

Химическая технология ядерного топлива

Тема 8. Выщелачивание урановых руд

Амелина Галина Николаевна

доцент ОЯТЦ ИЯТШ

334-10 к.

Главная **цель выщелачивания урана из руд и рудных концентратов – селективное растворение урановых минералов**

Эффективность выщелачивания определяется:

- степенью извлечения урана в раствор,
- расходом химикатов на вскрытие минералов.

Все методы химической переработки урановых руд сводятся к разложению их **кислотными** или **карбонатными растворами**

Выбор реагента зависит от:

- типа руды,
- характера урановых минералов,
- состава пустой (вмещающей) породы,
- стоимости реагента для выщелачивания.

Стоимость реагентов для выщелачивания:

H_2SO_4 – 1;

HNO_3 – 1,5,

HCl – 2,5,

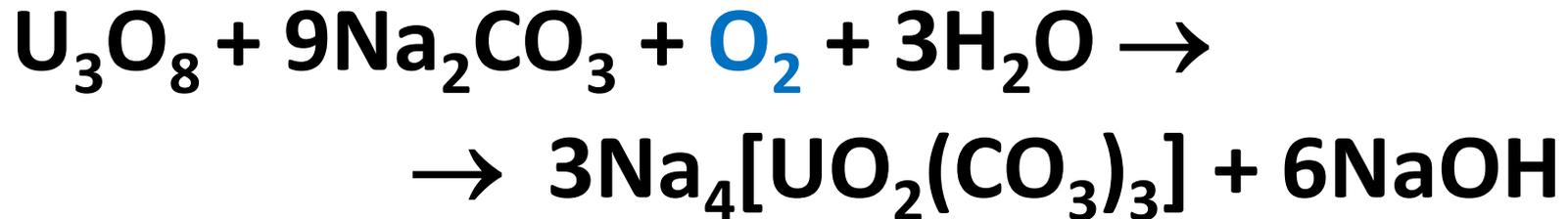
Na_2CO_3 – 1,5,

NaHCO_3 – 2,

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – 4.

Карбонатное выщелачивание

Применяется для карбонатных руд **в присутствии кислорода как окислителя:**



Требуется механическое вскрытие урановых минералов.

Нежелательные примеси – сульфаты кальция и магния (резко увеличивает расход соды).

Преимущества карбонатного выщелачивания

- Значительно более «мягкое», чем кислотное
- Карбонатные растворы коррозионно-неактивны для аппаратов

Недостатки карбонатного выщелачивания

- Требуется аэрации и более высокая тонина помола руд
- Стоимость соды выше, чем серной кислоты (карбоната натрия Na_2CO_3 – в 1,5 раза; карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – в 4 раза);
- Скорость выщелачивание гораздо меньше, чем у кислотного выщелачивания;
- Сравнительно низкая степень извлечения урана.

Кислотное выщелачивание

Выщелачивающий реагент – серная кислота H_2SO_4 .

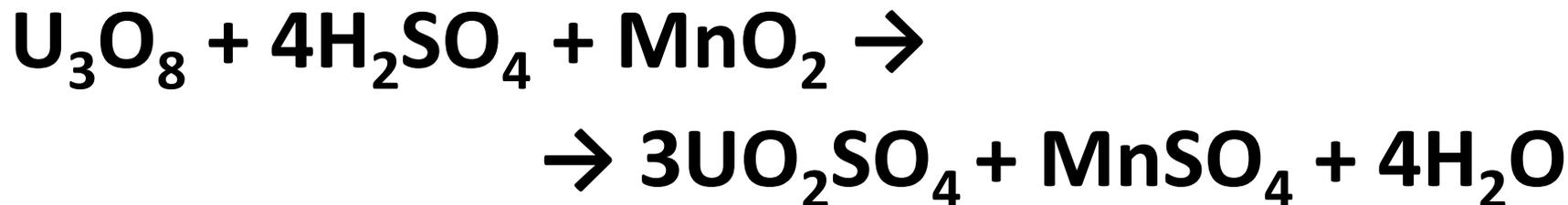
Основной недостаток серной кислоты при вскрытии урановых руд – необходимость добавления окислителя (HNO_3 , MnO_2 , KClO_3 и др.).



В промышленной практике применяют очищенный природный минерал **пиролюзит MnO_2** .

При подземном выщелачивании окислитель – Fe(III)

Кислотное выщелачивание



- $\text{pH} > 2$: средний сульфат UO_2SO_4 , $K_{\text{уст.}} = 50$;
- $1 < \text{pH} < 2$: дисульфатный комплекс уранила
 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $K_{\text{уст.}} = 350$;
- $\text{pH} < 1$: трисульфатный комплекс уранила
 $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, $K_{\text{уст.}} = 2500$.

Кислотное выщелачивание

В процессе выщелачивания урана вскрываются:

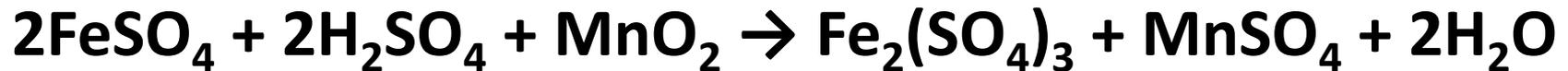
- Из кремнистых руд при повышенных температурах примерно 1 % кремнезёма



- Глинозём в количестве 3 – 5 % от исходного количества



- В присутствии окислителя двухвалентное железо окисляется до трёхвалентного:



- При выщелачивании других типов руд (фосфатных, ванадатных) фосфор, ванадий и другие элементы количественно переходят в раствор.

Кислотное выщелачивание

Преимущества

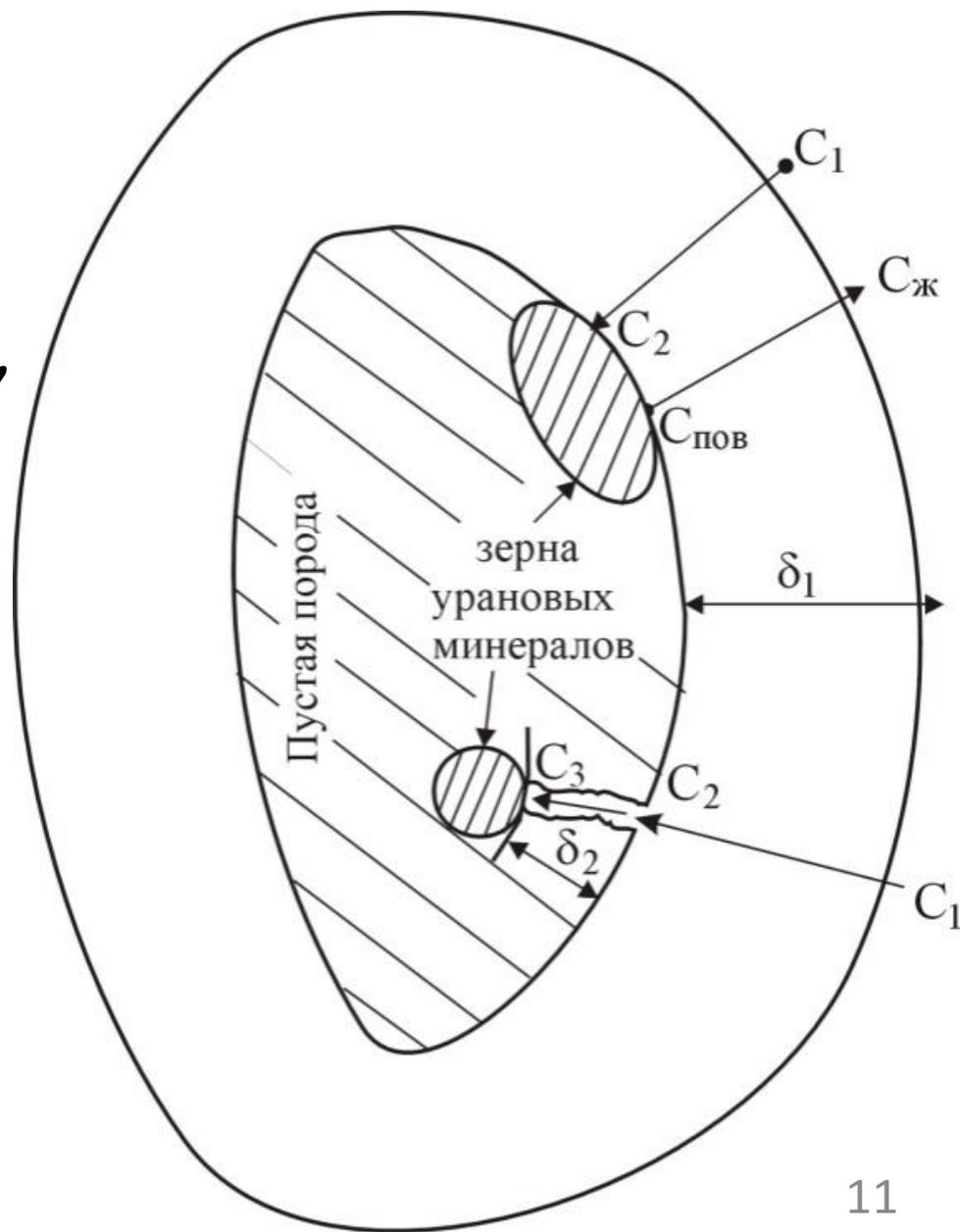
- Высокая степень извлечения урана из руды
- Кислота растворяет вмещающую породу \Rightarrow меньшая степень измельчения руды
- Меньшая стоимость реагентов

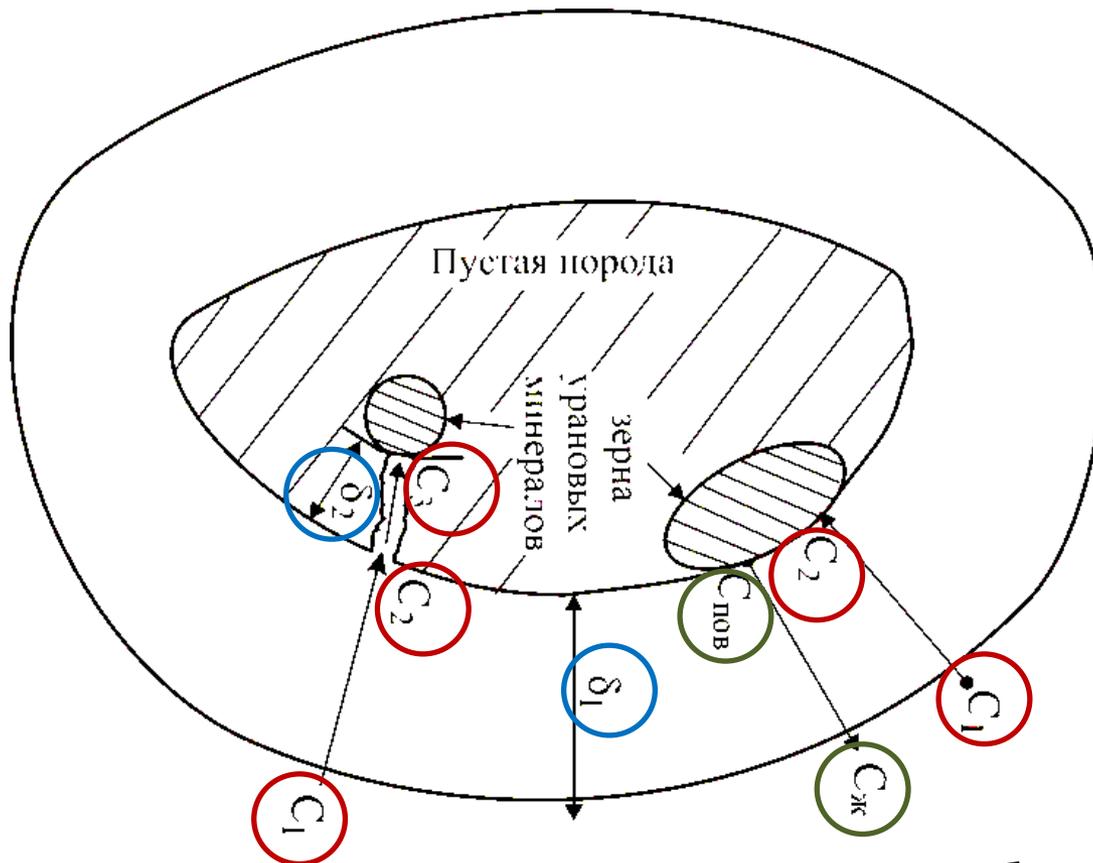
Недостатки

- Бóльший расход реагентов (на растворение вмещающей породы)
- Бóльшая степень загрязнения растворов примесями
- Бóльшая степень коррозии аппаратов

Теоретические основы процесса выщелачивания

Выщелачивание – это гетерогенный процесс, т.е. процесс, протекающий с участием твёрдого минерала и жидкого химического реагента (выщелачивателя).





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;

C_3 – концентрация реагента на границе зерна уранового минерала в порах, моль/л;

δ_1 – эффективная толщина внешнего диффузионного слоя, м;

δ_2 – толщина внутреннего диффузионного слоя, м;

Теоретические основы процесса выщелачивания

Уравнение диффузии:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{DF dC}{dx},$$

dN/dt – количество реагента, продиффундировавшего к реагирующей поверхности в единицу времени;

D – коэффициент диффузии;

F – величина поверхности соприкосновения фаз;

dC/dx – градиент концентраций.

Теоретические основы процесса выщелачивания

dC/dx можно представить как разницу концентраций выщелачивающего реагента на внешней и внутренней поверхностях диффузионного слоя, отнесённой к толщине слоя:

$$dC / dx = \frac{(C_1 - C_2)}{\delta}$$

Тогда:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{DF(C_1 - C_2)}{\delta}$$

где C_1 – концентрация реагента на внешней поверхности диффузионного слоя;

C_2 – концентрация реагента на внутренней поверхности слоя;

δ – толщина диффузионного слоя.

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{A}{RT^2},$$

K – константа скорости реакции;

A – энергия активации;

T – абсолютная температура;

R – универсальная газовая постоянная.

Коэффициент диффузии для частиц, близких по размерам к молекулам и ионам, зависит от температуры:

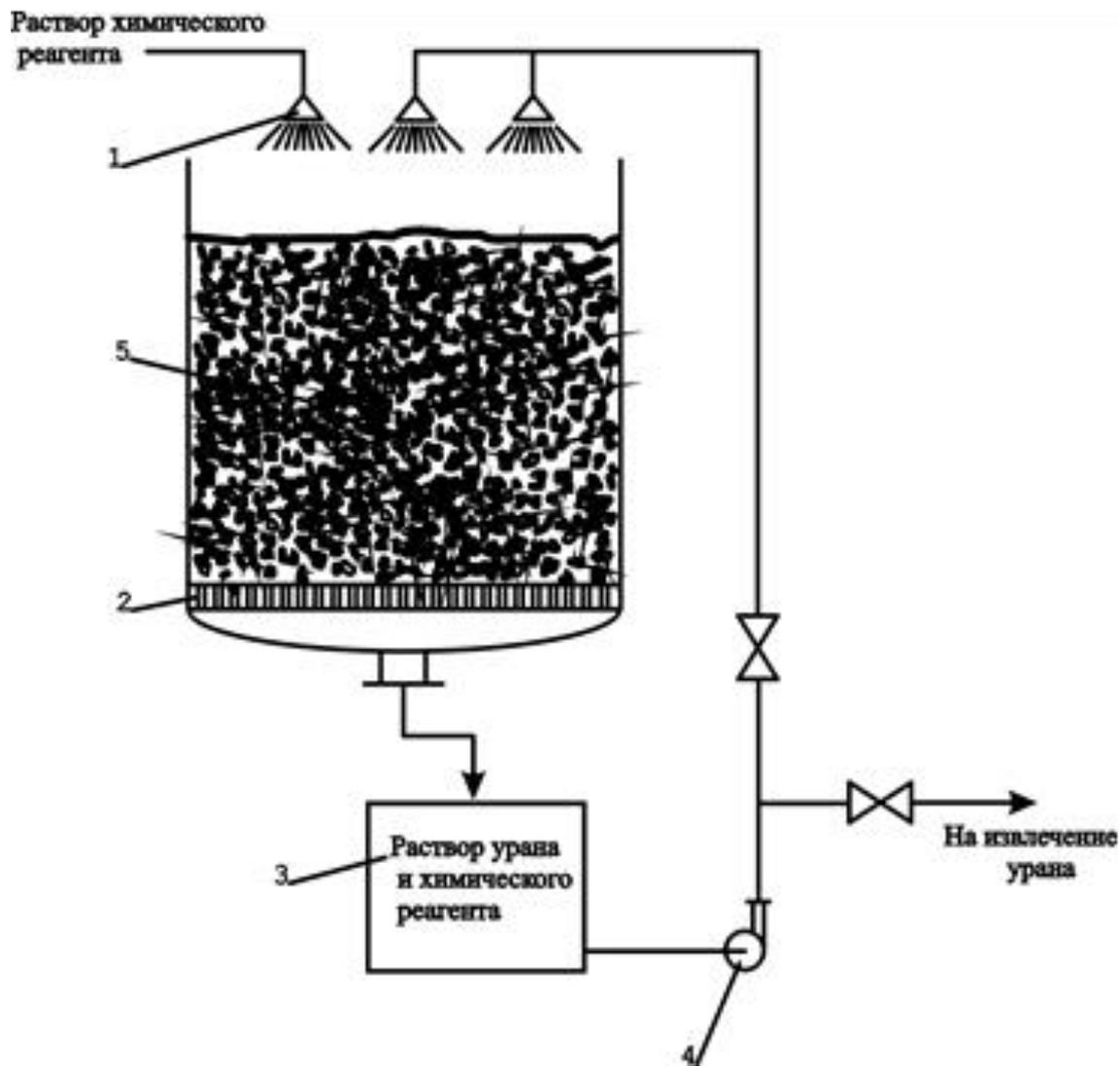
$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{3\pi\mu d}$$

N_A – число Авогадро;

μ – вязкость среды;

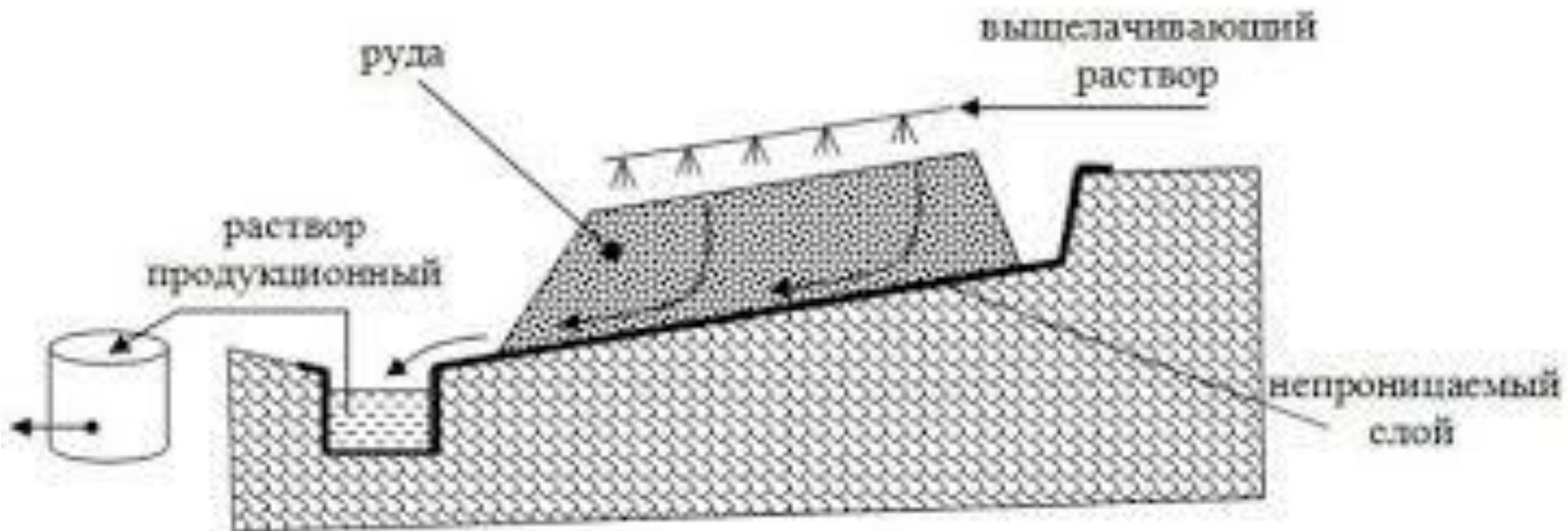
d – размер частиц.

ПЕРКОЛЯЦИОННОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ



1 – ороситель, 2 – ложное днище, 4 – насос, 5 – руда

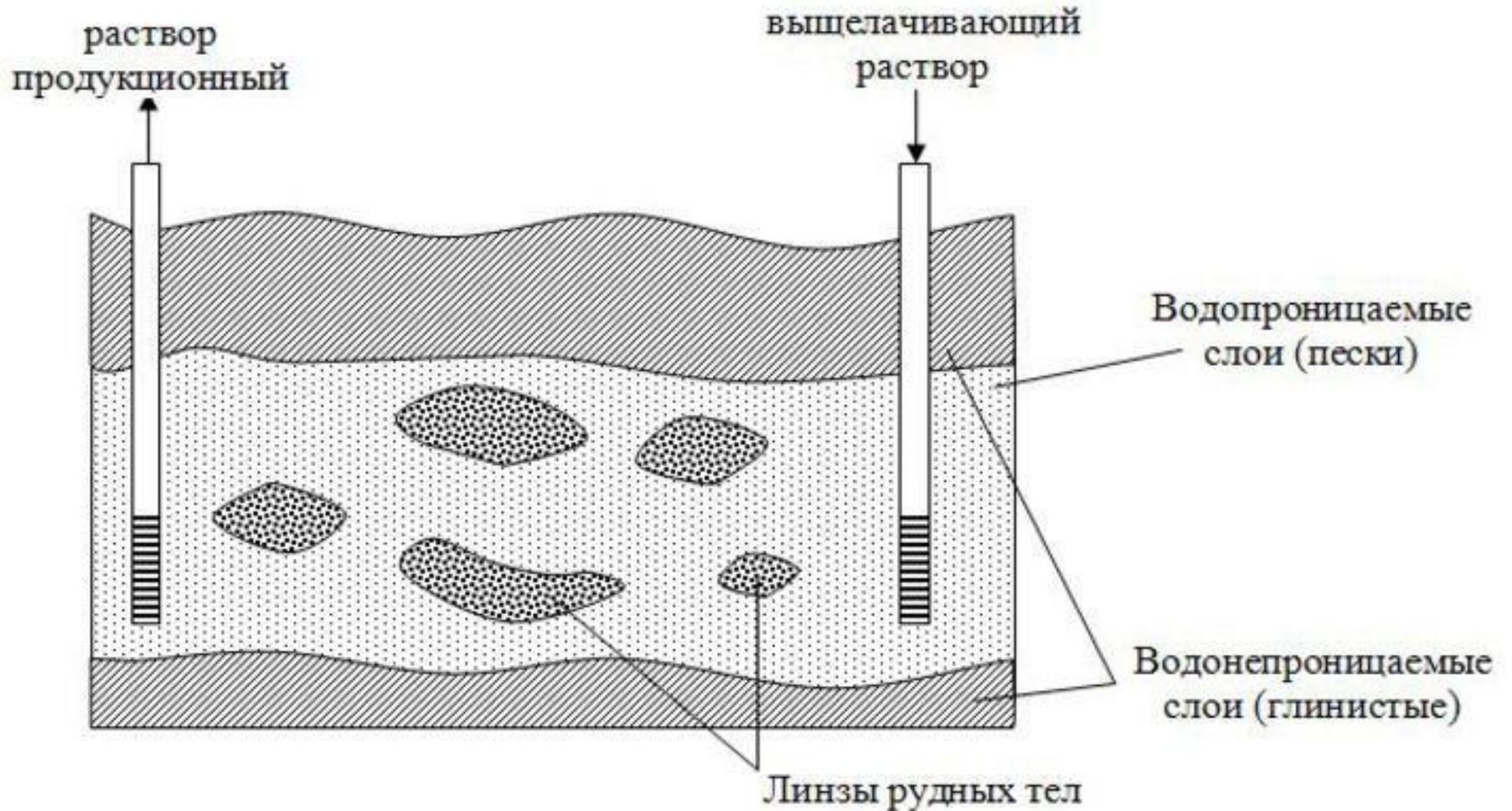
КУЧНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

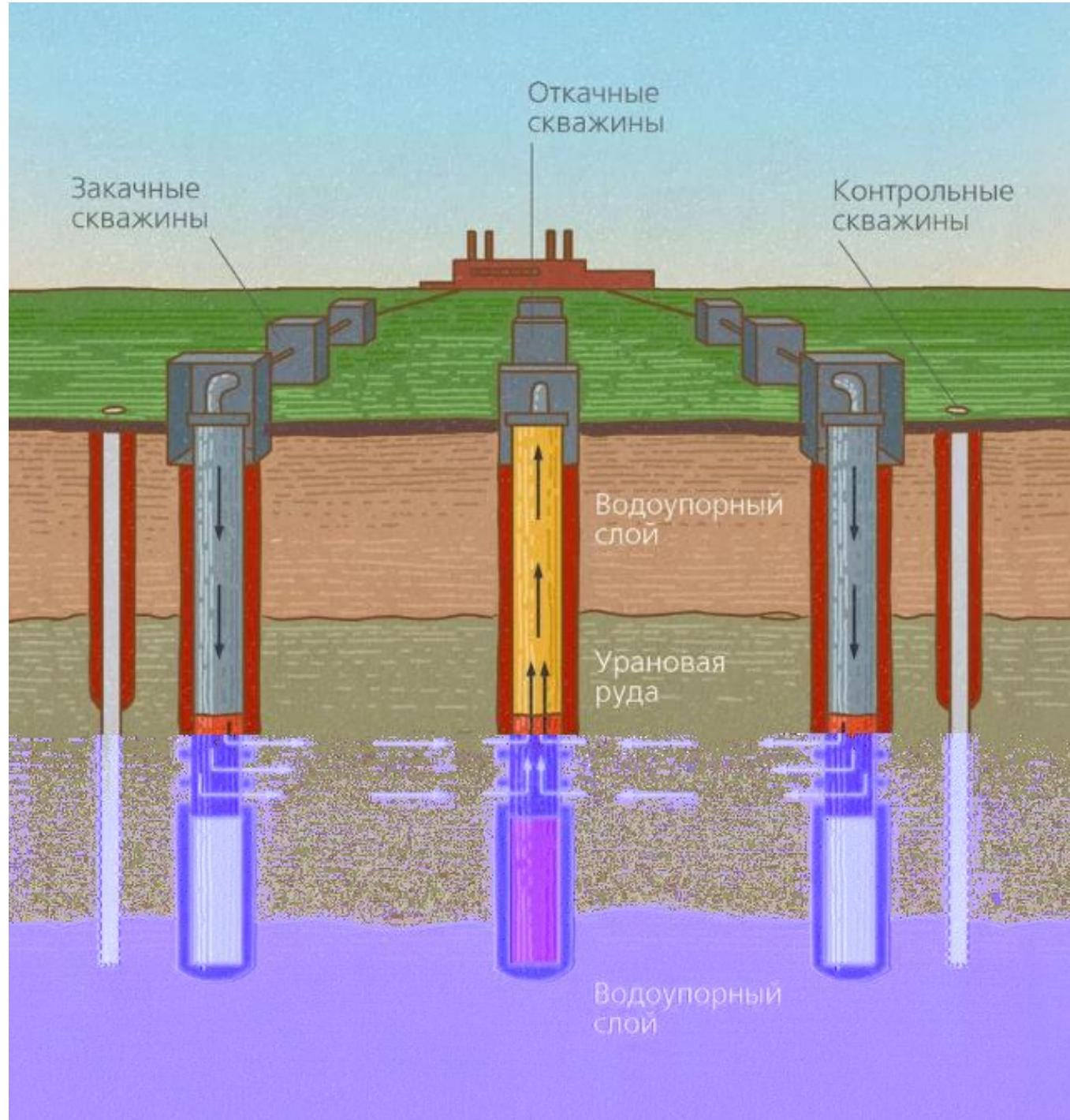


КУЧНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ



ПОДЗЕМНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ







ПЕРКОЛЯЦИОННОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

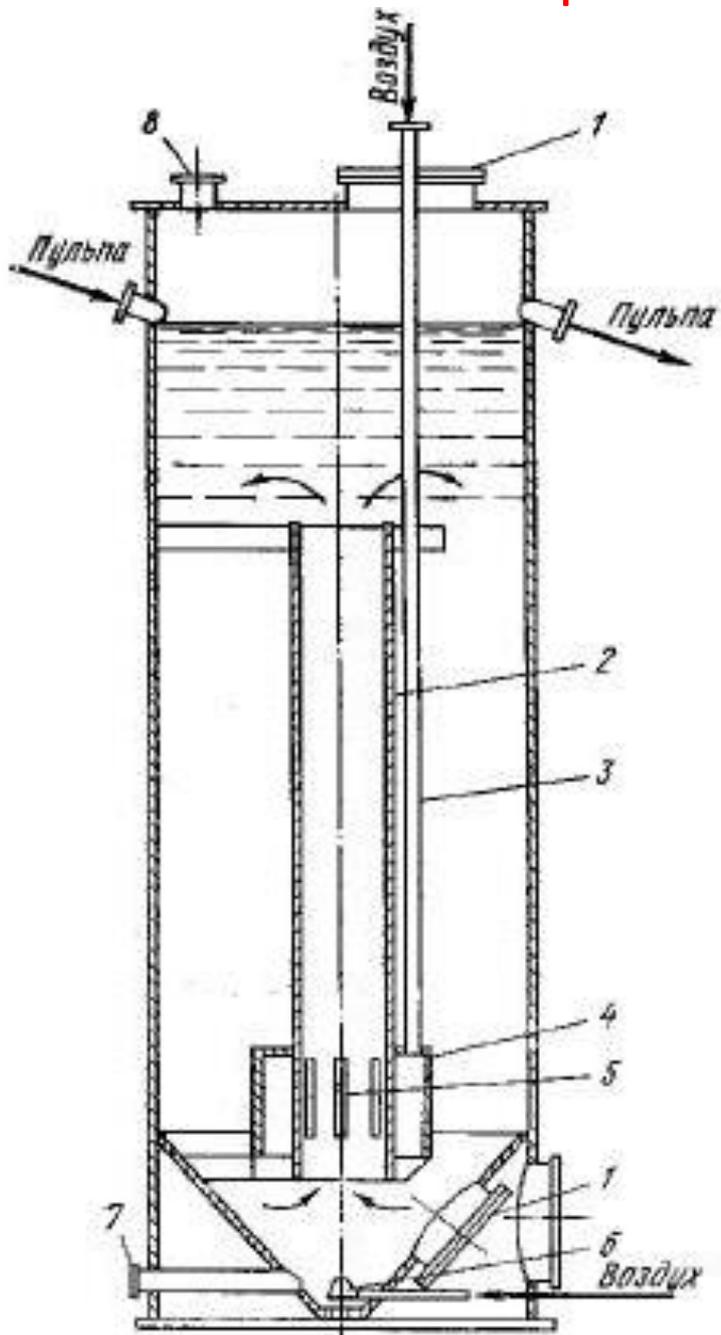
Достоинства:

- простота аппаратного оформления
- отсутствие необходимости фильтрации конечного раствора
- для ПВ – отсутствие необходимости разработки карьеров/шахт

Недостатки:

- низкая скорость выщелачивания
- ограничение по размеру кусков (более 2 мм)
- недостаточная полнота извлечения урана

АГИТАЦИОННОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ



Агитационный метод выщелачивания предусматривает совместное перемешивание (агитацию) смеси тонкоизмельченной руды и выщелачивающего реагента.

Схема пачука для выщелачивания:

- 1 – люк для ремонта;
- 2 – аэролифт;
- 3 – труба для подачи сжатого воздуха;
- 4 – воздушная рубашка;
- 5 – прорези;
- 6 – диспергатор;
- 7 – штуцер для опорожнения;
- 8 – патрубок для вентиляции (сдувки)

АГИТАЦИОННОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

- Температура выщелачивания 60 – 80 °С,
- расход концентрированной серной кислоты 50 – 70 кг на 1т руды,
- расход окислителя (MnO_2) 1 – 2 % от веса руды,
- перемешивание пульпы в пачуке воздушное,
- отношение Т:Ж в пульпе составляет от 1:1 до 1:3,
- время выщелачивания примерно 48 ч,
- извлечение урана в раствор не менее 95 %.



Типичный состав водного раствора (г/л) при агитационном выщелачивании кремнистых руд:

U – 0,59;

Fe_{общ.} – 4,00;

Fe³⁺ – 2,50;

SiO₂ – 0,34;

Al₂O₃ – 0,96;

P₂O₅ – 0,22;

Th – 0,04;

TiO₂ – 0,08;

SO₄²⁻ – 30,1;

H₂SO₄ свободной – 2,36.