

Химическая технология ядерного топлива

Тема 5. Уран в природе.

Общая технологическая схема
переработки природного урана

Амелина Галина Николаевна

доцент ОЯТЦ ИЯТШ

334-10 к.

Широко распространен в природе.

Обнаружен в

- горных породах,
- водах океанов, морей,
- лунном грунте,
- метеоритах.

Среднее содержание урана в земной коре $(2 - 4) \cdot 10^{-4} \%$,
т.е. в 1 тонне содержится около 3 г урана.

Содержание урана в мантии Земли примерно $10^{-6} \%$,
в морской воде – 3 мкг/л.

Всего в 20-тикилометровом слое земной коры содержится
около $1,3 \cdot 10^{14}$ т урана,
в морской воде $\approx 10^9$.

Более богаты ураном кислые изверженные породы с
высоким содержанием кремнезема SiO_2 .

В тонне гранита содержится до 25 грамм урана.

Почти повсеместное присутствие урана объясняется высокой миграционной способностью. Это связано с его физико-химическими свойствами:

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

ВАЖНЕЙШИЕ УРАНОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

≈ 200 урановых и урансодержащих минералов

20 из них – основные компоненты урановых руд.

≈ 100 минералов урана с содержанием $U > 1\%$.

≈ в 1/3 этих минералов уран четырёхвалентен, в остальных – шестивалентен.

15 из этих урановых минералов являются простыми оксидами или гидроксидами,

20 – комплексные титанаты и ниобаты

14 – силикаты

17 – фосфаты

10 – карбонаты

6 – сульфаты

8 – ванадатами

8 – арсенатами

Промышленное значение имеют 15 минералов урана

Минералы урана, имеющие промышленное значение

Название	Формула	Содержание урана, %
Уранинит	$(U,Th)O_{2x}$	62-85
Настуран	UO_{2x}	52-76
Урановые черни	UO_{2x}	11-53
Коффинит	$U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$	60-70
Браннерит	$(U,Th)Ti_2O_6$	35-50
Отенит	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$	48-54
Уранофан	$Ca[UO_2(SiO_3OH)]_2 \cdot 5H_2O$	55-58
Карнотит	$K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$	52-66
Торбернит	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 12H_2O$	48
Тюямунит	$Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 80H_2O$	57-65
Казалит	$Pb[UO_2 SiO_4] \cdot H_2O$	42-50
Нингиоит	$CaU(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	20-30
Цейнерит	$Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 12H_2O$	55
Давидит	$(Fe,Ce,U)(Ti,Fe,V,Cr)_3(O,OH)_7$	1-7

- **Первичные минералы (эндогенные, коренные)** – образовались при формировании земной коры (как правило, магматического происхождения).
- **Вторичные минералы (экзогенные)** – образовались на более поздних стадиях под действием природных факторов:
 - *действие ветра,*
 - *суточные и годовые колебания температуры,*
 - *поверхностные и подземные воды, содержащие кислород и другие растворенные вещества,*
 - *процессы, связанные с деятельностью микроорганизмов и почвообразованием.*

Выветривание сопровождается не только механическим разрушением рудого тела и вмещающих пород, но и химическим преобразованием многих минералов.

- Окисленный до шестивалентного состояния уран, может растворяться слабокислыми или карбонатными водами и переноситься поверхностными или подземными водами на значительные расстояния. При этом уран может неоднократно участвовать в процессах осаждения и растворения. При этом образуются **осадочные месторождения**.

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, а также увеличивается содержание UO_3 вследствие окисления, которому способствует радиоактивный распад. Поэтому состав минерала выражается формулой:



$x \gg y$, причем y и z увеличиваются с ростом возраста минерала.



В кислотах растворяется с трудом, лучше всего в концентрированной соляной кислоте, азотной кислоте, в серной кислоте – в присутствии окислителя.

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, смоляная обманка) — основной минерал урана в гидротермальных месторождениях.

Состав минерала отвечает той же формуле: $x\text{UO}_2 \cdot y\text{UO}_3 \cdot z\text{PbO}$, но при соотношении $x:y \approx 1:2$, поэтому обычно минералу приписывают формулу U_3O_8 .

«Обманкой» минерал называют за то, что он меняет цвет от черного до светло-серого, а смолкой — за то, что его зерна похожи на капли застывшей смолы.



В кислотах настуран растворяется с трудом: лучше всего в концентрированной соляной кислоте, азотной кислоте, в серной кислоте в присутствии окислителя.

Некоторые физические свойства минерала: Цвет минерала — черный, плотность $4,5 - 7,7 \text{ г/см}^3$, твердость 4–6,3.

Давидит (~52% U) – **титанат** железа, урана, РЗЭ.

Некоторые физические свойства минерала:

Цвет от серовато-черного до черного, плотность 4,8 г/см³, твердость – 6.

Коффинит – частично гидролизованный **силикат** **четырёхвалентного урана** – $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x} \cdot (\text{OH})_{4x}$.

Содержание урана 45–67 %. Цвет – черный, бутылочно-зеленый, буровато-зеленый, плотность 5,1 г/см³, твердость 5–6.



Давидит



Коффинит

Вторичные урановые минералы

Имеют малую твердость и химическую прочность, они легко вскрываются, цвет минералов желтый, реже – зеленый.

Ванадиевая группа.

Карнотит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (1-3)\text{H}_2\text{O}$ – двойной ванадат калия и уранила. Минерал ярко-желтого цвета, плотность $4,5 \text{ г/см}^3$, твердость 2–2,5.

Тюямунит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot (4-10)\text{H}_2\text{O}$ – двойной ванадат кальция и уранила. Цвет – ярко-желтый, плотность $3,3-4,4 \text{ г/см}^3$, твердость 1–2.



Тюямунит



Карнотит

Фосфатная группа

Отенит – $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (8-12)\text{H}_2\text{O}$. Цвет – от серовато-желтого до зеленовато-желтого, плотность 3-3,2 г/см³, твердость 2–2,5.

Торбернит – $\text{CuO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (8-12)\text{H}_2\text{O}$

Присутствие меди меняет цвет минерала на зеленый, плотность ~3,2-3,6 г/см³, твердость 2–2,5.

Парсонит – $2\text{PbO} \cdot \text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Цвет светло-желтый, присутствие свинца увеличивает плотность до 5,4 – 6,2 г/см³, твердость 2,3–2,5.



Торбернит



Отенит

Классификация по величине запасов урановых руд месторождения

- мелкие – запасы месторождений от 0,5 до 5 тыс. т;
- средние – от 5 до 20 тыс. т;
- крупные – от 20 до 100 тыс. т;
- уникальные – более 100 тыс. т.

Уникальные и крупнейшие по запасам урановые месторождения мира

Название, страна	Промышленный тип	Способ отработки	Начало отработки	Компания-владелец
Олимпик-Дэм (OlympicDam) Австралия	брекчиевый	Подземный, и попутно	1988	BHP Billiton
Россинг (Rossing), Намибия	интрузивный	открытый	1976	Rio Tinto
МакАртур-Ривер (McArthur River), Канада	несогласия	подземный	1999	Cameco
Инкай (Inkai), Казахстан	песчаниковый	СПВ	2007	Cameco: Uranium One
Доминион Dominion, ЮАР	конгломератовый	Открытый и подземный	2007	Uranium One
Рейнджер Ranger, Австралия	несогласия	Открытый	1980	Rio-Tinto
Харасан Harasan, Казахстан	песчаниковый	СПВ	2008	Казатомпром
Мынкудук Mynluduk	песчаниковый	СПВ	2002	Казатомпром
Моинкум (Moynkum), Казахстан	песчаниковый	СПВ	2006	Казатомпром, AREVA

Оценка мировых ресурсов урана

Страна	Разведанные месторождения урана, тыс. т U_3O_8	Доля от общих запасов, %
Австралия	889	27
Казахстан	558	17
Канада	511	15
ЮАР	354	11
Намибия	256	8
Бразилия	232	7
Россия	157	5
США	125	4
Узбекистан	125	4
Всего в мире	3 340	100

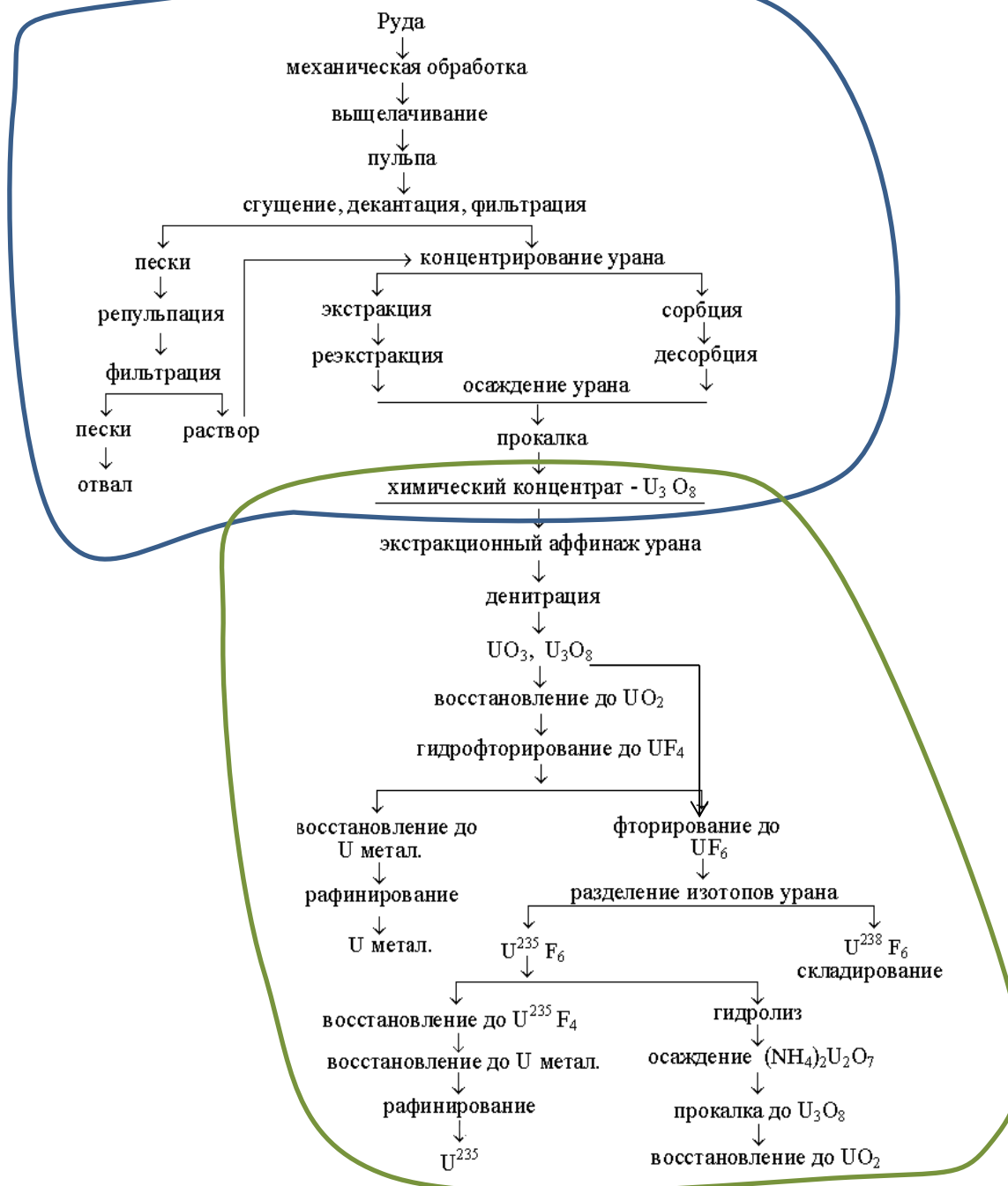
ТЕХНОЛОГИЯ УРАНА

Основная задача технологии урана – получение урана в форме, пригодной для использования его в ядерных реакторах:

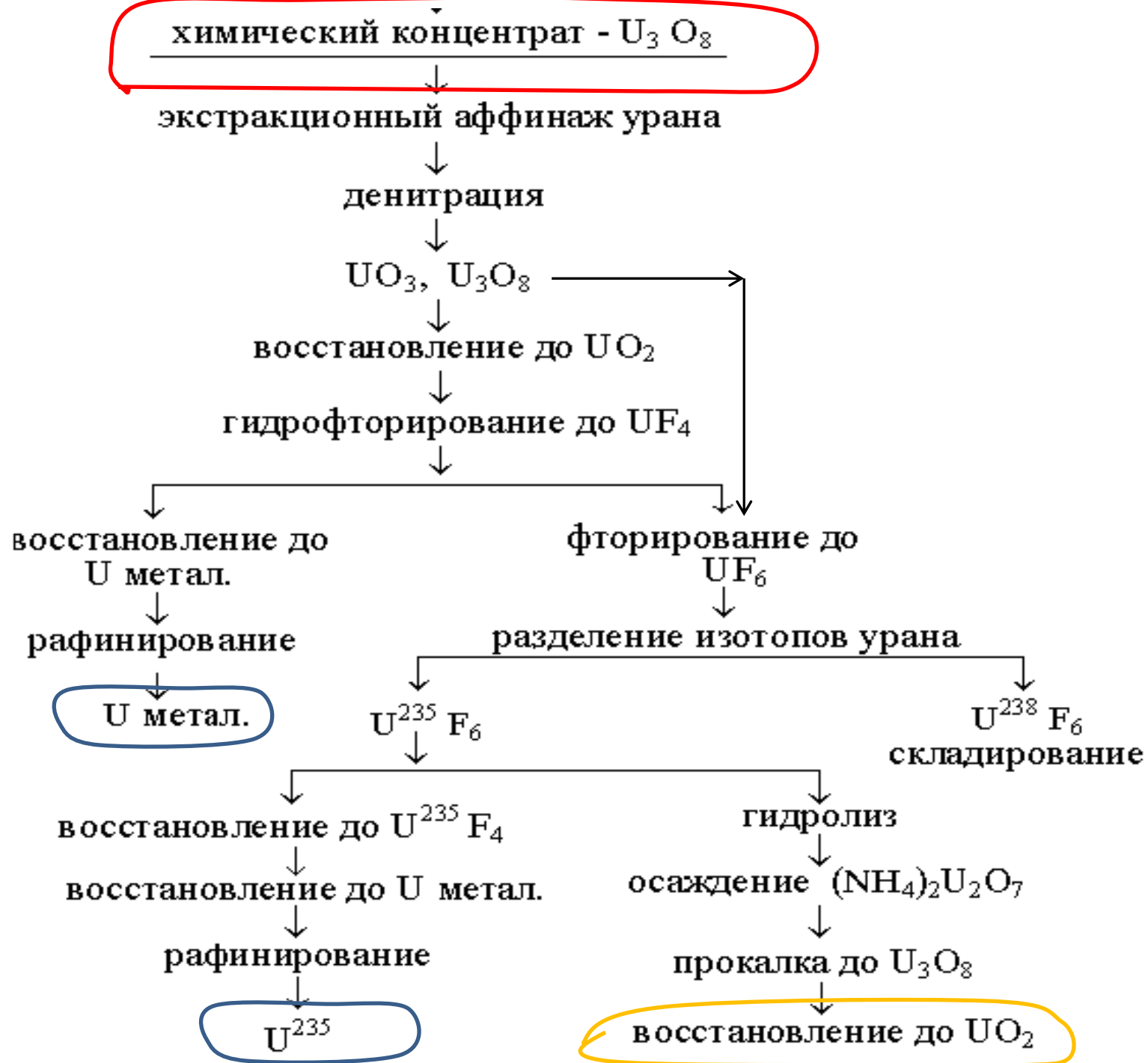
- уран металлический,
- диоксид урана,
- тетрафторид урана.

Выбор технологической схемы определяется **требованием ядерной чистоты урана**, предназначенного для использования в ядерных реакторах: **содержание некоторых элементов в ЯТ (Cd, В, Р.З.Э. и др.) не д. б. $> 10^{-6} - 10^{-5} \%$ масс.**

Общая схема переработки урансодержащих руд







Стадии гидрометаллургического передела урана

1. Добыча руды

2. Подготовка руды к выщелачиванию:

- **механическая обработка рудного материала** (дробление, измельчение) с целью раскрытия ценных минералов;
- **физическое обогащение бедных руд** (гравитационное обогащение, радиометрическая сортировка, флотация, электромагнитная сепарация);
- **вскрытие рудного материала** (окислительный обжиг, сульфатизирующий и хлорирующий обжиг, спекание или сплавление с солями или щелочными реагентами (содой, известью, хлоридами и др.).

Стадии гидрометаллургического передела урана

3. Выщелачивание

Перевод металла из руды (или продукта, полученного при подготовительных операциях) в водный раствор.

4. Разделение твердой и жидкой фаз:

- сгущение
- фильтрация
- отмывка тв. фазы от продуктивного раствора.

5. Выделение урана из растворов (или пульп):

- химическое осаждение
- ионообменные процессы
- Экстракция

6. Получение хим.концентрата (желтый кек / U_3O_8)

Стадии передела соединений урана

7. Аффинаж (тонкая очистка) соединений урана
8. Получение оксидов урана природного изотопного состава
9. Получение тетрафторида урана
10. Получение гексафторида урана
11. Обогащение урана по U-235
12. Получение диоксида / металлического урана, обогащенного по U-235

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УРАНОВЫХ РУД

- Химический состав нерудной составляющей (вмещающей породы)
- «Контрастность» руды
- Крупность зёрен урановых минералов и их агрегатов.

Химический состав нерудной составляющей

По химическому составу вмещающей породы урановые руды подразделяются на следующие разновидности:

- **силикатные** – состоят в основном из силикатных минералов
- **карбонатные** – содержат более 15% карбонатов;
- **железо-окисные** – комплексные железо-урановые руды
- **сульфидные** – содержат более 20 % сульфидных минералов
- **фосфатные** – содержат более 8 % P_2O_5 и др.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УРАНОВЫХ РУД

Химический состав нерудной составляющей играет решающее значение **при выборе способа их химической переработки:**

- из силикатных руд уран выщелачивают кислотами;
- из карбонатных – содовыми растворами;
- сульфидные руды предварительно подвергают обжигу;
- железо-окисные руды подвергают переплавке, а затем уран выщелачивают из шлака и т.д.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УРАНОВЫХ РУД

«Контрастность» руды – степень неравномерности содержания урана в кусковой фракции горной массы.

По «контрастности» руды подразделяются:

а) **«контрастные»** – смесь богатых штуфов, содержащих основную массу урана и породы с низким содержанием урана, содержание урана в штуфах превышает в десятки раз среднее содержание урана во всей горнорудной массе;

б) **«слабоконтрастные»** – руды с более или менее равномерным распределением урана по всей горнорудной массе; могут быть руды с небольшим превышением урана в штуфах (в 3 – 5 раз).

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УРАНОВЫХ РУД

«Контрастность» руд играет важную роль **при выборе метода их обогащения:**

- «контрастные» руды обогащают исключительно радиометрическим методом;
- «слабоконтрастные» – гравитационным или флотационным методом.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УРАНОВЫХ РУД

По размерам зёрен урановых минералов и их агрегатов руды подразделяются на:

- крупнозернистые – с размером зерен 25–300 мм;
- среднезернистые (3–25 мм);
- мелкозернистые (0,1–3 мм);
- тонкозернистые (0,015–0,1 мм);
- субмикроскопические (0,001–0,015 мм);
- коллоидно-дисперсные ($< 0,001$ мм).

Размеры зёрен и агрегатов определяют степень измельчения руд при их обогащении и гидрометаллургической переработке.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УРАНОВЫХ РУД

Классификация руды по содержанию урана

>1 % – богатые руды;

$0,1-1$ % – рядовые (обычные) руды;

$0,01-0,1$ % – бедные руды;

$<0,01$ % – забалансовые (беднейшие) руды.