

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИЯТШ

_____ О.Ю. Долматов
« ____ » _____ 2023 г.

Н.Б. Егоров

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ УРАНА

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Химическая технология ядерного топлива» для студентов III курса,
обучающихся по специальности 14.05.04 «Электроника и автоматика
физических установок»

Издательство
Томского политехнического университета
2023

УДК 000000
ББК 00000
А00

Егоров Н.Б.

А00..... Выщелачивание урана: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Химическая технология ядерного топлива» для студентов III курса, обучающихся по специальности 14.05.04 «Электроника и автоматика физических установок» / Н.Б. Егоров; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2023. – 10 с.

УДК
ББК

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром ИЯТШ
«__» 2023 г.

Руководитель ООП

_____ *E.B. Ефремов*

Председатель учебно-методической
комиссии

Рецензент
Доцент ОЯТЦ ИЯТШ
Г.Н. Амелина

Цель работы:

1. Изучить теоретические основы выщелачивания урана.
2. Освоить методику выщелачивания урана с последующим количественным определением его методом спектрофотометрии.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Выщелачивание - процесс перевода ценного компонента из твердой фазы (руды, концентраты, отработавшее ядерное топливо или продукта, полученного при подготовительных операциях) в водный раствор. Метод выщелачивания не дает полного извлечения ценного компонента, степень извлечения в зависимости от реагента, времени и других факторов достигает 80-98%, но ввиду его простоты выполнения, этот метод имеет ряд преимуществ.

Выщелачивание – сложный гетерогенный процесс взаимодействия растворенных реагентов с твердым веществом. Скорость выщелачивания, то есть количество вещества, переходящего в раствор в единицу времени, зависит от многих факторов.

Процесс выщелачивания включает следующие стадии:

1- диффузия реагента из объема раствора через внешний диффузионный слой к контурной поверхности зерна;

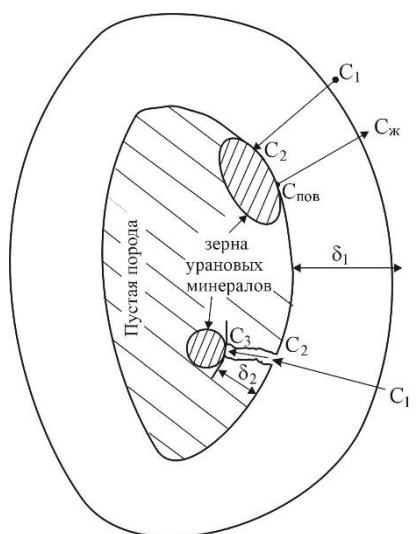
2- диффузия реагента через слой твердого продукта реакции или внутри пор твердой фазы – внутренний диффузионный слой;

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.

Рис. 1. Схематическое изображение модели выщелачивания урана из руды: δ_1 – эффективная толщина внешнего диффузионного слоя, м; D_1 – коэффициент молекулярной диффузии реагента во внешнем диффузионном слое, $\text{м}^2/\text{с}$; 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; D_2 – коэффициент молекулярной диффузии реагента в порах или в твердом продукте; δ_2 – толщина внутреннего диффузионного слоя; C_3 – концентрация реагента на границе зерна уранового минерала в порах



Степень извлечения ценного компонента на момент времени τ находится из уравнения:

$$\varepsilon = 1 - e^{-K\tau}$$

где ε - степень извлечения; $K = \frac{F \cdot D}{\rho}$ (D - коэффициент молекулярной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; ρ - суммарное сопротивление диффузии); τ - время, с. Так как $K = \frac{F \cdot D}{\rho}$ в общем случае не поддается теоретическому расчету, вследствие того, что нет закона изменения поверхности реагирования и суммарного сопротивления диффузии во времени. Поэтому при расчете технологического процесса приходится опираться на экспериментальное изучение скорости выщелачивания.

Факторы, влияющие на процесс выщелачивания:

1. Концентрация выщелачивающего реагента. По мере расходования реагента скорость выщелачивания падает. Для того чтобы в конце процесса скорость не уменьшилась до нуля, необходим избыток реагента над стехиометрическим количеством – избыточная карбонатность или кислотность.

2. Поверхность реагирования. Для увеличения скорости выщелачивания нужно увеличивать поверхность реагирования, то есть увеличивать степень измельчения. Для карбонатного выщелачивания урановых руд оптимальным считается измельчение до 0,07–0,15 мм, 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.

3. Температура. 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:

$$D = \frac{RT}{N_A \cdot 3\pi\mu d}$$

где R – универсальная газовая постоянная; N_A – число Авогадро; d – диаметр частиц; μ – вязкость раствора.

Кроме этого, согласно уравнению Аррениуса, повышение температуры на 10 градусов увеличивает скорость процесса в 1,5-2 раза.

4. Интенсивность перемешивания. Скорость выщелачивания зависит от интенсивности перемешивания, так как эффективная толщина диффузионного слоя обратно пропорциональна корню квадратному из скорости относительного движения зерна и раствора.

5. Содержание твердой фазы. Скорость выщелачивания несколько уменьшается с увеличением содержания твердой фазы в пульпе вследствие повышения ее плотности и вязкости, что вызывает уменьшение коэффициента

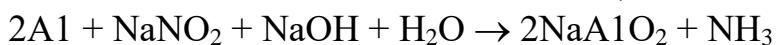
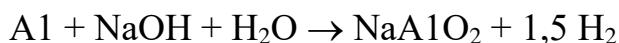
внешней диффузии и ухудшение условий перемешивания. Но разжижение пульп увеличивает объем аппаратуры и расход реагентов на поддержание требуемой избыточной кислотности, карбонатности или щелочности, а также уменьшает концентрацию урана в продукционном растворе. Содержание твердой фазы в пульпе обычно составляет 35–60%.

Для выщелачивания ядерных материалов используются кислоты (азотная кислота HNO_3 , соляная кислота HCl , серная кислота H_2SO_4 или смеси кислот HNO_3+HCl), карбонатные растворы (карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ или карбонат натрия Na_2CO_3), щелочи (гидроксид натрия NaOH) в качестве дополнительных реагентов используются окислители: азотная кислота, пиролюзит, кислород воздуха и другие.

Выбор выщелачивающего реагента зависит от химического состава ядерного материала. Чаще применяется кислотное выщелачивание.

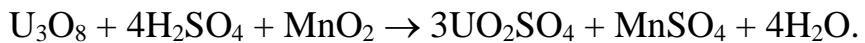
Для увеличения скорости выщелачивания используются добавки окислителей (пероксид водорода H_2O_2 , кислород воздуха, оксид марганца (пиролюзит) MnO_2 , азотная кислота HNO_3 , хлорат натрия NaClO_3 и др.).

Окислители добавляются также для подавления образующихся в процессе выщелачивания продуктов, создающих опасные ситуации, например, водорода при растворении ТВЭЛОв, имеющих алюминиевые оболочки. Для нейтрализации водорода, который создает пожаро- и взрывоопасное состояние, что наряду с радиационной опасностью делает этот процесс нежелательным, в раствор NaOH добавляют нитрат натрия NaNO_3 или нитрит натрия NaNO_2 :

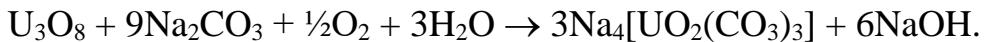


При выщелачивании первичной урановой руды, которая содержит уран в четырехвалентном состоянии добавка окислителя способствует переводу урана в шестивалентное состояние. В водном растворе шестивалентный уран находится в форме уранил-иона (UO_2^{2+}) и его соединения намного лучше растворимы, чем соединения четырехвалентного урана. В случае выщелачивания урана из руды, содержащей настуртан (U_3O_8), в растворе происходят следующие окислительно-восстановительные реакции:

При кислотном выщелачивании в присутствии пиролюзита:



При карбонатном выщелачивании в присутствии кислорода:



Выщелачивание может осуществляться при комнатной температуре или при нагревании, при нормальном давлении или при повышенном давлении (автоклавное выщелачивание).

Кислотное выщелачивание, как правило, обеспечивает высокую скорость процесса, что связано с более высокой химической активностью кислот по отношению к различным соединениям и большую степень извлечения ядерных материалов, а карбонатное выщелачивание дает более высокую степень обогащения по извлекаемому компоненту, что связано с высокой

селективностью карбонатного выщелачивания, т.е большинство примесей не образуют растворимых карбонатных комплексов.

Например, сернокислотное выщелачивание урана характеризуется высокой степенью извлечения из руды (90–98%), но низкой степенью обогащения (содержание урана в солевой части раствора примерно в 20 раз больше содержания его в руде, составляет 3–5%) при длительности выщелачивания 12–24 часа при комнатной температуре. При карбонатном выщелачивании концентрация урана в солевой части раствора 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. Однако степень извлечения урана составляет 70–80% при длительности выщелачивания до 96 часов при комнатной температуре.

Выщелачивание осуществляется двумя методами: агитационным или перколяционным.

Агитационное выщелачивание – это процесс, при котором осуществляется интенсивное перемешивание твердых ядерных материалов 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 м³). Когда перерабатываются большие массы материала, чаще используются аппараты с пневматическим перемешиванием (пачуки) большого объема (до 600 и более кубометров).

Агитаторы представляют собой цилиндрические емкости с плоским, сферическим или коническим днищем. Для устранения закручивания и появления воронки в центре аппарата укрепляется циркуляционная труба (дефлектор). На рис. 2 представлен агитатор с механическим перемешиванием.

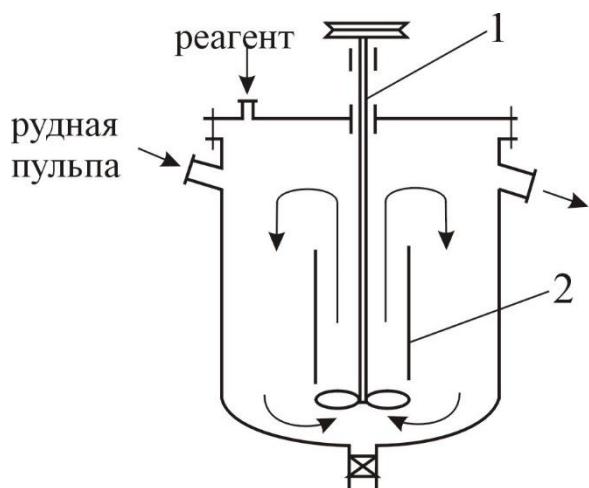


Рис. 2. Агитатор с механическим перемешиванием: 1 – пропеллерная мешалка, 2 – дефлектор.

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. При работе аппарата в каскаде ввод и вывод рудной пульпы производятся через боковые штуцеры в верхней части аппарата.

Перколяционное выщелачивание заключается в просачивании выщелачивающего раствора через неподвижный слой руды. Перколяционное выщелачивание в крупнотоннажных производствах часто проводят в аппаратах (перколяторах) круглого или прямоугольного сечения, имеющих ложное днище с фильтротканью (рис. 3).

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

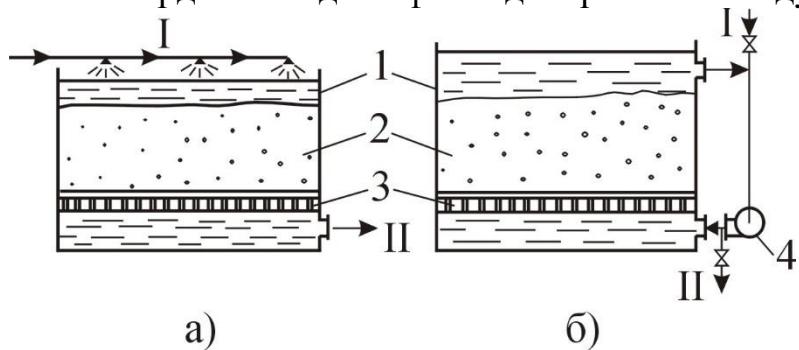


Рис. 3. Аппараты (перколяторы) для перколяционного выщелачивания: а) – с движением раствора под действием силы тяжести (сверху вниз); б) – с принудительной циркуляцией раствора; I – выщелачивающий раствор, II – раствор на дальнейшую переработку. 1 – корпус; 2 – выщелачиваемый материал; 3 – дренажное устройство; 4 - насос

существенные недостатки данного процесса: периодичность процесса, трудность загрузки и выгрузки руды, малая скорость выщелачивания, большое время выщелачивания, измеряемое многими сутками. Поэтому в чистом виде перколяция используется крайне редко. Гораздо чаще используются такие разновидности перколяции, кучное и подземное выщелачивание. Применяется перколяционное выщелачивание для извлечения урана из бедных руд.

После выщелачивания пульпа направляется на разделение твердой и жидкой фаз или сразу на стадию ионообменного концентрирования урана с использованием ионитов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

«Карбонатное выщелачивание урана из руд»

Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

1. Верхнеприводная или магнитная мешалка.
2. Колбы мерные.
3. Пипетки мерные.
4. 5% раствор карбоната аммония (натрия).
5. Пероксид водорода 30 % раствор.
6. Урановая руда.

Ход работы: Предварительно проба руды должна быть высушена и точно взвешена. К навеске руды добавляют раствор карбоната натрия и полученную пульпу перемешивают с помощью магнитной или верхнеприводной механической мешалки. Скорость перемешивания должна быть минимальной, но она должна обеспечивать поддержание осадка во взвешенном состоянии.

1. Выщелачивание урана 5 % раствором карбоната натрия.

В стакан для выщелачивания, где находится руда весом ~3 г, добавляется 25 мл 5 % раствора карбоната натрия.

Каждые 5 мин мешалку останавливают и отбирают из стакана с урановой пульпой 5 мл суспензии. После чего перемешивание возобновляют.

Взятую на анализ суспензию фильтруют через бумажный фильтр. Осветленную жидкость отбирают на определение содержания урана фотоколориметрическим методом. После проведения измерения раствор из кюветы возвращается обратно в стакан для выщелачивания.

Общее время выщелачивания урана составляет 30 минут. Таким образом, на анализ отбираются 6 проб.

2. Выщелачивание урана 5 % раствором карбоната натрия в присутствии пероксида водорода.

В стакан для выщелачивания, где находится руда весом ~3 г, добавляется 25 мл 5 % раствора карбоната натрия и 0,5 мл 30 % раствора пероксида водорода.

Каждые 5 мин мешалку останавливают и отбирают из стакана с урановой пульпой 5 мл суспензии. После чего в пульпу добавляют 0,5 мл пероксида водорода и возобновляют перемешивание.

Взятую на анализ суспензию фильтруют через бумажный фильтр. Осветленную жидкость отбирают на определение содержания урана фотоколориметрическим методом. После проведения измерения раствор из кюветы возвращается обратно в стакан для выщелачивания.

Общее время выщелачивания урана составляет 30 минут. Таким образом, на анализ отбираются 6 проб.

3. Качественное определение урана.

Качественное определение урана осуществляют с помощью фотоколориметрического метода анализа. На фотоколориметре определяют оптическую плотность уранового раствора при $\lambda = 420 \text{ нм}$.

Для расчета концентрации урана в пробе используется закон Бугера-Ламберта-Бера, который выражается уравнением:

$$D = \varepsilon c \ell$$

где ε - молярный коэффициент поглощения ($\text{л}/(\text{моль}\cdot\text{см})$); c – концентрация поглащающего вещества ($\text{моль}/\text{л}$); ℓ - толщина поглащающего слоя (см).

Учитывая, что $\varepsilon_{\text{UO}_2^{2+}}^{420} = 705 \text{ л}/(\text{моль}\cdot\text{см})$, рассчитывают концентрацию урана в пробе.

4. Оформление результатов.

По найденным данным строят зависимость концентрации урана от времени выщелачивания ($\text{г}/\text{л}$) и определяют константы скорости карбонатного выщелачивания без и в присутствии окислителя.

В конце лабораторной работы оформляется отчет, который включает графическую и расчетную части, а также вывод по работе.

Требования по технике безопасности при выполнении работы

При выполнении лабораторной работы студентам запрещается:

1. Работать без халата и на не отведенном для этой работы месте.
2. Начинать лабораторную работу без разрешения преподавателя.
3. Самостоятельно без указания преподавателя включать или выключать приборы и установки.
4. Строго выполнять требования инструкции по работе с радиоактивными веществами и с агрессивными химическими веществами.
5. Отработанные радиоактивные растворы сливать только в специально предназначенные емкости.
6. С концентрированными кислотами и щелочами работать только в вытяжном шкафу.
7. Пользоваться электроплиткой только с закрытой спиралью.

Контрольные вопросы:

1. Что такое выщелачивание?
2. Какие стадии включает процесс выщелачивания?
3. Приведите примеры выщелачивающих реагентов.
4. Какие факторы влияют на процесс выщелачивания?
5. Напишите уравнение, по которому находится степень выщелачивания?

6. Что такое агитационное выщелачивание?
7. Что такое перколяционное выщелачивание?
8. Напишите уравнения выщелачивания урана из руд.
9. Какие Вы знаете способы определения урана с использованием спектрофотометрического метода анализа.
10. Что такое градуировочный график?

Список литературы

1. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. М. Руда и металлы, 2006.
2. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа /учебник для вузов/ под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 2001.