в 1 мин.
$UO_2C_2O_4$	<650	~0,1	0,0023	0,036
$(NH_4)_2H_2O_7$	650	~0,3	0,0010	0,057
$UO_4 \cdot 2H_2O$	800	~0,5	0,0002	0,019

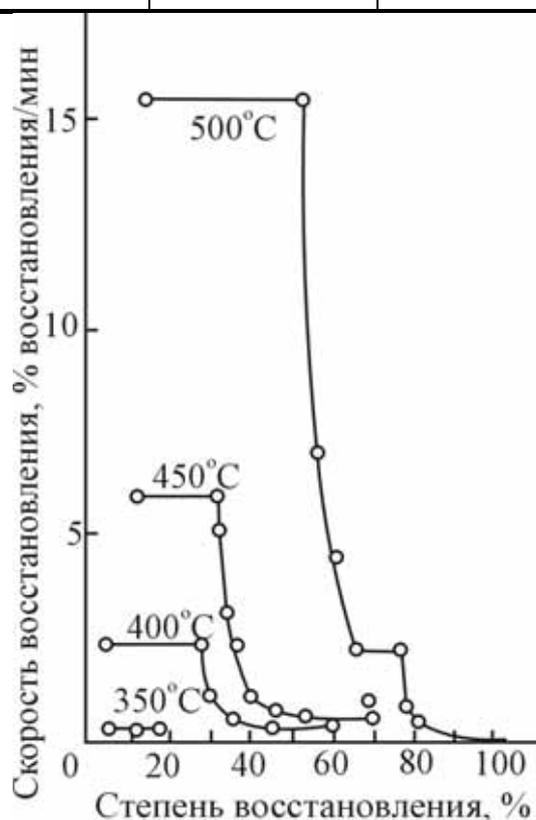


Рис. 9.5. Влияние температуры и степени восстановления триоксида урана на скорость ее восстановления водородом. Парциальное давление водорода 200 мм рт. ст

Во-первых, можно заметить, что скорость восстановления триоксида урана гораздо выше, чем закиси-оксида. Сравним рис. 9.3 и 9.5: при 500°С в начальный период скорость восстановления закиси-оксида составляет 0,6% за минуту, в то время как скорость восстановления триоксида – 16% за минуту.

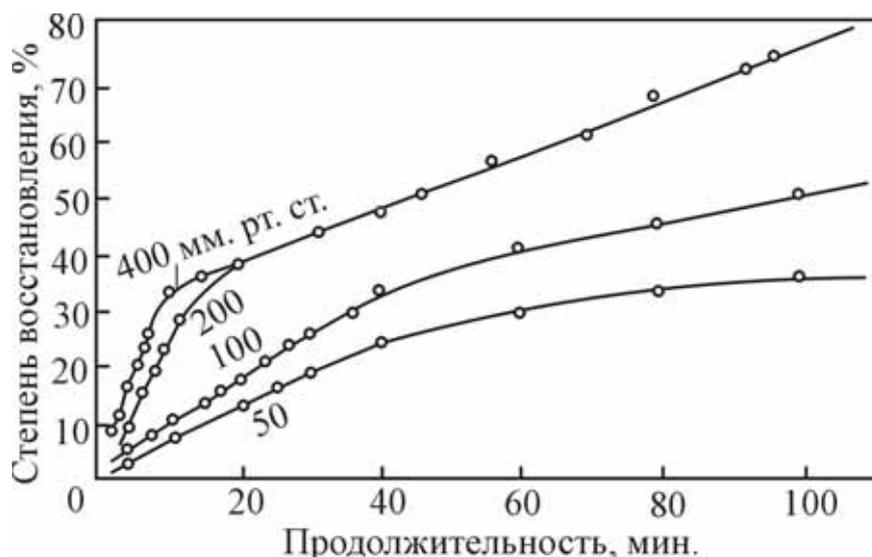


Рис. 9.6. Изменение степени восстановления триоксида урана во времени при различных парциальных давлениях водорода. Температура  $400^{\circ}\text{C}$ .

Из рис. 9.5 и 9.6 видно, что при всех температурах и давлениях водорода начальный этап восстановления протекает с постоянной скоростью. Величина этих участков увеличивается с ростом температуры при постоянном давлении и с увеличением давления при постоянной температуре. При неизменной температуре зависимость скорости процесса от парциального давления водорода на этом этапе описывается уравнением:

$$V = K \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \quad (9.14).$$

Энергия активации процесса на этом участке  $87 \text{ кДж/моль}$ .

После горизонтального участка скорость процесса резко падает, конечный этап восстановления характеризуется также постоянной скоростью. Исключение представляют данные, полученные при  $500^{\circ}\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2} = 200 \text{ мм.рт.ст.}$  Здесь после второго горизонтального участка на кривой имеется еще участок с уменьшающейся скоростью процесса по мере дальнейшего восстановления.

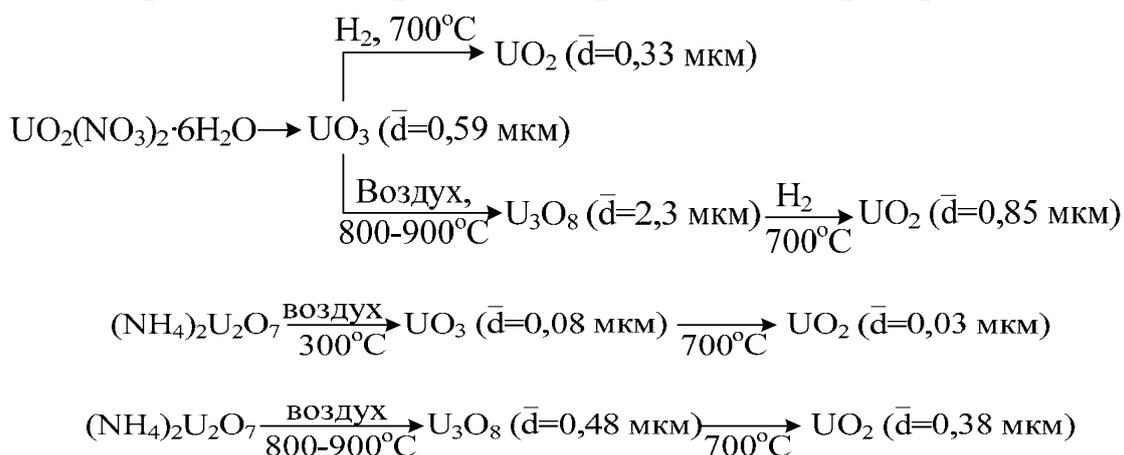
На первых горизонтальных участках происходит восстановление  $\text{UO}_3$  до  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Лимитирующей стадией на этом этапе восстановления является поверхностная реакция между водородом, адсорбированным на поверхности, и кислородом оксида. Адсорбция водорода на поверхности триоксида урана протекает достаточно быстро, причем изотерма адсорбции выражается уравнением

$$a = K' \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} \quad (9.15).$$

Появление показателя степени 1/2 объясняется тем, что молекулы водорода диссоциируют на атомы. Скорость же поверхностной реакции между адсорбированным водородом и кислородом оксида прямо пропорциональна концентрации водорода на поверхности оксида, так как концентрацию кислорода в начальный период можно считать постоянной. Поскольку эта стадия является лимитирующей, то суммарная скорость процесса восстановления пропорциональна давлению водорода в степени 1/2,  $K'$  – константа адсорбции.

Участки кривых, на которых скорость уменьшается с увеличением степени восстановления, соответствуют переходу закиси-окиси урана в фазу  $UO_{2,6+x}$  с минимальным при данной температуре содержанием кислорода. Падение скорости объясняется уменьшением концентрации кислорода в оксиде. Вторые горизонтальные участки соответствуют восстановлению фазы  $UO_{2,6+x}$  до тетрагональной фазы. Лимитирующей стадией на данном этапе восстановления является адсорбция водорода на поверхности оксида, суммарная скорость восстановления здесь пропорциональна парциальному давлению водорода в первой степени. Кажущаяся энергия активации при 70% восстановления равна 126 кДж/моль.

Восстановительные процессы связаны с изменением размера кристаллов; прокаливание триоксида урана в водороде во всех случаях приводит к измельчению частиц, то же наблюдается при восстановлении закиси-окиси. Переход же триоксида урана в закись-окись сопровождается укрупнением кристаллов. Например,



здесь  $\bar{d}$  – средний размер кристаллов.

Определенное влияние на скорость восстановления триоксида урана оказывают примеси, присутствующие в оксиде. Процесс восстановления значительно ускоряется в присутствии сульфат-иона до его концентрации 0,15%; это объясняется либо напряженным

состоянием решетки триоксида, либо разрывом сформированных кристаллов. Другие примеси, например, натрий, калий и кальций (до 0,05%), а также железо и алюминий (до 0,3%) практически не вызывают изменения реакционной способности триоксида урана.

Обширные экспериментальные данные по восстановлению триоксида урана водородом могут быть представлены в форме интегральных уравнений, используемых для расчета аппаратов восстановления. В частности, восстановление триоксида урана, получаемого из уранилнитрата, описывается уравнением:

$$(1 - \varepsilon)^{1/3} = 1 - K \cdot \tau \quad (9.16),$$

где  $\varepsilon$  – степень восстановления,  $K$  – постоянная, включающая в себя константу скорости реакции,  $\tau$  – время процесса.

Режим восстановления зависит от последующих процессов. Если диоксид урана направляется на получение тетрафторида урана, то триоксид урана восстанавливается водородом при 625 °С. Полученный диоксид урана сохраняет форму сферических агрегатов триоксида размером ~40 мкм, размер отдельных кристаллов ~1 мкм.

Если диоксид урана используется для изготовления керамических тепловыделяющих элементов, то триоксид урана восстанавливают при 800°С. При этом получается порошок диоксида урана со средним размером агрегатов 40—60 мкм при размере кристаллов ~0,1 мкм. При холодном прессовании под давлением 3—5 т/см<sup>2</sup> получаются таблетки плотностью 5300—5700 кг/м<sup>3</sup>. При последующем спекании в атмосфере водорода или аммиака при 1600°С получается материал с плотностью, близкой к теоретической (10,95 г/см<sup>3</sup>).

### 9.6.2. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ УРАНА.

Восстановление триоксида урана осуществляется непрерывным методом по следующей технологической схеме (рис. 9.7).

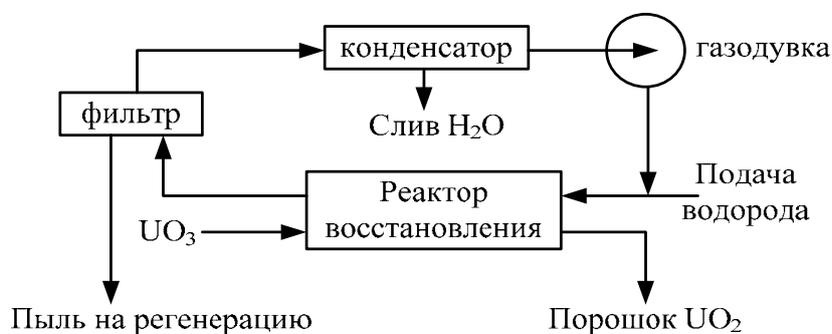


Рис. 9.7. Технологическая схема восстановления триоксида урана.

В реакторе восстановления порошок триоксида и электролитический водород движутся противотоком, полученная газовая фаза проходит фильтр для удаления пыли, конденсатор для удаления воды и после этого возвращается в аппарат восстановления.

Для непрерывного процесса восстановления триоксида урана применяются реакторы с перемешиваемым слоем и реакторы кипящего слоя. Процесс с перемешиваемым слоем основан на механическом перемещении триоксида урана винтовым шнеком через нагретую трубу, в которую противотоком подают водород. Трубу реактора изготавливают из нержавеющей стали, диаметр аппарата 410 мм, длина 6700 мм, толщина стенки 6 мм. Внутри трубы вращается ленточный шнек со скоростью 1–10 об/мин. Шнек изготовлен из четырех кусков ленты 6,3х40 мм, для перемещения порошка в шнеке предусмотрены небольшие лопатки (рис. 9.8). Вал мешалки изготавливают из трубы диаметром 150 мм, из нержавеющей стали или инконеля. Часть трубы реактора (5,45 м) находится в электрической печи сопротивления с четырьмя зонами нагрева. Для процесса восстановления триоксида урана в рассматриваемом реакторе важное значение имеют температура восстановления, скорость подачи триоксида и скорость потока водорода. Если температура ниже оптимальной, скорость реакции падает, что приводит к снижению производительности и неполноте восстановления. Если температура выше оптимальной, частицы спекаются, что мешает восстановлению и последующему гидрофторированию.

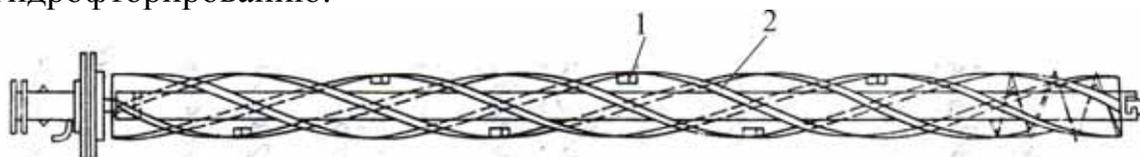


Рис. 9.8. Четырехходовой ленточный винт с лопастями.  
1 – лопатки-толкатели; 2 – спиральная лента.

Реакционная способность исходного триоксида урана также влияет на выбор температуры восстановления. Если триоксид обладает высокой активностью, то скорость восстановления при определенной температуре будет высокой, что приведет за счет экзотермичности процесса восстановления к значительному тепловыделению. Так как теплопередача в шнековых аппаратах сравнительно малоинтенсивна, то это может привести к спеканию материала. В этом случае следует снизить интенсивность нагрева печи.

Диоксид урана, предназначенный для получения тетрафторида урана, получают при температуре восстановления 650°C во всех

четырёх зонах реактора. Когда диоксид предназначен для упаковки и хранения, то поддерживают температуру  $800^{\circ}\text{C}$ , чтобы получить менее химически активный продукт. Скорость вращения шнека – около 4 об/мин., время пребывания порошка оксида в аппарате – 1,5 часа, расход водорода в 1,5 раза больше стехиометрического.

Реактор кипящего слоя состоит из двух вертикальных труб из нержавеющей стали, смонтированных рядом (рис. 9.9). Порошок триоксида урана из бункера 7 вводят сбоку в первую трубу шнековым питателем 6. Частично восстановленный продукт из первой трубы «переливается» во вторую, где реакция заканчивается. Водород подается параллельно в обе трубы (иногда он разбавляется азотом). Из

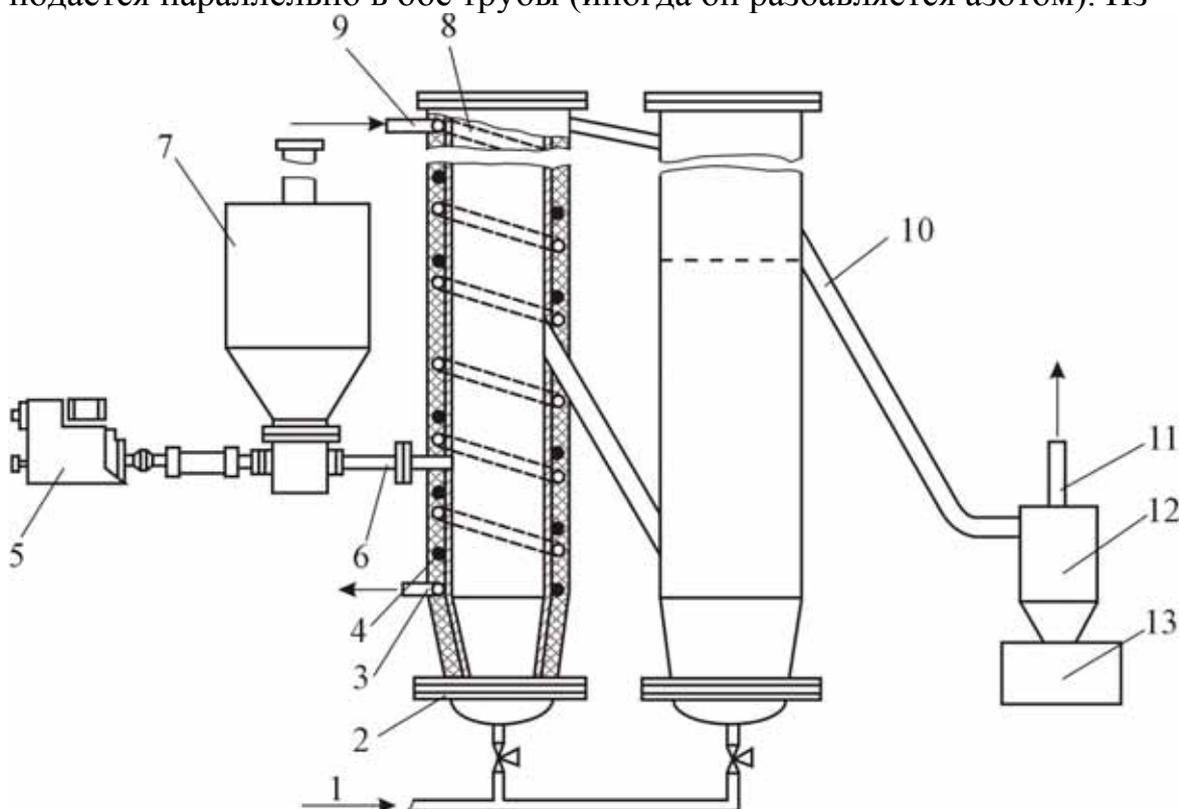


Рис. 9.9. Реактор кипящего слоя для восстановления триоксида урана.

1 – патрубок для подачи водорода; 2 – газораспределительное устройство; 3 – патрубок для вывода пара; 4 – электронагреватель; 5 – электродвигатель с редуктором; 6 – шнековый дозатор; 7 – бункер с исходным триоксидом урана; 8 – змеевик для охлаждения реактора; 9 – патрубок для ввода пара; 10 – труба для вывода  $\text{UO}_2$ ; 11 – патрубок для вывода газа на пылеочистку; 12 – циклон; 13 – сборник продукта.

второй трубы порошок диоксида урана отводится по трубе 10 в циклон 12, где отделяется от газовой фазы и поступает в бункер 13. После дополнительной пылеочистки отходящий газ направляется на сжигание.

Каждая труба реактора имеет систему нагрева и охлаждения. Трубы обогревают электропечами сопротивления (4). Для охлаждения используются трубки 8, спиралью навитые вокруг каждой трубы, через которые пропускается пар или холодный воздух. Температуру восстановления поддерживают в пределах 540–620°C, скорость газа 0,24–0,45 м/с.

Реактор кипящего слоя имеет высокую объемную производительность. Так, при суммарной высоте обеих труб 4 м, диаметре 355 мм, объем реактора 0,49 м<sup>3</sup>, он обеспечивает получение 250–540 кг/час диоксида урана. Шнековый реактор длиной 6,7 м, диаметром 410 мм, объемом 0,84 м<sup>3</sup> дает в час 91 кг продукта при 593°C [1, стр. 226–246].

## 10. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА.

Тетрафторид урана является важнейшим промежуточным продуктом в урановой промышленности. Он используется для производства как металлического урана, так и гексафторида урана.

В соответствии с назначением к тетрафториду урана предъявляются определенные требования по его чистоте, содержанию оксидов урана и уранилфторида, насыпному весу и гранулометрическому составу. Наиболее жесткие требования предъявляются к продукту, используемому для получения металлического урана. Он должен содержать не менее 96% тетрафторида, быть безводным и обладать достаточно высоким насыпным весом. В нем ограничивается содержание уранилфторида (не более 2%) и диоксида урана (не более 1,8%). Это объясняется значительными потерями урана со шлаком при повышенном содержании оксидных соединений урана. Металлургическая плавка протекает бурно с большим выделением тепла, поэтому в тетрафториде урана не допустимо присутствие легколетучих соединений, таких как вода, аммиак и др., иначе возможен выброс содержимого аппарата. В процессе плавки уран несколько загрязняется примесями, попадающими в него из восстановителя и материала футеровки. Поэтому если металлический уран должен соответствовать требованиям ядерной чистоты, то тетрафторид должен обладать запасом чистоты, чтобы компенсировать некоторое загрязнение урана в процессе плавки.

В тетрафториде, получаемом в США, содержание кадмия и бора не должно превышать  $1 \cdot 10^{-5}\%$ , содержание редкоземельных элементов – не более  $1,5 \cdot 10^{-5}\%$ , содержание марганца и серебра – не более  $10^{-4}\%$ . Тетрафторид урана должен обладать достаточной насыпной плотностью, так как при увеличении насыпной плотности в аппарат можно поместить большее количество шихты и обеспечить большее тепловыделение на единицу объема аппарата.

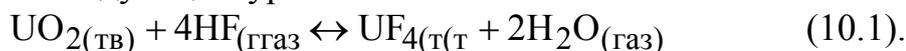
При использовании тетрафторида для получения гексафторида урана технические условия могут быть менее жесткими, так как процесс фторирования является аффинажной операцией, как мы уже отмечали в главе 8. Гексафториду урана сопутствуют лишь те примеси, которые образуют летучие фтористые соединения (молибден, вольфрам, ванадий и др.). Поэтому содержание большинства примесей в тетрафториде урана может быть довольно высоким и в технологической практике для получения гексафторида урана можно использовать технический

тетрафторид урана, отвечающий по чистоте химическим концентратам урана.

Существуют два метода производства тетрафторида урана.

По первому методу из сернокислых или солянокислых растворов четырехвалентного урана плавиковой кислотой осаждают практически нерастворимый в воде и в кислотах гидрат тетрафторида урана  $UF_4 \cdot 2,5H_2O$ . Этот метод носит название водного метода. Он рассмотрен нами в разделе 8.5.

Наибольшее распространение в мировой практике имеет сухой метод получения тетрафторида урана – взаимодействие диоксида урана с газообразным фтороводородом. Реакция гидрофторирования диоксида урана описывается следующим уравнением:



Значения теплового эффекта и изменения свободной энергии Гиббса данного процесса приведены в таблице 10.1 [1, стр.253].

Таблица 10.1

Значения  $\Delta H_T^0$ ,  $\Delta G_T^0$ , константы равновесия К для реакции гидрофторирования диоксида урана.

Температура, °С	$\Delta H_T^0$ , кДж/моль	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль	К
300	-179,46	-41,73	6300
400	-178,58	-17,77	24
500	-177,32	+6,03	0,39
600	-174,09	+29,67	0,017
700	-173,76	+53,09	0,0014

Реакция идет с выделением тепла, с повышением температуры константа равновесия уменьшается. В соответствии с данными о константе равновесия гидрофторирование диоксида урана выгоднее проводить при низких температурах, однако при этом заметно снижается скорость процесса, поэтому на практике гидрофторирование ведут при 400–600°С. Реакция обратима, поэтому в присутствии большого количества водяных паров вблизи вывода газовой фазы в противоточном реакторе необходимо поддерживать сравнительно низкую температуру. Это возможно, если разделить процесс гидрофторирования на несколько стадий.

Скорость взаимодействия диоксида урана с фтороводородом определяется температурой, а также концентрацией фтороводорода и паров воды.

Так как гидрофторирование диоксида урана является гетерогенной реакцией, то скорость реакции зависит от удельной поверхности

диоксида урана, следовательно, от метода и условий его получения. Необходимо учитывать разницу в размерах кристаллов и агрегатов диоксида урана в удельной поверхности порошков.

Влияние температуры процесса на скорость гидрофторирования может быть двояким.

Если процесс не осложняется спеканием материала, то скорость гидрофторирования резко возрастает с повышением температуры (рис. 10.1).

Энергия активации процесса зависит от многих факторов и колеблется в пределах 25–63 кДж/моль. Но при определенных условиях вследствие значительного выделения тепла при гидрофторировании и плохой теплопроводности смеси диоксида и тетрафторида урана возможно спекание наружной поверхности частиц, что затруднит доступ фтороводорода к внутренним слоям непрореагировавшего диоксида урана.

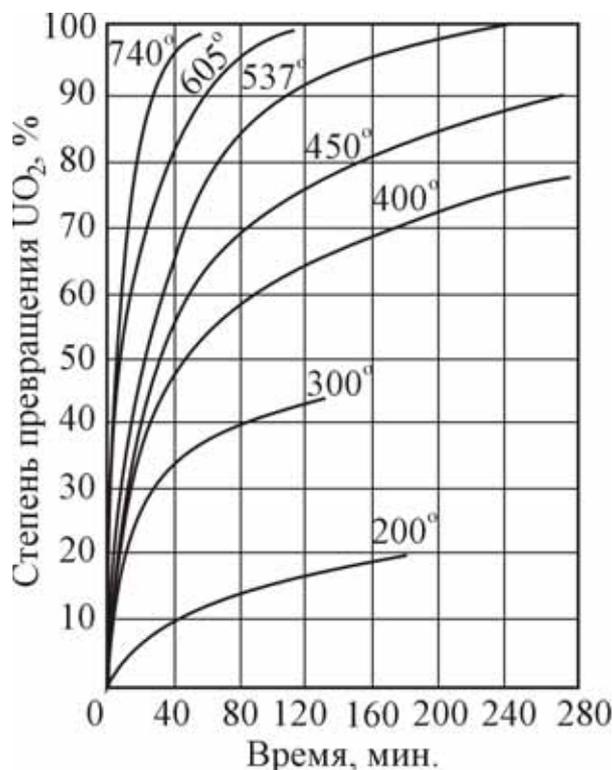


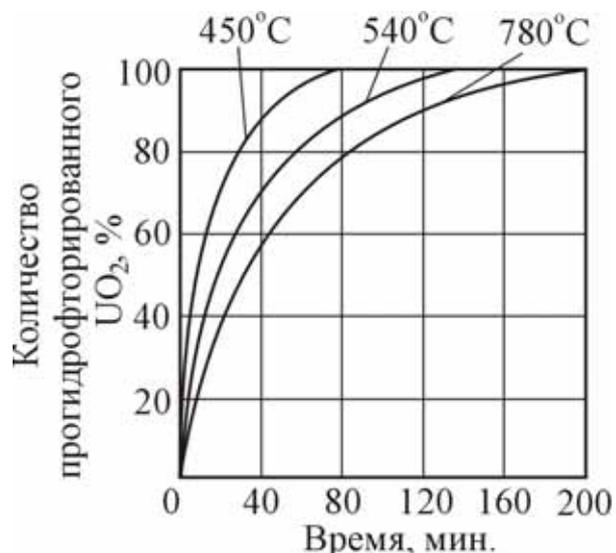
Рис. 10.1. Влияние температуры ( $^{\circ}\text{C}$ ) на скорость гидрофторирования двуокиси урана.. Парциальное давление фтористого водорода 1 атм.; пары воды отсутствуют. Диоксид урана получен восстановлением кристаллического триоксида урана в водороде при  $750^{\circ}\text{C}$ .

Процесс замедлится, так как скорость гидрофторирования будет в этом случае определяться диффузией фтороводорода через наружный

слой тетрафторида урана. Процесс спекания может быть обусловлен образованием эвтектик между диоксидом и тетрафторидом урана. Эвтектические составы с 12 и 18 мольными процентами диоксида имеют температуры плавления 886 и 930° С. Температура спекания зависит от гранулометрического состава материала и может составлять в ряде случаев 500–600°С. В этих условиях повышение температуры может снизить скорость и степень гидрофторирования. Это наблюдается при фторировании крупных пористых частиц, когда температурная зависимость скорости процесса имеет максимум вследствие спекания кристаллов тетрафторида. При гидрофторировании крупных непористых частиц образующийся поверхностный слой тетрафторида защищает диоксид урана от дальнейшего воздействия фтороводорода, повышение температуры не разрушит этот защитный слой.

При гидрофторировании тонкого диоксида урана он реагирует практически нацело, так как эффект спекания частиц не наблюдается, если процесс вести при умеренных температурах.

Реакционная способность исходного диоксида урана зависит в основном от температуры его получения. Чем ниже температура получения диоксида, тем больше его удельная поверхность вследствие высокой пористости, тем выше скорость гидрофторирования (см. рис.10.2).



*Рис. 10.2. Зависимость скорости процесса гидрофторирования диоксида урана газообразным фтороводородом от температуры ее получения из триоксида (450°С, 540°С, 780°С). Температура гидрофторирования – 575°С.*

Естественно, что скорость процесса увеличивается при увеличении концентрации фтороводорода и уменьшается с увеличением

концентрации паров воды. Выше некоторой критической температуры из-за сдвига равновесия и повышения концентрации водорода скорость гидролиза начинает превышать скорость гидрофторирования и процесс идет в обратную сторону.

С увеличением температуры гидрофторирования происходит рост частиц тетрафторида урана. Резкое увеличение размеров частиц наблюдается для самых тонких образцов диоксида урана, при температуре выше 600°C размер кристаллов тетрафторида мало зависит от дисперсного состава исходного диоксида урана, так как спеканию в этом случае подвергаются и мелкие и крупные частицы исходного продукта. Спекание частиц приводит к росту насыпной плотности тетрафторида урана.

Реакционная способность диоксида урана и результаты процесса гидрофторирования зависят от способа получения исходного продукта. Диоксид урана, полученный при денитрации нитрата уранила до триоксида с последующим восстановлением до диоксида урана, представляет собой крупный непористый продукт и обладает малой активностью. Для его гидрофторирования требуются повышенные температуры, в конечном продукте остается некоторое количество непрореагировавшего диоксида урана. Порошки диоксида урана, полученные по этой схеме, но в условиях непрерывного перемешивания при денитрации, представляет собой крупный пористый продукт, они обладают несколько большей активностью, но для их гидрофторирования также требуются высокие температуры.

Пористые порошки диоксида урана, полученные из триоксида урана, с величиной зерна ~1 мкм наиболее полно гидрофторируются при умеренных температурах. Диоксид урана, полученный из полиураната аммония, благодаря своей мелкозернистости гидрофторируется достаточно быстро при сравнительно низких температурах. Однако он склонен к спеканию, в результате чего некоторая часть его остается непрофторированной.

Скорость гидрофторирования зависит также от химического состава диоксида урана. При увеличении содержания шестивалентного урана до 3% скорость процесса удваивается. Удельная поверхность тетрафторида урана, полученного из частично окисленного диоксида, примерно вдвое больше, чем у тетрафторида урана, полученного из неокисленного диоксида, даже при равенстве удельной поверхности исходных продуктов.

Скорость гидрофторирования диоксида урана повышается в присутствии таких примесей, как сульфат-ион, сульфат аммония, но снижается в присутствии натрия.

Рассмотренные закономерности относятся к процессу гидрофторирования диоксида урана в неподвижном слое в постоянном токе фтористого водорода при его значительном избытке. В производственной практике необходимо проводить процесс с минимальным избытком фтористого водорода, для этого во всех применяемых аппаратах осуществляется противоток диоксида урана и фтористого водорода. На выходе твердой фазы почти профторированный продукт обрабатывается свежим фтористым водородом, не содержащим паров воды, что уменьшает вероятность гидролиза тетрафторида урана. По мере продвижения газовой фазы в ней накапливаются пары воды, но на выходе газовой фазы она взаимодействует со свежим диоксидом урана, содержащим малое количество тетрафторида урана. Следовательно, по длине аппарата устанавливается градиент концентрации тетрафторида и диоксида урана в твердой фазе, а также фтороводорода и паров воды в газовой фазе.

Из рассмотрения термодинамики процесса следует, что чем выше температура, тем большее количество тетрафторида урана гидролизует выделяющимися парами воды и тем большая концентрация фтороводорода необходима для подавления гидролиза. Следовательно, для максимального использования фтороводорода выгоднее проводить процесс при низкой температуре. Но при этом уменьшается скорость реакции и увеличивается длительность процесса. Доказано, что при постепенном повышении температуры в ходе процесса достигается более высокая общая скорость реакции, чем при поддержании высокой температуры в течение всего процесса, что вызывает частичное спекание твердого продукта.

Указанные обстоятельства обусловили необходимость создания в аппарате гидрофторирования градиента температуры. Температура максимальна на выходе твердой фазы из аппарата, где она взаимодействует со свежим фтороводородом, пары воды отсутствуют, и температура в этой части реактора может быть повышенной (500–600°C), что способствует увеличению скорости процесса. По мере увеличения содержания паров воды в газовой фазе температуру реакционного пространства необходимо снизить, на входе твердой фазы она может составлять 300–400°C. Здесь аппарат работает для связывания непрореагировавшего ранее фтороводорода. На практике процесс осуществляется в нескольких аппаратах, в которых поддерживается различная температура.

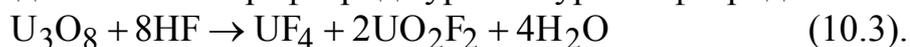
Необходимость осуществления принципа противотока с градиентом температуры по ходу гидрофторирования обусловлена и высоким тепловым эффектом реакции. Если при прямоточном процессе свежий

диоксид урана обрабатывать безводным фтороводородом при высокой температуре, то тепло экзотермического процесса трудно отвести от системы, что вызовет перегрев и спекание продукта. Следовательно, при прямотоке мы получаем меньшую степень фторирования и повышенный расход фтороводорода для подавления гидролиза тетрафторида урана при повышенной температуре.

В диоксиде урана всегда присутствуют в некотором количестве высшие оксиды урана: триоксид и закись-окись. Взаимодействие триоксида урана с фтороводородом идет при сравнительно низкой температуре (100–200°C):



причем этот процесс значительно менее обратимый, чем гидрофторирование диоксида урана. Закись-окись урана при обработке фтороводородом дает смесь тетрафторида урана и уранилфторида:



В связи с высокой скоростью гидрофторирования высших оксидов урана можно считать, что весь шестивалентный уран в тетрафториде присутствует в форме уранилфторида [1, стр. 250–259].

### 10.1. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ ДИОКСИДА УРАНА.

Для гидрофторирования диоксида урана применяются два типа реакторов: реакторы со шнековым перемешиванием и реакторы «кипящего слоя».

В реакторах первого типа процесс осуществляется в трех последовательно соединенных шнековых реакторах, расположенных один над другим (рис. 10.3).

Реакторы обогреваются электрическими печами. В верхний реактор поступает диоксид урана, в нижний – сухой фтороводород. Перемещение и перемешивание твердой фазы осуществляется шнековыми мешалками, скорость вращения их 8–12 об/мин. Мешалки также предотвращают спекание твердого продукта. Оптимальным температурным режимом является равномерный подъем температуры от 300°C в верхнем реакторе до 550°C – в нижнем. Общая продолжительность процесса 4–5 часов. Получающийся продукт имеет следующий состав: 96,2%  $\text{UF}_4$ ; 2,0%  $\text{UO}_2\text{F}_2$ ; 1,8% оксидов урана (чистого урана 76%), 0,0055% Fe; 0,0035% Ni; 0,0009% Cr; менее 0,001% Mn;  $5 \cdot 10^{-5}$ % Cd; 0,001% Mo. Насыпная плотность с утряской составляет 3,5 г/см<sup>3</sup>.

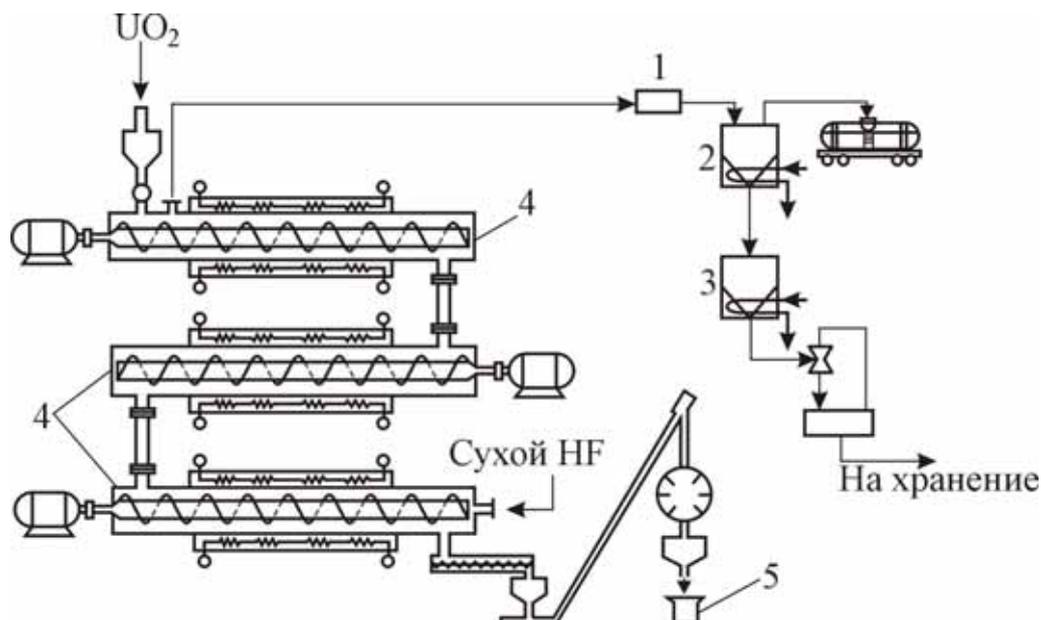


Рис. 10.3. Схема установки для гидрофторирования двуокиси урана в шнековых реакторах.

1 – фильтр; 2 – конденсатор для 70%-ного HF; 3 – конденсатор для безводного HF; 4 – реакторы; 5 – сборник  $UF_4$ .

Отходящие газы проходят через циклон, где отделяется твердая фаза, затем их фильтруют через монелевые и угольные фильтры и направляют в конденсатор, где при  $65^{\circ}C$  конденсируется 70%-ная плавиковая кислота. Оставшийся после трубчатого конденсатора фтороводород охлаждается до  $-40^{\circ}C$  с целью его количественного улавливания.

Процесс гидрофторирования можно интенсифицировать, используя аппарат кипящего слоя, где частицы фторируемого продукта со всех сторон омываются газообразным фтороводородом. В кипящем слое степень перемешивания твердой и газовой фаз примерно в 1000 раз больше, чем в неподвижном, фильтрующем слое, а теплопередача интенсивнее в 4 раза.

Сущность процесса заключается в пропускании восходящего потока фтороводорода через слой диоксида урана, находящийся во взвешенном состоянии, которое наступает при равенстве скорости осаждения твердых частиц в данной среде и скорости восходящего газового потока.

Для диоксида урана, характеризующегося весьма неоднородным гранулометрическим составом, невозможно создать такие скорости газового потока, при которых состояние псевдооживления не сопровождалось бы выносом пыли.

Осуществить принцип противотока твердого и газа и создать градиент температуры по ходу процесса гидрофторирования можно лишь в многоступенчатом аппарате кипящего слоя. Так в трехступенчатом аппарате кипящего слоя (рис. 10.4) при скорости подачи газовой фазы, состоящей из 60% HF и 40% N<sub>2</sub>, 0,15 м/с и высоте кипящего слоя на каждой ступени 15–20 см за 4 часа реагирования в твердой фазе содержание диоксида урана уменьшалось до 0,9 %. При этом температура на верхней ступени составляла 400°С, на средней – 500°С и на нижней 600°С.

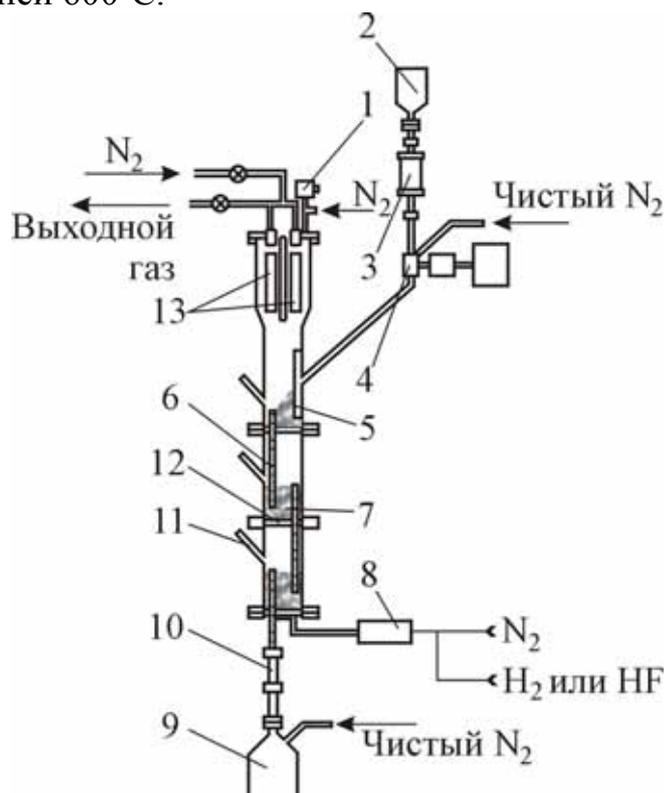


Рис. 10.4. Схема трехступенчатого реактора для гидрофторирования диоксида урана в псевдооживленном слое.

1 – клапан для регулирования давления; 2 – загрузочный бункер; 3 – калиброванная труба для питания; 4 – регулятор загрузки; 5 – перегородка; 6 – сливная труба; 7 – псевдооживленный слой; 8 – нагреватель газа; 9 – приемный бункер; 10 – смотровое окно; 11 – труба для измерения давления и температуры; 12 – газораспределительная решетка; 13 – пористые фильтры из монель-металла.

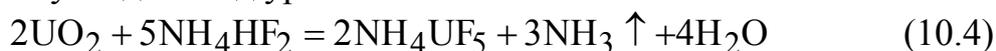
Загруженный продукт в процессе гидрофторирования постепенно переходит из верхней зоны в среднюю, а оттуда – в нижнюю через сливные трубы. Предварительно нагретый фтороводород подают в нижнюю часть реактора, он проходит через псевдооживленные слои в верхнюю часть реактора, где улавливается пыль на двух фильтрах, изготовленных из пористого монель-металла. Фильтры работают

поочередно, когда один из них находится в работе, другой потоком азота очищается от пыли, которая снова попадает в псевдооживленный слой. Гидрофторирование продукта протекает нормально при размере частиц твердой фазы 0,05–0,5 мкм при скорости подачи газа ~0,1 м/с. Для создания такой скорости без дополнительного расхода фтороводорода его разбавляют азотом или водородом.

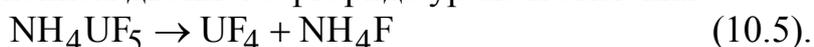
При гидрофторировании мелких частиц диоксида урана часто даже при низкой температуре может происходить спекание фторируемого продукта. Применение мешалки, вращающейся со скоростью 5 об/мин., позволит избежать спекания твердой фазы, а также предотвратит образование газовых каналов в слое тонкоизмельченного продукта [1, стр. 259–274].

## 10.2. ПРИМЕНЕНИЕ ДРУГИХ ФТОРИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА.

Хорошими фторирующими реагентами для оксидов и некоторых других соединений урана служит фторид и бифторид аммония. При низкой температуре фторид и бифторид аммония фторируют оксиды урана, но не восстанавливают их, поэтому при получении тетрафторида урана используют диоксид урана:

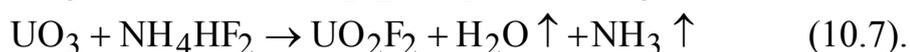
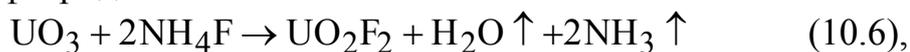


с последующим разложением двойного фторида урана и аммония:



Диоксид урана смешивают с бифторидом аммония в барабанном смесителе. Смесь загружают в лодочки и нагревают в печи до температуры несколько выше температуры плавления бифторида аммония (125°C). После восьмичасового фторирования полученный продукт разлагают в вакуумной печи. В результате получается порошкообразный продукт, содержащий не более 0,2% влаги и 0,01% азота.

С фторидом и бифторидом аммония при 200–300°C триоксид урана образует уранилфторид:

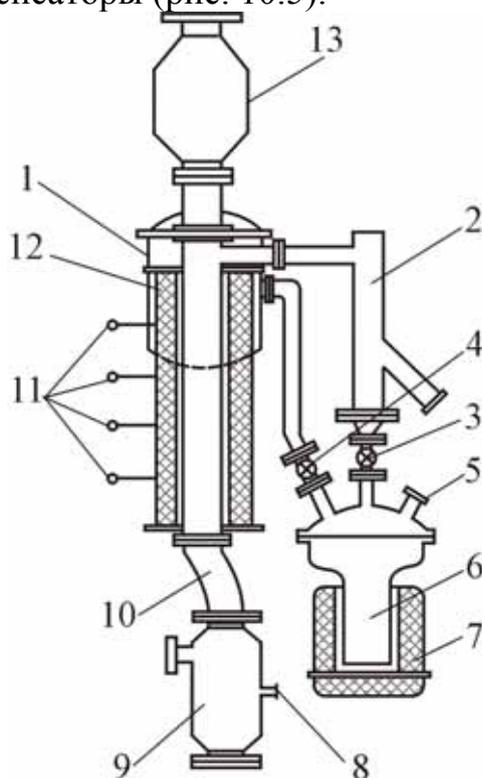


При повышении температуры аммиак разлагается с образованием водорода, который восстанавливает уранилфторид до диоксида урана, последний взаимодействует с образующимся фтороводородом с получением тетрафторида урана. Фторид и бифторид аммония могут фторировать не только оксиды урана, но и другие соединения урана:

нитрат уранила, уранат аммония. Если фторирование ураната аммония проводить при 450°C в течение 5 часов, то можно получить тетрафторид урана, содержащий 0,1% уранилфторида, 0,15% диоксида урана и 0,005% фторида аммония; при повышении температуры до 550°C можно получить продукт, практически не содержащий уранилфторида.

Лучшие результаты получаются при фторировании крупных частиц твердого продукта, при использовании тонкоизмельченного продукта происходит, как правило, слипание частиц, нарушающее контакт между твердой и газовой фазами.

В установке, предназначенной для фторирования оксидов и других соединений урана фторидом или бифторидом аммония, предусматриваются испаритель для перевода фторида или бифторида аммония в газообразное состояние, реактор, в котором газообразный агент взаимодействует с твердым продуктом, реактор помещается в вертикальную печь. Для улавливания избытка фторирующего агента устанавливаются конденсаторы (рис. 10.5).



*Рис. 10.5* Схема вертикального реактора для непрерывного фторирования парами фтористого аммония.

1 – конденсатор; 2 – фильтр для газообразования фтористого аммония; 3 – запорный кран; 4 – кран на выходе фтористого аммония; 5 – люк для загрузки фтористого аммония; 6 – котел для возгонки фтористого аммония; 7 – муфельная печь; 8 – ввод инертного газа; 9 – приемник для продукта; 10 – устройство для выгрузки продукта; 11 – термопары; 12 – вертикальная печь; 13 – бункер исходного продукта.

Тетрафторид урана разгружается при помощи лопастных приспособлений или вращающегося диска. Реактор изготавливается из инконеля, испаритель – из чугуна [1, стр. 274–278].

### 10.3. ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРОВОДОРОДА.

Фтороводород в урановой промышленности используется как компонент электролита для получения элементного фтора, а также в качестве фторирующего агента в процессе гидрофторирования диоксида урана, плавиковая кислота используется для осаждения тетрафторида урана.

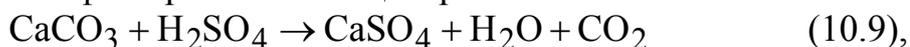
Большие количества фтороводорода потребляет алюминиевая промышленность при производстве криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и фтористого алюминия, необходимых для получения алюминия.

Самым крупным потребителем фтороводорода является производство фторуглеродов, которые используются в качестве хладагентов и кислотостойких конструкционных материалов (типа политетрафторэтилена (фторопластов) и др.).

Основным источником фтора для производства фтороводорода и плавиковой кислоты остается флюорит (плавиковый шпат). Природные руды подвергаются флотационному обогащению, для получения безводного фтористого водорода используется концентрат, содержащий 92–98% фтористого кальция. Фтороводород получается при сернокислотном разложении флюоритового концентрата в барабанных вращающихся печах при температуре 170–230°C:



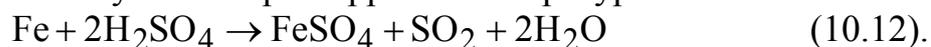
В реакционном газе кроме фтороводорода присутствуют воздух, пары воды, сернистый газ, четырехфтористый кремний, сера, углекислота, сероводород. Углекислота и сероводород получают при взаимодействии серной кислоты с карбонатами и сульфидами, присутствующими в флюоритовом концентрате:



Четырехфтористый кремний образуется при взаимодействии полученного фтороводорода с кремнеземом:



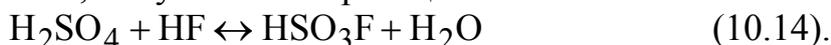
Сернистый газ получается при коррозии аппаратуры:



Взаимодействие сернистого газа и сероводорода приводит к получению некоторого количества серы:



В продуктах реакции разложения флюорита может находиться фторсульфоновая кислота, получаемая по реакции:



Фторсульфоновая кислота легко гидролизуется, поэтому реакция 10.14 является обратимой.

Реакционный газ направляется на очистку, конденсацию фтороводорода. Аппаратурно-технологическая схема получения безводного фтороводорода и особо чистой плавиковой кислоты представлена на рис. 10.6.

Для разложения флюоритового концентрата готовится рабочая смесь кислот, состоящая из купоросного масла, олеума и оборотной кислоты. Применение оборотной кислоты позволяет утилизировать отходы, а, кроме того, содержащийся в ней фтороводород ускоряет процесс и повышает степень разложения флюоритового концентрата.

Олеум и купоросное масло из цистерн 1 и 2 погружными насосами 8(1) и 8(2) через технологические линии 1 и 2 (на схеме все технологические линии обозначены цифрами в кружочках) подаются в напорные мерники 5 и 6, а оттуда сливаются в смеситель 3. Сюда же из сборника 49(2) центробежным насосом 21(2) через мерник 4 по линии 9 подается оборотная кислота. Перемешивание смеси производится или с помощью мешалки, или циркуляционным насосом 9. Тепло разбавления олеума отводится через рубашку водой, подаваемой по линии 17, сбросная вода отводится по линии 19. Готовая смесь насосом 9 перекачивается в сборники рабочей смеси кислот 7(1,2), откуда погружным насосом 8(3) по линии 3 подается в мерник рабочей кислоты 10.

Из склада по линии 4 поступает флюоритовый концентрат в расходный бункер 11, откуда шнеком-дозатором 12 подается в смеситель 13, куда из мерника 10 поступает рабочая смесь кислот, избыток кислоты 10% от стехиометрии.

Для проведения эндотермической реакции разложения флюорита тепло подводится путем внешнего обогрева топочными газами или электронагревателями. По мере продвижения по печи материал нагревается до 230°C. Время реагирования – 2–4 часа.

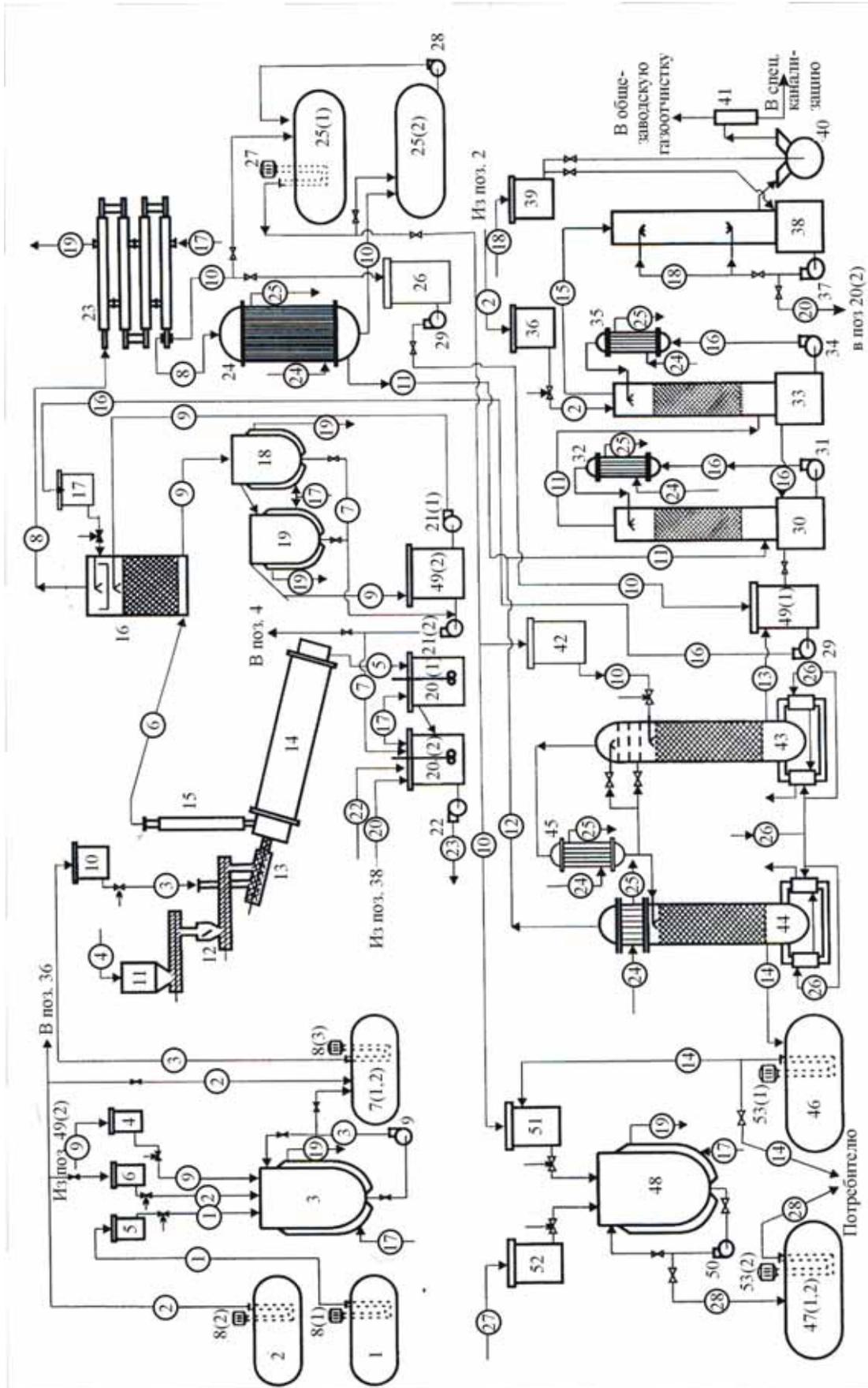


Рис. 10.6. Аппаратурно-техническая схема получения безводного фтористого водорода и особо чистой плавиковой кислоты

Твердый отвал печи разложения флюорита (фторангидрит, непрореагировавший флюорит, серная кислота) разгружается в реактор-нейтрализатор 20(1), где распульповывается водой и переливается в реактор-нейтрализатор 20(2), здесь он нейтрализуется известковым молоком. В этот же реактор 20(2) периодически подаются для нейтрализации насосом 21(2) кислые отстои из бака-отстойника 18 и содовые растворы со стадии очистки сбросных газов. Нейтрализованные и разбавленные отходы насосом 22 перекачиваются на отвальное поле. Можно проводить также сухую нейтрализацию отвала негашеной известью в шнековом реакторе с получением безводного сульфата кальция (после добавки ускорителя схватывания).

Реакционный газ, выходящий из передней головки печи разложения с температурой 150-170°C проходит через аппарат гравитационной очистки 15 в нижнюю часть насадочной колонны 16 и движется вверх через слой насадки. Над насадкой колонны смонтированы два разбрызгивателя. Через нижний насадка орошается оборотной кислотой из сборника 49(2), подаваемой насосом 21(1). Через верхний разбрызгиватель подается смесь кубовой и абсорбционной кислот из напорной емкости 17, куда она поступает из сборника 49(1) с помощью насоса 29 по линии 16.

Реакционный газ, контактируя на насадке со смесью холодных кислот, отдает ей часть тепла и, остывая, очищается от серной кислоты и значительной части воды за счет конденсации. При этом возможно частичное испарение фтористого водорода из кислых растворов. Одновременно происходит очистка реакционного газа от твердых примесей: концентрата, фторангидрита, серы.

Оборотная кислота («грязевиковая») из куба насадочной колонны сливается в отстойник 18, где из кислоты осаждаются твердые примеси, а осветленная часть переливается в сборник 19, откуда осветленная оборотная кислота подается в сборник кислых растворов 49(2). Отсюда насосом 21(1) оборотная кислота подается на орошение колонны 16. Для охлаждения оборотной кислоты бак-отстойник 18 и бак-сборник 19 снабжены водяными рубашками.

Частично очищенный и охлажденный реакционный газ из колонны 16 поступает в форконденсатор 23, охлаждаемый водой, здесь газ охлаждается до температуры, близкой к температуре кипения фтороводорода. При охлаждении газа конденсируются остатки высококипящих компонентов (серная кислота, вода) и часть фтороводорода. Конденсат собирается в промежуточном сборнике 26, откуда насосом 29 перекачивается в сборник абсорбционной кислоты 49(1). Газ из форконденсатора поступает в кожухотрубный конденсатор

24, охлаждаемый рассолом хлористого кальция с начальной температурой минус 20°C. Здесь конденсируется основная масса фтороводорода. Конденсат – технический фтороводород, содержащий 96–98% HF, поступает в сборники 25(1,2).

Неконденсирующиеся компоненты реакционного газа и частично фтороводород направляются на улавливание фтороводорода путем его абсорбции концентрированной серной кислотой в каскаде из насадочных колонн (30, 33). В колонну 30 поступает также газ, выходящий из отделения ректификации фтороводорода и сдувки емкостных аппаратов цеха.

Концентрированная серная кислота из напорного мерника 36 подается во вторую колонну каскада и движется в каскаде противотоком по отношению к газу.

Серная кислота, опускаясь по насадке, абсорбирует из газовой фазы основную часть фтороводорода и в незначительной степени сернистый газ и четырехфтористый кремний. Для увеличения степени абсорбции фтороводорода кислота охлаждается в кожухотрубном рассольном теплообменнике, установленном в контуре циркуляции кислоты «куб колонны – насостеплообменник – оросительное устройство».

Абсорбционная кислота из куба колонны 30 сливается в сборник 49(1), откуда насосом подается в напорный мерник 17 колонны очистки реакционного газа. Накапливающийся со временем отстой в кубах колонн 30, 33 специальным насосом откачивается в реактор-нейтрализатор 20(2).

Газ, выходящий из последней колонны каскада 33, поступает в колонну 38, орошаемую слабым раствором соды для улавливания оставшихся кислых компонентов. Содовый раствор циркулирует с помощью насоса 37 по замкнутому контуру. При снижении концентрации соды в растворе ниже установленного предела производится его замена, отработанный раствор перекачивается в реактор-нейтрализатор 20(2).

Промытый газ ротационным мокрым компрессором 40 через влагоотделитель 41 сбрасывается в общезаводскую схему газоочистки. Фтороводород («сырец»), полученный в основном конденсаторе 24, содержит 96–98% фтороводорода, 1–1,2% воды, до 1% серной кислоты, до 0,5% сернистого ангидрида и до 0,4% четырехфтористого кремния и направляется на ректификационную очистку.

Эффективность ректификации зависит от разности температур кипения компонентов системы.

Компоненты «сырца» можно разделить на ряд фракций: низкокипящие – четырехфтористый кремний ( $t_{\text{возг}} = -95^{\circ}\text{C}$ ), сернистый ангидрид ( $t_{\text{кип}} = -10,1^{\circ}\text{C}$ ), высококипящие – серная кислота (температура кипения азеотропа 98,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 336,5^{\circ}\text{C}$ , температура кипения 47%  $\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 120^{\circ}\text{C}$ ), вода ( $t_{\text{кип}} = 100^{\circ}\text{C}$ ). По значению температуры кипения ( $19,5^{\circ}\text{C}$ ) фтороводород занимает промежуточное положение.

Выделить фтороводород из этой системы можно только двухстадийной ректификацией.

На первой стадии отделяется в кубовом остатке высококипящая фракция – серная кислота, вода в комплексе с фтороводородом. «Сырец» из сборника 25(1) поступает в напорный мерник 42, откуда через регулирующий вентиль подается на распределительную тарелку, расположенную над исчерпывающей частью ректификационной колонны 43. При движении по насадке вниз в результате тепло- и массообмена с поднимающимися парами жидкая фаза обедняется фтороводородом. Жидкая фаза куба колонны в выносных нагревателях горячей водой нагревается до  $35-40^{\circ}\text{C}$ . При данной температуре происходит интенсивное испарение фтороводорода, увеличивается концентрация сильной серной кислоты, что ведет к увеличению парциального давления паров четырехфтористого кремния за счет разложения кремнефтористоводородной кислоты [42, стр. 507].

Высококипящие компоненты (серная кислота, вода в комплексе с фтороводородом) выводятся из куба ректификационной колонны в сборник 49(1), откуда кубовая кислота ( $\approx 80\%$  HF) направляется на очистку реакционного газа печи разложения флюорита.

Паровая фаза из укрепляющей части ректификационной колонны, собранной из колпачковых тарелок (вверху которой поддерживается температура  $19-20^{\circ}\text{C}$ ), выводится в дефлегматор 45, охлаждаемый рассолом с температурой минус  $20^{\circ}\text{C}$ . В трубном пространстве газ охлаждается, при этом конденсируется фтороводород и диоксид серы. Четырехфтористый кремний, как самый низкокипящий компонент, выводится из дефлегматора в виде охлажденного газа.

Конденсат, выходящий из дефлегматора 45, делится на 2 потока: меньшая его часть в виде флегмы направляется на верхние тарелки укрепляющей части ректификационной колонны 43, а большая часть – на верхнюю тарелку укрепляющей части второй ректификационной (отпарочной) колонны 44. В этой колонне фтороводород отделяется от

низкокипящих компонентов: диоксида серы и остатков четырехфтористого кремния.

Кубовая жидкость отпарочной колонны нагревается в выносных нагревателях до 20–21°C. В верхней части колонны 44 поддерживается температура 12–14°C.

При массообмене между жидкой и паровой фазами жидкая фаза обедняется SiF<sub>4</sub> и SO<sub>2</sub>. Кубовая жидкость отпарочной колонны является конечным продуктом – безводным фтороводородом, содержащим минимум примесей: 0,05% воды и 0,01% SO<sub>2</sub>. Она сливается в сборник 46.

В сборнике 46 должна быть предусмотрена система охлаждения фтороводорода для снижения давления его насыщенных паров, особенно в летнее время.

Пар, покидающий верхнюю тарелку отпарочной колонны, охлаждается в рассольном дефлегматоре, встроенном в верхнюю часть отпарочной колонны. Конденсат дефлегматора стекает на верхнюю тарелку колонны в виде флегмы. Абгазы колонны 44 направляются на абсорбцию фтороводорода серной кислотой в колонны 30 и 33.

При необходимости из безводного фтороводорода можно получить особо чистую плавиковую кислоту любой концентрации, для этого в смеситель 48 подается безводный фтороводород из мерника 51 и дистиллированная вода – из мерника 52. Разбавленный продукт поступает в сборники 47(1,2), откуда направляется потребителю.

На отдельных заводах могут наблюдаться различия в технологических режимах отдельных стадий, в конструкции отдельных аппаратов и их размерах. В российской промышленности используются барабанные вращающиеся печи диаметром 2,2 м при длине барабана 12,5 м. Самые большие печи имеют диаметр 2,5 м и длину 20 м.

На зарубежных заводах размеры печного агрегата достигают 4 м в диаметре и длиной до 60 м.

Имеются различия в способе смешения флюоритового концентрата и серной кислоты. В большинстве случаев шнековый смеситель подает в печь жидкую смесь флюорита и кислоты.

Швейцарская фирма BUSS разработала смеситель-предреактор. Флюоритовый концентрат и подогретая серная кислота смешиваются в горизонтальном смесителе с лопастной мешалкой. В корпусе смесителя имеются зубья для очистки лопастей мешалки. Реакция нагретой серной кислоты и флюорита начинается уже в смесителе (предреакторе). Выделяется часть фтороводорода и образуется сыпучий

порошкообразный продукт, поступающий на окончательное разложение в барабанную вращающуюся печь при температуре 200–300°C [63].

Кроме природного флюорита, важным сырьевым источником для производства фтористого водорода могут служить отходящие газы заводов фосфорных удобрений.

Хотя содержание фтора в фосфоритах не превышает 3%, но так как запасы этого сырья велики, то ресурсы фтора в них в десятки раз больше, чем во флюорите.

## 11. ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСАФТОРИДА УРАНА.

Гексафторид урана как легколетучее соединение применяется для разделения изотопов урана  $^{235}$  и  $^{238}$  газодиффузионным и газоцентрифужным методами.

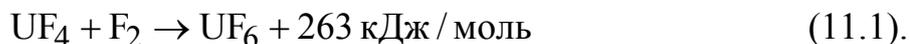
Гексафторид урана разделяется на обогащенную и обедненную изотопом урана –  $^{235}$  фракции. Содержание изотопа  $U^{235}$  в обедненной фракции газодиффузионных заводов составляет 0,22–0,40%, на газоцентрифужных заводах можно получить обедненную фракцию, содержащую менее 0,1%  $U^{235}$ . Обогащенная фракция с высоким содержанием  $U^{235}$  ранее направлялась на изготовление ядерного оружия, фракция со средним содержанием  $U^{235}$  используется для получения тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) транспортных ядерных установок, а фракция, содержащая 2,4–4,5%  $U^{235}$ , направляется на изготовление ТВЭЛов АЭС.

При работе ядерных реакторов на природном металлическом уране выгорает небольшая часть  $U^{235}$ , его содержание снижается до 0,60–0,69%. После отделения осколочной активности и выделения плутония обедненный уран или смешивается с обогащенным до достижения нужной концентрации, или переводится в гексафторид урана и подается в хвостовую часть обогатительного каскада.

В промышленной практике для получения гексафторида урана применяется фторирование элементарным фтором тетрафторида или оксидов урана. Окисление тетрафторида урана кислородом практически не используется.

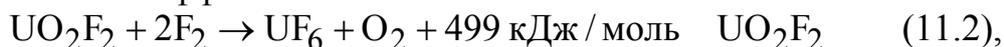
Реакции фторирования тетрафторида урана, уранилфторида, оксидов урана сопровождаются выделением большого количества тепла и значительным уменьшением свободной энергии Гиббса [2, стр.279]. Можно считать эти реакции неравновесными.

Реакция фторирования  $UF_4$  фтором описывается уравнением:



Теоретическая температура процесса 1100°C.

Фторирование примесей ( $UO_2F_2$  и  $UO_2$ ) сопровождается еще большим тепловым эффектом:



Теоретические температуры этих реакций составляют 1780°C и 2165°C соответственно. Для процессов «газификации» твердого

продукта наиболее общепризнанной является диффузионно-кинетическая теория (ДКТ), разработанная российскими учеными под руководством А.С. Предводителя, Л.Н. Хатрина, З.Ф. Чуханова и др. По данной теории скорость суммарного процесса зависит как от скорости самой химической реакции, так и от диффузионных факторов – подвода реагирующего газа и отвода газообразных продуктов реакции. Основные положения ДКТ в начале 60-х годов Н.П. Галкиным, З.Ф. Чухановым с сотрудниками были использованы при описании кинетики процесса фторирования тетрафторида урана элементарным фтором [37, стр. 35–48].

Процесс фторирования  $UF_4$  состоит из следующих стадий (рис. 11.1).

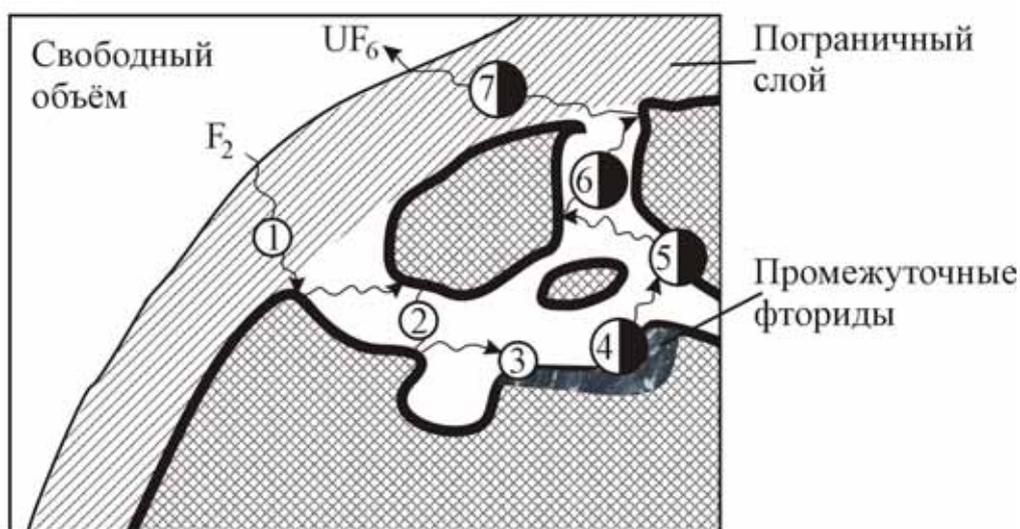


Рис. 11.1. Схема процесса гетерогенного фторирования тетрафторида урана.

1. Диффузия газообразного фтора из свободного объема через пограничный слой к внешней поверхности  $UF_4$ .

2. Диффузия фтора внутри частицы сквозь поры. Если диаметр пор больше средней величины свободного пробега молекулы, то это будет молекулярная диффузия. В противном случае молекула сталкивается со стенками пор чаще, чем с другими молекулами, при каждом столкновении со стенкой она мгновенно адсорбируется и вновь десорбируется под случайным углом. Здесь мы имеем дело с более медленной кнудсеновской диффузией, эффективный коэффициент такой диффузии можно определить только экспериментально.

3. Адсорбция или хемосорбция молекул фтора на активной поверхности  $UF_4$  с образованием промежуточных фторидов урана.

4. Химическое взаимодействие с образованием конечного продукта реакции  $UF_6$ , а также диспропорционирование высших промежуточных фторидов с выделением газообразного  $UF_6$ .

5. Десорбция  $UF_6$  с реакционной поверхности.

6. Диффузия  $UF_6$  сквозь поры к внешней поверхности частицы.

7. Диффузия  $UF_6$  через пограничный слой в свободный объем.

Суммарную скорость процесса определяет наиболее медленная стадия. Скорость фторирования, в основном, определяется процессами на стадиях 2–4. Скорость процесса на стадиях 1–2 зависит от парциального давления фтора и температуры. Скорость процесса на стадии 4 определяется этими же факторами, а также скоростью диспропорционирования промежуточных фторидов. Следует учитывать, что скорость фторирования промежуточных фторидов до  $UF_6$  в несколько раз ниже, чем скорость фторирования  $UF_4$  до промежуточных фторидов.

Таким образом, скорость взаимодействия  $UF_4$  со фтором определяется температурой, парциальным давлением фтора, физико-химическими свойствами исходного и промежуточных продуктов и степенью участия поверхности твердой фазы в реагировании.

Степень влияния кинетических и диффузионных факторов на суммарную скорость процесса зависит от изменения указанных параметров.

При пониженной температуре скорость химической реакции невысока и суммарная скорость процесса будет определяться только кинетическими факторами. В связи с малой скоростью химического процесса подвод фтора из газового объема к внешней поверхности слоя и даже внутрь его, в поры, обеспечивается при малом градиенте концентрации и можно считать, что концентрация фтора в потоке газа на контурной поверхности и в глубине слоя практически равны. Процесс идет во всем объеме слоя, скорость его будет выражаться уравнением:

$$-\frac{dC}{dt} = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(C) \cdot F_p = K \cdot f(C) \cdot (F_{\text{контур}} + F_{\text{пор}}) \quad (11.4),$$

где  $F_p$  – общая реакционная поверхность, равная суммарной площади пор и контурной поверхности.

Эта область реагирования называется чисто кинетической. Здесь скорость процесса зависит только от температуры и концентрации фтора и не зависит от размера слоя материала и от скорости движения

газа над слоем. Энергия активации процесса составляет более 42 кДж/моль.

С увеличением температуры или высоты слоя появляется градиент концентрации фтора по высоте слоя при равенстве концентраций в объеме потока и на контурной поверхности. Интенсивность процесса при этом определяется скоростью химической реакции на контурной поверхности, но усложняется процессом внутренней диффузии в поры слоя. Эта область реагирования называется первой (внутренней) переходной областью. Здесь экспериментальное исследование кинетики процесса затруднено.

При достаточно большой толщине слоя, зависящей от температуры и сорта тетрафторида урана, фтор не проникает в заметных количествах в глубь слоя. При этом химическое взаимодействие протекает, в основном, на контурной поверхности. Скорость внешней диффузии не лимитирует процесс, концентрация фтора в объеме газа и на контурной поверхности примерно одинаковы. Кинетическое уравнение для этого случая имеет вид:

$$-\frac{dC}{d\tau} = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(C) \cdot F_{\text{контур}}. \quad (11.5).$$

Здесь зависимость скорости процесса от концентрации выражается сильнее, чем в уравнении 11.4 (она приближается к первой степени концентрации). Температура влияет на скорость процесса достаточно сильно, но меньше, чем в чисто кинетической области, энергия активации колеблется в пределах 38–42 кДж/моль.

Область реагирования, в которой справедливо уравнение 11.5, называют внешней кинетической.

Процессы в этой области удовлетворительно описываются уравнением сокращающейся сферы.

При дальнейшем повышении температуры более быстрое повышение скорости реакции по сравнению с ростом скорости подвода реагирующего газа к реакционной поверхности приводит к появлению градиента концентрации в поверхностном слое. Концентрация фтора на контурной поверхности составляет 10–90% от его концентрации в объеме газа, при этом концентрация фтора в слое очень мала. Влияние гидродинамического режима на интенсивность процесса сопоставимо с влиянием температуры. Эта область реагирования называется второй (внешней) переходной областью, она является наиболее сложной для исследований. Энергия активации в ней уменьшается до 20–30 кДж/моль.

При еще более высокой температуре вследствие высокой скорости химической реакции и относительно меньшей скорости диффузии возникает максимальный градиент концентрации фтора в пограничном слое, причем концентрация фтора на контурной поверхности становится меньше 10% от его концентрации в потоке. Скорость реакции определяется только скоростью переноса фтора к поверхности частицы и может быть увеличена при изменении гидродинамического режима путем уменьшения толщины диффузионного пограничного слоя. Скорость процесса лимитируется диффузией. Эта область называется внешней диффузионной областью, для нее характерны малые значения энергии активации (8–20 кДж/моль).

Здесь интенсивность гетерогенной реакции практически не зависит от активности реагирующей твердой поверхности. Различие сортов тетрафторида урана (по активности, пористости и т.д.) не влияет на интенсивность расходования фтора, в то же время наиболее сильно сказывается на ней изменение гидродинамического режима (форма поверхности, характер и скорость течения газа и т.д.).

Наконец, последняя область гетерогенного реагирования – внутренняя диффузионная область, в которой градиент концентрации наблюдается только в твердой фазе. Это характерно для высокоэкзотермических реакций, когда поверхность реагирования резко сокращается из-за процессов спекания (сужения пор), оплавления или образования плотных продуктов реакции. Здесь наблюдается наименьшее значение энергии активации (менее 8 кДж/моль). Эта область характеризуется также значительным градиентом температур на поверхности твердой фазы и в объеме газа. Температура поверхности при сильно экзотермических реакциях (фторирование  $UF_4$  или оксидов урана) может достигать 1000–2000°C [1, стр. 300–305], [37, стр. 35–43].

Первые области реагирования характерны для процесса фторирования при относительно низких температурах (300–500°C). Диффузионные области соответствуют процессу, осуществляемому в пламенных реакторах при температурах 900–1000°C и выше.

Кинетическое уравнение фторирования  $UF_4$  выводится из представления об изменении объема и массы частицы по закону уменьшения сферы.

Пусть  $\varepsilon$  – доля прореагировавшего к моменту времени  $\tau$  тетрафторида урана,  $m_0$  и  $m$  – масса частицы в начальный момент и в момент времени  $\tau$ , тогда

$$\varepsilon = \frac{m_0 - m}{m_0} = 1 - \frac{m}{m_0}.$$

При одинаковой плотности массы частиц пропорциональны кубу радиуса, следовательно,

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{r}{r_0} \right)^3, \quad \text{а} \quad r = r_0(1 - \varepsilon)^{1/3},$$

где  $r_0$  и  $r$  – радиусы исходной частицы в начальный момент времени и в момент времени  $\tau$ .

Скорость фторирования (скорость уменьшения массы  $UF_4$ )

$$\frac{dm}{d\tau} = -K \cdot 4\pi r^2 = -K \cdot 4\pi r_0^2 \cdot (1 - \varepsilon)^{2/3},$$

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = \frac{d\left(\frac{m_0 - m}{m_0}\right)}{d\tau} = \frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{d\tau},$$

$$\text{тогда} \quad \frac{d\varepsilon}{d\tau} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi \cdot r_0^3 \cdot \rho} \cdot \left[ -K \cdot 4\pi \cdot r_0^2 \cdot (1 - \varepsilon)^{2/3} \right] = -\frac{3K}{r_0 \cdot \rho} \cdot (1 - \varepsilon)^{2/3},$$

здесь  $\rho$  – плотность исходной частицы,

В результате интегрирования получаем

$$(1 - \varepsilon)^{1/3} = 1 - R' \cdot \tau \quad (11.6),$$

где  $R'$  – постоянная величина при данных температуре и парциальном давлении фтора.

В координатах  $(1 - \varepsilon)^{1/3} = f(\tau)$  экспериментальные точки хорошо описываются линейной зависимостью. Отклонения наблюдаются при завершении процесса фторирования вследствие того, что промежуточные фториды взаимодействуют со фтором гораздо медленнее, чем тетрафторид. Механизм фторирования зависит от температуры. Ниже  $200^\circ\text{C}$  реакция  $UF_4$  с элементарным фтором не идет. При  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  процесс протекает в две стадии: сначала образуется  $UF_5$ , а затем он фторируется до  $UF_6$ . При  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  процесс идет через образование  $U_2F_9$  до  $UF_6$ . При температурах более  $500^\circ\text{C}$ , особенно при  $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ , скорость процесса очень велика, границы между стадиями стираются и сразу образуется гексафторид урана.

Энергия активации процесса фторирования (при  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ ) составляет  $83$  кДж/моль для  $UF_4$ , полученного гидрофторированием диоксида урана, и  $64$  кДж/моль для  $UF_4$ , полученного при дегидратации кристаллогидратов. Это подтверждает то положение, что при этих

условиях процесс реагирования лежит в чисто кинетической области. [1, стр. 300–308], [37], [64].

В производственной практике отмечаются два направления получения гексафторида.

По первому направлению исходным соединением урана является тетрафторид урана, так как при его фторировании расходуется 1 моль элементного фтора на 1 г-атом урана, в то время как на фторирование оксидов расходуется три моля фтора на грамм-атом урана.

В первое время процесс фторирования проводился в примитивных лодочках, а затем в шнековых реакторах при температурах 300–400°C.

В настоящее время используются два типа реакторов фторирования: аппараты кипящего слоя и пламенные реакторы.

Цилиндрический аппарат кипящего слоя изготавливается из монель-металла. Через газораспределительную решетку снизу подается смесь фтора (30–80%) и азота со скоростью 0,12–0,21 м/с. Постоянный псевдооживленный слой создается гранулами фтористого кальция крупностью 0,075–0,4 мм. Тетрафторид урана вводят в реакторы ниже поверхности кипящего слоя. Температуру слоя поддерживают в пределах 450–500°C. В процессе фторирования тетрафторид урана превращается в газообразный гексафторид урана. Вместе с гексафторидом урана в газовую фазу переходят летучие фториды примесей:  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{VF}_5$ ,  $\text{VOF}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$  и др. Нелетучие фториды ( $\text{NaF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MnF}_2$  и др.) остаются в слое. Наилучшие результаты получаются при отношении высоты кипящего слоя к диаметру аппарата 5:1. Полностью отогнать уран из кипящего слоя не удается, в нем остается 1–2% урана.

Гексафторид урана, загрязненный летучими фторидами, а также избыточный фтор и азот после выхода из аппарата охлаждаются в теплообменнике до 205°C, а затем проходят фильтр, выполненный из пористого (спеченного) монель-металла. Газ очищается от захваченных твердых частиц и направляется в десублиматоры.

Десублиматор имеет цилиндрический корпус. Внутри корпуса вводится трубчатый змеевик, через который циркулирует охлаждающая жидкость, периодически для удаления с труб в бункер накопленного гексафторида урана через змеевик кратковременно пропускается пар. Внутри корпуса имеются перегородки, которые удлиняют путь движения газа и улучшают процесс теплопередачи. Для достижения наиболее полного извлечения гексафторида урана из газовой фазы применяют два или более последовательно соединенных десублиматора.

В качестве охлаждающей жидкости используются вода, вода с этиленгликолем, рассол хлористого кальция, фреоны. В каждом последующем десублиматоре поддерживается более низкая температура (от +10 до  $-50^{\circ}\text{C}$ ). Выходящий из десублиматора газ направляется для улавливания избыточного фтора и гексафторида урана на свежем тетрафториде урана. Процесс улавливания фтора и гексафторида урана ведется ступенчато: в первом реакторе кипящего слоя поддерживается температура  $240\text{--}260^{\circ}\text{C}$ , при этом фтор образует с тетрафторидом урана промежуточные фториды. Газ с проскочившим гексафторидом урана, не содержащий фтора, поступает во второй реактор, который работает при  $204^{\circ}\text{C}$ , где полностью поглощается гексафторид. Полученный твердый продукт через определенное время, выгружается из аппаратов и направляется в основной реактор на стадию получения гексафторида урана.

Остаточный газ, содержащий небольшое количество фтористого водорода, проходит десублиматор с температурой  $-70^{\circ}\text{C}$  и адсорбционную колонну с фтористым натрием для улавливания HF, а затем для санитарной очистки скруббер, орошаемый щелочными растворами.

Если в гексафториде содержится значительное количество молибдена и ванадия, то для их отделения приходится проводить двухступенчатую ректификацию под давлением (2–7 атм.). В системе  $\text{MoF}_6 - \text{UF}_6$  при  $75^{\circ}\text{C}$  паровая фаза обогащена молибденом в 1,7 раза, в системе  $\text{VOF}_3 - \text{UF}_6$  при  $75^{\circ}\text{C}$  паровая фаза обогащена ванадием в 3,3 раза, а в системе  $\text{VF}_5 - \text{UF}_6$  – в 3,2 раза.

Для удаления низкокипящих примесей  $\text{UF}_6$  направляется в колпачковую колонну (100 тарелок) высотой 36 м, работающую при давлении 7 атм. и  $94^{\circ}\text{C}$ . Кубовый остаток первой колонны поступает во вторую колпачковую колонну (50 тарелок) высотой 17 м, работающую при 6,7 атм. и  $116^{\circ}\text{C}$ . В кубовую жидкость переходят оксофторид молибдена, нелетучие фториды железа, алюминия. Очищенные пары гексафторида урана конденсируются

Для фторирования тетрафторида урана, очищенного от примесей, можно использовать пламенные реакторы.

Главной частью аппарата является труба из монель-металла или никеля диаметром 203 мм и длиной 3 м.

Тонкоизмельченный тетрафторид урана и фтор поступают в верхнюю часть вертикального трубчатого реактора, где они реагируют почти мгновенно, развивая температуру  $1100^{\circ}\text{C}$ . Превращение  $\text{UF}_4$  в  $\text{UF}_6$  происходит очень полно, если поддерживается избыток фтора

( $\approx 10\%$ ), а порошок  $UF_4$  хорошо диспергируется в газовом потоке. Диспергирование порошка осуществляется или вибрирующей насадкой с полочками, или вращающимся валом с лопаточками, помещенным в верхней части трубы пламенного реактора. Фтор, нагретый до  $315\text{--}370^\circ\text{C}$  подается в реактор через четыре сопла, инжектирующие газ – в поток порошка  $UF_4$ , подаваемый в аппарат шнековым питателем. Температура в факеле выше  $1100^\circ\text{C}$ , а температура стенок поддерживается в пределах  $450\text{--}500^\circ\text{C}$  с помощью водяной или паровой рубашек. При более низких температурах стенок возможно отложение на них настылей, более высокая температура увеличивает скорость коррозии стенок реактора. Твердый остаток от фторирования накапливается в сборнике под реактором, в нем содержится около  $1\%$  от исходного количества урана. Остаток после остановки аппарата извлекается из реактора, измельчается до  $0,3$  мм и смешивается с  $UF_4$ , поступающим на фторирование.

Выходящий из реактора газ, содержащий около  $90\%$   $UF_6$ , до  $10\%$  избыточного фтора, немного «инертных» ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) охлаждается до  $150^\circ\text{C}$ , пропускается через металлокерамический фильтр (из спеченного никелевого порошка) для улавливания твердых частиц, а затем поступает в десублиматор. Газовая фаза после десублиматора, содержащая фтор, немного  $UF_6$  и  $HF$ , направляется в хвостовой реактор доулавливания, где происходит взаимодействие фтора,  $UF_6$  со свежим тетрафторидом урана. Твердые продукты улавливания (промежуточные фториды  $U_4F_{17}$  и  $U_2F_9$ ) вместе и избытком  $UF_4$  возвращаются в основной реактор.

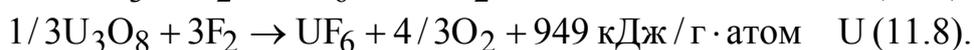
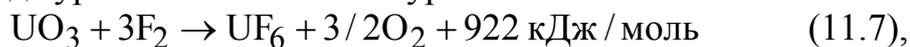
Данный прием увеличивает степень использования фтора до  $99\%$ . Пламенные реакторы характеризуются высокой удельной производительностью. Реактор указанных выше размеров перерабатывает  $7,5$  тонн урана в сутки [1, стр. 309–326], [2, стр. 274–283], [65].

Второе направление получения тетрафторида урана основано на фторировании оксидов урана. Хотя при этом расход элементного фтора в три раза больше, но технологическая схема короче: отсутствуют операции восстановления высших оксидов урана до диоксида, гидрофторирования диоксида урана или процесса осаждения тетрафторида урана.

Совершенствование процесса электролитического получения фтора сближает стоимость фтороводорода и элементного фтора, что может привести к удешевлению производства гексафторида урана.

Выбор направления зависит от конкретных условий производства и накопленных традиций.

Как мы указывали, тепловой эффект фторирования оксидов намного выше, чем тетрафторида урана (см. реакции 11.1; 11.2; 11.3). Это справедливо не только в отношении диоксида урана и уранилфторида, но и для триоксида урана и закиси-оксида урана:



Теоретическая температура этих процессов составляет 2000°C и 2035°C соответственно. Фторирование оксидов проводится в пламенных реакторах. Основой реактора служит вертикальная труба из никеля. Стенки реактора интенсивно охлаждаются с помощью водяной рубашки до 450–500°C. В верхней части аппарата находится распылитель оксидов урана, твердая фаза вносится в турбулентный поток фтора. В факеле развивается температура порядка 2000°C, реакция заканчивается практически мгновенно. Концентрация урана в огарках составляет 40–70%. Реакционные газы охлаждаются до 200°C, а затем проходят металлокерамические фильтры, где освобождаются от увлеченных твердых частиц, а затем направляются в десублиматор, где выделяется основная часть гексафторида урана. Остаточные газы, содержащие избыточный фтор, фтороводород, гексафторид урана и «инерты» поступают в аппарат доулавливания UF<sub>6</sub>, HF и F<sub>2</sub> на свежих оксидах урана. Твердые промежуточные продукты удаляются из нижней части аппарата шнеком и собираются в контейнер. После заполнения контейнера он переносится в отделение фторирования, где служит в качестве бункера пламенного реактора.

Газ, выходящий из реактора доулавливания после фильтрации направляется на санитарную очистку в скруббер, орошаемый щелочными растворами.

## 12. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО УРАНА

### 12.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО УРАНА

Для получения металлического урана можно использовать следующие способы:

1. Электролиз галоидных солей в расплавленных средах.
2. Восстановление оксидов урана кальцием.
3. Восстановление галоидных солей урана кальцием и магнием.

Выбор метода обуславливается термодинамикой и физико-химическими свойствами исходных веществ, восстановителей и продуктов реакции.

Так, исходное соединение и металл-восстановитель должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Должна наблюдаться достаточно большая разница в величинах свободных энергий образования соответствующих соединений урана и восстановителя.

2. Восстановитель не должен в значительных количествах растворяться в уране и не должен образовывать с ураном химических и интерметаллических соединений.

3. Восстановитель должен обладать малым сечением захвата тепловых нейтронов и не содержать нейтронно-опасных примесей.

4. Продукты реакции должны легко разделяться, лучше всего это происходит в том случае, когда оба продукта – жидкости, различающиеся по плотности.

5. Восстановитель и исходные соединения не должны создавать неудобства и опасности при работе.

На рис 12.1 и 12.2 приведены свободные энергии образования оксидов и фторидов при различных температурах. Металл, у которого линия изменения свободных энергий образования оксидов и фторидов лежит ниже, может восстанавливать оксиды и фториды, линия которых лежит выше. Так для восстановления оксидов урана принципиально возможно использовать алюминий, магний и кальций. Но алюминий образует с ураном интерметаллические соединения и поэтому не пригоден. Линия свободных энергий образования оксидов магния и урана пересекаются при температуре 1623°K (1350°С). Это значит, что ниже 1350°С магний восстанавливает оксиды урана, а выше 1350°С уже уран восстанавливает оксид магния. Следовательно, для восстановления оксидов урана можно применить только кальций. Линия оксида углерода пересекает линию оксида урана при 2500°K. Значит, углерод может восстанавливать оксиды урана только выше 2500°K. Если же

учесть, что углерод с ураном образует карбиды, то понятно, почему для восстановления урана углерод не применяется.

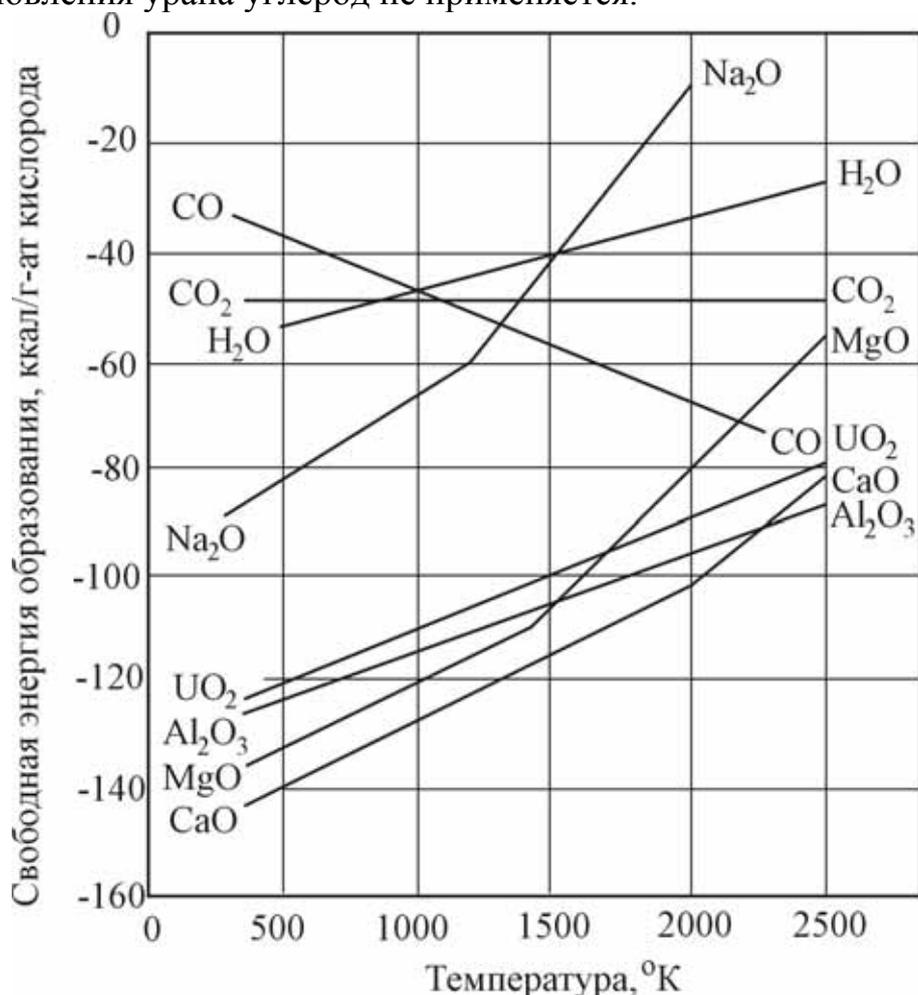


Рис. 12.1. Свободные энергии образования оксидов в зависимости от температуры.

Для восстановления тетрафторида урана принципиально можно применить кальций, магний и натрий. Но натрий имеет низкую температуру кипения (833°С) и поэтому создает очень большое давление паров в аппаратуре.

Для восстановления тетрафторида урана используются только кальций и магний.

С точки зрения термодинамики уран можно получить и из тетрафторида урана, и из тетрахлорида урана. Но последний создает опасные моменты в работе. Тетрахлорид урана гигроскопичен, а выделение водорода при реакции влаги с кальцием или магнием может привести к взрыву. Кроме того, тетрахлорид урана кипит уже при 792°С, создавая очень высокое давление пара. Поэтому в промышленности уран получают из тетрафторида урана.

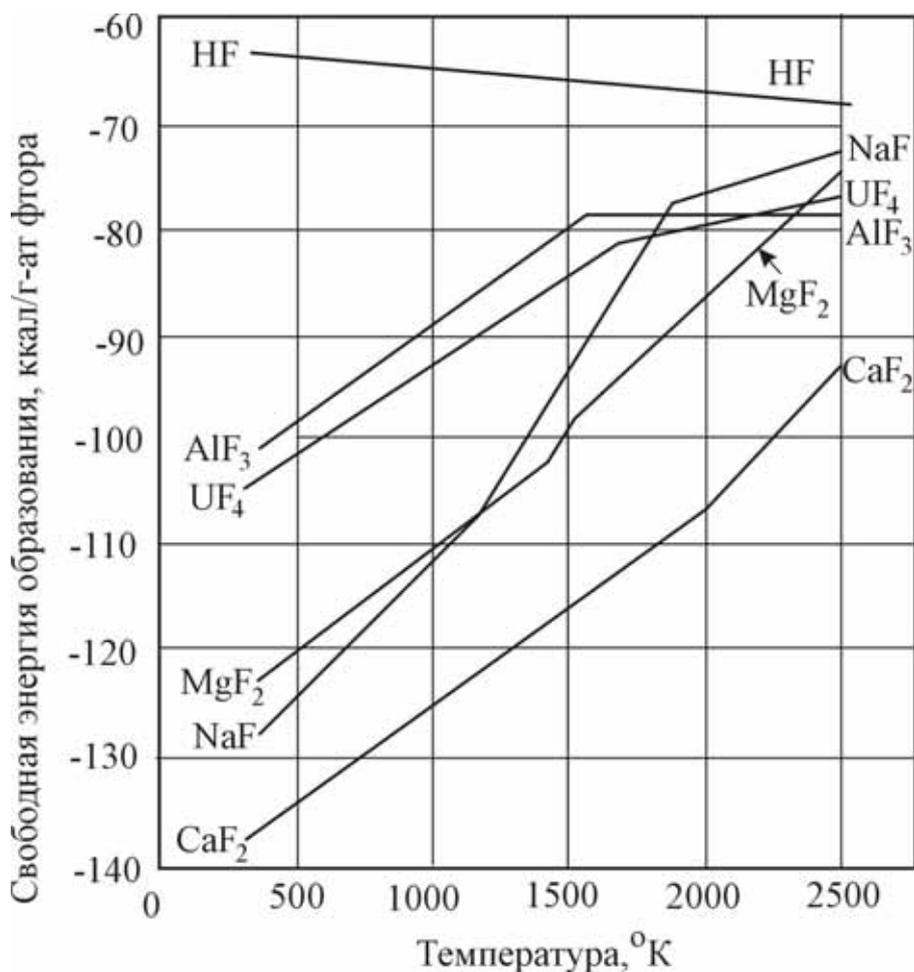


Рис. 12.2. Свободные энергии образования фторидов в зависимости от температуры.

### 12.1.1. ПОЛУЧЕНИЕ УРАНА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

В водных растворах потенциал ионов урана отрицательнее водородных. Поэтому при электролизе водных растворов на катоде разряжаются катионы уранила и выделяется гидратированный диоксид урана.

Металлический уран может быть выделен на катоде только из расплава солей. Испытывалось большое количество электролитов, состоящих из галоидных солей щелочных и щелочноземельных металлов.

Фирма Вестингауз (США) использовала электролит, содержащий 80%  $\text{CaCl}_2$  и 20%  $\text{NaCl}$ . Электролиз проводился при  $900^\circ\text{C}$  в графитовых тиглях диаметром 25 см и высотой 55 см. Тигель служил анодом, катодом – молибденовый стержень. В расплавленном электролите растворяли  $\text{UF}_4$  и  $\text{KUF}_5$ . В полученном расплаве

содержатся ионы  $U^{4+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ . По величине потенциалов выделения на катоде первым разряжается  $U^{4+}$ , а на аноде  $Cl^-$ . При обеднении расплава хлором на аноде будут выделяться  $F_2$  и  $CF_4$ .

Для очистки электролита от примесей (в частности от бора), выделяющихся ранее урана, вначале проводится электролиз на так называемом «холодном» катоде при концентрации фторидов урана 0,5–3%. При этом концентрация бора в электролите снижается от  $3 \cdot 10^{-4}\%$  до  $5 \cdot 10^{-5}\%$  масс. Затем «холодный» катод заменяется рабочим, концентрация фторидов урана повышается до 5–15%. Электролиз проводился при напряжении 8 вольт, при плотности тока  $150\text{--}500$  а/дм<sup>2</sup>. Выход по току составил 50–68%. Поскольку температура процесса на  $230^\circ\text{C}$  ниже точки плавления урана, то последний выделялся в твердом состоянии, образуя дендритные кристаллы. На катоде образовывалась так называемая «груша» – губка из урановых нитей, пропитанная расплавом. Она содержала 30% урана, 70% электролита. После удаления «груши» в электролит добавлялся  $KUF_5$ , вносился новый катод и начинался новый цикл. Катод с «грушей» для охлаждения вносился в контейнер с поваренной солью. После охлаждения катод с «грушей» промывался водой, затем разбавленными кислотами, «груша» отделялась от катода, размалывалась до 0,15–0,3 мм. После сушки получились серо-белые корольки урана. Для перевода в компактное состояние корольки брикетировались и проходили рафинировочную плавку в вакууме. Металл имел чистоту 99,9% и был достаточно чист в отношении нейтронно-опасных примесей.

В принципе электролитический метод имеет ряд преимуществ:

1. Не требует дорогостоящих восстановителей.
2. Позволяет производить дополнительную очистку от примесей.

Недостатки метода: малая производительность аппарата, сложность обработки катодного осадка, низкий прямой выход урана (до 40%). В силу этого данный метод использовался крайне редко.

### 12.1.2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА КАЛЬЦИЕМ

При восстановлении оксидов урана кальцием образуется весьма тугоплавкий шлак – оксид кальция ( $t_{пл} = 2627^\circ\text{C}$ ).



Выделяющегося тепла недостаточно для расплавления оксида кальция. Первичным продуктом восстановления являются мельчайшие капельки расплавленного урана, покрытые пленкой из оксида кальция, которая препятствует их слиянию. Для укрупнения зерен в шихту добавляется хлористый кальций. Растворимость оксида кальция в расплаве хлорида кальция – 36% масс. Пленка оксида кальция частично растворяется в расплаве хлорида кальция, что дает возможность слияния нескольких соседних первичных капелек в одну. Уран получается в форме шарообразных зерен диаметром примерно 7 мкм.

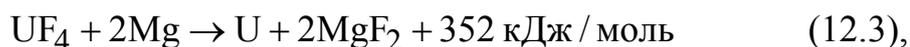
Тепла, выделяющегося при реакции, недостаточно для самопроизвольного протекания реакции, необходим внешний подогрев тигля с шихтой.

Шихта в массовом соотношении  $U_3O_8 : Ca : CaCl_2 = 1 : 0,5 : 0,5$  загружается в тигель, футерованный оксидом кальция. Тигель герметизируется, производится откачка воздуха, наполнение тигля аргоном. Тигель нагревается в печи до  $900^\circ C$ . После начала реакции температура поднимается до  $1600^\circ C$ . После получасовой выдержки избыточное давление сбрасывается через клапан. Тигель извлекается из печи и охлаждается. Плав дробится до 0,8 мм, обрабатывается водой, подкисленной уксусной кислотой, затем раствором азотной кислоты ( $pH=5,8$ ), потом кратковременно 5–7% раствором азотной кислоты для снятия оксидных пленок, затем водой, подкисленной до  $pH=6,4$ . Отделение урана от непрореагировавшего оксида урана производится на концентрационных столах. Порошок урана сушится под вакуумом при комнатной температуре. Выход урана 95–97%. Метод малопроизводителен, отличаются сложностью обработки плава. Поэтому он применяется чрезвычайно редко, когда требуется порошок урана.

### 12.1.3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА МАГНИЕМ

Магний, как восстановитель, имеет следующие преимущества перед кальцием: он дешевле, легче измельчается на воздухе, не реагирует с азотом. Недостатки – меньший тепловой эффект реакции и меньшее изменение свободной энергии процесса.

Для реакции:



константа равновесия при  $1690^\circ K$   $K_{1690} = 6 \cdot 10^9$  [2, стр. 299].

Тепла реакции недостаточно для расплавления шлака ( $t_{пл} MgF_2 = 1263^\circ C$ ). Теоретическая температура процесса для

стехиометрической смеси  $UF_4$  и магния в зависимости от температуры шихты перед возбуждением реакции приведена на рис. 12.3. [14, стр. 260]

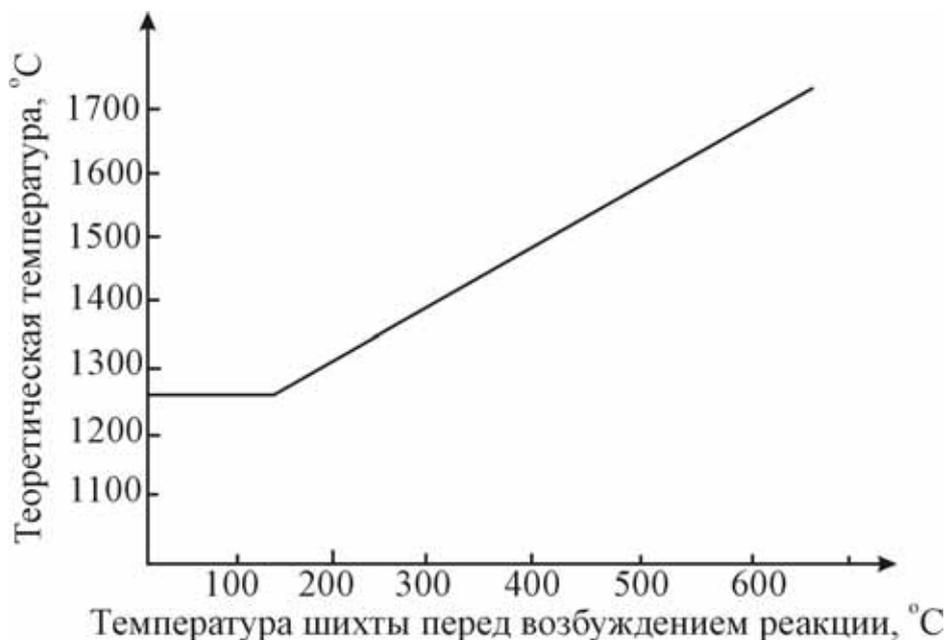
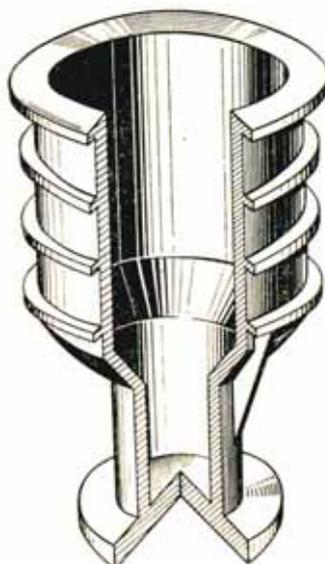


Рис. 12.3. Зависимость теоретической температуры магниитермического восстановления тетрафторида урана от температуры шихты перед возбуждением реакции.

Как видно из рис. 12.3, для полного расплавления шлака необходимо сообщить системе дополнительное количество тепловой энергии. Поэтому всю шихту нагревают в газовой печи до температуры возбуждения (600–700°C).

Кроме того, магний кипит при 1105°C, а процесс проходит при 1400–1500°C. Поэтому пары магния развивают в аппарате большое давление, что требует герметичности аппарата и повышенную прочность корпуса. Толщина стенок тигля составляет 12 мм, на корпусе помещают кольца жесткости, а на дне и крышке – ребра жесткости высотой до 50 мм (рис. 12.4). Внутри корпус футеруется плавленным фторидом магния, футеровка делается только на одну операцию. Считается, что для лучшей ликвации расплавов урана и шлака диаметр металлоприемника должен быть равен его высоте. Для плавки в 1650 кг урана  $h=d=450$  мм.

В тигель загружается шихта, включающая 2175 кг тетрафторида урана (97%  $UF_4$ , 0,8–1,3%  $UO_2F_2$ , 0,2–0,6%  $UO_2$ ) и 338 кг магния (избыток 0,5–1%). Шихту закрывают графитовым диском, забалчивают крышку. Тигель вносят в газовую печь с тремя зонами нагрева.



*Рис. 12.4. Схематический разрез реактора для магнийтермического восстановления тетрафторида урана.*

Сначала все зоны нагреваются в течение 5 часов до температуры  $621^{\circ}\text{C}$ . Затем верхняя и средняя зоны отключаются, нижняя работает при этой температуре до зажигания или в течение 9 часов. Если реакция не «зажглась», то температуру нижней зоны поднимают до  $677^{\circ}\text{C}$  на 4 часа или до возбуждения. Если возбуждение не произошло, то температура нижней зоны поднимается до  $732^{\circ}\text{C}$ .

После возбуждения реакции процесс длится менее минуты. Тигель выдерживается для ликвации 9 часов при включенной нижней зоне печи. Затем тигель извлекается из печи и охлаждается на воздухе до  $100^{\circ}\text{C}$ , после чего тигель обрызгивается водой для ускорения охлаждения.

После разбалчивания тигля слиток металла легко отделяется от шлака с помощью отбойного молотка. Тигель выдерживает до 150 плавов.

Верхняя часть шлака – фтористый магний. Нижняя корочка шлака представляет собой оксокарбонитриды урана, некоторое количество их содержится и в верхней части слитка.

Чтобы не проводить рафинировочной плавки, в США черновые слитки направляются на дингот-процесс. Слиток закрепляется на карусельном станке. С верхнего торца, где содержится большая часть примесей, снимается стружка 19 мм, сбоку и с нижнего торца – 6,3 мм. После этого чистота поверхности проверяется при помощи пламенного травления. По поверхности слитка проводят пламенем газовой горелки. На поверхности урана вследствие окисления появляются так

называемые цвета побежалости. Если появляются черные пятна, то процесс снятия стружки повторяется.

Средний выход урана 85%.

После дингот-процесса чистота слитка лучше, чем после рафинировочной плавки. Исключение составляют растворенные газы, в частности водород, его содержание больше, чем после рафинировки (0,00045% масс).

#### 12.1.4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА КАЛЬЦИЕМ

Поскольку кальций является более сильным восстановителем, то уменьшение свободной энергии и тепловой эффект процесса больше, чем при восстановлении магнием:



Константа равновесия при 1500°C  $K_{1500} = 6 \cdot 10^{15}$ . Тепла реакции достаточно для расплавления урана и шлака ( $t_{\text{пл}}\text{CaF}_2 = 1418^\circ\text{C}$ ). Теоретическая температура процесса для стехиометрической смеси  $\text{UF}_4$  и кальция в зависимости от температуры шихты перед возбуждением реакции представлена на рис. 12.5. [14, стр. 253].

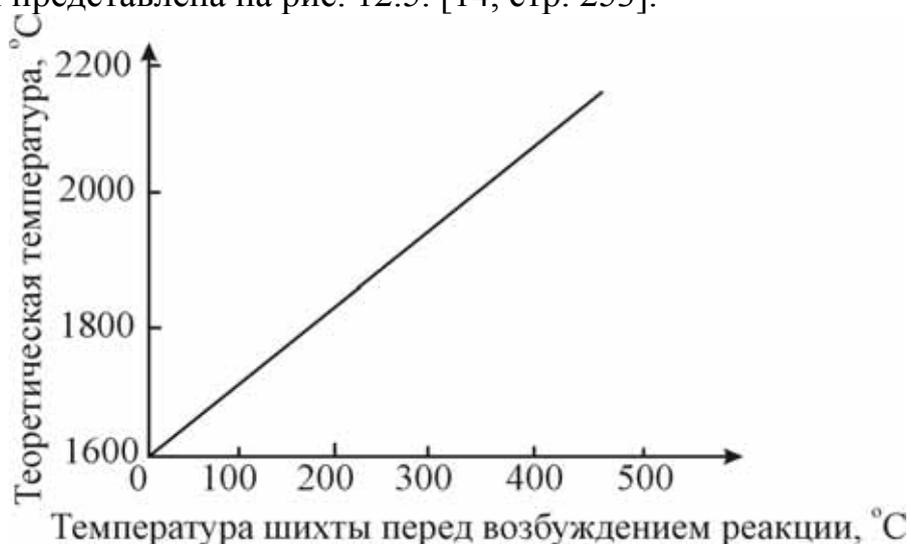
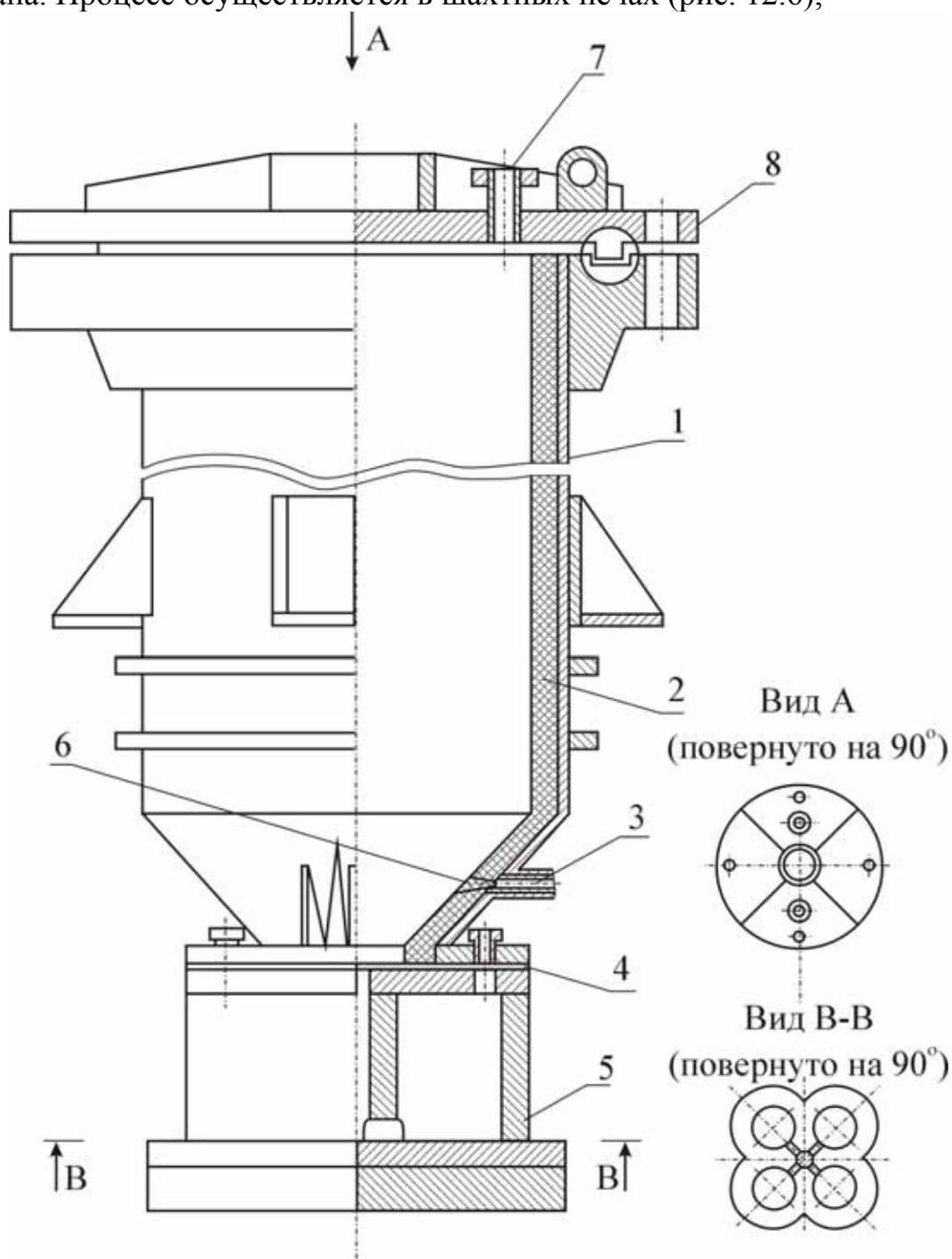


Рис. 12.5. Зависимость теоретической температуры кальцийтермического восстановления от начальной температуры шихты.

Требуемая температура (примерно 1450°C) достигается при комнатной температуре шихты перед возбуждением реакции. Для инициирования процесса достаточно нагреть до температуры возбуждения шихту в одной точке. Для этого используется запал, чаще всего, в виде нихромовой спирали.

Процесс можно проводить при атмосферном давлении, так как температура кипения кальция  $1495^{\circ}\text{C}$  и он испаряется в малой степени. Это дает возможность использовать сменные изложницы для приема урана. Процесс осуществляется в шахтных печах (рис. 12.6),



*Рис. 12.6. Шахтная печь для кальцийтермического восстановления тетрафторида урана.*

*1 – корпус, 2 – футеровка из графита, 3 – летка для легкого шлака, 4 – прокладка, 5 – изложница, 6 – пробка летки, 7 – сдувка, 8 – крышка.*

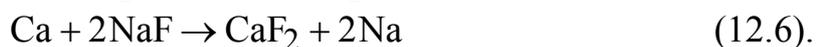
футерованных графитом. Графит перед плавкой белится известью. В корпусе печи вблизи стыка с изложницей имеется летка, перед плавкой она забивается огнеупорной глиной.

Шихта из тетрафторида урана крупностью 0,02–0,5 мм и свежей стружки кальция 2×10×20–100 мм (с избытком 10–20%) готовится во вращающемся барабане в атмосфере аргона, ось вращения барабана проходит по диагонали цилиндра.

Приготовленная шихта загружается в шахтную печь, затем включается электрозапал. Запал может быть верхним или нижним. С точки зрения лучшей чистоты металла благоприятнее нижний запал. При верхнем запале полученные капли урана стекают вниз через холодную шихту, при этом уран взаимодействует с кислородом и азотом воздуха, находящегося в порах шихты, с образованием оксидов и нитридов урана.

При нижнем запале уран остается внизу, кислород и азот вытесняется из шихты горячими парами металлического кальция. При этом уран защищается от окисления сначала парами кальция, а затем расплавом шлака. Недостатком нижнего запала является опасность выброса шихты при резком расширении газа, вызываемого присутствием в тетрафториде урана большого содержания воды и натрия.

Одновременно с основной реакцией (12.4) могут протекать побочные реакции, создающие опасные моменты:

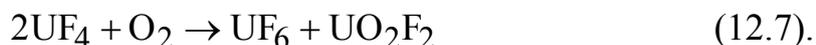


Чтобы не образовывалось гремучей смеси кислорода и водорода, техническими условиями предусматривается, чтобы содержание воды в тетрафториде урана не превышало 0,15% масс., для уменьшения давления паров восстановленного натрия технические условия ограничивают содержание натрия в тетрафториде урана 0,1%. После возбуждения реакции самоускоряющийся процесс восстановления заканчивается за полминуты. После выдержки в течение 1–2 часов для ликвации разбивается лётка и расплав фтористого кальция сливается в ковш. Затем этот расплав сливается в бассейн с холодной водой для растрескивания. После измельчения фторид кальция, обрабатывается раствором азотной кислоты для выщелачивания урана, а затем отправляется на завод получения фтористого водорода.

После отделения изложницы печь готовится к новой плавке. Наверху изложницы остается нижний слой шлака черного цвета,

содержащий до 10% урана в виде оксокарбонитридов. Шлак направляется на химическую обработку для извлечения урана.

Шахтная печь заключается в отдельную кабину, снабженную местной вентиляцией и пылеуловителем. Это делается на случай выбрасывания шихты и образования летучих соединений урана. Например:



После охлаждения изложницы она разбирается и из нее извлекаются слитки чернового урана. Содержание примесей в черновом уране: 0,4% фторида кальция, 0,005–0,02% железа, 0,01–0,05% кремния, 0,002–0,005% кальция, 0,0005–0,001% марганца, 0,05% углерода, 0,035% кислорода, 0,01% азота. Слитки чернового урана направляются на рафинировочную плавку.

#### 12.1.5. РАФИНИРОВОЧНАЯ ПЛАВКА

Для удаления ряда примесей черновые слитки урана подвергаются рафинировочной плавке в вакуумных индукционных печах. Существуют два механизма удаления примесей.

Первый – испарение легко кипящих компонентов. Примесь будет испаряться тогда, когда упругость пара данной примеси над расплавом больше парциального давления ее в газовой фазе. С учетом законов Рауля и Дальтона

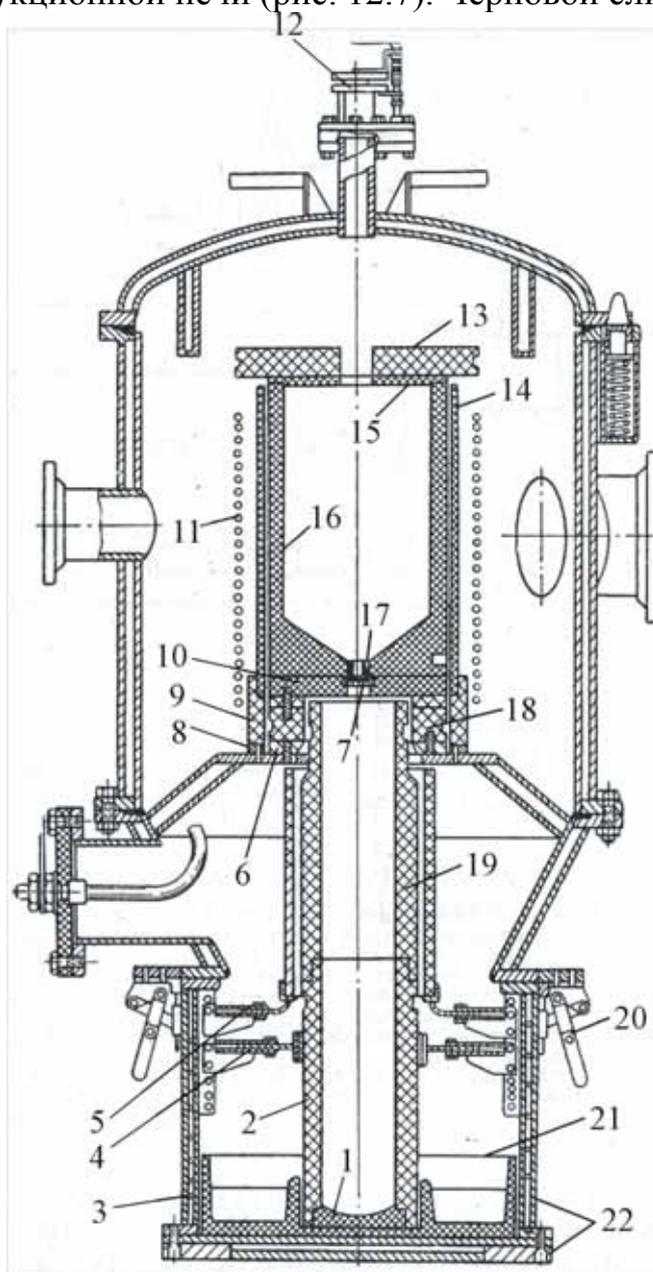
$$P_i^0 \cdot N_i \geq P_{об} \cdot n_i \quad (12.8),$$

здесь  $P_i^0$  – упругость пара чистого компонента при температуре плавки,  $N_i$  – мольная доля примеси в расплаве,  $P_{об}$  – давление в газовой фазе над расплавом,  $n_i$  – мольная доля примеси в газовой фазе.

Для уменьшения  $N_i$  нужно уменьшать  $P_{об}$  и увеличивать  $P_i^0$ . Плавка проводится при остаточном давлении 0,1 мм Hg и при температуре 1300–1500<sup>0</sup>C. При этом удаляются растворенные газы ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $F_2$ ) и растворенные металлы с низкой температурой кипения: Cd(767<sup>0</sup>C), Na(883<sup>0</sup>C), Zn(907<sup>0</sup>C), Mg(1105<sup>0</sup>C), Li(1336<sup>0</sup>C), Ca(1495<sup>0</sup>C). Важным обстоятельством является высокая температура кипения металлического урана (3813<sup>0</sup>C), следовательно, при температуре плавки упругость его паров будет ничтожна и потерь урана за счет испарения не будет.

Второй механизм удаления примесей – всплытие твердых включений оксокарбонитридов урана в расплаве урана. После расплавления слитка для лучшей ликвации расплав выдерживается в

течение часа при 1450°С. Процесс рафинирования производится в вакуумной индукционной печи (рис. 12.7). Черновой слиток помещается



*Рис. 12.7. Вакуумная индукционная печь для рафинирования  
чернового урана.*

*1-основание изоляции; 2-нижняя часть изложницы; 3-экраны; 4-держатель; 5-держатель огнеупорного экрана; 6-кольцевое основание для тигля; 7-ползун для поднятия пробки; 8-кольцо для поднятия муфты из окиси циркония; 9-внутренняя изоляционная крышка; 10-опора тигля; 11-индуктор; 12-смотровое окно; 13-верхняя изоляционная крышка; 14-тепловой экран из  $ZrO_2$  для защиты индуктора; 15-крышка тигля; 16-тигель; 17-пробка; 18-изо-ляционное основание; 19-верхняя часть изложницы; 20-рычажное соединение; 21-донная футеровка; 22-рубашка изложницы.*

в массивный графитовой тигель, изнутри побеленный известью. Включается вакуумная система.

После достижения рабочего давления включается индуктор. При этом вокруг индуктора образуется переменное магнитное поле, которое индуцирует в графитовом тигле вторичный ток, под действием которого графит раскаляется. От графита тепло передается урану, он расплавляется и выдерживается один час при  $1450^{\circ}\text{C}$ , после чего нагрев отключается. Уран разливается в изложницы, находящиеся под вакуумом. Для ускорения охлаждения впускается гелий. После охлаждения слитки направляются на механическую обработку для изготовления тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов).

Содержание примесей в рафинированном уране (в % масс.) составляет: углерод – 0,04; водород –  $1 \cdot 10^{-4}$ ; хлор –  $5 \cdot 10^{-4}$ ; азот – 0,005; марганец – 0,0013; бор  $< 2 \cdot 10^{-5}$ ; кадмий  $< 2 \cdot 10^{-5}$ ; хром – 0,002; серебро  $< 1 \cdot 10^{-4}$ ; никель – 0,004; кальций –  $1 \cdot 10^{-4}$ ; магний –  $1 \cdot 10^{-5}$ . Для улучшения физико-механических характеристик в качестве легирующих добавок могут вноситься алюминий, железо, кремний, молибден в количествах, измеряемыми десятками долями процента.

Литой уран с крупнозернистой структурой ( $\alpha$ -фаза) непригоден для изготовления ТВЭЛов. Большой прочностью обладает  $\beta$ -уран, существующий при  $662\text{--}769^{\circ}\text{C}$ . Он обладает мелкокристаллической структурой, достаточной твердостью, способностью к закаливанию;  $\gamma$ -уран ( $769\text{--}1130^{\circ}\text{C}$ ) – пластичен.

Поэтому слиток урана нагревается выше  $800^{\circ}\text{C}$ , прокатывается в  $\gamma$ -фазе, закаливается водой в  $\beta$ -фазе. Стержни нарезаются ножницами, полученные цилиндры на токарном станке доводятся до нужных размеров, закатываются в алюминиевую оболочку, нагреваются до  $432^{\circ}\text{C}$  для разрушения гидрида урана, после чего отверстие для выхода водорода заплавляется. Полученный ТВЭЛ направляется на «промышленные» реакторы с целью наработки плутония.

В современных энергетических АЭС ТВЭЛы изготавливаются из диоксида урана, обогащенного по изотопу  $\text{U}^{235}$  до 2,4–4,4%. Процессы получения диоксида урана рассмотрены в недавно вышедшей книге [61].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д., Шишков Ю.Д., Майоров А.А. Технология урана. – М.: Атомиздат, 1964. – 309 с.
2. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. – М.: Атомиздат, 1978. – 336 с.
3. Погодин С.А., Либман Э.П. Как добыли советский радий. – М.: Атомиздат, 1977. – 248 с.
4. Шаталов В.В., Садыков Р.Х., Фазлуллин М.Н., Абдульманов И.Г. Ядерная энергетика: тенденции в потребностях и поставках урана // Атомная техника за рубежом. – 1997. – №10. – С. 13–18.
5. Шаталов В.В. Состояние и перспективы сырьевой базы отрасли // Атом – пресса. – февраль 2003. – №8.
6. Митяев Ю.Н. Ядерная энергетика в 2002 г // Атомная техника за рубежом. – 2003. – №7. – С. 11–13.
7. Левченко Н. Положительная динамика атомной отрасли России // Бюллетень по атомной энергии. – 2003. – №6. – С. 11–16.
8. Ренейский А. Ядерная энергетика: состояние и перспективы // Бюллетень по атомной энергии, ЦНИИ управления, экономики и информации. – 2003. – №6. – С. 37–42.
9. Эксплуатация АЭС, 2001г // Атомная техника за рубежом. – 2002. – №8. – С. 32.
10. Муратов О., Тихонов М., Петров Э. Санкт-Петербург атомный // Бюллетень по атомной энергии. – 2003. – №8. – С. 52–58.
11. Мещеряков В., Кошелев Ф., Данейкин Ю. Сравнение относительной опасности ядерного и угольного топливных циклов // Бюллетень по атомной энергии. – 2003. – №7. – С. 51–54.
12. Химия актиноидов // Под ред. Д.Д. Каца, Г.Т. Сиборга, Л. Морсса. – М.: Мир. – Т. 1. – 1991. – 522 с.
13. Несмеянов А.Н. Радиохимия. – М.: Химия, 1978. – 559 с.
14. Емельянов В.С., Евстюхин А.И. Металлургия ядерного горючего. – М.: Атомиздат, 1968. – 483 с.
15. Сиборг Г.Т., Кац Д.Д. Химия актиноидных элементов. – М.: Атомиздат, 1960. – 542 с.
16. Власов В.Г., Жуковский В.М., Ткаченко Е.В., Бекетов А.Р. Кислородные соединения урана. – М.: Атомиздат, 1972. – 255 с.
17. Язиков В.Г., Забазнов В.Л., Петров Н.Н., Рогов А.Е. Геотехнология урана на месторождениях Казахстана. – Алматы, 2001 – 442 с.

18. Юрьев В.С. Ресурсы урана // Атомная техника за рубежом. – 2002. – №7. – С. 13–16.
19. Тарханов А.В., Бойцов А.В. Уран: ресурсы, производство и потребности // Минеральные ресурсы России. – 2001. – №4. – С. 18–24.
20. Nuclear Europe Worldscan, №7–8.
21. Тереньтев М.А., Ставский А.Т. Российский уран на мировом рынке // Минеральные ресурсы России. – 1998. – №5. – С. 39–43.
22. Тарханов А.В., Шаталов В.В. Состояние мировой урановой промышленности и тенденции ее развития на рубеже веков // Всероссийский НИИ Минерального сырья / Минеральное сырье. – М., 2002. – №12. – С. 3–13.
23. Круглов А.К., Пчелкин В.А., Свицерский М.Ф., Мощанская И.Г., Чернецов О.К. Природные ядерные реакторы и признаки их обнаружения // Сборник: Химия урана / Под ред. Б.Н. Ласкорина. – М.: Наука, 1983. – С. 338–346.
24. Школьник В.С. Перспективы развития атомного комплекса Казахстана: Доклад на 2-ой Международной научно-практической конференции Актуальные проблемы урановой промышленности. – Алматы, 10–13 июля 2002. – С. 3–6.
25. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Госхимиздат, 1971. – 784 с.
26. Полькин С.И., Адамов Э.В. Обогащение руд цветных и редких металлов. – М.: Недра, 1975. – 480 с.
27. Эйгелес М.А. Основы флотации несulfидных минералов. – М.: Недра, 1964. – 407 с.
28. Справочник химика: В 4 томах. – М.; Л.: Химия. – 1963. – Т. 2. – С. 94–95.
29. Краткий справочник химика. – М.: Химия, 1954. – 600 с.
30. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. – Металлургия: Изд. 2, 1983; Изд. 3, 1993. – 423 с.
31. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1956. – прил. VIII. – 832 с.
32. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. – М.: Металлургия, 1972. – 543 с.
33. Термодинамические свойства неорганических веществ // Справочник: / Под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460с.
34. Справочник химика: В 4 томах. – М.; Л.: Химия. – 1964. – Т. 3. – 900 с.

35. Химия ядерного горючего // Доклады иностранных ученых на международной конференции по мирному использованию атомной энергии. – М.: Химия, 1956. – 552 с.
36. Раков Э.Г., Хаустов С.В. Процессы и аппараты производства радиоактивных и редких металлов. – М.: Metallurgy, 1993. – 384 с.
37. Андреев Г.Г., Пермяков О.Е. Химическая кинетика гетерогенных некаталитических процессов в технологии ядерного топлива. – Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – С. 35–39.
38. Андреев И.Ю., Головин В.Ф., Литвиненко В.Г., Овсейчук В.А., Шелудченко В.Г., Филоненко В.С. Комплексная технология переработки урановых руд агитационными и перколяционными методами // Горный журнал. – 2003. – №6. – С. 45–47.
39. Торежогин М.У. О некоторых особенностях использования технологии подземного выщелачивания урана на месторождениях песчаникового типа в Казахстане и США // Сборник докладов научно-практической конференции Актуальные проблемы отработки урановых месторождений методом ПВ. – Алматы, 2000. – С. 147–156.
40. Зинченко В.М. Статическая модель выходной кривой подземного выщелачивания урана // Доклад на II Международной научно-практической конференции Актуальные проблемы урановой промышленности. – Алматы, 2002. – С. 62–69.
41. Калошин А.А., Евтеева Л.И., Забазнов В.Л., Патрин А.П., Зинченко В. М. Виды кольматации скважин при подземном скважинном выщелачивании урана и методы борьбы // Доклад на II Международной научно-практической конференции Актуальные проблемы урановой промышленности. – Алматы, 2002. – С. 38–44.
42. Краткая химическая энциклопедия. – М., 1962. – Т. 2. 776 с.
43. Судариков Б.Н., Раков Э.Г. Процессы и аппараты урановых производств. – М.: Машиностроение, 1969. 383 с.
44. Муре П., Ле Бри, Креме М., Готье Р. Применение извести для концентрирования урана // Доклады иностранных ученых на II Женевской конференции по мирному использованию ядерной энергии. – М.: Госхимиздат, 1959. – Т. 7. 155 с.
45. Смирнов Ю.В., Ефремов З.И., Скороваров Д.И., Иванов Г.Ф. Гидрометаллургическая переработка ураново-рудного сырья. – М.: Атомиздат, 1979. 280 с.
46. Forward F. A., Halpern I., Journal Canad. Mining Met. Transactions, t. LVI, p. 255-258, 1953.
47. Буньи Б., Зогович Б. Восстановление урана из карбонатных растворов водородом с использованием  $UO_2$  в качестве катализатора

- // Доклады иностранных ученых на II Женевской конференции по мирному использованию ядерной энергии. – М.: Химия, 1959. 712 с.
48. Гельферих Ф. Иониты. – М., 1967. 490 с.
49. Захаров Е.И., Рябчиков Б.Е., Дьяков В.С. Ионообменное оборудование атомной промышленности. – М.: Электроатомиздат, 1987. 245 с.
50. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов в гидрометаллургии. – М.: Metallurgia, 1982. 375 с.
51. Зубаков Л.Б., Тевлина А.С., Дованков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. – М.: Химия, 1978. 183 с.
52. Карпачева С.М., Захаров Е.И. Основы теории и расчета пульсационных колонных реакторов. – М.: Атомиздат, 1980. 256 с.
53. Справочник химика. – М.; Л.: Химия, 1965. Т. 4. 920 с.
54. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Сов. Энциклопедия, 1964. Т. 3. 1112 с.
55. Шевченко Б.В., Судариков Б.И. Технология урана. – М.: Атомиздат, 1961. 330 с.
56. Основные процессы и аппараты химической технологии // Пособие по проектированию / Под ред. Ю.И. Дытнерского. – М.: Химия, 1991. 493 с.
57. Павлов К.Ф., Романков Н.Г., Носков А.А и др. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1987. 575 с.
58. Ласкорин Б.Н., Скороваров Д.И., Филипов Е.А. Развитие химии и технологии урана в ядерно-энергетическом топливном цикле // Сборник: Химия урана. – М.: Наука, 1983. – С. 59–66.
59. Кудланов В.Н. Совершенствование переделов десорбции урана и переработки ХКПУ // Сборник докладов научно-практической конференции Актуальные проблемы отработки урановых месторождений методом подземного выщелачивания. – Алматы, 2000. – С. 93–105.
60. Каталог продукции // Ульбинский металлургический завод. Сертификат 15. 100 0731, ТУ 70 00 РК 38229886 – ЗАО – 2001 "Урана закись-окись. Технические условия".
61. Жиганов А.Н., Гузеев В.В., Андреев Г.Г. Технология диоксида урана для керамического ядерного топлива. – Томск, 2002. – 326 с.
62. Гагарин А.Е. Переработка ХКПУ на урановом производстве ОАО УМЗ // Сборник докладов научно-практической конференции Актуальные проблемы отработки урановых месторождений методом подземного выщелачивания. – Алматы, 2000. – С. 134–146.

63. N.P. Chopey. Ind. 69. №9, p. 94-96, 1962.
64. Щербаков В.И., Зуев В.А., Парфенов А.В. Кинетика и механизм фторирования соединений урана, плутония, нептуния фтором и галогенфторидами. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 127 с.
65. Зуев В.А., Орехов В.Т. Гексафториды актиноидов. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – С. 7–34.
66. Кузнецов Г.И., Пушков А.А, Косогоров А.В. Центробежные экстракторы ЦЕНТРЭК. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. – 213 с.
67. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 471 с.
68. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 336 с.
69. Коваленко В.И., Тихонов С.А., Измоденов Ю.А. Обогащение неметаллических полезных ископаемых. – М.: Кедр, 1967. – 246 с.
70. Абрамов А.А., Леонов С.Б. Обогащение руд цветных металлов. – М.: Недра, 1991. – 406 с.
71. Головин В.Ф., Литвиненко В.Г. Переработка урановых руд Стрельцовской группы месторождений // Сборник докладов II Международной конференции Актуальные проблемы урановой промышленности. – Алматы, 2002. – С. 94–95.
72. Жаткамбаев Е.Е., Садырбаев Г.А. Кольматация фильтров и методы ее устранения // Тезисы докладов III Международной научно-технической конференции Актуальные проблемы урановой промышленности. – Алматы, 2004. – С. 50–51.
73. Комплексы подземного выщелачивания / Под ред. О.Л.Кедровского. – М.: Недра, 1992. – 262 с.
74. Комплексные соединения урана / Под ред. И.И. Черняева. – М.: Наука, 1964. – 491 с.
75. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2003. – 743 с.
76. Чекмарев А.М. Сольвометаллургия – перспективное направление металлургии редких и цветных металлов. – М.: Атомэнергоиздат, 2004. – 189 с.