

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Гузеев В.В., Гузеева Т.И.

**ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ЯДЕРНЫХ
СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК

Гузеев В.В.

Основы технологии переработки ядерных сырьевых материалов / В.В. Гузеев, Т.И. Гузеева. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 196 с.

Учебное пособие предназначено для подготовки магистров по программе направления инновационной образовательной программы Томского политехнического университета: **«Рациональное природопользование и экологически безопасные технологии разработки месторождений, транспортировки, переработки нефти и газа»**. В учебном пособии предусмотрен широкий охват учебного материала по технологии урана, в соответствии с образовательной программой данной дисциплины.

Учебное пособие может быть использовано специалистами и студентами по разведке и технологии переработки урана.

УДК

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета

© Томский политехнический университет,
2008

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПОЛИЭЛЕМЕНТНЫХ РУД	14
1.1. Термодинамические предпосылки	15
1.1.1. Величины рН и Eh водных растворов	15
1.2. Окислительно-восстановительные реакции	16
1.2.1. Степень окисления	16
1.2.2. Окислительно-восстановительные реакции	18
1.2.3. Окислители и восстановители	18
1.2.4. Метод электронного баланса	19
1.2.5. Электроды и электродные потенциалы	19
1.2.6. Стандартный водородный электрод	20
1.2.7. Электрохимический ряд напряжений металлов	22
1.2.8. Уравнение Нернста	23
1.3. Теоретические основы выщелачивания металлов	25
1.3.1. Поливалентные элементы	25
1.3.2. Моновалентные элементы	33
1.3.3. О возможности попутного выщелачивания из недр других полезных компонентов	35
2. СКВАЖИННЫЕ СИСТЕМЫ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛИЭЛЕМЕНТНЫХ РУД	41
2.1. Вскрытие месторождений, элементы систем и основные стадии скважинной отработки	43
2.2. Скважинные системы разработки месторождений	46
2.2.1. Группа рядных (односкважинных) систем разработки	48
2.2.2. Группа этажных систем разработки	50
2.2.3. Группы ячеистых систем	51
2.2.4. Барражные системы разработки	54
2.3. Отработка месторождений с ярусно залегающими рудными телами	54
2.4. Анализ результатов отработки блоков ПВ и практические рекомендации	57

3. ПЕРЕРАБОТКА ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА	63
3.1 Краткие сведения о физико-химических свойствах урана. Общие сведения	63
3.1.1. Уран	63
3.1.2. Химические свойства урана, определяющие его поведение в зоне гипергенеза	63
3.2 Состав продуктивных растворов при сернокислотном выщелачивании	69
3.3. Сорбционная переработка продуктивных растворов	70
3.3.1. Общие сведения	70
3.3.2. Классификация ионитов	71
3.3.3. Основные требования, предъявляемые к ионитам	72
3.3.4. Основные требования к ионитам, применяемым в технологии переработки продуктивных растворов подземного выщелачивания урана	74
3.3.5. Основные закономерности сорбционного процесса	77
3.3.6. Сорбционное извлечение урана	79
3.3.6.1. Сорбционное извлечение урана из карбонатных сред	79
3.3.6.2. Сорбционное извлечение урана из сернокислых сред	80
3.4. Способы десорбции урана с ионитов	84
3.4.1. Вытеснительный способ десорбции (Элюэкс-процесс)	84
3.4.2. Нитратный способ десорбции	85
3.4.3. Твердофазная десорбция урана (ТФД)	86
3.4.4. Жидкофазная десорбция урана карбонатно-сульфатными растворами	87
3.4.5. Способ конверсии	88
3.4.6. экстракционная десорбция урана (ЭД – процесс)	89
3.4.7. Процесс ионообменной десорбции (ИД – процесс)	90
3.5. Осаждение «желтого кека» из товарных регенератов	92
3.5.1. Осаждение из нитратных регенератов	93
3.5.2. Описание технологической схемы переработки товарного регенерата	94
3.5.3. Краткое описание принципа действия и оборудования для осуществления процесса сорбции	97
3.5.3.1. Колонна непрерывной сорбции (КНС)	97
3.5.3.2. Контрольный грохот	97
3.5.3.3. Гидроэлеватор	97

4. ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА УРАНА	99
4.1. Теоретические основы экстракция	102
4.2. Экстракционное разделение	102
4.3. Типы экстрагентов	104
4.4. Синергетический эффект	107
4.5. Выбор экстрагента	107
4.6. Устройство экстракторов	108
4.6.1. Колонные аппараты	109
4.6.2. Смесители – отстойники	110
4.6.3. Центробежные экстракторы	111
4.7. Существующие схемы получения октаоксида триурана из «желтого кека» и из товарного регенерата	112
5. ТЕХНОЛОГИЯ ФТОРА И ГЕКСАФТОРИДА УРАНА	119
5.1. Производство гексафторида урана	119
5.1.1. Физические свойства	119
5.1.2. Химические свойства гексафторида урана	121
5.1.3. Методы получения	121
5.1.4. Получение UF_6 без использования элементного фтора	122
5.2. Промышленное получение UF_6	123
5.2.1. Получение гексафторида из очищенного UF_4	124
5.2.2. Получение UF_6 из технического UF_4	126
5.2.3. Производство гексафторида урана из оксидов. Стадия улавливания	126
5.3. Процессы конденсации и десублимации	129
5.3.1. Аппаратурное оформление процессов конденсации	130
5.4. Получение безводного фторофодорода для производства элементного фтора	132
5.4.1. Физико-химические свойства фтороводорода	133
5.4.2. Способы получения	135
5.4.3. Промышленное получение фтороводорода	136
5.5. Производство фтора	137
5.5.1. Физико-химические свойства фтора	138
5.5.2. Основы электролитического производства фтора	138
5.5.3. Электродные процессы	140
5.5.4. Конструкции электролизеров	141
5.5.5. Очистка фтора	143
5.5.6. Основы обращения с фтором	145
5.6. Разделение изотопов	145
5.6.1. Методы разделения изотопов	145
5.6.2. Основы теории изотопного разделения	146

5.6.3. Газодиффузионное разделение изотопов	146
5.6.4. Центрифугирование	148
5.6.5. Организация цеха разделения изотопов	150
6. ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УРАНА UO_2	152
6.1. Оксиды урана	152
6.2. Фазовые отношения в системе уран – кислород	152
6.2.1. Область $UO_2-UO_{2,25}(U_4O_9)$	154
6.3. Поведение UO_2 при окислении	157
6.3.1. Пирофорность и стабильность в процессе хранения	157
6.4. Анализ физико-химических процессов, протекающих при газовой конверсии UF_6	159
6.4.1. Термодинамический анализ получения UO_2	159
6.4.2. Конверсия UF_6 в кислородно-водородном пламени (гесо-процесс)	161
6.5. Получение UO_2 через промежуточную стадию осаждения полиураната аммония (АДУ-процесс)	163
6.5.1. Полиуранаты аммония, их структура и свойства	164
6.5.2. Теоретические основы осаждения полиуранатов аммония из фторидных систем. Особенности выделения полиуранатов аммония из фторидных растворов	165
6.6. Влияние условий осаждения на свойства полиуранатов аммония	167
6.6.1. Влияние условий осаждения на размер кристаллитов полиуранатов аммония	167
6.6.2. Образование агрегатов и агломератов в процессе осаждения полиураната аммония	168
6.7. Термическое разложение полиуранатов аммония	168
6.8. Влияние условий осаждения полиураната аммония на свойства порошка UO_2	170
6.9. Технологические схемы получения керамической UO_2 по АДУ-процессу	172
6.9.1. Разработка сводной технологической схемы изготовления таблеток	172
6.9.2. Описание общей схемы	173
6.9.3. Описание технологической схемы подготовки пресспорошка	176
7. ТЕХНОЛОГИЯ СПЕКАНИЯ	179
7.1. Аппаратурно–технологическая схема производства таблеток из диоксида урана	179
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	186

ВВЕДЕНИЕ

«Сердце» ядерного реактора – активная зона, которая содержит ядерное топливо. В состав ядерного топлива должны входить делящиеся ядра. Практический интерес представляют только четыре делящихся изотопа: ^{235}U , ^{233}U , ^{239}Pu , ^{232}Th и ^{241}Pu . Изотоп ^{235}U является единственным естественным нуклидом, который делится под действием тепловых нейтронов, остальные получаются в результате превращений, индуцированных нейтронами.

Материалы ядерного топлива подвергаются превращениям как до их введения в реактор, так и после использования. Получение топлива – производственный процесс, который включает добычу урановой руды, доведение ее до необходимого химического состава с последующей химической очисткой и в зависимости от обстоятельств изотопным обогащением и получение топливных материалов требуемой формы и размера.

Топливо, применяющееся в ядерных реакторах, может быть в металлическом состоянии, в виде керамических соединений (оксиды, карбиды, нитриды и др.), твердых растворов (металлических, металлокерамических, карбокерамических, керамических, виброкерамических) жидкостей или газов. Керамическое топливо (оксиды, карбиды, нитриды U, Pu, Th) является менее ценным по сравнению с металлическим с точки зрения ядерных и термических свойств, однако оно более устойчиво к излучению и высокой температуре. Диспергированное топливо было разработано в связи с ростом достижений в области реакторов, в частности с ростом плотности мощности в активной зоне и рабочей температуре теплоносителя.

Роль урана в топливно-энергетическом цикле

Развитие цивилизации в XXI веке связывается с дальнейшим прогрессом в области атомной энергетики. Именно атомная энергетика будет определять не только рост экономики отдельных стран, но и глобальное поступательное развитие всей человеческой цивилизации.

Основным источником получения ядерной энергии является уран.

Топливо-энергетический цикл представляет собой совокупность связанных производств, которые можно объединить в четыре стадии общего технологического процесса.

Первая стадия – приготовление ядерного топлива: добыча урана, обогащение, получение уранового концентрата и гексафторида урана, разделение изотопов, изготовление топливных композиций, твэлов.

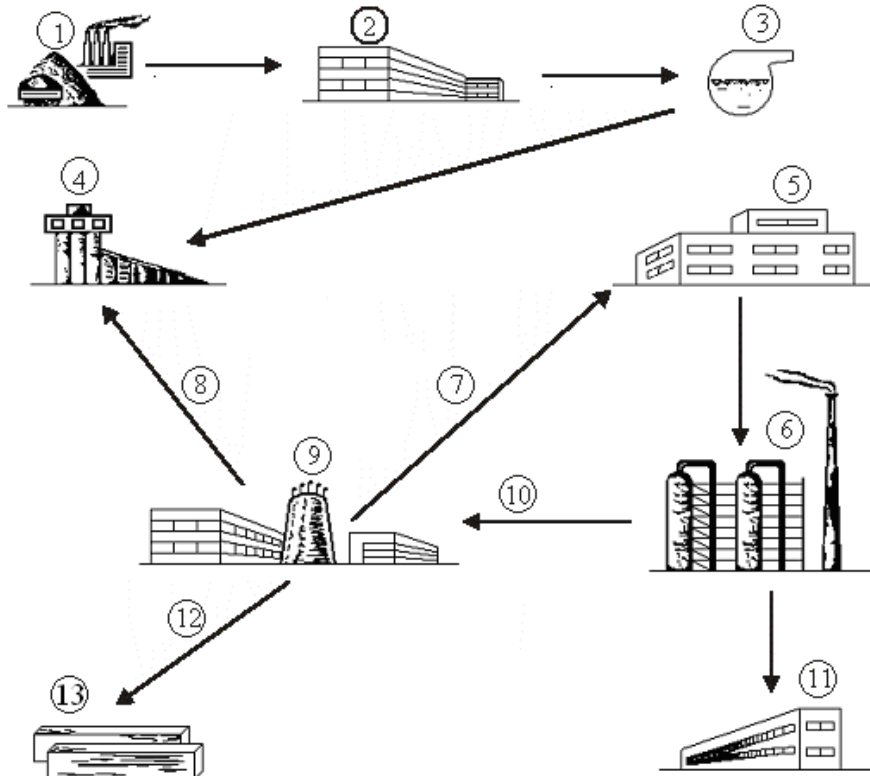


Рис. 1. Схема ядерно-энергетического топливного цикла
 1 – урановый рудник (руда и концентраты); 2 – обогатительные фабрики (U_3O_8);
 3 – превращение U_3O_8 в UF_6 ; 4 – обогащение ^{235}U ;
 5 – превращение UF_6 в UO_2 и изготовление топливных сборок;
 6 – реактор; 7 – плутоний (в виде PuO_2); 8 – регенерированный уран;
 9 – завод по переработке топлива; 10 – обработанное топливо;
 11 – обработка низкоактивных отходов и захоронение;
 12 – твердые высокоактивные отходы; 13 – хранилище высокоактивных отходов

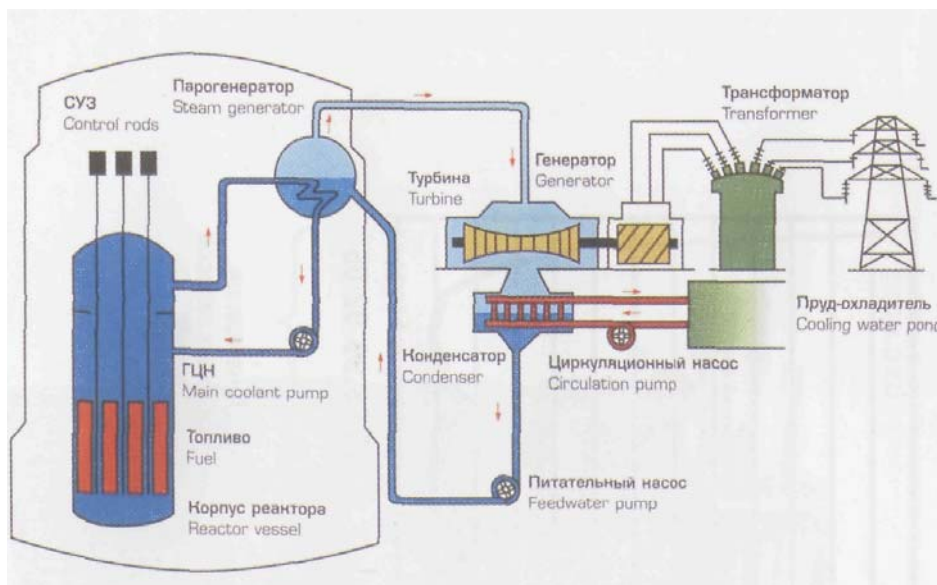


Рис. 2 Схема получения электрической и тепловой энергии

Вторая стадия – сжигание ядерного топлива в реакторах.

Третья стадия – выдержка отработанного ядерного топлива и его транспортирование к месту регенерации.

Четвертая стадия – регенерация отработанного ядерного топлива (в замкнутых циклах), извлечение ценных компонентов, рефабрикация топлива, переработка и захоронение отходов.

Общая схема топливно-энергетического цикла представлена на рис. 1.

На рис. 2 представлена замкнутая схема получения и использования энергии с применением ядерного реактора.

Ядерные топливные материалы

Ниже перечислены делящиеся и воспроизводящие ядерные топливные материалы:

Делящиеся материалы



Воспроизводящиеся материалы



Основным ядерным топливом является ^{235}U , который встречается в природе в ограниченном количестве. Изотопный состав природного урана приведен в табл. 1.

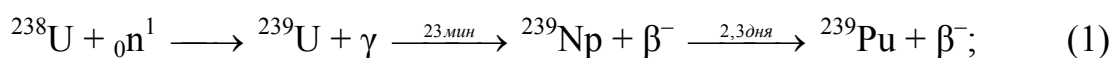
Таблица 1

Изотопный состав природного урана

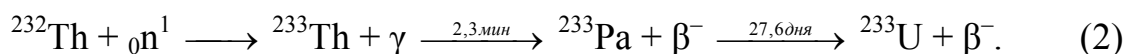
Массовое число	Массовое содержание, %	Масса изотопа, а.е.м.	Период полураспада, лет
234	0,0058	234,0409	$2,60 \cdot 10^5$
235	0,720	235,0439	$8,50 \cdot 10^8$
238	99,274	238,0508	$4,51 \cdot 10^9$

^{233}U (период полураспада $1,6 \cdot 10^5$ лет) и ^{239}Pu (период полураспада 24 360 лет) являются искусственными делящимися материалами, которые можно получить в процессе захвата нейтронов воспроизводящими материалами, т. е. ^{232}Th и ^{238}U соответственно. Приведенные ниже ядерные реакции не только описывают получение изотопов, но и являются основой топливных циклов ядерных энергетических реакторов:

уран-плутониевый топливный цикл или цикл на смешанном уран-плутониевом топливе:



торий-урановый топливный цикл



Эти ядерные реакции могут протекать при нейтронном облучении в реакторе. Фактически в большинстве ядерных энергетических реакторов в настоящее время используется топливо в виде обогащенного ${}^{235}\text{U}$ или смешанное уран-плутониевое топливо, образующееся в уран-плутониевом топливном цикле. Торий-урановый топливный цикл еще хорошо не разработан, поскольку в этом топливном цикле продукт ядерных превращений ${}^{232}\text{U}$, испускающий интенсивное γ излучение, и нейтроны высоких энергий, образующиеся по реакции (a, n) на легких элементах, требуют дистанционной переработки топлива. Концентрацию изотопа ${}^{235}\text{U}$ можно повысить с помощью газодиффузионного процесса или процесса центрифугирования для получения топлива, слегка обогащенного ${}^{235}\text{U}$ для легководных энергетических реакторов или сильно обогащенного для исследовательских реакторов. ${}^{239}\text{Pu}$ (часто смешанный с ${}^{240}\text{Pu}$ и ${}^{241}\text{Pu}$, также образующихся в результате нейтронного облучения и выделяющихся наряду с ${}^{239}\text{Pu}$ в процессе переработки топлива) применяется в качестве топлива быстрых реакторов-размножителей.

Природный уран можно использовать как топливо газоохлаждаемых и тяжеловодных (с тяжеловодным замедлителем) реакторов с низкой плотностью энерговыделения.

Керамическое и дисперсионное ядерное горючее

Соединения урана, плутония, тория с неметаллами (кислородом, углеродом, азотом и др.), имеющие высокую температуру плавления, значительную плотность горючего материала, низкое сечение захвата, стойкость в условиях облучения, обычно объединяют в одну группу – керамическое ядерное топливо. Керамическое ядерное топливо находит все более широкое применение, особенно для высокотемпературных реакторов. Применяемые материалы можно разбить на три основные группы. Первая группа включает керамику на основе оксидов урана, тория, плутония или их смеси. Применяют также смеси оксидов делящихся и неделяющихся материалов. Ко второй группе относятся неокисные керамические материалы: карбиды, нитриды, сульфиды, фосфиды и другие соединения урана, плутония, тория, их смеси, а также смеси их с другими соединениями, не содержащими делящихся нуклидов. К третьей группе относят керамические материалы, диспергированные в графитовой или иной матрице. Дисперсной фазой (ядерным горючим) могут быть любое соединение урана, плутония, тория или их смеси.

Диоксид урана. Из оксидных материалов самое широкое применение нашел диоксид урана. Диоксид урана является тугоплавким оксидом (температура плавления его равна $2800\text{ }^\circ\text{C}$) темно-коричневого

цвета. Следует отметить, что температура плавления диоксида урана зависит от ее стехиометрического состава. Коэффициент теплового расширения диоксида урана в интервале температуры 299–1273 К составляет $10,52 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

Механические свойства диоксида урана зависят от метода изготовления и температуры испытаний. Сопротивление разрушению при комнатной температуре значительно ниже, чем при высокой. Диоксид урана стехиометрического состава, хрупкая при 1273 К, становится пластичнее при 1873 К. Компактная UO_2 нестехиометрического состава пластически деформируется при 1073 К. Прочность диоксида урана на сжатие составляет 420–980 МПа.

Плотность UO_2 составляет $10,97$ г/см³ ($18,5$ г/см³ для урана и $13,6$ г/см³ для карбида урана). Несмотря на низкую плотность делящихся атомов, для современных тяжеловодных реакторов CANDU топливо используется в необогащенном состоянии. UO_2 имеет кубическую кристаллическую решетку и может накапливать избыточное число атомов кислорода в кристаллической решетке при высоких температурах.

Дополнительные атомы кислорода влияют на свойства диоксида урана: в частности, ползучесть, спекание и скорость диффузии увеличиваются при отклонении от стехиометрического состава.

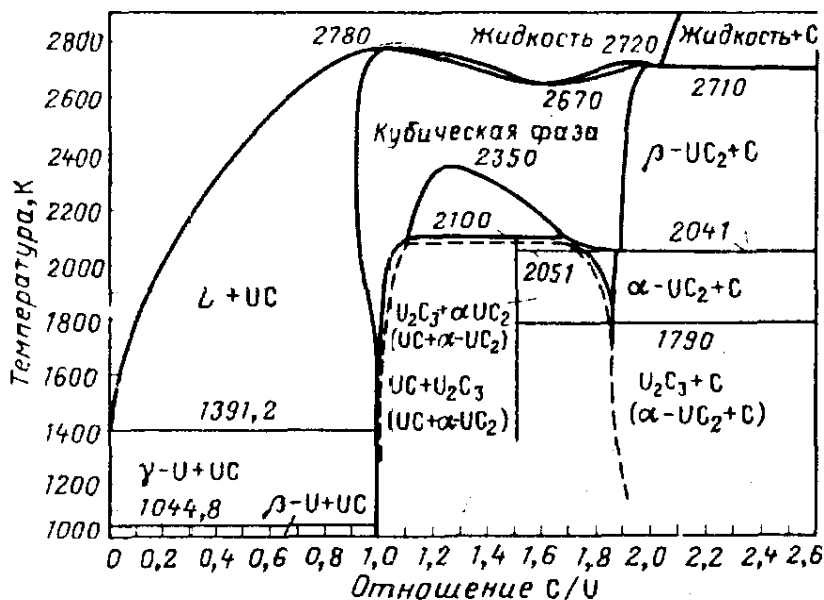


Рис. 3 Фазовая диаграмма U – C (L – жидкость):
штриховая кривая – диаграмма метастабильного состояния, отсутствует U_2C_3

Обычно топливо используют в виде таблеток. Однако с целью возможного упрощения технологии изготовления твэлов и улучшения эко-

номических показателей их производства изучают виброуплотненное топливо и гранулированное топливо с различными покрытиями.

Существенным недостатком диоксида урана является ее низкая теплопроводность, составляющая для 873 и 1273 К 0,033 и 0,026 Д ж/(см·с·град). Это обуславливает при эксплуатации высокие температурные градиенты по сечению и может явиться причиной растрескивания и даже расплавления UO_2 . Во избежание этого изделия из диоксида урана обычно стремятся делать возможно меньшей толщины.

Неоксидные топливные материалы. В качестве ядерного горючего могут использоваться карбиды делящихся материалов.

Карбиды урана

Уран образует два вида карбидов, имеющих практический интерес – это UC и UC_2 . Как следует из диаграммы состояния (рис. 3), UC плавится при 2780 °С, а UC_2 при 2720 °С. U_2C_3 образуется перитектоидной (в твердом состоянии) реакцией при 2100 °С. Плутоний и торий образуют подобные соединения, которые с карбидами урана образуют твердые растворы. С практической точки зрения UC или $(Pu, U)C$ представляет интерес как топливо для быстрых реакторов, а UC_2 или $(U, Th)C_2$ рассматривают в качестве топлива для высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов (HTGR). Карбиды имеют два основных преимущества перед оксидом: во-первых, плотность атомов урана в них выше (для UC она равна 12,97 г/см³ для UC_2 – 11,68 г/см³, а для UO_2 – 9,65 г/см³) и, во-вторых, их теплопроводность значительно выше (примерно в 10 раз) теплопроводности оксидов. Благодаря этому топливо имеет более благоприятные нейтронные (бридерные) характеристики, а также более низкие температурные градиенты.

Необходимо отметить, что кислород и азот хорошо растворяются в UC , замещая углерод. Поэтому при получении карбидов это необходимо учитывать. Часто при рассмотрении состава карбидов за основу принимают углеродный эквивалент, т. е. содержание углерода, кислорода и азота считают суммарным. UC и $(U, Pu)C$ получают карботермическим восстановлением оксидов UO_2 или $(U, Pu)O_2$. Порошки UO_2 или $(U, Pu)O_2$ смешивают с определенным количеством порошка углерода и прессуют в таблетки. Реакция карбидизации происходит при нагреве таблеток до температуры 1400–1500 °С. Для удаления образующегося CO нагрев производят либо в вакууме, либо в потоке аргона. После этой операции таблетки либо плавят в дуговых электрических печах (в настоящее время этот способ применяется редко), либо измельчают, затем просеивают и прессуют в таблетки заданных размеров. Спекуют таблетки обычно при 1500 °С в чистом аргоне.

Нитриды урана

Из трех соединений урана с азотом (UN , U_2N_3 , UN_2) наибольший интерес для использования в качестве ядерного горючего представляет мононитрид урана. Совместимость мононитрида урана со многими материалами выше, чем монокарбида урана. Мононитрид имеет достаточно высокую теплопроводность. Хорошо сопротивляется деформации при высокой температуре, обладает высокой радиационной стойкостью. Мононитрид урана стоек в деаэрированной воде до 523 К, в щелочных металлах до 1073 К, в органических теплоносителях до 623К. С алюминием, сплавами циркония и нержавеющей сталью мононитрид урана совместим соответственно до температуры 673, 873 и 1573 К. При нагревании до температуры выше 1973 К мононитрид разлагается. Повышение давления азота замедляет этот процесс. Так, при давлении азота 10^{-5} МПа температура разложения мононитрида урана 2353 К. Для полного предотвращения разложения вплоть до температуры плавления давление азота должно быть увеличено до 0,25 МПа.

Перечисленные соединения представляют в настоящее время практический интерес, но производство ядерного топлива для энергетических реакторов основано на диоксиде урана. Именно диоксид урана является основным предметом рассмотрения в данной книге

Вопросы для контроля

1. Сколько степеней окисления урана вы знаете ?
2. Атомный номер элемента урана в периодической системе ?
3. Какой изотоп урана не входит в состав природного урана ?

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПОЛИЭЛЕМЕНТНЫХ РУД

В промышленности используют два основных способа подземного выщелачивания (ПВ) урана: сернокислотный, широко применявшийся в СССР (в основном на рудах с невысоким содержанием связанной углекислоты), и бикарбонатный с окислителем, широко распространенный в США. В настоящее время разработаны и внедряются: слабосернокислотная технология ПВ урана из руд с повышенной карбонатностью; практически без-реагентная технология – с использованием бикарбоната природных вод и окислителя (технического кислорода, атмосферного кислорода); сернокислотная технология ПВ с использованием окислителя (кислорода) на стадии закисления и карбонатная технология ПВ с сильным окислителем – газообразным хлором.

Высокая эффективность способа ПВ привела к снижению требований промышленности к качеству уранового сырья (например, минимальное бортовое содержание урана в рудах для способа ПВ обычно принимается 0,01 % и, по-видимому, может быть снижено до 0,005 %, тогда как для месторождений, обрабатываемых горным способом, минимальное бортовое содержание урана в рудах чаще всего составляет 0,03 %). Это, в свою очередь, позволило принципиально по-новому подойти к проблеме извлечения из недр ряда важных полезных ископаемых, в частности скандия, рения, иттрия, ряда лантаноидов, молибдена и других элементов, находящихся в единых с ураном водоносных горизонтах и содержащихся в рудах в низких концентрациях меньших, чем установлено требованиями промышленности для горного способа их добычи.

Геологические и гидрогеологические условия локализации полиэлементного оруденения на экзогенных эпигенетических меторождениях преимущественно благоприятны для добычи полезных компонентов подземным выщелачиванием, что обусловлено;

- самой спецификой экзогенного эпигенетического рудообразования, в процессе которого кислородсодержащие воды по пути фильтрации извлекают полезные компоненты из вмещающих пород продуктивного горизонта или пород областей питания, которые осаждаются (концентрируются) при смене геохимических условий на восстановительном или нейтральном геохимических барьерах в форме, благоприятной для выщелачивания водными растворами кислот или солей щелочных металлов, и в определенной последовательности, то есть в природных условиях осуществляется

своеобразный цикл гидрометаллургического передела, подготавливающий элементы к последующему этапу ПВ;

- компактным расположением в едином водоносном горизонте эпигенетических концентраций редких и рассеянных элементов относительно уранового оруденения и друг друга, что определяет возможность разработки их в основном через единые системы технологических скважин;
- приуроченностью рудных концентраций к горизонтам хорошо проницаемых гравийно-песчаных пород, что определяет возможность фильтрационного режима их выщелачивания.

1.1. Термодинамические предпосылки

Теоретической основой оценки физико-химических условий процесса ПВ полезных компонентов – молибдена, рения, урана, селена, ванадия, скандия, иттрия, некоторых лантаноидов – являются термодинамические расчеты полей преобладания их соединений в жидкой и твердой фазах с выделением благоприятных геотехнологических режимов для их выщелачивания.

Необходимые для расчетов константы заимствованы из справочников. Eh-pH диаграммы (диаграммы Пурбэ) или диаграммы C_{me} -pH (C_{me} – концентрация компонента) составлены для стандартных условий ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$). Средние концентрации этих элементов в растворах ПВ (соответственно 80, 0,3, 100, 150 и 200 мг/л). Для того чтобы понять, как составляются диаграммы Пурбэ, приводятся теоретические представления.

1.1.1. Величины pH и Eh водных растворов

Вода как слабый электролит в малой степени подвергается ионизации с возникновением ионно-молекулярных комплексов, образованных устойчивыми ковалентными ионами H_3O^+ и OH^- , в результате которой устанавливается равновесие



описываемое уравнением

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad (1.2)$$

где, K_w – ионное произведение воды ($K_w = 10^{-14}$ при $22\text{ }^\circ\text{C}$).

При изменении температуры K_w изменяется в широких пределах (табл. 1.1). Ионное произведение воды при данной температуре является постоянным не только для чистой воды, но и для разбавленных водных растворов. Это позволяет количественно оценить активную реакцию

среды на основе показателя рН как отрицательного логарифма концентрации (активности) водородных ионов (табл. 1.2).

Таблица 1.1

Ионное произведение воды при разных температурах

Температура, °С	$K_w 10^{14}$	pK_w	$\sqrt{K_w} 10^7$	Температура, °С	$K_w 10^{14}$	pK_w	$\sqrt{K_w} 10^7$
0	0,13	14,89	0,36	60	12,6	12,9	3,5
5	0,21	14,68	0,46	70	21	12,68	4,6
10	0,36	14,15	0,59	80	34	12,47	5,8
15	0,58	14,24	0,76	90	52	12,28	7,2
20	0,86	14,78	0,93	100	74	12,13	8,6
25	1,27	13,90	1,13	120	125	11,90	11
30	1,89	13,73	1,37	140	180	11,75	13
35	2,71	13,57	1,65	160	250	11,60	16
40	3,80	13,42	1,95	180	320	11,50	18
50	5,6	13,25	2,4	200	400	11,40	20

1.2. Окислительно-восстановительные реакции

1.2.1. Степень окисления

Основой всех электрохимических процессов являются окислительно-восстановительные реакции протекающие в водной среде, изучение которых начинается с освоения понятия «степень окисления» и навыков быстрого определения степеней окисления элементов в соединениях.

Степенью окисления элемента в соединении называется его стехиометрическая валентность, взятая со знаком плюс или минус в соответствии с общепринятым делением элементов на электроположительные (знак плюс) и электроотрицательные (знак минус).

Другое часто встречающееся определение: **степенью окисления элемента называется условный заряд его атома, вычисленный из предположения, что вещество состоит из ионов.** Это определение имеет тот недостаток, что, несмотря на оговорку об условности, невольно закрепляет неправильное представление об ионном строении веществ. В действительности чисто ионных связей не бывает, а реальные заряды атомов в веществах (эффективные заряды) далеко не равны их степеням окисления.

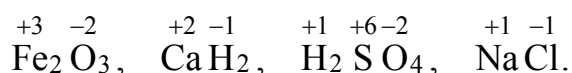
Третье определение: **степенью окисления элемента в веществе называется число электронов, смещенных от атома этого элемента (при положительной степени окисления), или к атому этого элемента (при отрицательной степени окисления), вследствие поляризации химической связи.**

Ни одному из этих определений невозможно отдать предпочтения: желательно знать все, так как они раскрывают смысл этого понятия в полном объеме.

Степень окисления элемента в веществе определяется по правилам, которые являются следствием рассмотренных определений этого понятия.

1. В простых веществах степень окисления элементов равна нулю.
2. Водород в большинстве соединений имеет степень окисления +1, но в соединениях с металлами (гидридах) она равна -1.
3. Кислород в большинстве соединений находится в степени окисления -2, но в пероксидах его степень окисления равна -1.
4. Фтор во всех соединениях имеет степень окисления -1.
5. Металлы в соединениях имеют положительную степень окисления, причем, щелочные металлы всегда +1, металлы второй группы (кроме ртути) всегда +2, алюминий всегда +3.
6. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле, или формульной единице вещества равна нулю, а в ионе - заряду иона.

Степень окисления указывается над символом атома арабской цифрой со знаком плюс или минус впереди, например:



Степень окисления следует отличать от заряда иона, который указывается справа цифрой со знаком позади (но цифра 1 не ставится), например: Fe^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NH_4^+ .

Встречаются соединения, в которых трудно определить знак степени окисления элемента, например, соединения двух неметаллов. В таких случаях сравнивают электроотрицательность элементов, входящих в данное соединение.

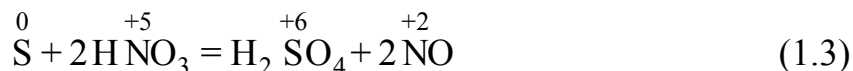
Электроотрицательность характеризует свойство атомов притягивать валентные электроны. Она выражается относительным числом в шкале, где за единицу принята электроотрицательность лития. В соединениях элемент с большей электроотрицательностью имеет отрицательное значение степени окисления, а его партнер по химической связи - положительное.

Электроотрицательность является периодическим свойством. Электроотрицательность элементов главных подгрупп в периодах увеличивается, например: $\text{Li}(1,0) - \text{Be}(1,5) - \text{B}(2,0) - \text{C}(2,5) - \text{N}(3,0) - \text{O}(3,5) - \text{F}(4,0)$, а в группах уменьшается, например: $\text{F}(4,0) - \text{Cl}(3,0) - \text{Br}(2,8) - \text{I}(2,5)$. У элементов побочных подгрупп (все они являются металлами) электроотрицательность равна 1,5...1,8. Электроотрицательность водорода равна 2,1.

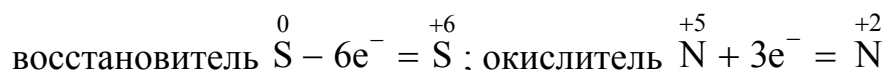
1.2.2. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степени окисления всех или части элементов, входящих в состав взаимодействующих веществ.

Так, например, для реакции



процессы отдачи и присоединения электронов можно записать следующими электронными схемами:



Однако следует знать, что такие схемы условны, так как в большинстве окислительно-восстановительных реакций отдельные атомы электронов не отдают и не присоединяют. Изменение степени окисления элементов является результатом изменения состава и строения всех веществ, участвующих в реакции.

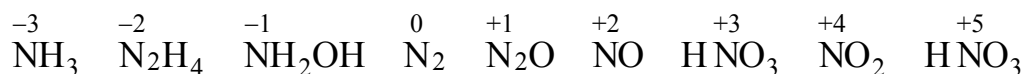
1.2.3. Окислители и восстановители

Восстановителем называется вещество, в состав которого входит элемент, повышающий степень окисления. Окислителем называется вещество, в состав которого входит элемент, понижающий степень окисления при протекании окислительно-восстановительной реакции.

С точки зрения электронной теории, окислением называют процесс *отдачи* электронов. Вещество, *присоединяющее электроны* и вызывающее таким образом окисление другого вещества, называется **окислителем**. Окислителями являются большинство неметаллов (галогены, кислород, сера и др.), многие кислородосодержащие кислоты (HNO_3 , HClO_4 , HClO_3 , HClO_2 , HClO , H_2SO_4 , H_2SeO_4) и их соли; соединения металлов в высших положительных степенях окисления (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2FeO_4 , NaBiO_3 и др.).

Восстановлением, согласно электронной теории, называют процесс *присоединения* электронов. Вещество, *отдающее электроны* (и этим вызывающее восстановление другого вещества), называется **восстановителем**. Восстановителями являются металлы, соединения металлов в низших степенях окисления (FeSO_4 , SnCl_2 , CrCl_3 , MnSO_4 и др.), некоторые неметаллы (H_2 , C , Si), соединения неметаллов в отрицательных степенях окисления (NaH , NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , H_2S , HI , KI и др.); соединения неметаллов в немаксимальных положительных степенях окисления (SO_2 , H_2SO_3 , K_2SO_3 , HNO_2 , NaNO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_2 и др.).

Многие вещества в зависимости от партнёра по реакции и условий её проведения могут быть как восстановителями, так и окислителями. Способность многих веществ быть как восстановителями, так и окислителями, в зависимости от партнера по реакции, называется их *окислительно-восстановительной двойственностью*. Например, в ряду соединений, расположенных по возрастанию степени окисления азота:

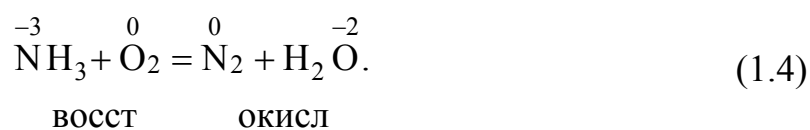


аммиак обладает только восстановительными свойствами, так как в его составе азот находится в крайней отрицательной степени окисления, которая может только повышаться. Азотная кислота, наоборот, обладает только окислительными свойствами, так как азот в ней находится в крайней положительной степени окисления, которая может только понижаться. Остальные вещества, в которых азот находится в промежуточных степенях окисления, обладают окислительно-восстановительной двойственностью. Таким образом, **окислительно-восстановительной двойственностью обладают вещества, в состав которых входят элементы в промежуточных степенях окисления.**

1.2.4. Метод электронного баланса

Определение стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций проводят двумя методами: электронного баланса и полуреакций.

По методу электронного баланса сначала находят окислитель, восстановитель и элементы в их составе, у которых изменяется степень окисления, например:

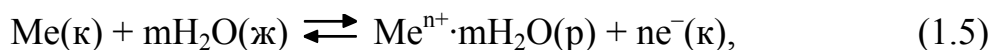


1.2.5. Электроды и электродные потенциалы

Электродом является металл, металлический сплав или другой электропроводный материал (например, графит), находящийся в контакте с электролитом. Электрод осуществляет электрическую связь электролита с внешней цепью, а иногда является и участником электрохимического процесса.

Наиболее распространенными электродами являются металлы, находящиеся в растворах своих солей. Они называются электродами первого рода.

Между металлическим электродом и раствором устанавливается химическое равновесие



которое для химически активных металлов смещено вправо (часть атомов с поверхности металла переходит в раствор в виде гидратированных катионов), а для малоактивных – влево (часть катионов соли встраиваются в кристаллическую решетку поверхностного слоя металла). В результате электроды из активных металлов заряжаются отрицательно, а из малоактивных – положительно.

Отрицательный заряд поверхности активного металла притягивает к себе катионы металла, они скапливаются около поверхности, образуя двойной электрический слой. Такой же двойной электрический слой возникает около поверхности малоактивного металла, к которой притягиваются анионы из раствора. На рис. 1 схематически показан механизм образования двойного электрического слоя в случае активного (цинк) и малоактивного (медь) металла.

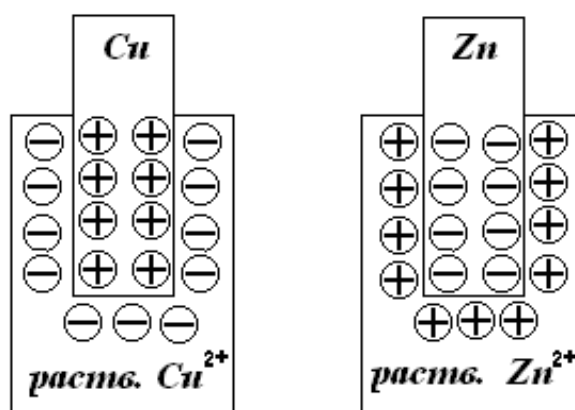


Рис. 1.1. Образование двойного электрического слоя при нахождении металла в растворе своей соли

Разность электростатических потенциалов внутри двойного электрического слоя, т. е. между металлом и раствором, называется электродным потенциалом металла. Его обозначение φ , единица измерения – вольт (В).

1.2.6. Стандартный водородный электрод

Определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно, поэтому на практике его измеряют путем сравнения со стандартным электродом. В качестве стандартного обычно используется водородный электрод (рис. 2).

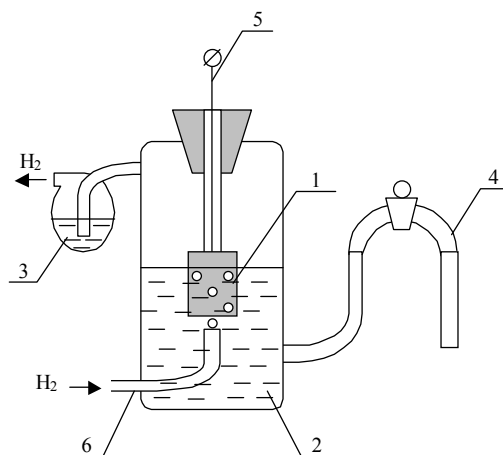


Рис. 1.2. Схема водородного электрода (полуэлемента)
 1 – платинированный платиновый электрод; 2 – раствор кислоты;
 3 – гидрозатвор; 4 – электролитический ключ;
 5 – токоподвод; 6 – барботирующее устройство

Водородный электрод изготовлен из пористой платины, погруженной в раствор серной кислоты с концентрацией H^+ -ионов, равной 1 моль/л. Через раствор пропускается газообразный водород, который адсорбируется на платине. Таким образом, поверхность платинового электрода насыщается водородом и электрод становится фактически водородным. Между ним и раствором кислоты устанавливается равновесие:



потенциал которого принимается равным нулю.

Для измерения электродного потенциала электрод соединяется с водородным электродом по схеме, показанной на рис. 3.

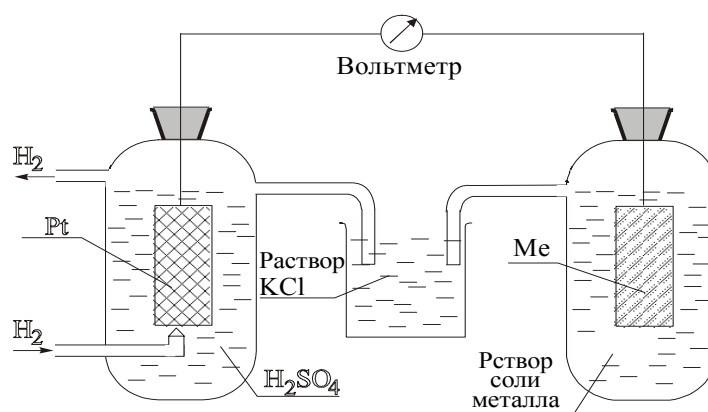


Рис. 1.3. Схема измерения стандартного электродного потенциала

Измерение проводят при стандартных условиях: температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ (298 К), давлении газообразных веществ $1,013 \cdot 10^5$ Па, концентра-

ции ионов в растворах 1 М. Измеренные таким образом электродные потенциалы называются стандартными и обозначаются E_0 (читается: «Е-нулевое»).

1.2.7. Электрохимический ряд напряжений металлов

Металлы, расположенные по возрастанию стандартных электродных потенциалов, образуют электрохимический ряд активности металлов, который также называется рядом напряжений. Ряд напряжений представлен в табл. 2. Уравнения электродных процессов приведены в таблице в краткой форме: без участия молекул воды и гидратированных ионов.

Таблица 1.2

Стандартные электродные потенциалы металлов

Металл	Уравнение электродного процесса	φ° , В	Металл	Уравнение электродного процесса	φ° , В
Li	$\text{Li} - e^- = \text{Li}^+$	-3,05	Tl	$\text{Tl} - e^- = \text{Tl}^+$	-0,34
K	$\text{K} - e^- = \text{K}^+$	-2,92	Co	$\text{Co} - 2e^- = \text{Co}^{2+}$	-0,28
Ba	$\text{Ba} - 2e^- = \text{Ba}^{2+}$	-2,91	Ni	$\text{Ni} - 2e^- = \text{Ni}^{2+}$	-0,25
Sr	$\text{Sr} - 2e^- = \text{Sr}^{2+}$	-2,89	Mo	$\text{Mo} - 3e^- = \text{Mo}^{3+}$	-0,20
Ca	$\text{Ca} - 2e^- = \text{Ca}^{2+}$	-2,87	Sn	$\text{Sn} - 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	-0,14
Na	$\text{Na} - e^- = \text{Na}^+$	-2,81	Pb	$\text{Pb} - 2e^- = \text{Pb}^{2+}$	-0,13
La	$\text{La} - 3e^- = \text{La}^{3+}$	-2,52	H_2	$\text{H}_2 - 2e^- = 2\text{H}^+$	0,00
Mg	$\text{Mg} - 2e^- = \text{Mg}^{2+}$	-2,36	Ge	$\text{Ge} - 4e^- = \text{Ge}^{4+}$	+0,04
Sc	$\text{Sc} - 3e^- = \text{Sc}^{3+}$	-2,08	Bi	$\text{Bi} - 3e^- = \text{Bi}^{3+}$	+0,22
Be	$\text{Be} - 2e^- = \text{Be}^{2+}$	-1,85	Sb	$\text{Sb} - 3e^- = \text{Sb}^{3+}$	+0,24
Al	$\text{Al} - 3e^- = \text{Al}^{3+}$	-1,66	Cu	$\text{Cu} - 2e^- = \text{Cu}^{2+}$	+0,34
Ti	$\text{Ti} - 2e^- = \text{Ti}^{2+}$	-1,63	Tc	$\text{Tc} - 2e^- = \text{Tc}^{2+}$	+0,40
Zr	$\text{Zr} - 4e^- = \text{Zr}^{4+}$	-1,53	Ru	$\text{Ru} - 2e^- = \text{Ru}^{2+}$	+0,45
U	$\text{U} - 4e^- = \text{U}^{4+}$	-1,40	Os	$\text{Os} - 2e^- = \text{Os}^{2+}$	+0,70
Mn	$\text{Mn} - 2e^- = \text{Mn}^{2+}$	-1,18	Ag	$\text{Ag} - e^- = \text{Ag}^+$	+0,80
V	$\text{V} - 3e^- = \text{V}^{3+}$	-0,84	Rh	$\text{Rh} - 3e^- = \text{Rh}^{3+}$	+0,80
Zn	$\text{Zn} - 2e^- = \text{Zn}^{2+}$	-0,76	Hg	$\text{Hg} - 2e^- = \text{Hg}^{2+}$	+0,85
Cr	$\text{Cr} - 3e^- = \text{Cr}^{3+}$	-0,74	Pd	$\text{Pd} - 2e^- = \text{Pd}^{2+}$	+0,99
Fe	$\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$	-0,44	Pt	$\text{Pt} - 2e^- = \text{Pt}^{2+}$	+1,19
Cd	$\text{Cd} - 2e^- = \text{Cd}^{2+}$	-0,40	Au	$\text{Au} - 3e^- = \text{Au}^{3+}$	+1,50

Ряд напряжений характеризует восстановительные свойства металлов в водных растворах: **в ряду напряжений восстановительные свойства металлов уменьшаются, а окислительные свойства их катионов увеличиваются.**

Из этого свойства ряда напряжений вытекают два следствия:

- 1) каждый металл способен вытеснить (восстановить) из растворов солей те металлы, которые имеют большее значение электродного потенциала;
- 2) металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы, могут вытеснить водород из растворов кислот: соляной и разбавленной серной.

Восстановительные свойства металлов характеризуются не только их электродными потенциалами, но также ионизационными потенциалами. Но последовательность расположения лития, натрия, кальция и многих других металлов в ряду напряжений не совпадает с той последовательностью, которая определяется увеличением их ионизационных потенциалов, например:

Металлы:	Li	Ca	Na
$E_0(\text{В})$	-3,05	-2,87	-2,71
Металлы:	Na	Li	Ca
$I_1(\text{В})$	5,14	5,39	6,11

Это несоответствие объясняется тем, что ионизационный потенциал характеризует процесс образования свободных катионов из свободных атомов металла, а электродный потенциал – процесс образования гидратированных катионов из атомов кристаллической решётки металла. Во втором случае процесс сопровождается поглощением энергии на разрушение кристаллической решётки (образование катионов) и выделением энергии при гидратации катионов. Чем меньше энергия кристаллической решётки и больше энтальпия гидратации, тем легче образуются гидратированные катионы и тем отрицательнее величина электродного потенциала. В частности, литий и кальций находятся в ряду напряжений левее натрия как раз потому, что энергия гидратации их ионов значительно больше энергии гидратации катионов натрия.

1.2.8. Уравнение Нернста

При условиях, отличающихся от стандартных, электродные потенциалы вычисляются по уравнению Нернста:

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \quad (1.7)$$

где E_0 – стандартный электродный потенциал металла (В); R – молярная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)); T – температура (К); n – число электронов в уравнении электродного процесса; F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль = 96500 А·с/моль); Ox_1 Red_1 – молярная концентрация окисленной и восстановленной формы вещества в растворе.

Для установления связи между рН и Eh используют соотношение между ионной и молекулярной формами водорода

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]} \quad (1.8)$$

При $E_0 = 0$ для $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ получим упрощенное выражение

$$Eh = 0,029 \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]} \quad (1.9).$$

Применив водородный показатель рН и введя отрицательный логарифм давления молекул водорода,

$$rH_2 = -\lg[H_2],$$

получим

$$Eh = 0,029 (rH_2 - 2pH).$$

Откуда

$$rH_2 = Eh / 0,029 + 2pH \quad (1.10)$$

Расчетное значение rН характеризует изменение окислительно-восстановительных условия водной среды в зависимости от рН, в то время как оценка среды по значениям Eh можно проводить лишь при одинаковых рН. Кисотно-основное и окислительно-восстановительное равновесие определяют по диаграммам Пурбэ.

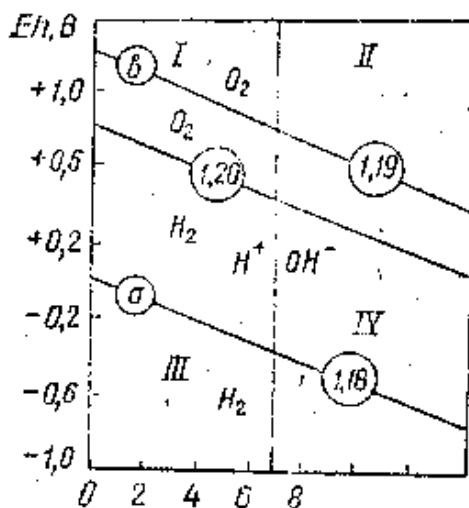


Рис. 1.4. Диаграмма Пурбэ, характеризующая водные растворы по значениям рН и Eh:
 I – кислая II окислительная среда; II – щелочная и окислительная среда;
 III – кислая и восстановительная среда; IV – щелочная и восстановительная среда

1.3. Теоретические основы выщелачивания металлов

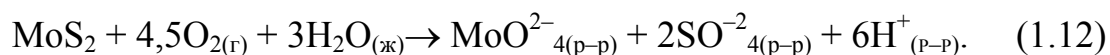
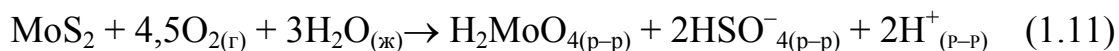
Рассмотрено пять типов геотехнологических обстановок (режимов): 1 – сернокислотная с окислителем ($C_{SO_4} = 10^{-1}M$; $pH = 1-3,5$; $Eh = 0,5-0,8$ В); 2 – сернокислотная без окислителя ($C_{SO_4} = 10^{-1}M$; $pH = 1-3,5$; $Eh = 0,25-0,45$ В); 3 – щелочная карбонатная с окислителем ($C_{SO_4} = 10^{-1,5}M$; $pH = 7-9$; $Eh = 0,05-0,2$ В и более); 4 – щелочная карбонатная без окислителя ($C_{SO_4} = 10^{-1,5}M$; $pH = 8-10$; $Eh = 0,1$ В и более); 5 – щелочная сульфидная ($C_{SO_4} = 0,2M$; $pH = 12-13$; $Eh = -0,6...-0,7$ В). Расчеты выполнены без учета ионной силы растворов, поправка на которую может лишь расширить поля жидких фаз соединений. При идентичности параметров полей жидких фаз соединений и геотехнологических обстановок соответствующие им режимы являются благоприятными для выщелачивания конкретных полезных компонентов, при совпадении параметров их геотехнологических обстановок с полями твердых фаз соединений режимы неблагоприятны для выщелачивания.

Рассмотрим отдельно физико-химические условия выщелачивания поливалентных и моновалентных элементов из руд экзогенных эпигенетических месторождений.

1.3.1. Поливалентные элементы

При разработке геотехнологических режимов выщелачивания полезных компонентов этой группы (молибден, рений, уран, ванадий, селен) необходимо учитывать, что их рудные эпигенетические концентрации связаны с восстановительным геохимическим барьером. Рассмотрим поливалентные элементы в последовательности, противоположной порядку их восстановительного осаждения, то есть в последовательности их возможного перехода в раствор ПВ при окислении.

Взаимодействие выщелачивающих растворов с дисульфидом *молибдена* происходит согласно уравнениям реакций:



Для реализации этих реакций помимо благоприятных кинетических факторов требуется только присутствие окислителя. Благоприятными для подземного выщелачивания молибдена являются в основном сернокислотный и карбонатный режимы с окислителем (первая и третья геотехнологические обстановки), параметры которых при сернокислотном способе идентичны полям жидких фаз гидромolibдат-иона $HMoO_4^-$ и молибденовой кислоты H_2MoO_4 , а при карбонатном способе – поли-

молибдат-иона MoO_4^{2+} , что наглядно видно на Eh-pH диаграмме при совмещении областей геотехнологических обстановок с полями жидких фаз соединений (рис. 1.5). Пятая геотехнологическая обстановка (щелочная сульфидная) для ПВ молибдена неблагоприятна, на диаграмме ее область расположена в поле твердых фаз.

Взаимодействие выщелачивающих растворов с дисульфидом *рения* происходит согласно уравнению реакции

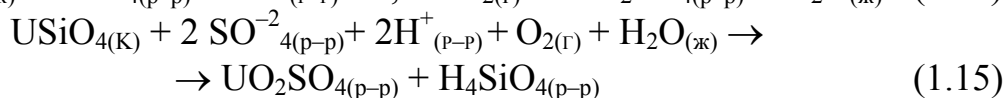
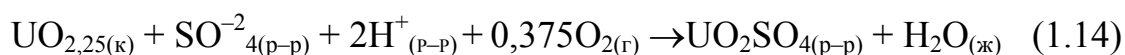


Термодинамически эта реакция, как и при выщелачивании молибдена, не зависит от щелочности или кислотности среды, и для ее реализации помимо благоприятных кинетических факторов требуется только присутствие кислорода или иных окислителей. Наиболее благоприятны для подземного выщелачивания рения в основном сернокислотная и карбонатная с окислителем геотехнологические обстановки, расположенные в обширном поле перренат-иона ReO^-_4 (рис. 1.6). Рений в этих условиях можно извлекать из руд вместе с ураном и молибденом. Кроме этого, для выщелачивания рения в качестве благоприятной может рассматриваться также пятая геотехнологическая обстановка, где вероятно извлечение металла из руд растворами сульфид-гидросульфида натрия.

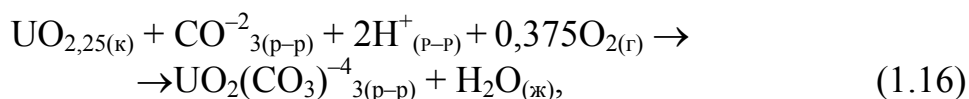
Уран – основной полезный компонент на рассматриваемых месторождениях в настоящее время. Вопросы геотехнологии ПВ наиболее разработаны для этого элемента. В зависимости от минерального состава вмещающих пород и типа рудной минерализации для выщелачивания урана используют кислотный способ (водные растворы серной кислоты) и карбонатный (бикарбонатный) способ (водные растворы карбоната-бикарбоната натрия, аммония и др.), в качестве окислителей применяют кислород, пероксид водорода, трехвалентное железо.

Получены первые результаты по испытанию слабокислотной (pH = 3–4) с окислителем технологии на рудах с повышенной карбонатностью.

Взаимодействие сернокислотных рабочих растворов с оксидами и силикатами U(IV) описывают уравнениями реакций:



Аналогичным образом при бикарбонатном выщелачивании:



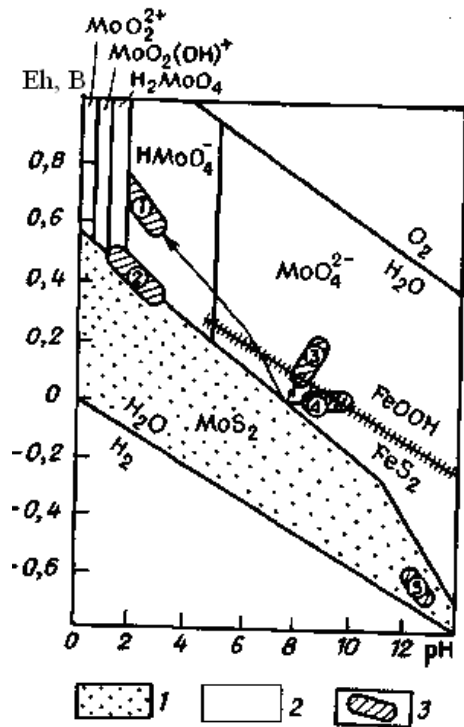
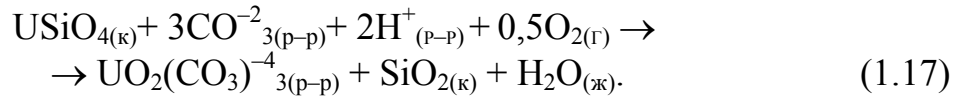


Рис. 1.5. Eh-pH диаграмма полей преобладания соединений молибдена при $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$, $C_{\text{SO}_4} = 10^{-1}\text{ M}$; $C_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$; $C_{\text{Mo}} = 10^{-1,5}$ ($\sim 100\text{ мг/л}$):
 1 – поля твердых фаз; 2 – поля жидких фаз;
 3 – поля геотехнологических обстановок

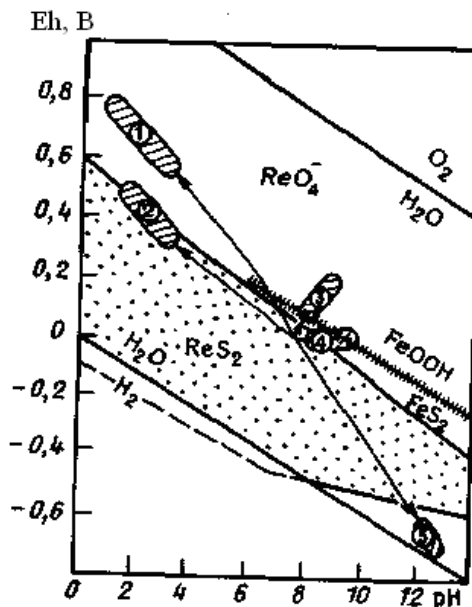
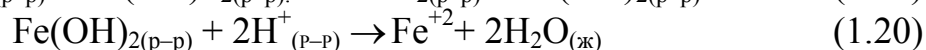
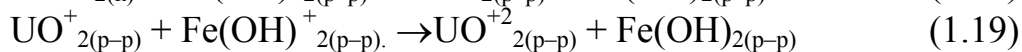
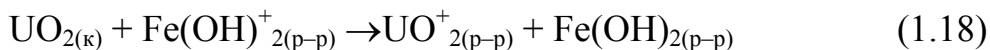


Рис. 1.6. Eh-pH диаграмма полей преобладания соединений рения при $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$, $C_{\text{SO}_4} = 10^{-1}\text{ M}$; $C_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$; $C_{\text{Re}} = 10^{-5,8}$ ($0,3\text{ мг/л}$)

В кислой среде одним из окислителей U(IV) могут выступать гидролизированные формы трехвалентного железа FeOH^{+2} , $\text{Fe}(\text{OH})^+_{2}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})^{+4}_{2}$ и в меньшей степени – ионы Fe^{+3} . Процесс окисления оксидов урана в кислой среде носит ступенчатый характер, его описывают уравнениями реакций, например:



Удовлетворительных скоростей выщелачивания урана из руд достигают при соотношениях $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} > 1$ и концентрации Fe^{+3} 0,5 г/л и выше.

Дополнительным окислителем урана в сернокислой среде является также азотная кислота, часто подаваемая с серной кислотой для пассивации. Извлечение из руд соединений шестивалентного урана происходит без окислителя как в кислой, так и в карбонатной средах.

В целом для выщелачивания урана термодинамически благоприятны три геотехнологических режима (рис. 1.7): сернокислотные с окислителем и без окислителя, области которых на Eh-pH диаграммах расположены в полях уранилсульфатных комплексов $\text{UO}_2\text{SO}_4 - [\text{UO}_2(\text{SO}_4)^{-2}]_2$, а также карбонатный с окислителем, расположенный в поле трикарбонатуранила $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{-4}]_3$; положение последнего выше линии равновесия гидрогетит-пирит определяет необходимость использования окислителя. Выход урана в раствор при использовании серной кислоты с окислителем термодинамически возможен при pH = 6,5–5,7, когда уран находится в виде дикарбонатуранила, и далее, при pH ниже 5, а без окислителя – при pH ниже 4,5...4 (см. рис. 1.7). При карбонатном способе ПВ выход урана в раствор осуществляется при pH = 7,8–8,5. В сильно щелочной восстановительной среде (пятая геотехнологическая обстановка) выщелачивание урана невозможно, что подтверждено при проведении экспериментальных работ по сульфидному выщелачиванию селена.

Расчетами установлено (рис. 1.8), что повышение температуры процесса выщелачивания урана до 50 °С по существу не меняет положения областей твердых и жидких фаз соединений, установленных для температуры 25 °С (см. рис. 1.7), то есть повышение температуры сказывается положительно только на кинетике процесса ПВ. Благоприятные геотехнологические обстановки для ПВ урана, по-видимому, одинаковы для всего диапазона температур от 25 до 50 °С.

Для случая более низких концентраций урана в растворах (10 мг/л и менее) зафиксировано исчезновение соответствующего слабокислым средам поля твердой фазы резерфордина $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{(\text{к})}$, замещающегося монокарбонатным комплексом уранила, то есть соединения урана

в этих условиях приобретают «сквозную» растворимость и не переотлагаются на подвижном нейтрализационном барьере (рис. 1.9).

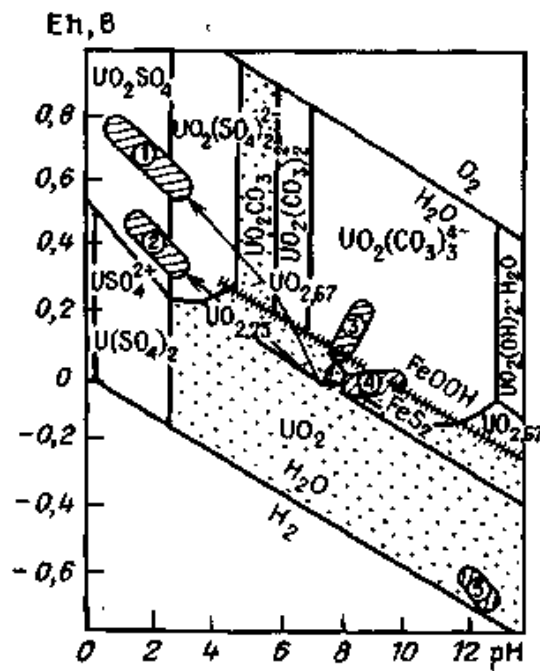


Рис. 1.7. Eh-pH диаграмма полей преобладания соединений урана при $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$, $C_{\text{SO}_4} = 10^{-1}\text{ M}$; $C_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$; $C_U = 10^{-3,5}$ ($\sim 80\text{ мг/л}$)

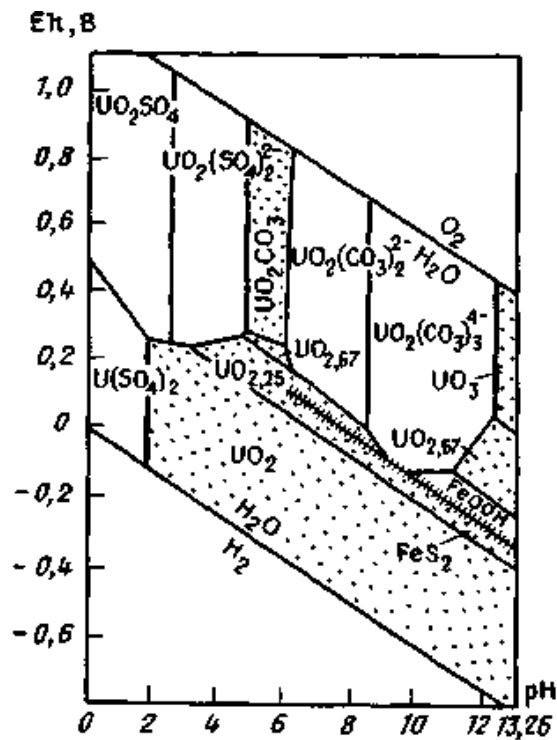


Рис. 1.8. Eh-pH диаграмма полей преобладания соединений урана при $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$. $P = 1\text{ бар}$, $C_{\text{SO}_4} = 10^{-1}\text{ M}$; $C_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$; $C_U = 10^{-3,5}$ ($\sim 80\text{ мг/л}$)

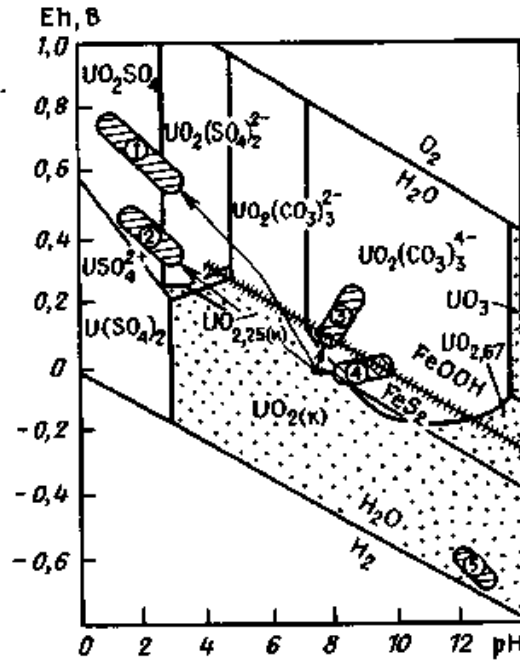
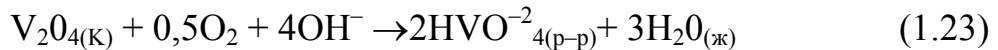
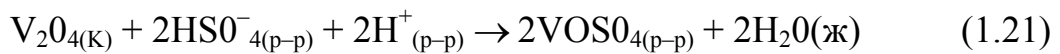


Рис. 1.9. Eh-pH диаграмма полей преобладания соединений урана при $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$, $C_U = 10^{-4,5}$; $C_{SO_4} = 10^{-1}\text{ M}$; $C_{CO_2} = 10^{-1,5}$

Взаимодействие выщелачивающих растворов с минеральными соединениями **ванадия** происходит согласно следующим уравнениям реакций:



Термодинамически благоприятны для выщелачивания ванадия три геотехнологические обстановки (рис. 1.10): сернокислотные с окислителем и без окислителя, на Eh-pH диаграммах находящиеся в поле моносульфатного комплекса $VOSO_4$, и карбонатная с окислителем, расположенная в поле дигидрованадат-иона $H_2VO_4^-$.

Сквозному извлечению ванадия в сернокислотной обстановке при $pH > 2$ препятствует наличие V_2O_5 . Выщелачивание ванадия в карбонатной среде без окислителя представляется мало перспективным из-за развития твердых фаз V_2O_4 и смеси оксидов ванадия (IV+V). Выщелачивание ванадия с использованием сульфидных растворов (пятая геотехнологическая обстановка) нереально.

Введение в расчетную систему урана приводит к исчезновению растворимых фаз ванадия в щелочной области в связи с вытеснением их уранилванадатами [например, карнотитом $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$]. Это ограничивает применение способа ПВ при ассоциации U и V главным образом сернокислотной обстановкой (рис. 1.11).

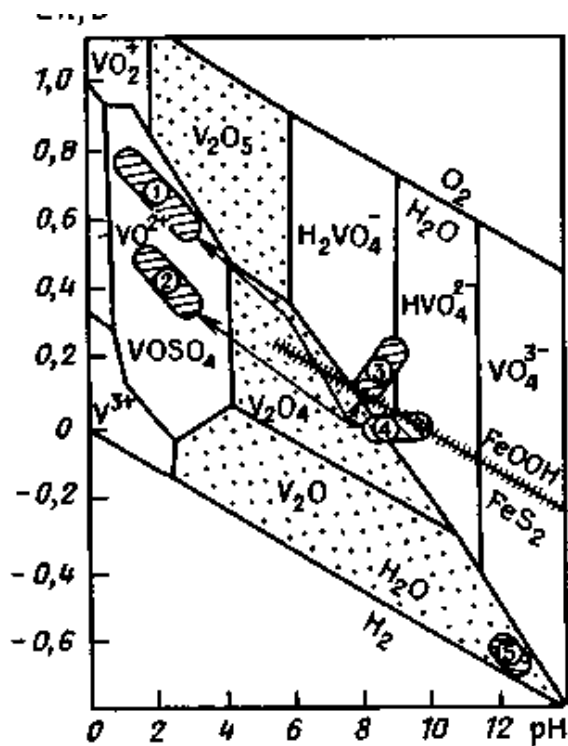


Рис. 1.10. Eh-pH диаграмма полей преобладания соединений ванадия при $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ бар}$, $C_{\text{SO}_4} = 10^{-1}\text{ М}$; $C_{\text{CO}_2} = 10^{-1.5}$; $C_V = 10^{-2.5}$ ($\sim 150\text{ мг/л}$)

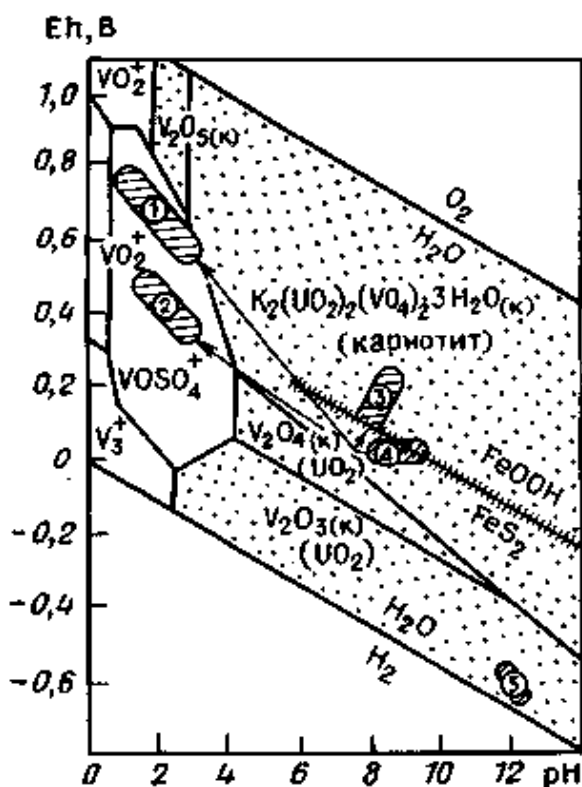
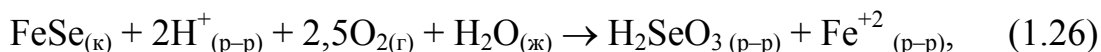
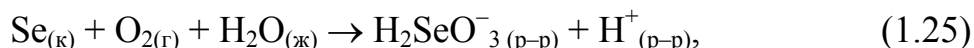
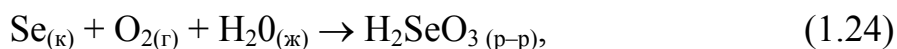


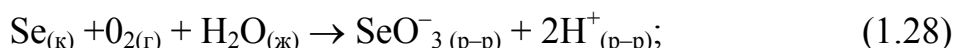
Рис. 1.11. Eh-pH диаграмма полей преобладания соединений ванадия при $C_V = 10^{-2.5}$ в присутствии урана $C_U = 10^{-3.5}$

Взаимодействие рабочих растворов с минеральными формами селена происходит согласно следующим уравнениям реакций:

- при сернокислотном выщелачивании с окислителем:



- при карбонатном выщелачивании с окислителем:



- при сульфидном выщелачивании:



Термодинамически благоприятны для выщелачивания селена три геотехнологические обстановки (рис. 1.12): сернокислотная с окислителем, находящаяся в поле недиссоциированной селенистой кислоты H_2SeO_3 и частично гидроселенит-иона HSeO_3^{-} ; карбонатная с окислителем, расположенная в полях гидроселенит- и селенит-иона; сульфидная, соответствующая полю HSe^{-} .

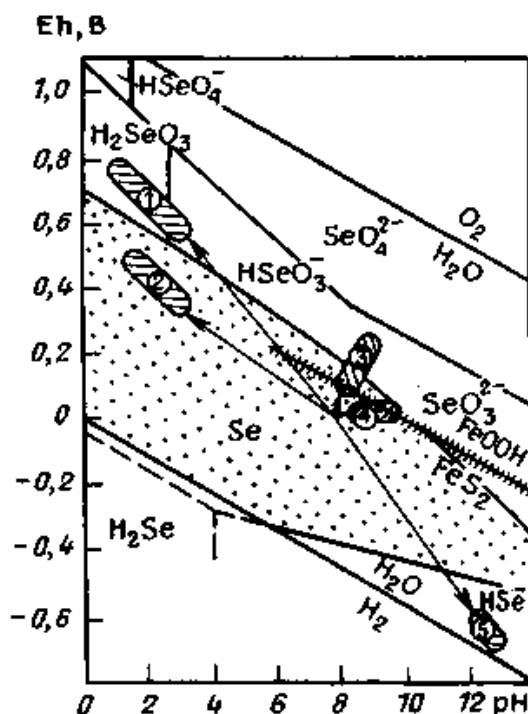
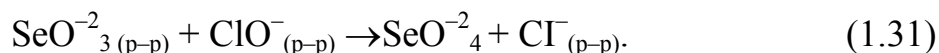
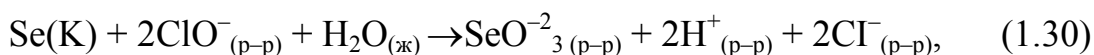


Рис. 1.12. Eh-pH диаграмма полей преобладания соединений селена при $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $P=1\text{ бар}$, $C_{\text{SO}_4} = 10^{-1}\text{ М}$; $C_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$; $C_{\text{Se}} = 10^{-2,5}$ ($\sim 250\text{ мг/л}$)

Практика экспериментальных работ показала, что такие окислители, как кислород и пероксид водорода, недостаточно эффективны для полного перевода селена в жидкую фазу из элементной формы. Более интенсивно процесс протекает при использовании сильных окислителей, например, гипохлорида, образующегося, в частности, при использовании газообразного хлора. Окисление селена в щелочной среде в этом случае описывают уравнениями реакций:

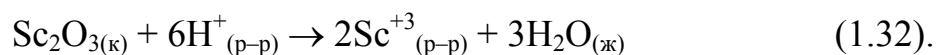


Видно, что при окислении селена гипохлоритом могут образовываться как селенит-, так и селенат-ионы. Сернокислотная и карбонатная без окислителя обстановки неблагоприятны для выщелачивания селена. То же, по-видимому, касается щелочной сульфидной обстановки, если Se представлен ферроселенитом или селенидами других металлов. Выщелачивание селена из руд полиэлементных месторождений в сернокислотном и карбонатном с сильным окислителем геотехнологических режимах вполне может быть осуществлено вместе с ураном, молибденом, рением, ванадием, а при использовании щелочной сульфидной обстановки – только с рением. Увеличение температуры процесса до 50 °С при тех же значениях остальных параметров не меняет полученных термодинамических характеристик благоприятных и неблагоприятных геотехнологических обстановок для процесса ПВ селена.

1.3.2. Моновалентные элементы

При разработке геотехнологии выщелачивания полезных компонентов моновалентных элементов необходимо учитывать, что их рудные концентрации (скандий, иттрий, лантаноиды и др.) связаны преимущественно с нейтрализационным (щелочным) барьером. Следовательно, основная роль в извлечении из недр рассматриваемых элементов должна принадлежать сернокислотному способу ПВ.

Так, растворимость оксида *скандия* резко возрастает при понижении величины pH ниже 5,0...4,5, где бикарбонатный комплекс $\text{Sc}(\text{CO}_3)_2$, характерный для близнейтральных пластовых вод, и моногидроксидный ион ScOH^{+2} , свойственный слабокислым средам, сменяются катионом Sc^{+3} . Согласно данным термодинамических расчетов концентрации этого катиона в равновесии с кристаллическим Sc_2O_3 составляют (без учета ионной силы) при pH = 4 около 30 мг/л, а при pH = 3 уже более 10 г/л (рис. 3.9). Растворению оксида Sc соответствует следующая реакция:



В близонейтральной, слабощелочной среде принципиально возможен выход скандия в технологический бикарбонатный раствор согласно уравнению реакции:

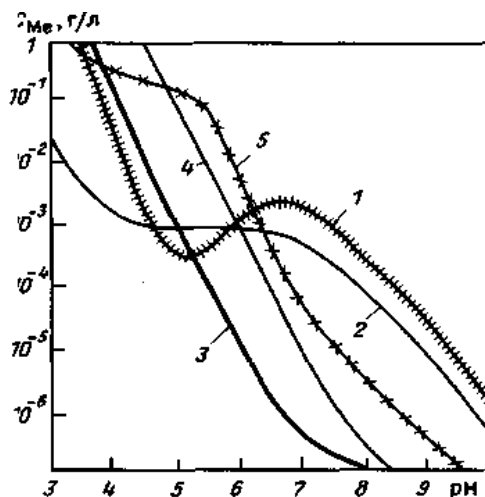
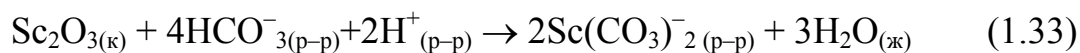


Рис. 1.13. Изменения концентраций скандия в форме Sc^{+3} , ScOH^{+2} и $\text{Sc}(\text{CO}_3)_2^-$ в равновесии со Sc_2O_3 (1); иттрия в форме YSO_4^+ в равновесии с YPO_4 и YF_3 (2); лантана в форме LaSO_4^+ и LaCO_3^+ в равновесии с LaPO_4 (3); церия в форме CeSO_4^+ в равновесии с CePO_4 ; (4) и иттербия в форме YbSO_4^+ ; и YbF_3 в равновесии с YbPO_4 (5) в зависимости от pH растворов при $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар, $C_{\text{SO}_4} = 10^{-1}$ М; $C_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$ М; $C_{\text{Me}} = 10^{-4,63}$ без учета их ионной силы

Однако в этом случае при $C_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$ М растворимость Sc_2O_3 не превышает $\sim 2,5$ мг/л, в связи с чем бикарбонатный способ ПВ для промышленного извлечения скандия из полиэлементных пластово-инфильтрационных руд должен быть признан малоэффективным.

По расчетным данным выход скандия как в кислотный, так и в бикарбонатный раствор резко повысится, если его минеральная фаза будет представлена гидроксидом $\text{Sc}(\text{OH})_3$, растворимость которого на 4 порядка выше, чем безводного оксида. Вместе с тем в случае вхождения рассматриваемого металла в кристаллическую решетку апатита или других новообразованных либо сингенетических минералов эффективность его извлечения, разумеется, резко снизится.

Сходным образом сернокислотная среда благоприятствует эффективному выщелачиванию из руд **иттрия** и **лантаноидов**. Все эти редкоземельные металлы, как указывалось выше, образуют моносulfатные комплексы MeSO_4^+ , устойчивость которых последовательно возрастает с ростом кислотности среды. Так, при $C_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5}$ М и наиболее характерных для ис-

ходных пластовых вод содержаниях фтора и фосфора снижение рН среды от 5 до 3 приводит к увеличению концентраций иттрия ($Y\text{SO}_4^+$ в равновесии с $Y\text{F}_3$) с 1 до 15 мг/л; лантана (LaSO_4^+ в равновесии с LaPO_4) – с 1 мг/л до 10 г/л, иттербия ($Yb\text{SO}_4^+$; в равновесии с $Yb\text{PO}_4$) – со 150 мг/л до 15 г/л, церия (CeSO_4^+ в равновесии с CePO_4) – с 50 мг/л почти до 100 г/л. Причем эти расчетные показатели установлены без учета возрастающего влияния ионной силы растворов (см. рис. 1.13). Однако действительный рост концентраций редкоземельных элементов в насыщенном ими серноокислотном растворе будет меньшим, так как активность основного связующего агента – фосфорной кислоты – при подкислении также увеличится.

Карбонатные комплексы лантаноидов, особенно иттрия, требуют для своего образования весьма высоких концентраций C_{CO_2} (порядка 0,1...1 М) и высокой щелочности среды (рН = 10–11). Извлечение этих элементов из пластово-инфильтрационных руд по применяемой в настоящее время бикарбонатной схеме ПВ практически неосуществимо. Вместе с тем вполне допустимо, что требуемый выход редкоземельных элементов в раствор может быть достигнут путем использования более жестких карбонатных реагентов – растворов Na_2CO_3 и K_2CO_3 , способных задавать указанные выше значения рН среды. В щелочной сульфидной геотехнологической области (растворы $\text{Na}_2\text{S}+\text{NaHS}$), не содержащей необходимого количества карбонатных и сульфатных аддендов, выщелачивание TR из руд, естественно, исключается. Таким образом, для ПВ скандия, иттрия и лантаноидов термодинамически наиболее благоприятна серноокислотная геотехнологическая область. При этом согласно выполненным расчетам при увеличении отношения Ж:Т и падении рН среды ниже 5–4,5 первыми в значительных концентрациях из числа рассматриваемых элементов могут переходить в раствор церий и иттербий, затем лантан, скандий и иттрий (см. рис. 1.13). Вместе с тем в связи с различными уровнями содержаний этих металлов в исходной твердой фазе – в пластово-инфильтрационных рудах и вмещающих породах – они могут меняться местами, уступая первенство тем элементам, которые создают наиболее существенные эпигенетические аккумуляции и соответственно находятся в легкорастворимых минеральных формах и (или) обладают более высоким кларком.

1.3.3. О возможности попутного выщелачивания из недр других полезных компонентов

В процессе подземного выщелачивания рабочие растворы реагируют не только с рассмотренными выше элементами рудных залежей, но и с рядом эпигенетических и сингенетических накоплений других металлов, а также с некоторыми породообразующими минералами. Наибольшее количество металлов переходит в раствор при кислотном

способе ПВ. Возможности карбонатного и сульфидного способов в этом отношении ограничены.

Большую группу представляют элементы, связанные с кислотной средой миграции. В нее, кроме описанных выше Sc, Y, TR, входят алюминий, кальций, магний, марганец (рис. 1.14), никель, кобальт, а также железо, фосфор, цинк, медь, частично свинец, ниобий, бериллий, кадмий, способные участвовать в пластово-инфильтрационном процессе при подкислении подземных вод, начиная уже с $\text{pH} = 7-6,5$.

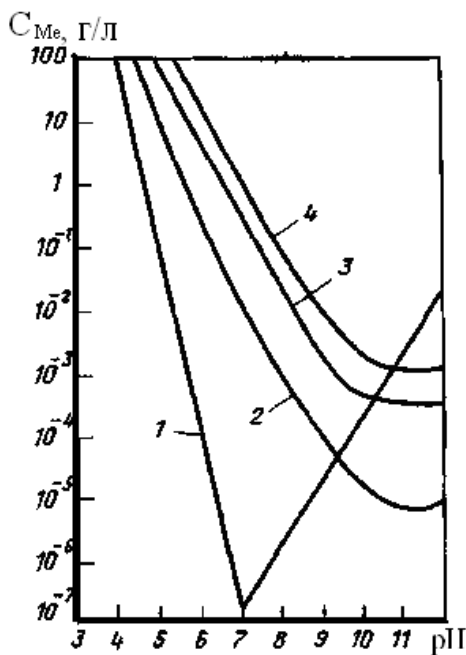


Рис. 1.14. Диаграмма выхода в раствор в зависимости от pH растворов при $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар,

$C_{\text{SO}_4} = 10^{-1} \text{ M}$; $C_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5} \text{ M}$, без учета их ионной силы.:

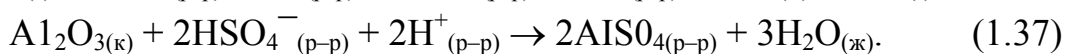
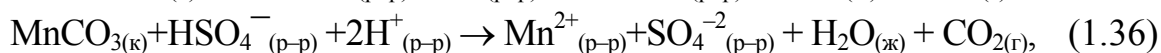
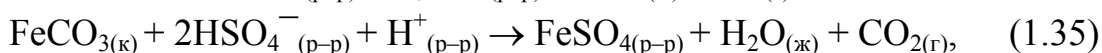
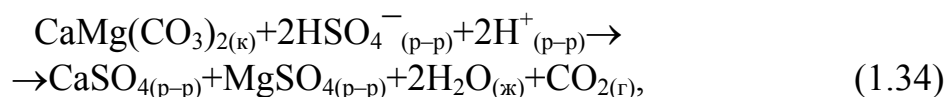
- 1 – алюминия в формах AlSO_4^+ ($\text{pH} < 7$) и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ($\text{pH} > 7$) при растворении гиббсита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 2 – марганца в формах MnSO_4 ($\text{pH} < 11,85$) и $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$ ($\text{pH} > 11,85$) при растворении родохрозита MnCO_3 (2); 3 – кальция в формах CaSO_4 ($\text{pH} < 10$) и CaCO_3 ($\text{pH} > 10$) при растворении кальцита CaCO_3 ; 4 – магния в формах MgSO_4 ($\text{pH} < 9,9$) и MgCO_3 ($\text{pH} > 9,9$) при растворении доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Если учесть, что в условиях сернокислотного ПВ масштабы подкисления среды становятся несопоставимо большими (снижение pH до 1), то приведенный перечень выщелачиваемых элементов должен быть дополнен ванадием, индием, хромом, галлием, торием, стронцием, барием, радием.

Эти металлы в сильно кислой среде при избытке ионов HSO_4^- и SO_4^{2-} образуют прочные сульфатные комплексы либо находятся в форме простых и гидроксидных катионов. Естественно, что в рассмат-

риваемой водно-солевой системе возрастут и концентрации щелочных металлов – Na, K, Li, Rb, Cs.

Концентрации магния, кальция, железа, марганца, алюминия (в форме MeSO_4) в равновесии с их минеральными карбонатными или оксидными фазами в сернокислотных технологических растворах термодинамически становятся почти неограниченными. Их переход в раствор может быть выражен уравнениями реакций:



Аналогичным образом обстоит дело с кобальтом и никелем. Согласно термодинамическим расчетам, выполненным без учета влияния ионной силы растворов, в концентрациях, превышающих 1 мг/л, в сернокислотный раствор ($\alpha_{\text{SO}_4} = 0,1 \text{ M}$) могут переходить:

- при $\text{pH} < 7,5$ – цинк (в форме ZnSO_4 , в равновесии со смитсонитом ZnCO_3 и водными сульфатами Zn);
- при $\text{pH} < 6,8$ – кадмий (в форме CdSO_4 , в равновесии с отавитом CdCO_3 и $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$);
- при $\text{pH} < 6,4$ – медь (в форме CuSO_4 , в равновесии с малахитом, азуритом и купоросом);
- при $\text{pH} < 5,3$ – свинец (в форме PbSO_4 , в равновесии с англезитом PbSO_4);
- при $\text{pH} < 4,8$ – ванадий (в форме VO_2^+ , в равновесии с парамонтрозееитом V_2O_4), и ниобий (в форме HNbO_3 , в равновесии с ферсмитом $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2$);
- при $\text{pH} < 4,5$ – бериллий (в форме Be^{2+} , в равновесии с фенакитом Be_2SiO_4);
- при $\text{pH} < 4,4$ – индий (в форме InSO_4^+ , в равновесии с джиллиндитом $\text{In}(\text{OH})_3$);
- при $\text{pH} < 3,3$ – хром (в форме Cr^{3+} , в равновесии с эсколаитом Cr_2O_3);
- при $\text{pH} < 2,9$ – галлий (в форме GaSO_4 , в равновесии с $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$);
- при $\text{pH} < 2,0$ – торий (в форме $\text{Th}(\text{OH})_3$, в равновесии с торианитом ThO_2).

Диаграммы изменения растворимости наиболее устойчивых минеральных соединений Cd, Zn, Cr, In и Si представлены на рис. 1.15, 1.16.

Концентрация в насыщенном растворе бария, связанного в комплекс BaSO_4 , в широком диапазоне значений pH составляет 5,75 мкг/л.

В ультракислой среде ($\text{pH} < 2,5$) в связи со сменой господствующего сульфатного аниона гидросульфатным эта концентрация возрастает на порядок с понижением pH на единицу. По-видимому, аналогичным образом растут здесь концентрации и других тяжелых щелочноземельных элементов – стронция и радия.

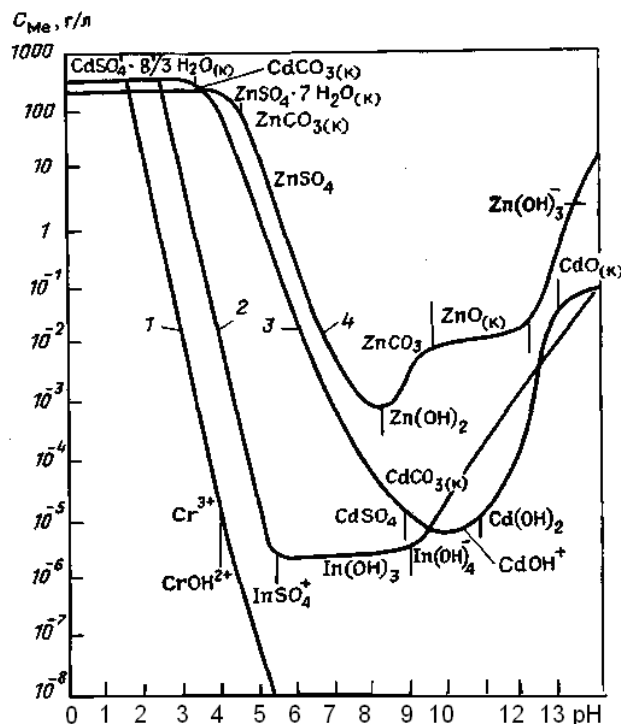


Рис. 1.15. Диаграмма изменения растворимости в зависимости от pH растворов при $\alpha_{\text{SO}_4} = 10^{-1} \text{ M}$, $\alpha_{\text{SO}_4} = 10^{-1,5} \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{C}$, $P = 1 \text{ бар}$ без учета их ионной силы.
 1 – наиболее устойчивых минеральных фаз хрома в форме эсколаита CrO_3 ;
 2 – индия в форме джиллиндита $\text{In}(\text{OH})_3$; 3 – кадмия в формах $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} < 3,15$), отавита CdCO_3 ($\text{pH} = 3,15-12,8$) и монтелонита CdO ($\text{pH} > 12,8$);
 4 – цинка в формах моренозита $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} > 4,4$), смитсонита ZnCO_3 ($\text{pH} = 4,4-9,6$) и цинкита ZnO (преобладает при $\text{pH} > 9,6$)

Понятно, что степень интенсивности выхода в раствор перечисленных металлов будет определяться не только термодинамическими пределами растворимости их наиболее устойчивых минеральных фаз, но и содержаниями этих металлов во вмещающих песчаных породах, наличием их легко выщелачиваемой эпигенетической добавки, кинетикой процесса растворения исходных минеральных компонентов и т. д.

Согласно расчетам, выполненным на основе имеющихся термодинамических констант, на снижение pH среды практически не реагируют серебро, олово, висмут, сурьма, вольфрам, золото, платина (последние два – в отсутствие органических кислот), а также важнейший породообразующий компонент – кремнекислота (в отсутствие избытка фтора).

К элементам, относительно инертным при сернокислотном ПВ пласто-во-инфильтрационных руд, могут быть отнесены также германий, цирконий, гафний (рис. 1.17) и, вероятно, тантал, растворимость оксидов которых возрастает при снижении $pH < 1$, то есть в относительно концентрированных кислотах. Диоксид титана увеличивает свою растворимость, начиная с $pH < 2$, и в связи с высоким кларком этого металла его содержания могут достигать сотых долей миллиграмма в 1 л технологического раствора ПВ в форме $Ti(OH)_3$.

Выше графика растворимости указаны равновесные твердые фазы, ниже преобладающие формы нахождения меди в растворах. В случае бикарбонатного процесса ПВ технологические растворы могут дополнительно извлекать из пород те элементы, которые (помимо урана и редких земель) образуют карбонатные комплексы: свинец, медь, кадмий, бериллий.

Ниже кривых показаны границы преобладания форм нахождения металлов в растворах

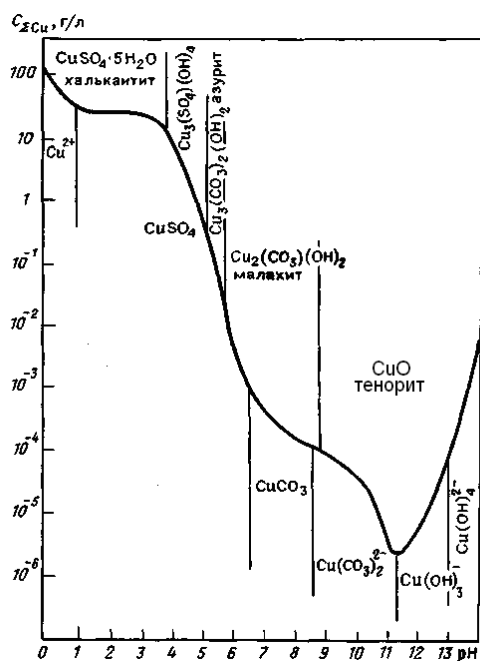


Рис. 1.16. Диаграмма изменения растворимости основных термодинамически устойчивых минеральных соединений $Cu(II)$ в зависимости от pH растворов при $\alpha_{SO_4} = 10^{-1} M$, $\alpha_{CO_3} = 10^{-1.5} M$, $T = 25^\circ C$, $P = 1$ бар без учета их ионной силы

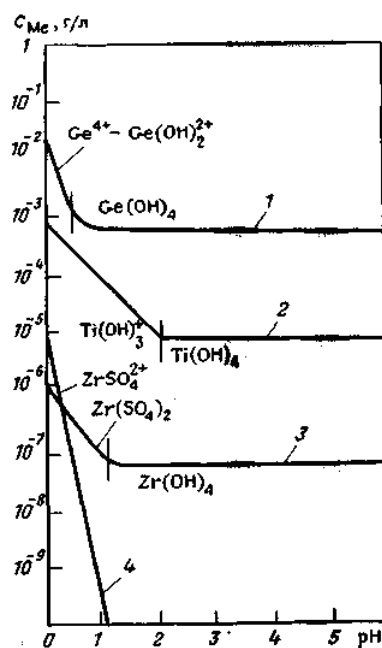


Рис. 1.17. Диаграмма изменения растворимости оксидов металлов IV группы Периодической системы Д.И. Менделеева GeO_2 (1), TiO_2 (2), ZrO_2 (3), HfO_2 (4) в зависимости от pH растворов при $\alpha_{SO_4} = 10^{-1} M$, $T = 25^\circ C$, $P = 1$ бар без учета их ионной силы

Однако, как показывают расчеты, это обогащение будет ничтожным. То же касается щелочно-сульфидного способа ПВ, который способен приводить к извлечению халькофильных элементов (Pb, Zn, Cu, Ag, Hg, Sb, As, Ni, Co и др.), в связи с образованием гидросульфидных комплексов типа $MeHS^+ - Me(HS)^-_3$, лишь при очень высоких концентрациях реагента. Однако при использовании указанного способа ПВ раствор, очевидно, резко обогатится алюминием и кремнекислотой.

Ниже и выше графика растворимости указаны преобладающие формы нахождения металлов в растворах

Ввод в рабочий сернокислотный или карбонатный раствор окислителя, обуславливающего повышение Eh водной среды, во всех случаях должен стимулировать выщелачивание из руд помимо Mo, Re, U, V, Se также теллура, палладия, комплекса халькофильных элементов, хорошо мигрирующих в кислородной обстановке в благоприятных диапазонах кислотности.

Таким образом, согласно результатам термодинамических расчетов основное количество металлов переводится в жидкую фазу при сернокислотной геотехнологической обстановке без окислителя. Сернокислотная обстановка с окислителем может позволить дополнительно извлекать из недр теллур, палладий, ряд халькофильных элементов. Карбонатная геотехнологическая обстановка в целом неблагоприятна для попутного выщелачивания большинства металлов. То же касается и щелочной сульфидной обстановки. Установленные при термодинамических расчетах благоприятные геотехнологические режимы для выщелачивания каждого из полезных компонентов подтверждены при лабораторных исследованиях и натурных опытах на участках подземного выщелачивания.

Вопросы для контроля

1. Укажите, какой минерал соответствует ураниниту?
2. Чем отличаются минералы урана уранинит от настурана?
3. Что требуется для выщелачивания рения?
4. При карбонатном выщелачивании молибдена требуется
5. При каком значении рН при проведении подземного выщелачивания вы получите уранил сульфатный комплекс?
6. В какой среде происходит выщелачивание ванадия: в кислой или щелочной? Напишите слово- кислая, щелочная.
7. Можно ли производить карбонатное выщелачивание без окислителя? да, нет
8. Можно ли производить карбонатное выщелачивание редкоземельных элементов? да, нет

2. СКВАЖИННЫЕ СИСТЕМЫ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛИЭЛЕМЕНТНЫХ РУД

Процесс подготовки пластово-инфильтрационных экзогенных эпигенетических месторождений к отработке методом ПВ через скважины с поверхности включает в себя:

- бурение технологических, наблюдательных, барражных и других скважин;
- обвязку скважин поверхностными коммуникациями и оснащение их контрольно-измерительной аппаратурой.

К процессу подготовки рудных залежей для их отработки методом ПВ относят также первую стадию закисления эксплуатационных блоков.

Непосредственно добыча урана и сопутствующих элементов заключается:

- в избирательном переводе полезных элементов рудных залежей в продуктивные растворы на месте их залегания;
- в транспортировании продуктивных растворов к установкам их переработки для извлечения из растворов полезных компонентов.

Схемы расположения технологических скважин, а также межрядные и внутрирядные расстояния между ними (т. е. системы разработки рудных залежей скважинным методом ПВ) зависят от размеров и морфологии рудных залежей в плане и разрезе рудовмещающих горизонтов, состава руд и рудовмещающих пород, фильтрационных свойств рудовмещающих горизонтов и целого ряда других параметров и должны определяться на основании соответствующих технико-экономических расчетов. Общая схема подземного выщелачивания приведена на рис. 2.1.

Накопленный опыт отработки рудных залежей пластово-инфильтрационных месторождений методом ПВ позволяет выделить основные благоприятные и осложняющие процесс ПВ факторы, которые определяют выбор систем разработки рудных залежей.

К благоприятным относят следующие факторы:

- приуроченность рудных залежей к обводненным горизонтам водопроницаемых песков необходимой мощности (до 30 м), ограниченных выдержанными по площади и мощности глинистыми водоупорами;
- инертный к воздействию растворителей состав пород рудовмещающего горизонта (для сернокислотного ПВ карбонатность до 2 % по CO_2 , глинистость до 20 %, относительно низкое содержание органики);

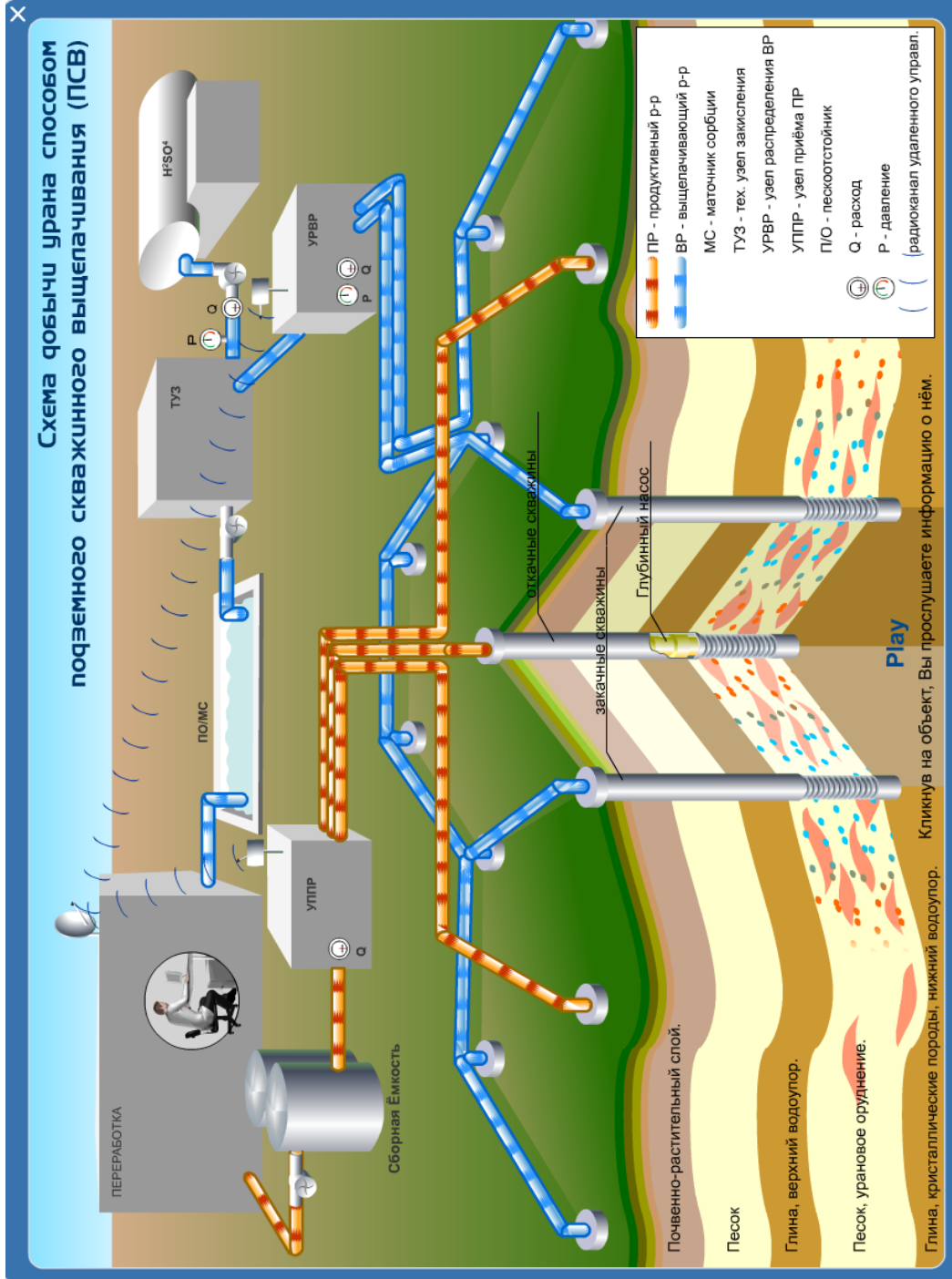


Рис. 2.1. Схема добычи урана методом подземного выщелачивания

- преобладание в рудах урановых минералов (настурана, коффинита и др.), обладающих легкой вскрываемостью;
- высокие проницаемость (более 1 м/сут), водоотдача (более 10 %) и эффективная пористость рудовмещающих песков (более 10 %);
- большая проницаемость рудных песков по сравнению с безрудными в одном рудовмещающем горизонте, напорный характер подземных вод, высокая продуктивность и одноярусность рудных залежей, расположенных на глубинах не более 200...300 м;
- устойчивый надрудный разрез и отсутствие в надрудной толще водоносных горизонтов, пригодных для водопользования.

К осложняющим относят следующие факторы:

- повышенная мощность (более 30 м) рудовмещающего водоносного горизонта и кулисообразность строения ограничивающих водоупоров с наличием в них «гидравлических окон» между рудовмещающими и безрудными водопроницаемыми горизонтами;
- для сернокислотного ПВ повышенное содержание карбонатов и других реагентоемких компонентов в породах рудовмещающих горизонтов, их повышенная глинистость;
- низкая продуктивность рудных залежей и многоярусность рудных залежей в их разрезе;
- глубокое залегание (более 50 м) статического уровня пластовых вод и малый напор подземных вод на кровлю водоносного горизонта.

Изучение указанных факторов является главной задачей геолого-гидрогеологических и геофизических служб поисково-разведочных и эксплуатационных предприятий ПВ.

2.1. Вскрытие месторождений, элементы систем и основные стадии скважинной отработки

Буровые скважины являются основным звеном в системе разработки месторождений методом ПВ, и с их помощью выполняют широкий комплекс функций:

- геологическую и эксплуатационную разведку;
- вскрытие и подготовку запасов к добыче;
- отработку запасов и управление движением технологического раствора в рудовмещающем горизонте;
- контроль за качеством и количеством откачиваемых и закачиваемых растворов ПВ в ячейки, блоки и участки;
- контроль за проведением процесса ПВ и извлечением полезных компонентов из рудной залежи;
- контроль за охраной недр и водоносных горизонтов от загрязнения.

Все буровые скважины подразделяют на технологические, барражные, наблюдательные, контрольные и разведочные.

Буровые скважины, используемые при вскрытии и отработке месторождений методом ПВ и в той или иной мере участвующие в технологическом процессе, называются *технологическими*.

Барражные скважины предназначаются для создания вертикальных или горизонтальных гидрозавес, ограничивающих растекание выщелачивающих растворов за пределы рудной залежи как в плане, так и в разрезе рудовмещающих горизонтов.

Наблюдательные скважины предназначаются для контроля за процессом ПВ в эксплуатационных блоках и растеканием технологических растворов за пределы обрабатываемых рудных залежей и эксплуатационных блоков.

Контрольные скважины бурят на обрабатываемых участках с целью контроля за полнотой извлечения полезных компонентов из недр.

Разведочные скважины бурят на всех стадиях поисково-разведочных работ – от поисковых до эксплуатационно-разведочных.

Эксплуатационные скважины непосредственно участвуют в добыче металла из недр, остальные объединяются в группу вспомогательных (т. е. непосредственно не участвующих в геотехнологическом процессе).

Основными учитываемыми единицами в структуре скважинных систем разработки пластово-инфильтрационных месторождений методом ПВ являются элементарная ячейка, эксплуатационный блок и эксплуатационный участок.

Элементарной ячейкой на объектах ПВ принято называть часть рудной залежи, обрабатываемой одной откачной скважиной в гидродинамически замкнутом режиме.

Эксплуатационный блок – часть рудной залежи, включающая в себя группу сложных эксплуатационных ячеек, характеризующихся по возможности однородным распределением запасов, геохимическим строением и вещественным составом руд и вмещающих их пород, которые одновременно вводят в отработку и обрабатывают в едином геотехнологическом режиме.

Эксплуатационный участок представляет собой группу смежных эксплуатационных блоков, имеющую самостоятельную систему контроля и управления геотехнологическим режимом процесса ПВ.

Размеры участка определяются как геолого-гидрогеологическими особенностями рудной залежи, так и техническими или организационными причинами.

Ряд эксплуатационных участков обычно объединяют в эксплуатационные поля, которые обрабатывают с помощью единой перерабатывающей продуктивные растворы установки.

В практике ПВ за последние годы для отработки рудных залежей, удаленных от центральной перерабатывающей установки рудника ПВ, было принято строительство локальных раствороперерабатывающих установок, в которых производилась десорбция урана, транспортируемого затем на центральную установку для получения более чистого промпродукта.

Отработку запасов в эксплуатационных блоках осуществляют, как правило, в три этапа (два из которых являются подготовительным и заключительным, а один – технологическим):

- вскрытие запасов, т. е. бурение и освоение скважин, обвязка их коммуникациями и оснащение контрольно-измерительной, аппаратурой;
- транспортирование к рудной залежи рабочих растворов, формирование продуктивных растворов, перемещение их от закачных скважин к откачным в объеме рудовмещающего горизонта, подъем продуктивных растворов на поверхность и далее к перерабатывающему комплексу (технологический этап);
- извлечение из них полезных компонентов, подкрепление маточных растворов реагентом и транспортирование их в эксплуатационные блоки;
- ликвидация отработанных блоков.

Технологический этап принято делить на следующие стадии: закисление рудной залежи, т. е. подготовка водоносного горизонта к формированию продуктивных растворов;

- активное выщелачивание урана, т. е. извлечение из рудной залежи полезных компонентов в продуктивные растворы;
- вытеснение остаточных урансодержащих растворов пластовыми водами или бедными (маточными) растворами.

Естественно, что такое деление выщелачивающих растворов условно, поскольку в различных зонах одного и того же блока одновременно протекают все стадии его отработки, а фиксацию моментов начала и окончания каждой стадии для блока осуществляют по выявлению в откачных скважинах продуктивных растворов.

Окончание стадии активного выщелачивания в блоке определяется необратимым снижением содержаний урана в откачном растворе ниже бортовых значений, установленных по месторождению.

В технологическом плане при сернокислотном ПВ для каждой стадии процесса устанавливается определенный режим кислотности рабочих растворов.

Так, на ряде месторождений для отработки блоков, характеризующихся незначительной карбонатностью руд и рудовмещающих пород (до 1...2 % по СО), в качестве оптимального был принят следующий режим кислотности рабочих растворов:

- на стадии закисления – 20...30 г/л (около 3–4 месяцев);

- на стадии активного выщелачивания – около 10 г/л;
- на стадии доработки в закачные скважины подавали маточный раствор после сорбции урана из продуктивных растворов без дополнительного подкисления.

В зависимости от вещественного состава руд и пород рудовмещающего горизонта принимали и другие режимы закисления и отработки рудных залежей.

Так, например, при отработке высококарбонатных руд (более 2 % по СО) наиболее приемлемыми являются слабокислотные режимы выщелачивания (около 8...10 г/л) и на стадии отработки блоков, и на стадии их закисления. На отдельных блоках и участках месторождений при отработке высококарбонатных руд применяли содовые растворы с различной концентрацией как на этапе подготовки их к выщелачиванию, так и на этапе отработки, и слабокислотные растворы (в среднем около 5 г/л) на так называемой бикарбонатной подстадии выщелачивания эксплуатационных блоков. При отработке слабокарбонатных руд использовали безреагентный способ насыщения слабокислотных растворов серной кислотой (до 2...3 г/л) кислородом воздуха.

2.2. Скважинные системы разработки месторождений

Многолетний опыт развития и совершенствования метода ПВ при отработке пластово-инфильтрационных месторождений показал, что от принятой системы разработки той или иной рудной залежи зависит ряд основных технико-экономических показателей и в первую очередь продолжительность работы эксплуатационных блоков, полнота извлечения металлов, объем горноподготовительных работ, концентрация полезных компонентов в продуктивных растворах, потери металлов за пределами эксплуатационных блоков и ряд других важных показателей.

Анализ результатов отработки эксплуатационных блоков также показал, что во многих случаях улучшение одних показателей связано с ухудшением других.

При применении систем разработки с меньшими межрядными расстояниями ускоряется отработка эксплуатационных блоков, снижаются удельные расходы кислоты, повышается концентрация урана в продуктивных растворах, но в значительной мере увеличиваются расходы на бурение скважин и их обвязку поверхностными коммуникациями. Отработка блоков с помощью рабочих растворов с повышенной концентрацией реагентов ускоряет время отработки эксплуатационных блоков, увеличивает содержание элементов в продуктивных растворах, но повышает расходы реагентов, ускоряет кольматацию фильтров и прифилтровых зон и т. д.

Одним из главных факторов при подземном выщелачивании урана является выбор растворителя. При едином генезисе месторождений, отрабатываемых способом ПВ, они различаются по своим геолого-гидрогеологическим условиям, минеральному составу руд и вмещающих пород. Каждое из них является неповторимым и уникальным. В мировой практике ПВ в настоящее время в качестве растворителя используют кислоту и бикарбонатные растворы с введением в роли окислителя кислорода.

В последние годы на ряде предприятий получили распространение кислотно-бикарбонатный или безреагентный способ выщелачивания. Существо способа состоит в использовании для карбонатсодержащих руд слабокислых растворов с кислородом воздуха. К достоинствам кислотно-бикарбонатной схемы можно отнести исключение традиционных материалов, оборудования и строительства специальных узлов по приготовлению и хранению кислотных реагентов, а также существенное снижение загрязнения окружающей среды, в том числе недр.

Учитывая изложенные ранее обстоятельства, выбор той или иной системы для отработки конкретной рудной залежи должен быть осуществлен на основе выполненных соответствующих технико-экономических расчетов и сравнения нескольких вариантов систем.

В результате анализа влияния основных природных параметров на схемы расположения скважин намечены граничные параметры применения систем разработки:

- ширина рудных залежей и глубина их залегания от поверхности;
- мощность рудовмещающих горизонтов;
- отношение мощности рудовмещающих горизонтов к мощности рудных залежей;
- коэффициенты фильтрации рудных залежей и пород рудовмещающих горизонтов;
- морфология рудных залежей в плане;
- состав руд и рудовмещающих пород в продуктивном горизонте;
- тип раствороподъема и способы закисления эксплуатационных блоков;
- отношение числа откачных скважин к закачным в эксплуатационном блоке.

Естественно, что выбранная система разработки должна в максимальной степени вписываться в контуры рудной залежи с учетом ее геологического строения независимо от геометрии контуров эксплуатационных блоков и межскважинных расстояний; формировать структуру фильтрационного потока, исключая разбавление технологических растворов законтурными пластовыми водами и потери их за контурами залежи; обеспечивать максимальное извлечение полезного компонента

из недр, возможность управления процессом ПВ, при этом выбранная система разработки должна обеспечивать оптимальную себестоимость добычи урана и сопутствующих ему элементов.

Вместе с тем этот выбор еще не означает, что в практической работе предприятия ПВ не могут быть приняты какие-либо другие варианты систем разработки в зависимости от сложившейся на данном участке ситуации, например, из-за возникшей необходимости обработать тот или иной участок системой разработки с худшими экономическими показателями, но в более короткие сроки.

В качестве примера рассмотрим варианты расположения скважин

2.2.1. Группа рядных (односкважинных) систем разработки

Главной особенностью рядных систем является отработка рудных залежей одним, двумя или более рядами универсальных скважин, через которые осуществляется попеременная откачка и закачка рабочих и продуктивных растворов. Эта группа систем универсальна. Ее можно применять для отработки рудных залежей любой формы как в плане, так и в разрезе, при любой мощности рудовмещающего горизонта, а также залежей со сложным минеральным составом руд и рудовмещающих пород. Эта группа систем малоэффективна только при наличии значительной разницы фильтрационных свойств рудной залежи и более проницаемых рудовмещающих пород.

Главными преимуществами этой группы систем являются:

- возможность создания условий для минимальных законтурных потерь выщелачивающих растворов посредством бурения наблюдательных скважин по краям рудной залежи, которые фиксируют появление продуктивных растворов на окраине рудной залежи, что дает основание начать их откачку;
- уменьшение кольматации фильтров и прифильтровых зон в процессе периодической откачки-закачки рабочих растворов при отработке залежей со сложным химическим составом, что значительно увеличивает производительность эксплуатационных блоков за счет уменьшения времени на чистку фильтров скважин и увеличения их приемистости;
- возможность применения рядной системы в качестве барражной (вертикальной гидрозавесы) по периферии эксплуатационных блоков, обрабатываемых другими системами разработки;
- возможность отработки рудных залежей с любым коэффициентом рудоносности.

К недостаткам этой группы систем относятся:

- возможность повышенного разубоживания продуктивных растворов за счет подтока законтурных пластовых вод в период откачки рабочих растворов;

- сложность регулирования подачи закачных растворов в эксплуатационные блоки (при большом числе блоков с различными вариантами систем разработки на эксплуатационном участке);
- трудность использования артезианских насосов для раствороподъема.

В группе рядных систем разработки выделено четыре варианта (рис. 2.2):

- 1) однорядная для отработки узких в плане (до 50 м) рудных тел, залегающих до глубины 300 м;
- 2) многорядная продольная для отработки рудных залежей шириной 50...150 м;
- 3) многорядная поперечная для отработки рудных залежей шириной более 150 м;
- 4) многорядная блочная для отработки рудных залежей с исключительно сложной конфигурацией и изолированных рудных залежей неправильной формы.

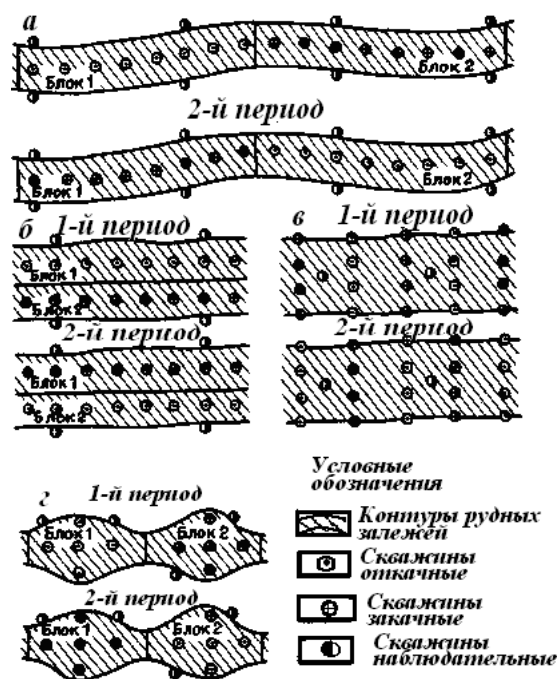


Рис. 2.2. Группа рядных (односкважинных) систем

Основными особенностями при применении рядных систем являются:

- периодическое увеличение времени закачки-откачки рабочих растворов в начальный период отработки блока (например: 1-й период – 15–20 сут; 2-й период – 30 сут и т. д.) с целью доизвлечения урана, накапливающегося во фронтальной части пульсирующего потока выщелачивающих растворов;

- бурение наблюдательных скважин по периферии отрабатываемой рудной залежи для контроля за растеканием рабочих растворов за контуры отрабатываемых рудных залежей;
- универсальные технологические скважины при обработке залежей шириной до 50 м или при использовании рядной системы в качестве барражной должны размещаться друг от друга на расстоянии не менее половины их ширины и не более 50...60 м между рядами при применении продольной или поперечной многорядных систем.

2.2.2. Группа этажных систем разработки

Применение этой группы систем целесообразно и необходимо при значениях анизотропии фильтрационных свойств рудных залежей и вмещающих пород вдоль и поперек слоистости от 1/2 до 1/10 и менее, а также при существенной разнице в проницаемости руд и вмещающих пород при соотношении коэффициентов фильтрации $K_{ф,р}/C_{ф,п} < 0,5$, так как при установке фильтров откачных и закачных скважин на руду при меньшей проницаемости рудной залежи по сравнению с рудовмещающими породами по ней будет фильтроваться не более 20...50 % рабочих растворов, тогда как их основной поток (более 50...80 %) будет фильтроваться вне рудного блока в более проницаемых безрудных породах. В таких разрезах рудовмещающего горизонта применение этой группы систем разработки ориентировочно в 1,5–2,0 раза эффективнее, чем при использовании других систем.

При этажной установке фильтров откачных и закачных скважин значительно повышается их производительность за счет более интенсивного гидродинамического взаимодействия близ-расположенных скважин разного знака (откачка-закачка растворов).

К недостаткам этой группы систем относят следующие:

- возможность каналирования выщелачивающих растворов через гравийные каналы и разломы;
- сравнительно ограниченная область применения группы этажных систем, обусловленная геолого-гидрогеологическими параметрами залегания рудных залежей [система малоэффективна при наличии в рудной залежи и рудовмещающих породах глинистых пропластков, малой мощности рудовмещающих горизонтов (менее 10...15 м), при залегании рудной залежи у кровли или подошвы рудовмещающего горизонта].

В зависимости от природных условий залегания рудных тел в этой группе систем выделено три варианта:

- 1) с *однорядным совмещенным этажным расположением* технологических скважин для отработки узких (до 50...60 м) в плане рудных залежей, расположенных на глубине до 300 м;

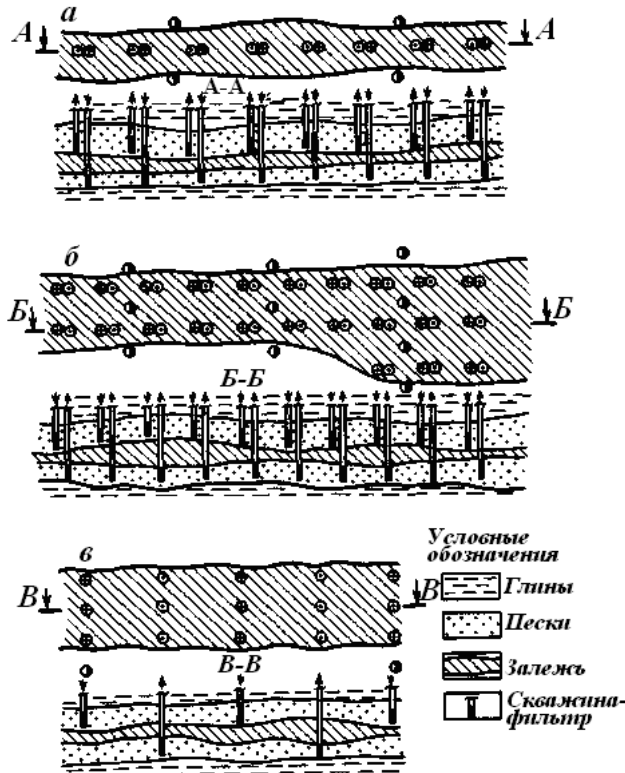


Рис. 2.3. Группа этажных систем

- 2) с квадратным совмещенным этажным расположением скважин для отработки залежей шириной более 50 м и мощностью рудовмещающего горизонта более 15 м, залегающих на глубине до 300 м;
- 3) с прямоугольным этажным расположением технологических скважин для отработки залежей шириной более 50 м и мощностью рудовмещающего горизонта в пределах 10...15 м.

2.2.3. Группы ячеистых систем

Разработка месторождений ячеистыми системами в последние годы находит все более широкое распространение как в зарубежной практике (США, Канада и другие страны), так и на ряде предприятий СНГ (Узбекистан и Казахстан), что обусловлено следующими основными причинами.

1. В результате совершенствования конструкций скважин и средств раствороподъема дебиты откачных скважин на объектах ПВ возрастают до 10...15 м³/ч и более; тогда как приемистость закачных скважин при свободной подаче в них рабочих растворов по-прежнему не превышает 2,5...5 м³/сут. Последнее обстоятельство вызывает необходимость увеличения отношения числа откачных скважин к закачным до одного к трем и более или применения повсеместно подачи закачных растворов

под соответствующим давлением. Таким образом нужно создавать специальное насосное нержавеющее стальное оборудование и оснащать скважины и растворопроводы трубами повышенной прочности, что, в свою очередь, связано со значительными дополнительными затратами и, как следствие, с повышением себестоимости 1 т добытого урана и других металлов.

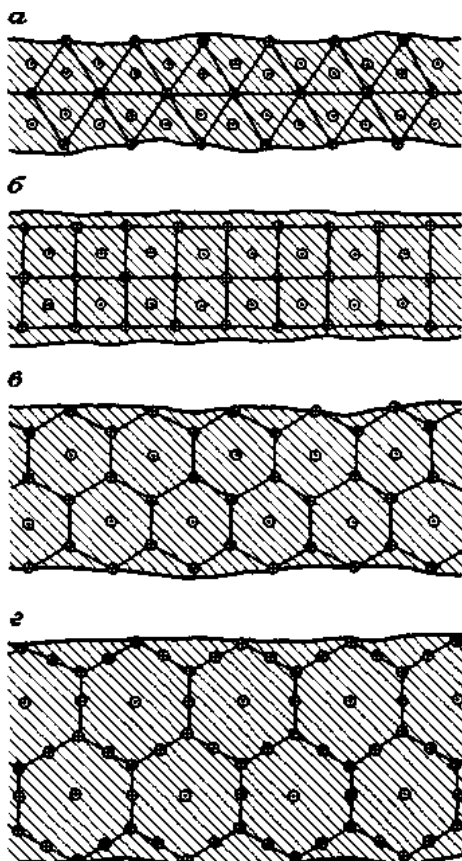


Рис. 2.4. Группа ячеистых систем

В процессе ПВ используют оба варианта увеличения объема подачи закачных растворов (подача их под давлением и увеличение отношения числа закачных скважин к откачным), которые осложняют гидродинамику процесса ПВ,

В таких условиях переход на ячеистую систему разработки рудных залежей представляется во многих случаях неизбежным и целесообразным.

2. Ячеистую систему можно успешно применять при отработке широких рудных залежей со сравнительно высокими коэффициентами фильтрации руд и вмещающих пород, когда неизбежно закисляющиеся законтурные участки эксплуатационных блоков могут быть охвачены радиально нарастающими от центра залежи к ее периферии ячейка-

ми. Пояеечное подключение участков залежи к добыче обеспечивает также быстрое вовлечение их в отработку, вследствие чего уменьшаются общие сроки отработки эксплуатационных ячеек и блоков.

3. Ячеистая система отработки рудных залежей обеспечивает всестороннее радиальное движение выщелачивающих растворов ПВ от закачных скважин к откачным, что представляется важным в условиях меняющихся в плане и разрезе гранулометрического и химического составов руд и вмещающих пород, а также при резко меняющейся анизотропии рудовмещающих горизонтов по степени водопроницаемости.

4. К преимуществам ячеистой системы разработки следует также отнести возможность отработки рудных залежей и отдельных участков со сложной морфологией в плане и разрезе рудовмещающих горизонтов, а также возможность дифференцированной отработки отдельных участков рудных залежей в зависимости от природных условий их залегания (карбонатность, продуктивность, фильтрационные свойства и др.) посредством подачи в ячейку или группу ячеек растворов соответствующего состава или концентрации.

В зависимости от размера ячеек, морфологии рудной залежи в плане и разрезе, ее природных условий залегания, а также отношения числа закачных скважин к откачным могут быть рекомендованы следующие варианты ячеистых систем разработки:

- 1) трехгранная (четырёхскважинная) с отношением числа откачных скважин к закачным менее 1:1;
- 2) четырехгранная (пятискважинная) с отношением числа откачных скважин к закачным около 1:1;
- 3) шестигранная (шестискважинная) с отношением числа откачных скважин к закачным более 1:2;
- 4) шестигранная с дополнительными закачными скважинами (тринадцатискважинная) с отношением числа откачных скважин к закачным не менее 1:5, а также другие варианты ячеистых систем с различным соотношением откачных и закачных скважин.

Наименьшие размеры этой площади наблюдают у трехгранной (четырёхскважинной) сети скважин, она составляет 57 ± 3 % общей площади ячейки. Четырёхгранная (пятискважинная) система имеет площадь 75 ± 3 %. В шестигранной (семискважинной) системе эта площадь составляет 80 %. Ячейка шестигранной сети скважин обеспечивает более полное и быстрое закисление ячейки (блока).

К недостаткам этой группы систем следует отнести значительные трудности при обвязке откачных и закачных скважин поверхностными коммуникациями, а также сложности при организации реверсирования потока продуктивных растворов.

2.2.4. Барражные системы разработки

При отработке рудных залежей скважинным методом ПВ большое значение приобретают способы ограничения растекания выщелачивающих растворов в плане и разрезе рудовмещающих горизонтов. Это связано с уменьшением количества выщелачивающего реагента, используемого для реакции с безрудными породами рудовмещающего горизонта, а также с охраной недр и водоносных горизонтов от загрязнения продуктами ПВ.

Предложены способы создания вертикальных завес (барьеров) посредством нагнетания в барражные скважины твердеющих материалов (цемент, гудрон, воск и др.).

Естественно, что создание вертикальных завес связано со значительными дополнительными затратами на бурение барражных скважин, подвозку и закачку в них твердеющего материала, на дополнительную закачку и откачку пластовых вод при отсутствии гарантий сооружения надежных завес (барьеров) по всей мощности рудовмещающего горизонта (на высоту до 20...40 м от рудной залежи). Последнее вызывает необходимость изыскания других возможностей ограничения растекания выщелачивающих растворов за контуры рудных залежей.

2.3. Отработка месторождений с ярусно залегающими рудными телами

В настоящее время имеются месторождения, на которых мощность рудовмещающих горизонтов достигает 60...70 м и в пределах которых размещаются три-четыре и более ярусов рудных тел, разделенных как надежными, так и прерывистыми водоупорами.

Естественно, что разработка таких участков связана с созданием специальных технологий их отработки как в плане, так и особенно в разрезе рудовмещающих горизонтов.

В большинстве случаев на многоярусных месторождениях наблюдается два-три ролла, представленные двумя-тремя Мешковыми и четырьмя-шестью их крыльевыми частями.

При одновременном вовлечении в разработку всех рудных залежей через серию технологических скважин, вскрывающих продуктивный горизонт на полную мощность, произойдет неравномерное извлечение урана из каждой рудной залежи с различными периодами закисления, отработки и вывода блоков из эксплуатации, что окажет отрицательное влияние на экономические показатели процесса ПВ и себестоимость 1 т добытого урана.

На таких месторождениях проектированию систем разработки рудных залежей должны предшествовать:

- тщательнейший анализ расположения рудных залежей в плане и разрезе рудовмещающего горизонта;
- выбор двух, реже трех близрасположенных залежей или их крыльев, характеризующихся близкими составом и фильтрационными свойствами руд и пород рудовмещающих горизонтов;
- анализ двух-трех оптимальных вариантов систем одновременной отработки залежей или их частей через одну серию технологических скважин с учетом дебитов откачных и приемистости закачных скважин.

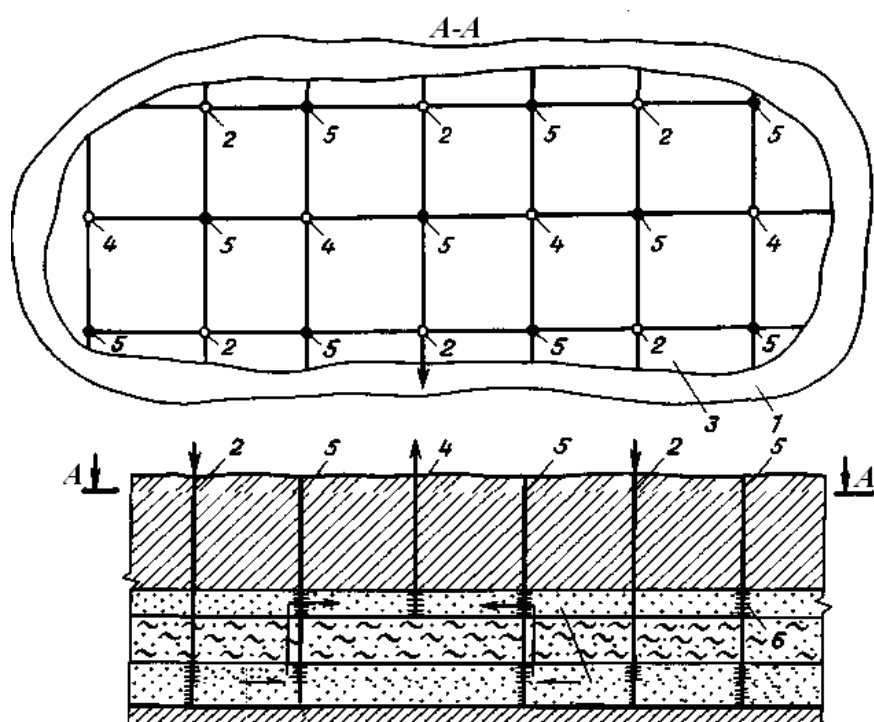


Рис. 2.4. Способ вскрытия месторождения с ярусно залегающими продуктивными горизонтами:

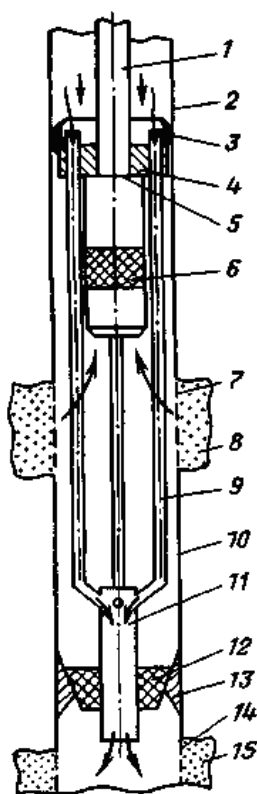
- 1 – нижний горизонт; 2 – закачные скважины на нижний горизонт;
3 – верхний горизонт; 4 – откачные скважины на верхний горизонт;
5 – скважины, соединяющие два горизонта;
6 – фильтры вспомогательных скважин; 7 – фильтр закачной скважины*

Отработку рудных тел, расположенных на двух ярусах рудовмещающего горизонта, выполняют по следующим схемам.

По первой схеме одну из рудных залежей вскрывают посредством бурения закачных скважин, через которые закачивают выщелачивающий раствор, а второе рудное тело вскрывают с помощью откачных скважин. Дополнительно обе рудные залежи вскрывают вспомога-

ными скважинами для перетока выщелачивающих растворов из нижней рудной залежи в верхнюю.

Разработан ряд схем оборудования скважин погружными насосами (рис. 2.5). Через эксплуатационную скважину в нижний пласт подают выщелачивающий раствор, т. е. эта часть играет роль закачной скважины, а из верхнего пласта отбирают продуктивные растворы, таким образом, эта часть скважины является откачной. Оборудование скважины включает в себя погружной электронасос с двумя пакерными устройствами, закрепленными на раствороподающих патрубках и изолирующими от остальной части обсадной колонны фильтровую зону верхнего пласта. Выщелачивающий раствор в нижний пласт подают по межтрубному пространству обсадной колонны над верхним пакером и далее через патрубки в зону фильтра под нижним пакером. Продуктивный раствор из верхнего фильтра попадает в межпакерную зону к погружному насосу и по раствороподъемным трубам (шлангам) поступает на поверхность.



*Рис. 2.5. Схема одновременно-раздельной эксплуатации скважин:
 1 – раствороподъемная труба насоса; 2 – обсадная колонна; 3 – пакер;
 4 – фланец; 5 – насос; 6 – водозахватная сетка; 7 – фильтр;
 8 – верхнее рудное тело; 9 – раствороподающий патрубок;
 10 – межфильтровая колонна; 11 – сливной патрубок; 12 – уплотнение;
 13 – конусная втулка; 14 – фильтр нижнего рудного тела; 15 – нижнее рудное тело*

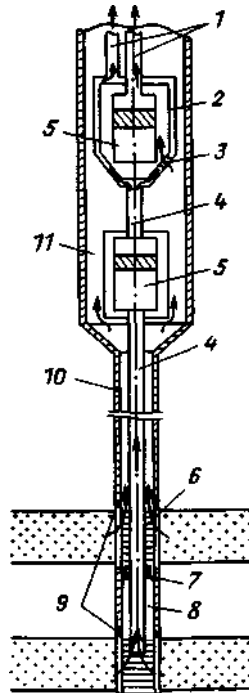


Рис. 2.6. Устройство для отработки двух пластов одной скважиной (подъем раствора из двух пластов):

1 – раствороподъемные трубы; 2 – обводной патрубок; 3 – отверстие; 4 – растворозахватывающие трубы; 5 – насосы; 6 – фильтр; 7 – пакер; 8 и 11 – нижний и верхний участки обсадной колонны соответственно; 9 – цементировочные узлы; 10 – кожух

2.4. Анализ результатов отработки блоков ПВ и практические рекомендации

1. Применение прямоугольных систем разработки с постоянным отношением числа откачных скважин к закачным 1:2, но с различными межрядными расстояниями (50×25, 40×20, 35×17,5, 25×12,5 м) оказывает существенное влияние на интенсивность процесса ПВ. При изменении межрядных расстояний от 50 до 25 м при прочих равных условиях уменьшение расхода кислоты составляет 30 %, соответственно уменьшается время отработки эксплуатационных блоков, повышается концентрация урана в продуктивных растворах. Вместе с тем увеличение объемов бурения при сгущении сети скважин приводит к удорожанию себестоимости выпуска урана, особенно при больших глубинах залегания рудных залежей.

Расчеты показали:

1. При наличии рудных залежей, характеризующихся средними значениями кислотоемкости и продуктивности руд, показателей фильтрационных свойств руд и пород рудовмещающего горизонта, оптимальной является сеть скважин 30×15 м до глубины 100 м, 40×20 м

до глубины 200 м, 44×22 м до глубины 300 м, 46×33 м до глубины 400 м и 50×25 м до глубины 500 м.

2. Изменение соотношений параметров сети скважин приводит к значительному изменению геотехнологических показателей: увеличение соотношений внутрирядных и междурядных расстояний до 1:1 сопровождается увеличением расхода кислоты как для сети 50×25 м при удвоенных затратах на бурение скважин; уменьшение расстояния между закачными скважинами в рядах до 15...17 м приводит к уменьшению удельных расходов кислоты на 15...20 % по сравнению с использованием сети скважин 50×25 м.

3. Применение ячеистых систем разработки даже при радиусе ячейки 100 м не приводит к увеличению расхода кислоты и выщелачиваемых растворов по сравнению с сетью скважин 50×25 м, имеющей большую плотность технологических скважин на единицу площади.

4. При длительной работе в краевых эксплуатационных блоках наблюдаются потери кислоты за счет растекания выщелачивающих растворов за контуры блоков (до 20 % по сравнению с расходами в центральных блоках).

5. Несовременное вскрытие рудовмещающего горизонта в разрезе скважинами с длиной фильтров, близкой к мощности рудного тела, приводит к уменьшению расходов кислоты по сравнению с таковыми при совершенном вскрытии.

Изменение расходов кислоты происходит следующим образом: на стадии закисления ее удельные расходы прямо пропорциональны длине фильтров, по мере отработки они отчетливо разнятся только при изменении длины фильтров в 1,5 раза и более.

Так, например, увеличение длины фильтра до 15 м (при мощности горизонта 30 м) приводит к повышению расходов кислоты всего на 20...25 %.

При уменьшении мощности рудовмещающего горизонта изменение длины фильтров сказывается еще в меньшей степени.

6. Для направления движения выщелачивающих растворов по рудной залежи в разрезе рудовмещающих горизонтов при использовании систем разработки с постановкой фильтров на руду фильтры технологических скважин следует устанавливать строго в контуре рудного тела, при этом необходимо учитывать минимальную длину фильтра, которая исходя из опыта работ не может быть менее 4...6 м при минимальной производительности откачной скважины более 5...6 м³/ч и приемистости закачных 3...4 м³/ч. Минимальная длина фильтров может быть несколько уменьшена только при наличии насосного раствороподъема или подаче растворов под соответствующим давлением.

7. При совершенном вскрытии расход кислоты прямо пропорционален мощности рудовмещающего горизонта; при несовершенном – для одной и той же сети скважин изменение мощности рудовмещающего горизонта оказывает меньшее влияние на расход кислоты. Так, для сети скважин 50×25 м и длины фильтра 10 м это влияние сказывается следующим образом: при $M = 20$ м расход кислоты уменьшается на 7...10 % по сравнению со значением этого показателя при $M = 30$ м, при $M = 15$ м – на 20 % и при $M = 10$ м – на 40...50 %.

Аналогичное влияние оказывают межрядные расстояния. При уменьшении размеров сети влияние мощности уменьшается, а влияние длины фильтров возрастает, т. е. имеет место значительная локализация потока выщелачивающих растворов в пределах рудной залежи.

8. При отработке руд с повышенной карбонатностью (более 1 % по СО) в связи с интенсивной кольматацией фильтров нежелательно использовать выщелачивающие растворы с повышенной кислотностью. Вместе с тем имеется возможность отработки руд выщелачивающими растворами пониженной концентрации (порядка 5...10 г/л H_2SO_4 на стадиях закисления и отработки блоков) с использованием бикарбонатного эффекта при рН продуктивных растворов 4–5. Эта особенность технологического процесса ПВ может быть использована при разработке большинства месторождений с повышенной карбонатностью рудных залежей.

9. Результаты моделирования процесса ПВ свидетельствуют о том, что в условиях неполного вскрытия рудовмещающего горизонта эффективность фильтрации растворов от закачных скважин к откачным зависит от мощности этого горизонта и расстояния между рядами технологических скважин, т. е. от объема горнорудной массы, приходящейся на одну откачную скважину.

Вместе с тем установлено, что степень влияния указанных факторов на эффективность фильтрационного потока выщелачивающих растворов неодинакова в разных интервалах их изменения.

Так, например, при мощности горизонта, превышающей 30...40 м, эффективность фильтрационного потока практически не меняется при любой из рассмотренных сетей скважин (от 50×25 до 25×12,5 м), а при мощности горизонта 15...20 м этот показатель остается постоянным уже при сети скважин 25×12,5 м, т. е. чем гуще сеть скважин, тем слабее зависимость эффективности фильтрации от мощности рудовмещающего горизонта. Из анализа результатов моделирования процесса ПВ также установлено, что увеличение степени вскрытия рудовмещающего горизонта приводит к существенному повышению расходов выщелачивающих растворов, а следовательно, и реагента. Так, трехкратное увеличе-

ние степени вскрытия рудовмещающего горизонта при неизменной мощности рудной залежи влечет за собой увеличение расхода выщелачивающих растворов в 1,5–2,5 раза. Следует, однако, подчеркнуть, что указанные выводы относятся только к условиям однородно-анизотропной фильтрационной среды, при наличии большей разницы в коэффициентах фильтрации руд и рудовмещающих пород их значения могут существенно отличаться от указанных ранее.

10. Бурение блокирующих скважин при различных вариантах систем разработки сопровождается уменьшением разубоживания выщелачивающих растворов законтурными пластовыми водами, но создаются условия для образования по краям эксплуатационных блоков значительных потерь выщелачивающих растворов. Для уменьшения этих потерь необходимо смещать ряды закачных и откачных скважин внутрь залежи на соответствующие расстояния (от 20 до 40 м в зависимости от коэффициентов фильтрации рудной залежи и вмещающих ее пород).

11. Весьма важным обстоятельством при проектировании систем разработки широких рудных залежей является планирование ее отработки одновременно на всю ширину, В этом случае (особенно при отработке залежей продольными вариантами систем разработки) срок службы технологических скважин оптимален (т. е. подключение скважин к добыче металлов и их ликвидация будут происходить одновременно по всей ширине залежи)

12. По широте диапазона условий применения и по экономической целесообразности насосный способ раствороподъема является более предпочтительным практически при любых системах разработки. Этот способ раствороподъема мало приемлем только при использовании рядных систем разработки и отработке рудных залежей со сложным солевым составом руд и вмещающих пород, способствующим образованию высокоминерализованных растворов, которые осложняют работу погружных артезианских насосов.

Применение эрлифтного раствороподъема, в свою очередь, ограничивается динамическим уровнем продуктивных растворов, а также возможностью компрессоров по давлению.

При неглубоком нахождении пьезометрического уровня подземных вод (до 15...30 м от поверхности) возникает необходимость принудительной подачи растворов в рудовмещающий горизонт при помощи насосов, что связано с необходимостью обвязки скважин трубами повышенной прочности.

При подаче растворов свободным наливом во избежание перелива растворов динамический уровень в закачных скважинах поддерживают на глубине 15...20 м от поверхности, что приводит к уменьшению объ-

емов нагнетания выщелачивающих растворов и снижению приемистости закачных скважин, особенно если раствороподающая емкость расположена выше поверхности эксплуатационного участка на 10...15 м. В этом случае суммарная потеря напора составляет 30...50 м. При такой подаче выщелачивающих растворов устья закачных скважин в рядах должны быть герметизированы.

13. Закисление и отработку эксплуатационных блоков необходимо осуществлять дифференцированно в зависимости от удельной продуктивности рудных залежей и вещественного состава руд и вмещающих пород.

Указанные ранее особенности систем разработки полиэлементных пластово-инфильтрационных месторождений методом ПВ должны учитываться при их проектировании, которое нужно выполнять в два этапа.

На первом этапе проектирования систем разработки, которое выполняют по данным геологоразведочных и эксплуатационно-разведочных работ, должны быть решены следующие вопросы:

- выбрана система разработки как отдельных эксплуатационных блоков, так и эксплуатационного участка в целом (решен порядок ввода блоков в эксплуатацию);
- на основании трех-четырёх вариантов технико-экономических расчетов выбрана оптимальная сеть технологических скважин (межрядные и внутрирядные расстояния откачных и закачных скважин).

На втором этапе после бурения технологических скважин (число которых, как правило, в 8–10 раз превышает число геологоразведочных и эксплуатационно-разведочных скважин на первом этапе проектирования) и получения по ним дополнительных данных об условиях залегания рудных залежей должна быть принята оптимальная технология отработки эксплуатационных ячеек, блоков и участков ПВ.

Дальнейшая деятельность при разработке эксплуатационных блоков и участка в целом заключается в соблюдении запроектированных технологических режимов как на стадии закисления, так и отработки. При наличии существенных отклонений от запроектированных режимов разработки эксплуатационных блоков и участков в целом (по различным причинам: отсутствие реагента, выход скважин из строя, кольматация фильтров и скважин и др.) должны быть приняты соответствующие меры.

Такой порядок проектирования и отработки блоков и эксплуатационных участков на объектах ПВ представляется наиболее целесообразным и эффективным. Соблюдение его дало значительный экономический эффект и, несомненно, повысит эффективность отработки пластово-инфильтрационных месторождений полиэлементных руд на любом предприятии, обрабатывающем рудные залежи скважинным методом ПВ.

Вопросы для контроля

1. Какое условие является геохимическим барьером при образовании уранового гидротермального месторождения?
2. Какое условие является геохимическим барьером при образовании уранового гидротермального месторождения?
3. Барражные системы служат для предотвращения.....
4. Сколько фильтров устанавливается в скважине при ярусном залежании продуктивных горизонтов?
5. Какое загрязнение полигона считается наиболее опасным?

3. ПЕРЕРАБОТКА ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ УРАНА

3.1 Краткие сведения о физико-химических свойствах урана. Общие сведения

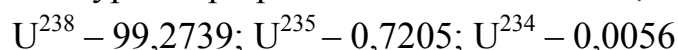
3.1.1. Уран

Порядковый номер 92

Атомная масса 238,03

Уран – последний и самый тяжелый из существующих в природе элемент.

В природном уране три радиоактивных изотопа, %

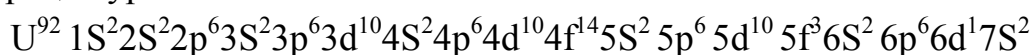


Уран открыт в 1789 г берлинским химиком М. Клаппротом в урановой смоляной руде Богемии.

Радиоактивность урана была открыта в 1896 г А. Беккерелем.

3.1.2. Химические свойства урана, определяющие его поведение в зоне гипергенеза

Уран – элемент, относящийся к группе актинидов, обладающий чрезвычайно активными химическими свойствами. Электронная конфигурация урана описывается:



В химических связях урана участвуют электроны трех подуровней: 5f, 6d и 7S, причем энергетические уровни 5f и 6d –электронов очень близки. Этим объясняется многообразие окислительно-восстановительных реакций урана, высокая склонность к комплексообразованию.

Известны соединения 2, 3, 4, 5, 6-валентного урана, однако, в зоне гипергенеза, то есть в верхней части земной коры, уран присутствует в 4-х и 6-ти-валентном состоянии. Как промежуточное возможно 5-ти-валентное состояние урана.

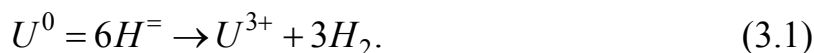
Химические свойства урана, ограничивающие его валентное состояние в зоне гипергенеза, следующие:

Металлический уран

Являясь сильным восстановителем, металлический уран легко окисляется.

В кислой среде окислительно-восстановительный потенциал пары U^0/U^{3+} равен +1,8в (1).

В сильноокислой среде окислителем урана является протон:

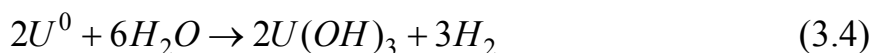


В слабокислой, щелочной и нейтральной средах уран окисляет даже вода. В слабокислой среде реакция протекает по уравнению:



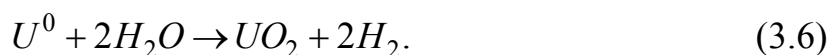
$$\left. \begin{array}{l} E_{U^0/U^{3+}} = +1,8\text{в} \\ E_{2H_2O/H_2+2OH^-} = -0,828\text{в} \end{array} \right\} \sum E > 0. \quad (3.3)$$

В щелочной среде образуется гидроксид U(III):



$$\left. \begin{array}{l} E_{U^0/U(OH)_3} = +2,17\text{в}; \\ E_{2H_2O/H_2+2OH^-} = -0,828\text{в} \end{array} \right\} \sum E > 0. \quad (3.5)$$

В нейтральной среде вода, хотя и медленно, окисляет металлический уран до четырехвалентного состояния:

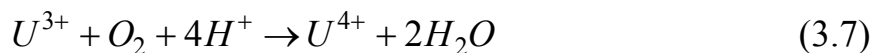


Таким образом, металлический уран разлагает воду, в связи с чем существовать в зоне гипергенеза не может.

Двухвалентное состояние урана настолько неустойчиво, что в водных растворах не обнаружено.

Трехвалентное состояние урана также неустойчиво, легко подвергается окислению

В кислой среде U(III) окисляется кислородом воздуха за несколько минут:



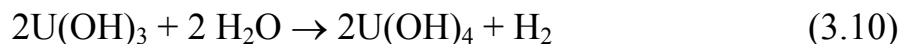
$$\left. \begin{array}{l} E_{U^{3+}/U^{4+}} = +0,648\text{в} \\ E_{O_2+4H^+/2H_2O} = -1,229\text{в} \end{array} \right\} \sum E > 0. \quad (3.8)$$

В отсутствии кислорода в слабокислых и слабощелочных растворах уран (III) окисляет воду.

В слабокислых:



В слабощелочных:



$$\left. \begin{array}{l} E_{U(OH)_3/U(OH)_4} = 2,14e \\ E_{2H_2O/2OH^-+H_2} = 0,828e \end{array} \right\} \sum E > 0. \quad (3.11)$$

Эти реакции доказывают невозможность существования U^{3+} в зоне гипергенеза.

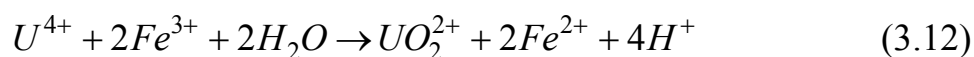
Четырехвалентное состояние урана характеризуется значительной устойчивостью

В четырехвалентном состоянии уран образует ряд минералов. В основном, это первичные минералы, среди которых важное место занимает **уранинит** – UO_2 . Кроме того, четырехвалентный уран встречается в серии сложных танталатов, ниобатов, в различных окислах, фосфатах редкоземельных элементов, где он изоморфно замещает редкоземельные.

Минералы U(IV) имеют слабую растворимость; в природных условиях они трудно поддаются выветриванию. На воздухе диоксид урана UO_2 медленно окисляется, образуя UO_3 .

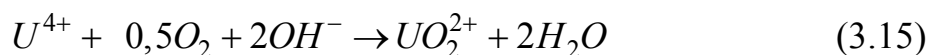
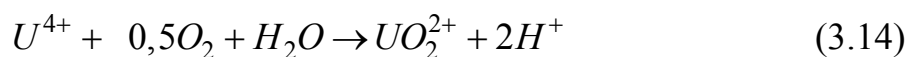
В растворах U(IV) неустойчив, легко окисляется до шестивалентного состояния. Устойчив он в природных условиях только в сильноокислой сульфатной и хлоридной средах, однако, в отсутствие окислителей.

Например, в присутствии окислителя Fe^{3+} в кислой среде U(IV) легко окисляется:



$$\left. \begin{array}{l} E_{U^{4+}/UO_2^{2+}} = +0,55e \\ E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0,771e \end{array} \right\} \sum E > 0. \quad (3.13)$$

Кислород воздуха также окисляет четырехвалентный уран, причем скорость окисления в значительной степени зависит от кислотности среды, так как сопровождается освобождением протонов или связыванием гидроксильных ионов:

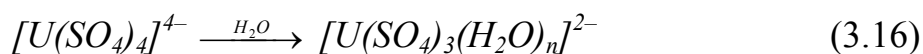


В слабокислых растворах скорость окисления выше, чем в сильно-кислых. Ускорение окисления в слабокислых и нейтральных средах объясняется появлением кислородсодержащих гидролизованных форм U^{4+} типа $U(OH)^{3+}$ и других, окисление которых до кислородсодержащих ионов пяти- и шестивалентного урана, т. е. UO_2^+ и UO_2^{2+} , происходит легче, чем негидролизованных ионов U^{4+} .

Устойчивость $U(IV)$ в сильнокислых сульфатных и хлоридных растворах объясняется процессами комплексообразования: в присутствии ионов SO_4^{2-} и Cl^- происходит стабилизация четырехвалентного состояния урана вследствие того, что ионы $U(IV)$ более склонны к комплексообразованию с этими лигандами, чем ионы UO_2^{2+} .

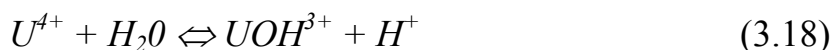
Для сульфатных комплексов $U(IV)$ характерна недостаточно прочная внутренняя сфера, на которую оказывают значительное влияния солевой состав раствора, избыток или недостаток сульфатогрупп, температура, кислотность, присутствие других лигандов и т. д. В достаточно концентрированных по сульфат-ионам растворах образуются анионные комплексы состава: $[U(SO_4)_3]^{2-}$; $[U(SO_4)_4]^{4-}$.

В разбавленных растворах полярные молекулы воды, находясь в громадном концентрационном избытке, вытесняют сульфато-группы с образованием аква-сульфатных анионных и нейтральных комплексов:



Вытеснение сульфато-групп может происходить и дальше с образованием в конце концов аква-комплекса: $[U(H_2O)_y]^{4+}$.

В водных растворах соли четырехвалентного урана сильно гидролизуются, придавая раствору кислую реакцию. Установлено, что гидролиз протекает по схеме:

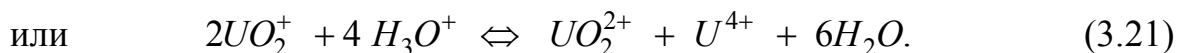
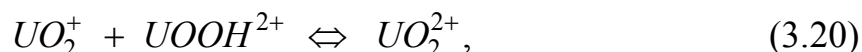
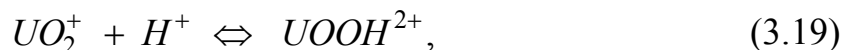


При глубоком гидролизе образуется гидроокись $U(OH)_4$.

В содовой среде в присутствии карбонат-ионов $U(IV)$ образует карбонатные комплексы. Для соединений урана (IV) характерна высокая растворимость в избытке концентрированных растворов карбонатов щелочных металлов, аммония. В карбонатных растворах процесс окисления $U(IV)$ происходит быстрее, чем в сульфатных. Высокое значение рН карбонатных растворов способствует протеканию реакций гидролиза, который усиливается при разбавлении, подщелачивании и подкислении.

Пятивалентное состояние урана отличается низкой устойчивостью в водных растворах

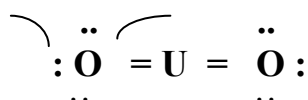
U(V) в растворах присутствует в виде катиона UO_2^+ . Этот катион сравнительно устойчив в узкой области кислотности при pH, равном 2–4. Неустойчивость U(V) в растворах объясняется реакциями диспропорционирования, протекающими по схеме:



Найдено, что увеличение ионной силы раствора приводит к ускорению диспропорционирования урана (V).

Шестивалентный уран

Шестивалентное состояние урана в растворах – самое устойчивое. Лишь немногие восстановители способны восстанавливать U(VI). Такая устойчивость объясняется тем, что почти во все соединения U(VI) входит в виде уранил-иона UO_2^{2+} . Группа уранила отличается высокой химической устойчивостью и при реакциях, протекающих в обычных условиях, входит целиком в состав соединений. Объясняется это тем, что в группе уранила после образования ковалентных связей между ураном и кислородом часть 6d и 5f-орбит остается свободной, в результате чего появляется дополнительное взаимодействие двух неподеленных пар электронов кислорода со свободными орбитами урана, т. е. возникают дополнительные кратные связи:

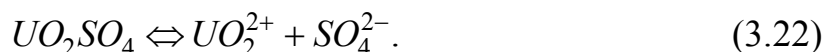


В природных условиях уранил образуется в результате окисления четырехвалентного урана кислородом воздуха или окислителями, находящимися в природных водах.

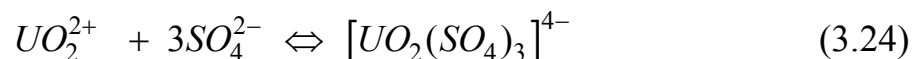
Уранил относится к числу крупных катионов, в результате чего даже при очень низком содержании уранил-иона в природных водах при его осаждении образуются самостоятельные минералы уранила.

В водных растворах уран (VI), находящийся в форме уранил-иона, обладает амфотерными свойствами. При $pH \leq 2,5$ группа UO_2^{2+} не подвержена гидролизу и может находиться в растворе либо в свободном состоянии при отсутствии сильных комплексообразователей, либо в виде комплексных соединений.

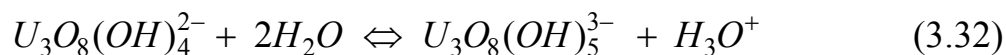
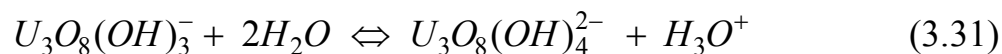
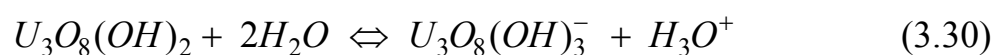
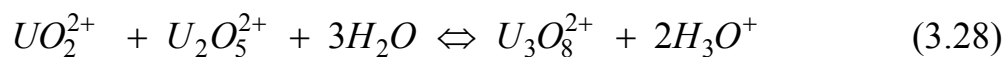
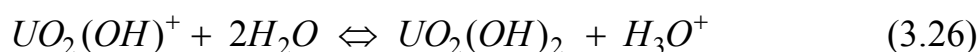
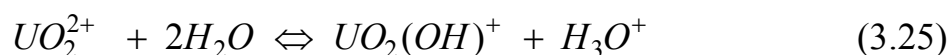
В серноокислом растворе при $\text{pH} \leq 2,5$ U(VI) находится в виде уранил-иона, то есть сульфат уранила диссоциирован:



В случае избытка сульфат-ионов образуются комплексы сульфат уранила:

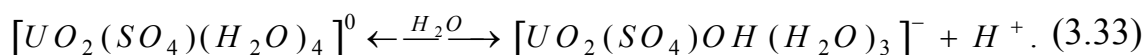


При $\text{pH} > 2,5$ поведение уранил-иона в водных растворах носит весьма сложный характер, так как в этой области pH уранил-ион гидролизует. Реакции гидролиза очень сложны и зависят от pH , солевого состава раствора (наличия комплексообразователей) и концентрации уранил-иона в растворе. Предполагают, что возможны следующие схемы гидролиза:



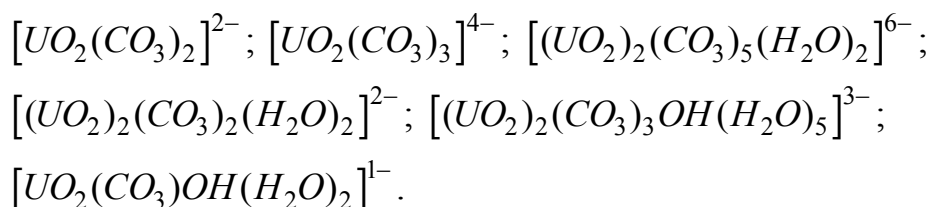
Конечной стадией гидролиза является образование гидроксида уранила $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ и выпадение его в осадок. В зависимости от концентрации уранил-иона в растворе pH начала осаждения гидроксида находится в пределах от 4 до 7.

В присутствии комплексообразователей при гидролизе образуются сложные аква-гидроксокомплексы, например, при гидролизе сульфатов:



В нейтральных слабощелочных карбонатных растворах U(VI) присутствует в виде карбонатных комплексов. При pH <9,5 и соотношении уранила к карбонат-ионам менее, чем 1:3, карбонаты уранила гидролизуются, образуя гидроксид уранила. При избытке карбонат- или бикарбонат-ионов карбонатные комплексы уранила очень устойчивы.

В зависимости от концентрации уранил-ионов, карбонат-ионов, pH раствора могут образовываться различные аква-карбонаты уранила:



3.2 Состав продуктивных растворов при сернокислотном выщелачивании

Сернокислотный способ подземного выщелачивания приводит к растворению, помимо урановых, и других минералов руд и вмещающих пород, что вызывает загрязнение продуктивных растворов балластными примесями – железом, кальцием, магнием, алюминием, кремнием. Кроме того, примеси содержатся в пластовых водах (кальций, магний, хлор и другие).

Кроме балластных примесей в продуктивные растворы переходит ряд сопутствующих урану ценных элементов, таких как молибден, рений, скандий, ванадий, иттрий, редкоземельные элементы.

На месторождениях урана, например, Чу-Сарысуйской депрессии формирование химического состава продуктивных растворов происходит также и в зависимости от охвата ареолом растворов участков зоны пластового окисления. В направлении от зоны пластового окисления к зоне неизменных сероцветов можно выделить две области. В растворах, сформировавшихся в зоне пластового окисления, наблюдается повышенное содержание железа, рения, ванадия, скандия, урана, марганца, никеля, меди, цинка, кобальта, хрома, иттрия, церия, лантана. В растворах, сформировавшихся в зоне, примыкающей к неизменным сероцветам, содержание указанных выше элементов значительно ниже.

Концентрация урана и примесей находится в прямой зависимости от кислотности раствора. Чем больше кислотность, тем концентрированнее раствор. Поэтому одной из основных задач при выщелачивании является поддержание кислотности растворов на минимально возможном уровне.

Чтобы поддерживать оптимальными технологические параметры сорбции, необходимо формировать при подземном выщелачивании руд растворы с заданными параметрами.

Растворы, поступающие на сорбционную переработку, должны соответствовать определенным требованиям, прежде всего, по содержанию хлорид- и нитрат-ионов, остаточной кислотности, суммарному содержанию солей и механических взвесей.

Содержание урана в растворах зависит, главным образом, от качества и количества руд обрабатываемых месторождений и определяется как плановый показатель.

Содержание хлора в растворах, как правило, не зависит от технологии подземного выщелачивания растворами серной кислоты, а определяется содержанием их в пластовых водах обрабатываемого месторождения. Поэтому содержание хлорид-ионов регламентируется условием: не более, чем содержание в пластовых водах.

Содержание нитрат-ионов не должно превышать 0,5 г/л. Суммарное содержание солей по сухому остатку – не более 30 г/л. Содержание механических примесей (механических взвесей) не более 0,100 г/л.

3.3. Сорбционная переработка продуктивных растворов

3.3.1. Общие сведения

Синтез органических сорбентов привел к созданию в ряде отраслей промышленности нового промышленного направления – сорбционной технологии, заменив ею старые малопроизводительные способы концентрирования полезных компонентов (фильтрационные, осадительные, очистные и др. технологии).

Создание большого ассортимента ионообменных материалов со специфическими свойствами для каждого конкретного случая их применения позволило широко и эффективно использовать сорбционные методы в гидрометаллургии при переработке моно- и полиметаллических руд, в процессах концентрирования, разделения и очистки тяжелых, цветных и благородных металлов, в процессах очистки сточных вод и сбросных вредных газов, в фармакологии, медицине и др.

Немаловажную роль в большом распространении сорбционных методов в различных отраслях науки и техники сыграло использование их в технологии урана. Исключение из технологии многостадийной отмывки и фильтрации урановых пульп с целью получения из них чистых растворов, многократного осаждения химических концентратов с целью концентрирования и очистки урана от примесей привело, благодаря применению сорбционных методов, к созданию высокоэффективной технологии выделения, концентрирования и аффинирования урана с использованием непрерывных противоточных процессов, автоматизации, высокопроизводительного оборудования.

3.3.2. Классификация ионитов

Используемые в сорбционной технологии ионообменные материалы можно классифицировать по их структуре и свойствам на ряд групп или классов.

По структуре – на гелевые и пористые.

Гелевые иониты характеризуются большей объемной обменной емкостью, чем пористые, но уступают им по осмотической стабильности, механической прочности. Представители гелевых ионитов – аниониты АМ, АМП, ВП-1А, ВП-3А.

Пористые иониты характеризуются высокой набухаемостью, лучшими кинетическими свойствами, менее подвержены отравлению органическими ионами. Представители – АМ-п, АМП-п, ВП-1Ап и др.

По характеру обмена ионов – на анионообменные, катионообменные и комплексообразующие иониты.

Анионообменные иониты (аниониты) имеют в своем составе анионообменные функциональные группы: $-NH$; $=NH$ или $\equiv N$. Аниониты в результате реакции ионного обмена способны извлекать из технологических сред полезные компоненты, находящиеся в виде комплексных анионов. Конкурентами являются обычные анионы – нитрат-, хлорид-, сульфат-, бисульфат-ионы и др. Причем, конкурирующее действие их характеризуется разной степенью сродства к сорбенту.

Аниониты (сильноосновные, слабоосновные – с различной матрицей – полистирольные, полигетероциклические, полиакриловые) являются самым обширным классом ионообменных материалов.

Катионообменные иониты (катиониты) имеют в своем составе катионообменные группы: $-OH$, $-COOH$ или $-SO_3H$. Катиониты в результате реакции ионного обмена способны извлекать из технологических сред полезные компоненты, находящиеся в виде катионов. Поэтому катиониты обладают меньшей селективностью по отношению к извлекаемому компоненту, чем аниониты. Однако, несмотря на это, катиониты широко используются в гидрометаллургии редких и цветных металлов, в водоподготовке, при извлечении ценных элементов из сточных вод и т. д.

Катиониты (сульфатные, фосфатные, карбонатные с полистирольной и полиакриловой матрицей) – достаточно широкий класс ионообменных материалов.

Комплексообразующие иониты (амфолиты) имеют в своем составе функциональные ионообменные группы двух типов – анионообменные и катионообменные.

Амфолиты способны извлекать из технологических сред полезные компоненты, находящиеся как в анионной, так и в катионной форме, например, уран. Широко используются при ионообменном извлечении ванадия, вольфрама, платиновых, цветных и редких металлов. Амфолиты, также как аниониты и катиониты, могут иметь полистирольную, полигетероциклическую или полиакриловую матрицы.

Согласно научной классификации академика Б.Н. Никольского иониты разделяют на четыре класса, каждый из которых включает в себя как катиониты, так и аниониты.

К первому классу относятся иониты, проявляющие свойства сильных кислот (катиониты) или сильных оснований (аниониты). Характерной особенностью их является то, что обменная емкость их по отношению к различным извлекаемым ионам максимальна и постоянна в широком интервале значений рН среды. Основные представители этого класса – сульфостирольный катионит КУ-2 и аналогичные ему катиониты американского производства IRA-120 и Дауэкс-50. Сильноосновные аниониты являются сополимерами стирола и дивинилбензола с четвертичными аминогруппами – АМ, АМП. IRA-400, Дауэкс-1 или сополимерами винилпиридина и дивинила – ВП-1Ап, ВП-3Ап.

Ко второму классу относятся иониты, проявляющие свойства слабых кислот (катиониты) и слабых оснований (аниониты). Обменная емкость их по отношению к извлекаемым ионам максимальна только при определенном значении величины рН рабочей среды – высоком для катионитов и низком для анионитов. К этому классу относятся ионит СГ-1, аниониты АН-2ф, ЭДЭ-10п, ВП-1п и др.

К третьему классу относятся иониты, проявляющие свойства смеси сильной и слабой кислот (катиониты) и смеси сильного и слабого основания (аниониты). Характерной особенностью их является наличие двух предельных значений обменной емкости для низкой и высокой величины рН рабочей среды.

К четвертому классу относятся иониты, проявляющие свойства смеси многих кислот (катиониты) и смеси многих оснований (аниониты). Характерной особенностью их является постепенное увеличение обменной емкости по отношению к извлекаемым ионам по мере увеличения значения рН среды.

3.3.3. Основные требования, предъявляемые к ионитам

Учитывая длительное время использования ионитов в технологическом процессе, они должны удовлетворять многим требованиям:

- 1) Полная нерастворимость ионитов в воде и водных растворах.

- 2) Высокая химическая стойкость в растворах солей, кислот, оснований, окислительно-восстановительной среде, при резкой смене среды.
- 3) Наличие достаточно высокой обменной емкости и селективности по извлекаемому компоненту.
- 4) Высокая механическая прочность зерен ионита, учитывая
- 5) возможность использования его в условиях абразивного действия рудных пульп.
- 6) Высокая осмотическая устойчивость ионита и достаточно высокий коэффициент набухаемости для обеспечения диффузионных процессов при ионном обмене.
- 7) Оптимальный гранулометрический состав, обеспечивающий высокую кинетику извлечения ценного компонента с учетом эффективности использования дренажных устройств, и целый ряд других требований (влажность, насыпной вес и др.).

Иониты в зависимости от гранулометрического состава выпускают двух классов: класс «А» – размер зерен от 0,63 до 1,6 мм и класс «Б» – размер зерен от 0,315 до 1,25 мм. Кроме того, в зависимости от конкретных ионообменных свойств и физико-химических характеристик иониты выпускаются первым и вторым сортами.

Ионит от изготовителя к потребителю поступает партиями. Партией считается количество ионита одной марки, однородного по своим качественным показателям и сопровождаемое одним документом о качестве, содержащим:

- наименование и марку ионита;
- наименование предприятия-изготовителя;
- номер и количество мест в партии;
- дату изготовления;
- массу брутто и нетто партии;
- результаты проведенных испытаний или подтверждение о соответствии партии ионита требованию утвержденного стандарта или технических условий.

Для контроля соответствия качества ионита данной партии нормированным требованиям изготовитель отбирает и поставляет среднюю пробу. При получении неудовлетворительных результатов анализа хотя бы по одному из показателей проводят повторный анализ проб, отобранных от удвоенного количества мест той же партии.

В случае необходимости производят арбитражные анализы в другой, определенной совместно изготовителем и потребителем, организации.

3.3.4. Основные требования к ионитам, применяемым в технологии переработки продуктивных растворов подземного выщелачивания урана

Основные требования к ионитам, как регламентируемые соответствующими стандартами или техническими условиями, так и нерегламентируемые, практически одинаковы для всех ионообменных процессов. Это – механическая прочность, гранулометрический состав, массовая доля влаги, удельный объем ионита (набухаемость), насыпная плотность, емкость ионита по урану, полная обменная емкость по хлор-иону термостойкость, химическая устойчивость ионитов.

Принципиальным отличием продуктивных урановых растворов ПСВ от урановых растворов и пульп, получающихся в процессе переработки силикатных руд, является практическое отсутствие твердых рудных взвесей, низкий солевой состав раствора, низкая кислотность и сравнительно низкая концентрация урана в растворах (30...70 мг/л), что позволяет с высокой экономической эффективностью перерабатывать продуктивные растворы ионообменным способом.

1) Механическая прочность

Экономичность ионообменного процесса во многом определяется потерями ионита в результате его химического и механического износа. Химический износ обусловлен воздействием процесса многократной смены химической среды в цикле сорбция-десорбция урана. Механический износ обусловлен истиранием ионита при перемещении его по стадиям технологического процесса с использованием транспортирующих и разделяющих устройств.

Совместно с мельчайшими частицами ионита, образующимися в процессе износа, теряется и сорбированный ими уран.

Для гелевых ионитов нормированная механическая прочность ионита класса «А» в зависимости от сорта составляет 97...85 %.

Для пористых анионитов нормированная механическая прочность в зависимости от марки ионита, сорта и класса составляет 97...85 %.

2) Гранулометрический состав

Важность величины зерна для обеспечения оптимальных условий работы ионита весьма очевидна.

Скорость ионного обмена, насыщение ионита по урану и связанный с ним расход химических реагентов на регенерации, величина загрузки ионита в технологический процесс, гидравлическое сопротивление в аппаратах, потери ионита при транспортировке его в технологическом процессе с использованием разделительных устройств, стоимость сорбентов разного класса и т. д. – все эти важные технико-экономические показате-

ли необходимо учитывать при выборе класса крупности ионита для конкретного производства, так как часть этих свойств характерна для мелкого зернения ионита, часть – для крупного.

Для гелевых ионитов в воздушно-сухом состоянии размер зерен для класса «А» составляет 0,63...1,6 мм, для класса «Б» 0,315...1,250 мм. Массовая доля рабочей фракции составляет от 96 до 85 % в зависимости от марки ионита, его сорта и класса.

Для пористых ионитов класса «А» и «Б» размер зерен составляет 0,63...2,0 мм и 0,315...1,25 мм, соответственно, при массовой доле рабочей фракции от 95 % до 80 % в зависимости от марки, сорта и класса ионита.

3) Массовая доля влаги

Этот показатель физико-химической характеристики ионита необходим:

- при расчете стоимости приобретенного ионита, если его цена установлена изготовителем с учетом фактической влажности;
- для определения правильности изготовления, транспортировки и хранения ионита;
- при управлении процессом перемещения ионита в технологической цепочке с учетом количества перемещаемого с ним урана.

Для всех типов применяемых анионитов массовая доля влаги составляет 30...70 %.

4) Удельный объем ионита (набухаемость)

Полимерные иониты представляют собой аморфные полимеры с сетчатой структурой. Присутствие в макромолекулах ионогенных групп придает полимеру гидрофильность. Поскольку цепочки полимера в ионитах «сшиты» друг с другом в пространственную сетку, водный раствор вызывает только набухание ионита, величина которого определяется структурой полимера, типом и концентрацией ионогенных групп и составом рабочего раствора.

По сути дела извлечение из рабочего раствора ценных ионов на ионит является реакцией ионного обмена, сопровождаемое строго эквивалентным вытеснением подвижных ионов ионитов. Скорость установления ионообменного равновесия определяется степенью ионизации ионита в данной среде и скоростью диффузии ионов в растворе и в зернах ионита. С повышением степени набухания ионита (равно как и с понижением размера зерен ионита) скорость установления обменного равновесия повышается. В набухающих и сильно ионизированных ионитах процесс замещения всех подвижных ионов длится первые секунды, что дает возможность извлекать из раствора полезные ионы динамическим методом с большой скоростью подачи исходного рас-

творя через слой ионита при малом времени контакта ионита и исходного раствора.

Таким образом, набухаемость ионита является важным фактором кинетики сорбции урана. Кроме того, удельный объем набухшего ионита учитывается при расчете необходимого объема рабочих аппаратов.

Для гелевых ионитов удельный объем набухшего ионита составляет $3,0 \pm 0,3 \text{ см}^3/\text{г}$.

Для пористых, в зависимости от марки, сорта и класса ионита – $3,3 \dots 4,0 \text{ см}^3/\text{г}$ (не более).

5) *Насыпная плотность*

Насыпную плотность определяют как общую массу ионита объемом 1 см^3 , включающего в себя собственный объем полимера, объем пор внутри его гранул и свободный объем между ними. Этот показатель учитывается при определении величины объема, занимаемого ионитом в технологических аппаратах, при определении количества ионита, загружаемого в аппараты или перемещаемого между аппаратами в технологической цепочке.

Из статистических данных по определению насыпной плотности разных ионитов эта величина составляет $0,7 \dots 0,8 \text{ г}/\text{см}^3$.

6) *Емкость ионита по урану, полная обменная емкость по хлор-иону*

Обменная емкость по урану при сорбционной переработке продуктивных растворов ПСВ является одним из определяющих факторов эффективности добычи урана методом ПСВ. Обменная емкость рабочих ионитов зависит от концентрации урана в продуктивных растворах, солевого состава и кислотности растворов, аппаратурного оформления сорбционного процесса, способа десорбции урана и регенерируемости ионита, гранулометрического и химического состава рабочих ионитов и т. д. Поэтому, получаемая в практических условиях обменная емкость не может служить стандартным мерилем качества свежего ионита, а является оценкой применимости его для переработки продуктивных растворов в конкретных условиях.

Применяемая на практике стандартная оценка емкости ионита из растворов с содержанием урана $1,0 \text{ г}/\text{л}$ является также относительной. Необходимо разработать стандарт на продуктивный раствор ПСВ (концентрация урана, солевой состав, кислотность, рН и пр.), на котором и определять обменную емкость по урану (статическую и динамическую) свежепоставляемых сорбентов с целью определения их практической применимости.

До этого единственным нормированным мерилем сорбционных свойств свежепоставляемых ионитов может служить полная обменная емкость по хлор-иону, определяемая содержанием всех активных групп.

Для гелевых ионитов полная обменная емкость (ПОЭ) по хлор-иону составляет не менее 3,0...3,1 мг-экв/г. Для пористых, в зависимости от марки, сорта и класса сорбента, 2,7...4,8 мг-экв/г. (не менее).

7) Термостойкость

Скорость ионного обмена в меньшей мере зависит от температуры, чем скорость химической реакции. Поскольку, как правило, ионообменные процессы протекают при температуре окружающей среды, исключая минусовую. Однако превышение допустимой предельной температуры может привести к ускоренному разрушению ионитов. Для сильноосновных монофункциональных анионитов типа АВ-17, Дауэкс-1, Дауэкс-2, Пермутит S, Амберлит А-400, Дайайон SA-100 температурный предел использования составляет 40...70 °С. Для слабоосновных анионитов Вофатит М, Амберлайт, IRA-400. Вофатит N и др. температурный предел составляет 60...90 °С. Эти данные необходимо учитывать при поступлении свежих ионитов.

8) Химическая устойчивость ионитов

Применяемые в промышленной практике высокомолекулярные синтетические иониты должны обладать высокой химической устойчивостью в разных технологических средах, характеризующихся различной кислотностью, щелочностью, окислительной средой. В большинстве случаев в процессе синтеза ионитов образуются некоторые количества низкополимерных веществ, обладающих меньшей химической устойчивостью. Поэтому в перечень нормированных показателей качества ионитов введен показатель «убыль в массе». Убыль в массе, в основном, происходит в начальный период использования сорбента в процессе. Так, по литературным данным начальная растворимость анионита IR-4В в хлор-форме составляет 0,06...0,08 %, конечная – 0,04 %; начальная растворимость анионита IRA-400 в хлор-форме составляет 0,02 %, конечная – 0,0.

Проверяемая по стандартной методике убыль в массе анионита ВП-1Ап в 10 % растворе серной кислоты достигает 12 %. Поэтому весьма важна проверка данного показателя при оценке качества поступающего свежего ионита.

3.3.5. Основные закономерности сорбционного процесса

Особенностью сорбционного процесса являются простота аппаратного оформления и компактность, заключающаяся в проведении нескольких основных технологических операций – ионообменное извлечение ценного компонента ионитом (сорбция), десорбция его подходящими элюентами, последующая переработка товарного регенерата с целью получения готовой продукции. Дополнительные операции,

связаны с подготовкой ионита к сорбции (отмывка, перезарядка), использованием оборотных растворов и т. д.

Сорбционный процесс может осуществляться как в периодическом, так и в непрерывном противоточном режиме, достаточно легко автоматизируется, позволяет использовать высокопроизводительное эффективное сорбционное и десорбционное оборудование.

Эффективность сорбционного извлечения ценного компонента (или ценных компонентов при переработке комплексного сырья) определяется степенью его извлечения из технологических сред ионитом, степенью концентрирования и очистки от сопутствующих примесных элементов после элюирования в раствор.

Поэтому основным требованием к процессу ионообменного извлечения урана из продуктивных растворов является – подбор и использование ионита, имеющего максимальную емкость и селективность по извлекаемому компоненту из данных реальных технологических сред при хороших кинетических показателях сорбции и десорбции.

При разработке технологической и аппаратурной схем сорбционного извлечения конкретного ценного компонента из конкретной технологической среды необходимо проведение исследований по определению основных параметров сорбции и условий, влияющих на эффективность сорбционного процесса.

А именно:

- Определение химического состава технологической среды, из которой должен извлекаться ценный компонент – концентрация извлекаемого ценного компонента, наличие и концентрация других сопутствующих ценных элементов, концентрация примесей катионного и анионного характера, которые могут влиять на эффективность процесса.
- Физико-химические параметры технологической среды – температура, кислотность, карбонатность, рН среды, наличие твердой фазы.
- Исходя из этого, подбор соответствующего ионита (анионит, катионит, амфолит), использование которого обеспечит наиболее эффективное извлечение ценного компонента из данной конкретной среды либо без корректировки её по величине рН, кислотности или карбонатности, либо с достаточной малой допустимой корректировкой.
- Определение полной статической обменной емкости (ПСОЕ) и полной обменной динамической емкости (ПДОЕ) выбранного ионита по извлекаемому компоненту из реальной среды с учетом влияния на статику и кинетику сорбции ценного компонента различных физико-химических факторов (концентрация ценного компонента, температура, рН среды, состав и концентрация примесей и др.).

- Выбор наиболее эффективного десорбирующего раствора –элюэнта (кинетика десорбции, количество товарного регенерата, химический состав десорбирующего раствора) с учетом дальнейшей переработки товарного регенерата до готовой продукции.
- Определение времени контакта технологической среды с ионитом и ионита с технологической средой.
- Определение числа стадий сорбции для процесса ионит в пульпе, или высоты запирающего слоя ионита при сорбции из растворов.
- Определение количества единовременной загрузки ионита на стадиях сорбции и десорбции ценного компонента.

И целый ряд других вопросов, могущих возникнуть в процессе разработки технологии.

3.3.6. Сорбционное извлечение урана

Ионообменные процессы широко используются в технологии извлечения урана, на стадиях его концентрирования и аффинажа, благодаря его способности образовывать в широком диапазоне кислотности и карбонатности достаточно легко диссоциирующие анионные и катионные комплексы.

В карбонатной среде преобладают уранилтрикарбонатные анионы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, в сернокислых средах уран находится в виде катионов UO_2^{2+} и анионов $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$, причем, при очень низкой кислотности ($\text{pH} \approx 2,5$) вследствие гидролиза образуются комплексные аниониты $[\text{U}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ и $[\text{U}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. Кроме того, в пределах величины $\text{pH} = 0 \dots 1,2$ отмечается наличие катионов уранила общей формулой $\text{UO}_2(\text{OUO}_2)_n^{2+}$.

Нахождение урана в различных технологических средах в виде анионов и катионов дает возможность в конкретных условиях использовать с большой эффективностью как аниониты, так и катиониты.

Несомненно, использование ионообменных процессов в урановой промышленности нашло впоследствии широкое применение их во многих других отраслях – цветная металлургия, получение и разделение редких, тяжелых и благородных металлов, фармакология и т. д.

3.3.6.1. Сорбционное извлечение урана из карбонатных сред

Карбонатное (содовое), агитационное или подземное выщелачивание урана применяется при наличии в исходном сырье значительного количества карбонатов кальция или магния. Уран в карбонатной среде находится в виде трикарбонатного анионного комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, который достаточно эффективно сорбируется сильноосновными анионитами АМ, АМП, АВ-17, ВП-1Ап, Дауэкс-1, Амберлит IPA-400 и др.

Оптимальное значение величины рН = 10,0–10,5, концентрация соды не более 50,0 г/л.

Определяющими факторами сорбционного извлечения урана являются его концентрация в исходном растворе, а также наличие и концентрация анионов, оказывающих десорбирующее влияние – сульфаты, нитраты, хлориды. Карбонат – и бикарбонат-ионы являются конкурентными анионами, снижающими емкость ионитов по урану. Сорбционное извлечение урана из карбонатных сред является достаточно селективным процессом.

Десорбция урана проводится растворами хлорида или нитрата натрия.

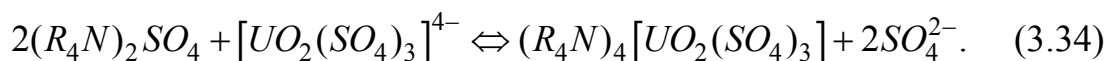
Сорбция урана из карбонатных сред достаточно широко применяется в урановой промышленности.

3.3.6.2. Сорбционное извлечение урана из сернокислых сред

Сернокислотный способ выщелачивания уранового сырья с добавкой некоторого количества окислителей (при атмосферном давлении, в автоклавах при повышенном давлении, подземное выщелачивание из руд на месте залегания) является самым распространенным методом перевода урана в раствор. А нахождение урана в сернокислой среде в катионной и анионной формах создает, как отмечалось выше, хорошие предпосылки для сорбционного извлечения и концентрирования урана из пульп и растворов.

При сорбции урана из сильноокислотных сред с целью повышения эффективности сорбционного процесса производится корректировка величины кислотности или рН путем применения нейтрализующих веществ до значений, оптимальных для применяемого ионита. Например, для ряда сильноосновных анионитов оптимальное значение рН = 1,5–2,5; сильноосновные аниониты типа Ап-2-ф достаточно эффективно сорбируют уран в пределах кислотности 10...60 г/л; для катионита типа СГ-1 оптимальное значение рН = 2,8–3,5 и т. д. В случае подземного скважинного выщелачивания урана получают продуктивные растворы со слабой кислотностью (рН = 1,2...1,5), что позволяет эффективно извлекать из них уран различными анионитами с последующим использованием сорбционных маточников на стадии выщелачивания.

При использовании сильноосновных анионитов процесс сорбции можно описать уравнением:



Конкурирующее влияние в разной степени, в зависимости от их концентрации, оказывают анионы SO_4^{2-} , HSO_4^- , $Fe(SO_4)_2^-$, $Fe(SO_4)_3^{3-}$, Cl^- , NO_3^- , некоторые анионные формы фосфора, мышьяка, ванадия, мо-

либдена. Катионы железа, кальция, магния, меди, кобальта, натрия и др. металлов не сорбируются. Известно, что концентрация в исходном растворе фосфат-, нитрат- или фторид-ионов 0,6 моль/л снижает емкость сильноосновных анионитов на 40 %; сульфат-ионы при той же концентрации на 60 %, а в присутствии хлор-ионов сорбция урана практически не идет. Сильное депрессирующее влияние некоторых анионов используется в процессе десорбции урана с ионита.

Исходя из этого, для десорбции урана применяют растворы серной, азотной, соляной кислот или их смеси с хлоридами, нитратами, сульфатами натрия или аммония.

Объем урановых регенератов, получающихся при десорбции урана, на порядки меньше объема исходных растворов и, соответственно, в такой же степени происходит концентрирование урана. Так, при переработке продуктивных растворов от ПСВ урана степень концентрирования (в зависимости от способа десорбции) составляет кратность 500...700. Концентрирование урана при десорбции позволяет при дальнейшей переработке до получения октаоксида триурана (U_3O_8) эффективно использовать экстракционные и осадительные операции.

Необходимо отметить, что при длительной эксплуатации анионитов происходит снижение емкости насыщения по урану, А, следовательно, и снижение эффективности сорбционного процесса, из-за отравления анионитов некоторыми веществами. Наиболее характерным ядом для анионитов является кремниевая кислота, которая присутствует в растворах в коллоидной форме или в виде силиката натрия и способна прочно удерживаться в порах анионита за счет сорбции силикат-ионов или коагуляции. Удаляют кремниевую кислоту путем периодической обработки анионита смесью щелочи с солями. Возможно отравление и другими ядами в зависимости от состава перерабатываемых руд.

Из применявшихся или применяющихся при сорбционном извлечении урана катионитов необходимо отметить сильнокислотный сульфокатионит КУ-2 и слабокислотный карбоксильный с функциональной группой – COOH ионит СГ-1. Сульфокатионит КУ-2 при величине рН = 2–4 имеет высокую емкость по урану (до 8 мг-экв./г смолы), обладает высокой скоростью процессов сорбции и десорбции, полностью десорбции солевыми растворами, высокой концентрацией урана в товарных регенератах. Применение его, однако, ограничено очень низкой селективностью. Так, при одинаковых условиях сорбции коэффициент распределения таких катионов, как Mg, Al, Fe(III), Cu(II) в несколько раз выше, чем для UO_2^{2+} .

Более широко и для сорбционного извлечения урана из растворов от выщелачивания, и для сорбционного концентрирования, использо-

вался катионит СГ-1. Сорбция урана им основана на комплексообразовании уранил-иона с карбоксильной группой –COOH. Оптимальной величиной рН при сорбции является значение 2,8...3,5. В этих условиях для СГ-1 характерна высокая обменная емкость и достаточно высокая селективность. В случае сернокислотного выщелачивания получают пульпы или растворы с достаточно высокой остаточной кислотностью, поэтому нужное для сорбции значение величины рН = 2,8–3,5 достигается предварительной нейтрализацией известью или известняком. При этом осаждаются гидроксид трехвалентного железа, примеси мышьяка, сурьмы, фосфора и других элементов. Все элементы, находящиеся в анионной форме, ионитом СГ-1 практически не сорбируются. Большая концентрация хлорид- и нитрат-ионов не влияет на емкость, что позволяет использовать СГ-1 для операции концентрирования урана из хлоридных и нитратных регенератов.

Механическая и химическая стойкость, высокая емкость по урану, легкая десорбируемость урана слабым (рН \approx 1,0) раствором серной кислоты, высокая концентрация урана в товарных регенератах (25...35 г/л) дали возможность широкого применения этого ионита в урановой промышленности. Основными недостатками его использования – небольшая скорость сорбции и необходимость поддержания рН среды.

При сорбционном извлечении урана из продуктивных растворов от подземного выщелачивания катиониты не применяются из-за достаточно низкой величины рН растворов – (1,2...1,5).

Экономичность и эффективность ионообменных процессов в технологии урана неразрывно связаны с аппаратурным оформлением процессов. На смену громоздким фильтрационным и декантационным способам получения растворов для последующей сорбционной переработки, колоннам-фильтрам периодического действия, колоннам с кипящим слоем сорбента, «контейнерному» способу перемещения сорбентов пришел бесфильтрационный способ сорбции урана из пульп с применением аппаратов с постоянным перемешиванием – пачуков. Это позволило осуществить процесс сорбции в непрерывном противоточном режиме с высокой степенью автоматизации в регулировании и управлении процессом.

Разработка и внедрение в промышленную практику различного рода аппаратов колонного типа (напорные колонны, пульсационные колонны, U-образные колонны сорбции-десорбции и др.) позволили резко поднять эффективность сорбционного извлечения урана из растворов (в особенности из продуктивных растворов от подземного выщелачивания) и десорбции за счет повышения удельной производительности оборудования, внедрения приборов контроля и управления технологическим процессом, повышения уровня автоматизации.

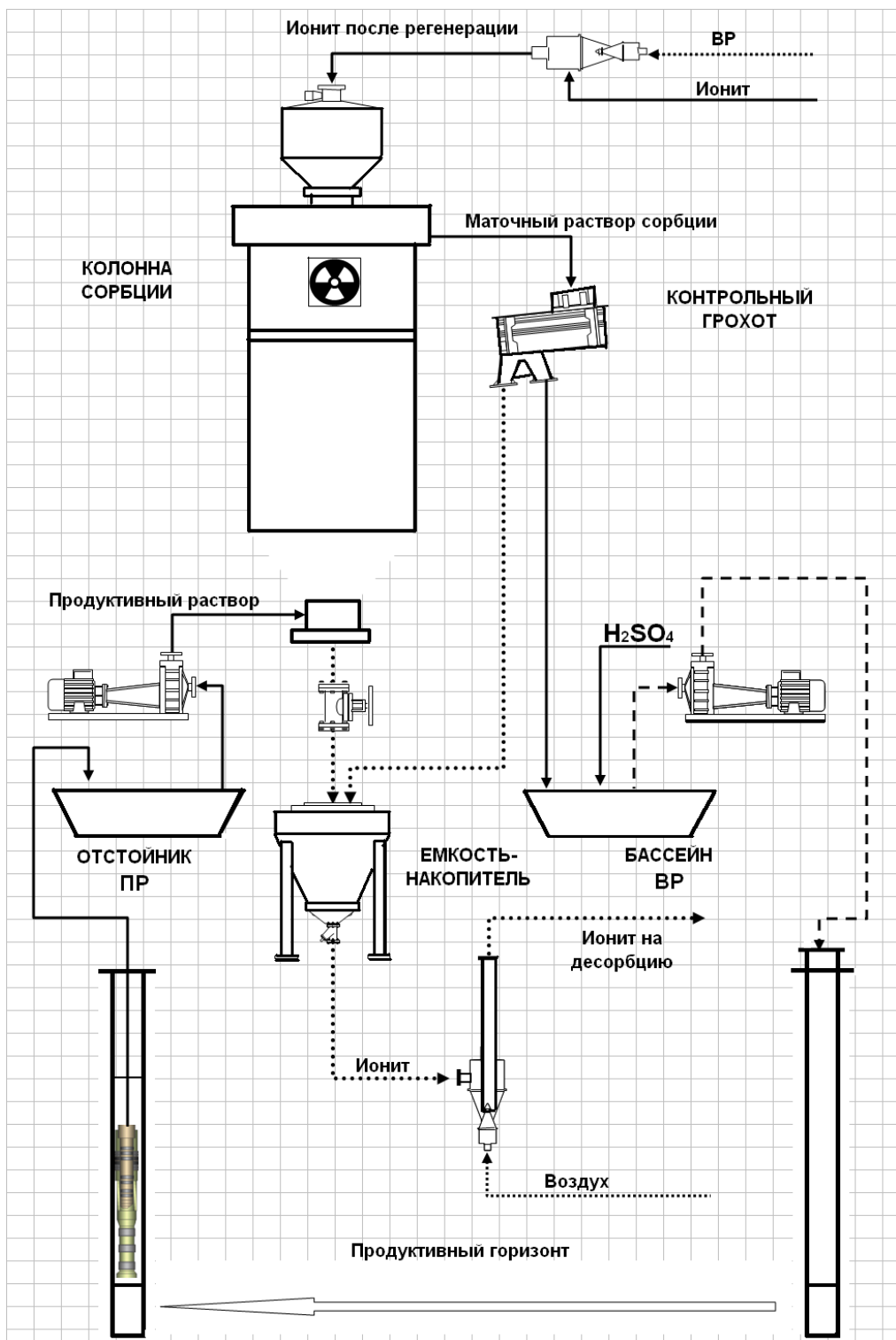


Рис. 3.1. Принципиальная аппаратурная схема сорбции

Таким образом, сорбционный метод извлечения урана в сочетании с современным оборудованием позволил получить готовую продукцию с использованием относительно малого количества технологических операций.

Принципиально-аппаратурная схема сорбции приведена на рис. 3.1.

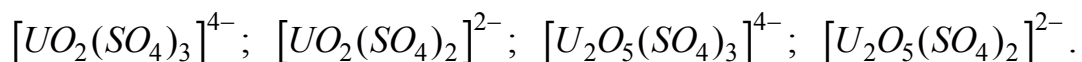
3.4. Способы десорбции урана с ионитов

Эффективность сорбционного извлечения урана из растворов определяется степенью его извлечения на выбранным ионитом, максимальным насыщением по урану из раствора данного химического состава, кинетикой процессов сорбции и десорбции, аппаратурным оформлением процесса, условиями десорбции урана и целым рядом других физико-химических параметров, которые неразрывно связаны между собой и оказывают соответствующее влияние на технологический процесс извлечения и концентрирования урана.

Особо важная роль принадлежит выбору способа десорбции урана с насыщенных ионитов. Способ десорбции определяет степень очистки урана от сопутствующих примесей, степень его концентрирования и технологию последующей переработки урановых регенератов с целью получения высокочистой готовой продукции – уранового концентрата или октаоксида триурана (закиси-окиси урана – U_3O_8).

Ниже приводится краткий сравнительный анализ некоторых способов десорбции урана с насыщенных анионитов в процессе переработки растворов при П.С.В. урана, которые применяются в промышленной практике или могут быть применены при дальнейшем совершенствовании технологии (ЭД – процесс, ИД – процесс).

В сернокислых растворах по мере снижения кислотности уран находится в виде сульфатных комплексов:



Последние два комплекса образуются вследствие гидролиза при $pH \sim 2,5$.

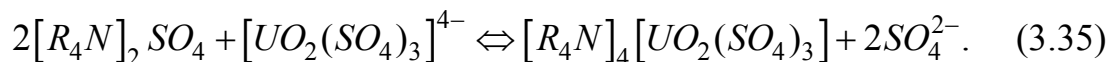
С повышением величины pH емкость анионитов по урану растет, но скорость сорбции заметно снижается вследствие затрудненной диффузии комплексных анионов.

Десорбция является процессом, обратным процессу сорбции. Поэтому для эффективной десорбции урана используют реагенты, оказывающие наибольшее депрессирующее влияние при его сорбции.

3.4.1. Вытеснительный способ десорбции (Элюэкс-процесс)

Сущность способа заключается в вытеснении из зерна анионита ионов уранилтрисульфата подходящими анионами – депрессорами без изменения ионной формы поглощенного компонента. В этом процессе анионом-депрессором является сульфат-ион и десорбцию урана проводят раствором серной кислоты обычно 15%-й концентрации.

Процесс сорбции-десорбции является ионообменной обратимой реакцией, которая подчиняется закону действующих масс.



При выводе из процесса насыщенного анионита (сорбция) реакция сдвигается вправо, при увеличении концентрации сульфат-ионов за счет вводимой в процесс серной кислоты и вывода из процесса отрегенированного анионита (десорбция) реакция сдвигается влево.

Преимущества элюэкс-процесса

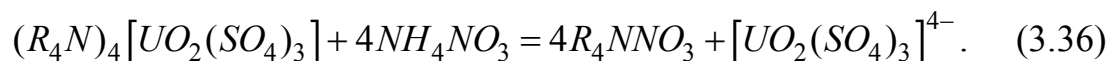
1. В данном методе отсутствует необходимость перезарядки анионита в исходную ионную форму перед сорбцией.
2. Возможно последующего сорбционное или экстракционное концентрирование урана с утилизацией остаточной серной кислоты в технологическом процессе.
3. Благоприятный экологический фактор – не происходит загрязнение окружающей среды из-за малой миграции сульфат-ионов.

Недостатки элюэкс-процесса

1. Большой выход товарного регенерата (3,0...3,5 об/об влажного сорбента) с низкой концентрацией урана (8...12 г/л), что исключает прямую переработку регенерата без предварительного концентрирования.
2. Длительность процесса десорбции урана (30...40 часов), что требует значительного увеличения загрузки анионита на операции десорбции и, соответственно, объема аппаратуры.
3. Высокая коррозионная активность десорбирующего раствора.

3.4.2. Нитратный способ десорбции

Нитратный способ также относится к классу вытеснительных способов десорбции. В отличие от сернокислотного способа, после окончания десорбции урана требуется перевод анионита в рабочую ионную форму. Сущность способа заключается в использовании для десорбции урана с насыщенных анионитов растворов азотной и серной кислот в смеси с азотнокислыми солями аммония или натрия.



Преимущества нитратного способа десорбции

1. Высокая эффективность десорбции урана, которая связана с высокой селективностью поглощения нитрат-ионов ионитами.
2. По сравнению с сернокислой регенерацией в 1,5...2,0 раза снижается продолжительность регенерации, в 2–4 раза уменьшается вы-

ход товарного регенерата и, соответственно, во столько же раз повышается концентрация урана в нем.

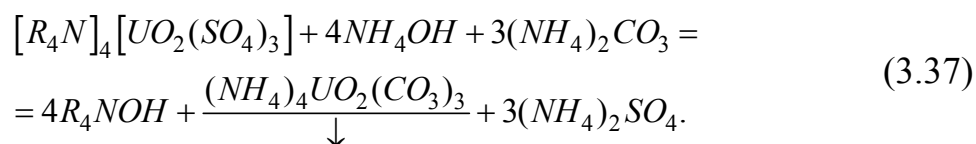
3. Возможность прямой эффективной экстракционной переработки товарных регенератов с получением кондиционного октаоксида триурана (закиси-окись урана).
4. Возможность осаждения химического концентрата с высоким содержанием урана в нем.

Недостатки нитратного способа десорбции

1. Достаточно высокий удельный расход азотной кислоты и нитратных солей.
2. Трудность в утилизации нитрат-ионов, снижении их концентрации в сбросных растворах и пульпах до санитарных норм, из чего вытекает опасность заражения ими окружающей среды.
3. 3) Возможное накопление нитрат-ионов в технологическом процессе может привести к снижению эффективности сорбционного извлечения урана.

3.4.3. Твердофазная десорбция урана (ТФД)

Сущность твердофазной десорбции урана заключается в использовании веществ, обеспечивающих непосредственное выделение урана в твердую фазу, например, в виде кристаллов аммоний уранилтрикарбоната (АУТК) при использовании на десорбции аммиачно-карбонатных или карбонатно-сульфатных растворов.



Предварительная обработка насыщенного анионита аммиаком предотвращает газовыделение и несколько сокращает расход реагентов.

Преимущества твердофазной десорбция урана

1. Совмещение в одной технологической операции регенерации анионита, достижение высокой степени концентрирования и очистки урана с получением химического концентрата, пригодного для получения октаоксида триурана (закиси-окиси урана) – кристаллов АУТК.
2. Возможность получения кондиционной готовой продукции – октаоксида триурана (закиси-окиси урана) путем непосредственной прокалки промытых кристаллов АУТК, или, в крайнем случае, с применением однократной перечистки карбонатом аммония.
3. Исключение необходимости растворения химического концентрата и последующей экстракционной переработки растворов.

4. Простота аппаратного оформления процесса десорбции и его обслуживания.

Недостатки твердофазной десорбция урана

1. Высокая концентрация урана в маточниках после выделения кристаллов АУТК (3...5 г/л) обуславливает большой возврат урана в начало (голову) процесса, повышенную остаточную емкость анионита, приводящую к необходимости увеличения высоты запирающего слоя ионита на сорбции и снижению степени извлечения урана на анионит.
2. Повышенный расход химических реагентов на десорбцию и перезарядку анионита.
3. Уменьшение механической прочности ионита при длительной эксплуатации с многократным чередованием циклов сорбция-десорбция.
4. Несовершенство аппаратного оформления процесса разделения кристаллов АУТК и ионита (особенно при использовании ионита класса Б) приводит к повышению механических потерь ионита.

3.4.4. Жидкофазная десорбция урана карбонатно-сульфатными растворами

Сущность способа заключается в проведении десорбции урана смесью углекислых и серноокислых солей аммония и натрия в условиях, исключающих возможность выпадения кристаллов уранил-трикарбоната аммония в процессе десорбции. Эти условия заключаются в поддержании состава десорбирующего раствора: сумма карбонатов аммония и натрия – 50...80 г/л, сульфатов аммония и натрия – 40...70 г/л и концентрация натрия 15...25 г/л.

Преимущества жидкофазной десорбции урана карбонатно-сульфатными растворами

1. Получение товарного регенерата, достаточно чистого по своему химическому составу, что дает возможность получения, при осаждении, чистого химического концентрата и затем октаоксида триурана (закиси-окиси урана) путем перочистки карбонатом аммония.
2. Отсутствие в технологическом процессе химических реагентов, которые могут негативно влиять на окружающую среду.
3. Высокая скорость процесса десорбции, обеспечивающая получение низкой остаточной емкости анионита.
4. По сравнению с твердофазной десорбцией – существенное снижение расхода химических реагентов, уменьшение возврата урана в

голову технологического процесса, повышение извлечения урана на сорбции за счет снижения остаточной емкости анионита, исключение механических потерь анионита с кристаллами АУТК.

*Недостатки жидкофазной десорбции
урана карбонатно-сульфатными растворами*

1. Низкая концентрация урана в товарном регенерате обуславливает достаточно высокий удельный расход хим. реагентов на десорбцию.
2. Достаточно сложная технологическая схема, включающая в себя непосредственно десорбцию урана, осаждение химконцентрата, утилизацию газов, конверсию анионита в исходную рабочую форму.
3. Необходимость осаждения из товарного регенерата химического концентрата, последующего его растворения с целью проведения технологических операций (экстракция, перемешивание карбонатом аммония) по получению готовой продукции – октаоксида триурана (закиси-окиси урана).

3.4.5. Способ конверсии

Сущность метода заключается в конверсии (превращении) сорбированных ионов урана из одной формы в другую непосредственно в фазе ионита с последующим вытеснением их в жидкую фазу при обработке ионита водой или раствором минеральной соли.

При сорбции урана из сернокислых сред уран в зерне анионита находится преимущественно в виде уранилтрисульфатного комплекса. При обработке насыщенного анионита концентрированными растворами хлоридов или нитратов уран в фазе анионита переходит в неустойчивые хлоридные или нитратные комплексы, которые легко вымываются водой (хлоридные комплексы) или слабым раствором азотной кислоты (нитратные комплексы).

В качестве конверсантов используются чаще всего 26%-й раствор поваренной соли или 16%-й раствор азотнокислого аммония.

Преимущества способа конверсии

1. Малое суммарное время конверсии уранового комплекса и последующего элюирования.
2. Низкий выход товарного регенерата.

Недостатки способа конверсии

1. Высокая остаточная емкость анионита, особенно в случае хлоридной конверсии.
2. Распределение («размывание») урана по двум видам регенерата – по солевому и водному.

3. Необходимость последующего сорбционного концентрирования хлоридных регенератов на катионите типа СГ-1.
4. Необходимость проведения большого числа технологических операций до получения готовой продукции (конверсия, десорбция, концентрирование, десорбция, экстракционная переработка регенератов после концентрирования или осаждения химконцентрата).
5. Трудность утилизации хлорид – и нитрат-ионов с целью исключения ими загрязнения окружающей среды.

3.4.6. экстракционная десорбция урана (ЭД – процесс)

Сущность процесса заключается в десорбции урана при обработке ионита органическими растворами экстрагентов или водноорганическими смесями растворимых экстрагентов, при которой уран переходит из ионита в жидкий экстрагент, т. е. в совмещении процессов десорбции урана с ионита и экстракционного концентрирования в одном процессе.

В качестве десорбирующих смесей предлагается использовать растворы экстрагентов Д2ЭГФК, ТАА, ТБФ или синергентных смесей в керосине в присутствии слабых растворов серной или азотной кислот, в зависимости от типа экстрагентов. Концентрация кислот составляет 3...5 %.

Преимущества экстракционной десорбции урана

1. Совмещение операций десорбции и экстракции урана в одном процессе, что упрощает технологическую и аппаратную схемы.
2. Использование для десорбции урана растворов минеральных кислот с низкой концентрацией.
3. Высокая скорость процесса и, соответственно, малое время десорбции.

Недостатки экстракционной десорбции урана

1. Сложность аппаратного оформления процесса, особенно в непрерывном противоточном варианте, при необходимости разделения на каждой стадии процесса и, соответственно, последующего перемещения ионита, водной и органической фаз.
2. Опасность обволакивания зерен ионита органической фазой, что приводит к уменьшению скорости диффузии сорбируемых ионов в зерне ионита в процессе сорбции, «флотированности» зерен ионита в аппаратах сорбции, повышенных механических потерь экстрагента и, соответственно, урана.
3. Наличие механических взвесей на сорбенте, которое приводит к образованию большого количества межфазных взвесей, «бороды», что также приводит к большим потерям экстрагента и урана.
4. Использование в процессе экстрагентов с малой концентрацией в разбавителе (0,1 моль/л) влечет за собой низкое насыщение экс-

трагента по урану (~60, г/л) и, как следствие, низкую эффективность процесса рекстракции.

3.4.7. Процесс ионообменной десорбции (ИД – процесс)

Сущность процесса заключается в десорбции урана суспензиями ионита в разбавленном растворе минерального вещества, при которой наиболее эффективно сочетаются процессы регенерации насыщенного ионита и сорбционной перечистки регенератов.

При десорбции урана с насыщенных анионитов типа АМП, АМ на стадии сорбционной переработки используется суспензия слабоосновного анионита типа ЭДЭ-10п крупностью $-0,3...+0,1$ мм в разбавленном растворе серной кислоты (2,0...3,0 %). За счет высокой емкости анионита ЭДЭ-10п по урану (250...300 кг/т) происходит сорбционное концентрирование урана и, соответственно, перечистка.

Преимущества ионообменной десорбции

1. Совмещение операций регенерации насыщенного ионита и сорбционной перечистки в один процесс.
2. Уменьшение продолжительности регенерации насыщенных анионитов АМП, АМ с 30...40 до 10 часов.
3. Снижение концентрации серной кислоты в десорбирующем растворе с 150 до 20...30 г/л.

Недостатки ионообменной десорбции

1. Трудности в аппаратурном оформлении процесса, особенно в непрерывном противоточном варианте, связанные с необходимостью разделения двух сорбентов разной крупности.
2. В процессе эксплуатации иониты измельчаются и доля измельченных анионитов АМП, АМ будет постоянно увеличиваться в мелкой суспензии анионита ЭДЭ-10п, что приводит течением времени к снижению эффективности сорбционного концентрирования.
3. Необходимость проведения последующей десорбции урана с насыщенной суспензией и соответствующие возникающие трудности – аппаратурное оформление, надежные способы разделения суспензии и регенерата на каждой стадии, механические потери суспензии и, соответственно, урана.
4. Необходимость проведения последующих технологических операций (экстракция, осаждение химконцентрата) для получения готовой продукции.

Аппаратурно-технологическая схема десорбции представлена на рис. 3.2.

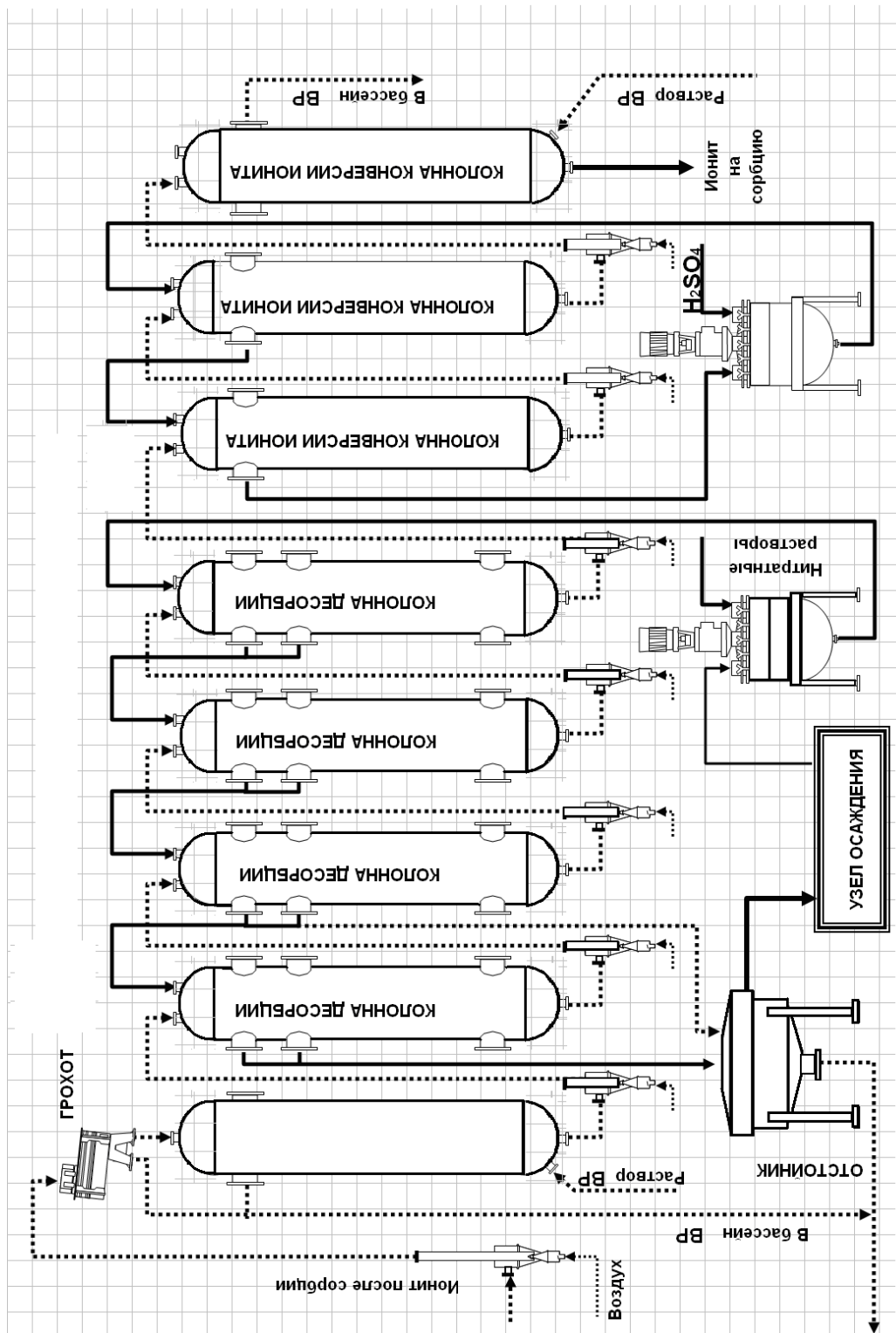


Рис. 3.2. Принципиальная аппаратурная схема десорбции

3.5. Осаждение «желтого кека» из товарных регенератов

В зависимости от способа десорбции урана с анионитов на предприятиях подземного скваженного выщелачивания (ПСВ) применяют различные методы его концентрирования и выделения из товарных десорбатов. В случае десорбции солевыми растворами (NH_4NO_3 , NaCl , NH_4Cl) уран, как правило, осаждают водными растворами аммиака в виде полиуранатов аммония или, в случае использования растворов едкого натра, в виде полиуранатов натрия. Осадки полиуранатов отжимают на фильтр-прессах и кек транспортируют на гидromеталлургический завод для дальнейшего аффинажа. В целях очистки урана от примесей его осаждение можно вести постадийно, осаждая вначале железо и некоторые другие примеси при $\text{pH} = 3,6\text{--}3,8$, а затем, после осветления маточника – полиуранаты при $\text{pH} = 6,5\text{--}8,0$. Содержание урана в получаемых химических концентратах составляет от 40 до 64 % в зависимости от их чистоты. Маточники осаждения полиуранатов используют для приготовления десорбирующих растворов.

В некоторых случаях кек полиуранатов растворяют в крепкой серной кислоте и раствор, концентрированный по урану (до 200 г/л), отправляют на переработку в ГМЗ.

Иногда уран выделяют в виде пероксида из подкисленных хлоридных десорбатов.

При всей простоте и эффективности гидролитического способа выделения урана ему присущ серьёзный недостаток – накопление дисбалансного объема нитратных или хлоридных растворов, которые приходится сбрасывать в подземные горизонты вместе с оборотными, отработанными продуктивными растворами.

Этого недостатка лишен способ сернокислотной десорбции урана, так как уран из товарных десорбатов может быть сконцентрирован сорбционным или экстракционным способом и выделен в виде богатых содовых десорбатов или реэкстрактов с концентрацией урана 80...100 г/л, а очищенные растворы серной кислоты могут быть возвращены на десорбцию или использованы для выщелачивания руды.

Для концентрирования и выделения урана из сернокислых и нитратных десорбатов может быть использован процесс электродиализа с ионными мембранами. Установлено, что степень рекуперации реагентов – серной и азотной кислот, нитратных солей – в процессе электродиализа может достигать 70...80 %, причем уран выделяется в виде богатых концентратов (гидратированный диоксид урана).

Выделение урана из карбонат-бикарбонатных десорбатов может быть осуществлено термическим разложением углеаммонийных солей

(сложная смесь карбонатов уранила) при температуре 90...100 °С или 120...130 °С с улавливанием отходящих газов и осаждением урана в виде смеси монокарбоната уранила, ураната и диураната аммония. При прокаливании полученного осадка на ГМЗ образуется смесь ди- и триоксида урана.

Другой возможный способ выделения урана из углеаммонийных десорбатов – осаждение его в виде кристаллов аммонийуранилтрикарбоната добавкой сухого бикарбоната аммония. Полученные кристаллы характеризуются значительно большей чистотой, чем обычные химические концентраты, и после транспортировки на горно-металлургические заводы (ГМЗ) могут быть подвергнуты термическому разложению с получением три-, диоксида или октаоксида триурана (закиси-окиси урана) в зависимости от режима прокаливании без дополнительной перечистки.

3.5.1. Осаждение из нитратных регенератов

В качестве осадителей в промышленно практике используются сухой бикарбонат аммония, раствор аммиака и раствор едкого натра.

При осаждении бикарбонатом аммония кристаллы АУТК имеют высокую влажность (30...40 %), содержание урана во влажных кристаллах колеблется от 25 до 45 %.

Осадок АУТК медленно фильтруется из-за получения очень мелких кристаллов.

Немаловажную роль при высаливании кристаллов АУТК имеет остаточная концентрация бикарбоната аммония, которую необходимо поддерживать в пределах 20...40 г/л. При этом содержание урана в растворе составляет 1...1,5 г/л.

В процессе осаждения урана из азотнокислых растворов бикарбонатом аммония или аммиаком до $\text{pH} = 2\text{--}4$ растворы прозрачны, устойчивы. При дальнейшей нейтрализации до $\text{pH} = 5\text{--}6$ наблюдается осаждение урана, причем с увеличением времени отстаивания полнота осаждения урана возрастает.

При $\text{pH} = 7,1\text{--}7,5$ полнота выделения кристаллов АУТК наибольшая: содержание урана в карбонатном маточнике – 0,61...0,84 г/л.

При осаждении химконцентрата аммиаком при pH более 7,6 удается снизить содержание урана в маточнике до содержания менее 0,1 г/л, независимо от исходного содержания урана.

Осаждая уран щелочью, можно получить химконцентрат в виде диураната натрия с содержанием урана во влажном осадке 26...45 %. Остаточная концентрация урана в маточном растворе составляет 0,005...0,008 г/л температуре осаждения 30...45 °С, и – возрастает

до 0,036...0,078 г/л при температуре ~70 °С. Влажность химконцентрата колеблется в пределах 30 %. Скорость фильтрации невысока и практически не зависит от температуры осаждения химконцентрата.

Использование более концентрированных растворов щелочи позволит уменьшить разбавление исходных регенератов.

Химконцентрат, полученный при осаждении бикарбонатом аммония, по сравнению с осажденным щелочью, обладает более высокой скоростью осветления (в 15–20 раз) и скоростью фильтрации в (10–15 раз). Недостатком осаждения бикарбонатом аммония является его высокий удельный расход (30...35 кг/кг урана).

Имеются исследования по безреагентному осаждению кристаллов из нитратных товарных регенератов. При упаривании товарных регенератов получают пересыщенные растворы, из которых при охлаждении выпадают кристаллы. Для увеличения скорости и полноты осаждения необходимо добавлять в упаренный товарный регенерат в качестве «затравки» кристаллы, полученные при десорбции урана нитратсодержащими растворами.

3.5.2. Описание технологической схемы переработки товарного регенерата

Технологическая схема переработки товарного регенерата с выделением урана в виде ХКПУ показана на рис. 3.3, а принципиальная аппаратурная схема осаждения – на рис. 3.4.

Товарный регенерат, представляющий собой богатую фракцию десорбата урана, поступает на операцию отстаивания (фильтрацию) для удаления механических (не растворимых) примесей, состоящих из остатков разрушенного ионита и иловых частиц (полнота предварительного отделения мехпримесей гарантирует получение требования кондиции по содержанию нерастворимых примесей в готовой продукции).

Осветленный товарный регенерат предварительно нейтрализует до рН 4,5...5,0 рабочим раствором бикарбоната аммония (1200...150 г/л) при механическом перемешивании в контактном чане. Далее, нейтрализованный раствор поступает на операцию кристаллообразования осадка готового продукта в виде АУТК и других поликарбонатов уранила в контактных чанах с механическим и (или) пневматическим перемешиванием. При этом объем контактных чанов на этой операции обусловлен временем кристаллизации 4–6 часов, необходимого для получения требуемой крупности кристаллов, улучшения условий фильтрации и обеспечения кондиции готового продукта по содержанию влаги.

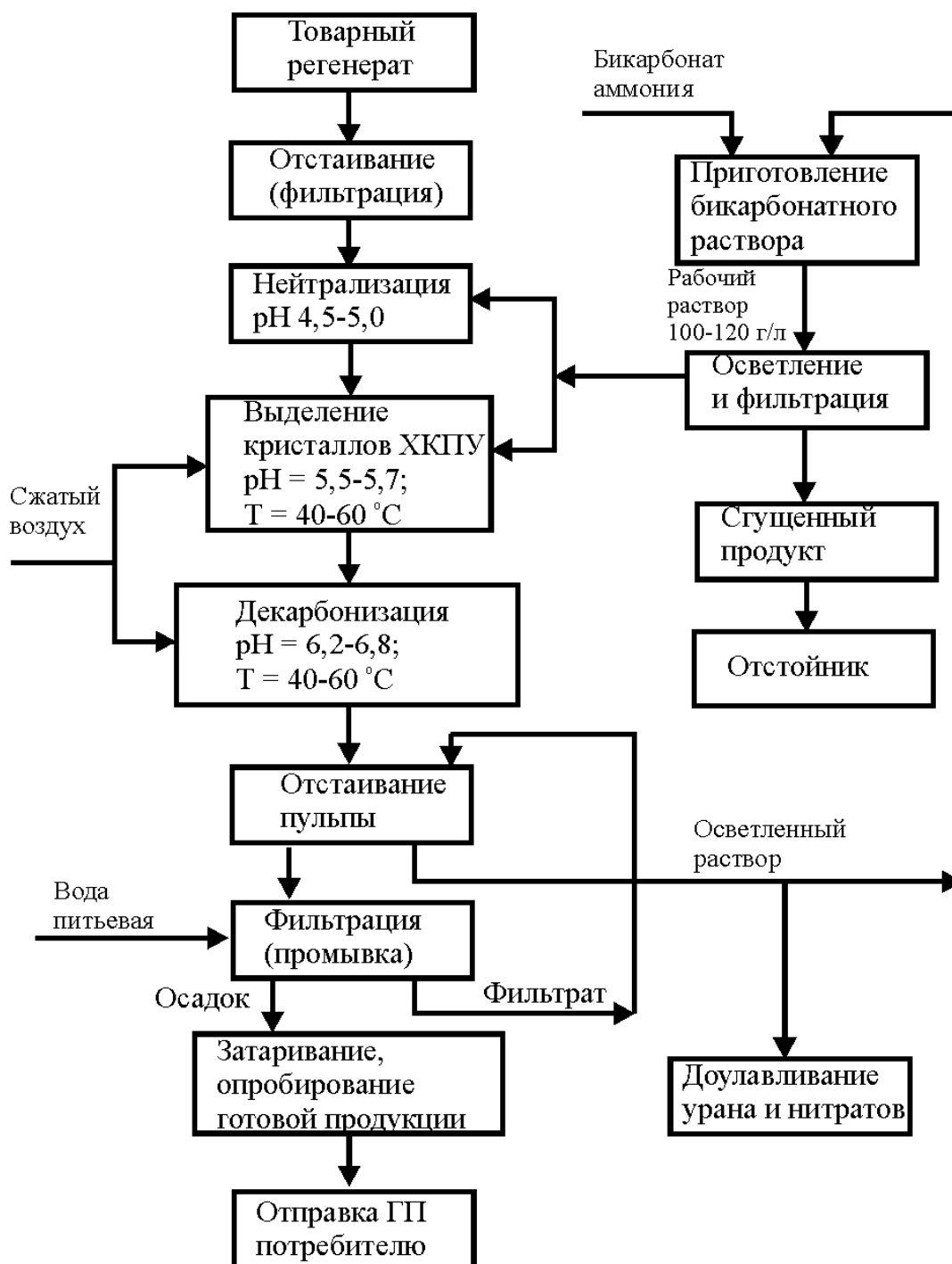


Рис. 3.3. Принципиальная схема переработка товарного регенерата

Следует отметить, что оптимальная крупность кристаллов выбирается как из условий фильтрации осадка, так и возможности их транспортировки по аппаратам и трубопроводам каскада осаждения. При сравнительно мелких кристаллах ухудшаются фильтрационные свойства осадка, что мешает привести к превышению кондиций готового продукта по содержанию влаги. С другой стороны, при получении «крупных» кри-

сталлов ухудшаются условия для их транспортировки по технологическому тракту, усиливаются процессы осаждения кристаллов и зарастания аппаратов и трубопроводов. Последнее приводит к дополнительным трудностям и затратам при эксплуатации аппаратной схемы каскада осаждения. В том числе: задержки в работе для периодической очистки аппаратов и трубопроводов, систематические забивки («посадки») отстойников и сливных трубопроводов. При механической чистке аппаратов и трубопроводов ухудшаются санитарные условия и радиационная безопасность, при обработке растворами кислоты – усиливается коррозия оборудования, в эквивалентных количествах по растворенному урану удваивается удельный расход карбоната аммония и т. п.

С учетом отмеченного выше, оптимальную крупность кристаллов в осадке готового продукта целесообразно выбирать в средней части допустимого интервала размеров кристаллов.

После операции выделения кристаллов пульпа поступает на операцию корректировки (доводки) pH до 6,2...6,8 с целью получения требуемого остаточного содержания урана в маточных растворах после осаждения кристаллов готового продукта. Поставленная цель достигается путем отдувки из системы растворенного углекислого газа воздухом, что приводит к росту pH растворов без добавления реагентов. В этом плане «сжатый воздух» можно рассматривать как технологический реагент, расходом которого регулируется pH системы в заданных пределах.

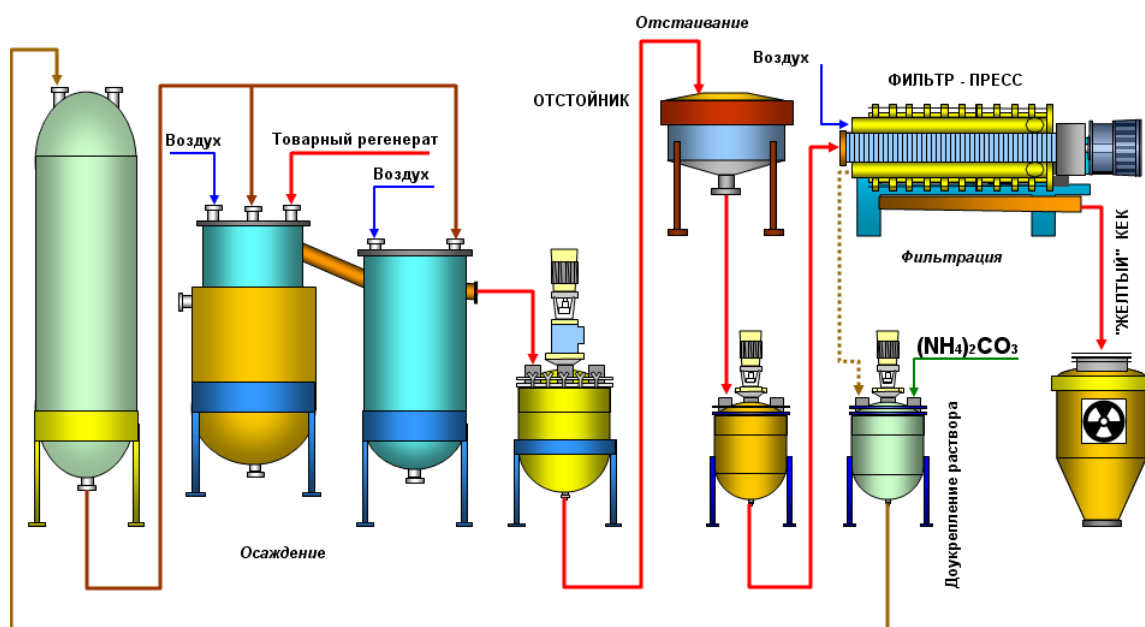


Рис. 3.4. Принципиальная аппаратная схема осаждения

Полученная пульпа с осадком готового продукта поступает на операцию отстаивания (сгущения) для отделения основной массы растворов

от сгущенного продукта в отстойниках конусного типа, из которых сгущенный продукт сливается в репульпатор с мешалкой и насосом перекачивается в отделение готового продукта для окончательного отделения водной фазы от осадка на фильтрпрессе типа ФПАКМ. При этом на фильтрпрессе совмещаются операции фильтрации, отмывки и сушки твердого продукта до необходимого содержания влаги в готовом продукте.

Отфильтрованный осадок затаривается в контейнера, опробуется контролерами БТК и направляется на склад готового продукта.

Фильтрат объединяется с осветленными растворами на стадии отстаивания (сгущения) и используется в дальнейшем как оборотный раствор в технологической схеме регенерации ионита.

3.5.3. Краткое описание принципа действия и оборудования для осуществления процесса сорбции

Для осуществления процесса сорбции используются следующие аппараты и устройства:

- Колонна непрерывной сорбции типа КНС – 3000.
- Контрольные грохоты.
- Гидроэлеватор.
- Аэролифт с накопительной емкостью.

3.5.3.1. Колонна непрерывной сорбции (КНС)

Колонна непрерывной сорбции (КНС) – это цилиндрический аппарат диаметром 3 м и высотой 12,0 м, рабочий объем – 47 м куб. В верхней части колонны имеется крышка со встроенными в нее фильтрационными кассетами и загрузочный бункер. Фильтрационная поверхность кассет выполнена в виде шпальтового сита. В нижней части колонны имеется конус (зона максимального насыщения), в которую подается продуктивный раствор и выводится насыщенный ионит. Материал колонны – сталь марки 12Х18Н10Т. Оптимальная эксплуатационная скорость фильтрации раствора через колонну составляет 30 м/час.

3.5.3.2. Контрольный грохот

Контрольный грохот – это аппарат для улавливания ионита, унесенного с бедными растворами. Ионит остается на контрольной сетке с размером ячейки 0.63 мм, а раствор направляется в отстойник – накопитель ВР.

3.5.3.3. Гидроэлеватор

Гидроэлеватор является устройством для перекачивания ионита с помощью создания перепада давления при резком увеличении скорости движения жидкости, подаваемой в гидроэлеватор под большим давлением.

Вопросы для контроля

1. Какое содержание урана в продуктивных растворах?
2. В каком процесс из указанных используют бикарбонат натрия?
3. Выберите вещество для окисления рения и укажите условия его работы
4. Какая концентрация серной кислоты является оптимальной при подземном выщелачивании урана?
5. Установите соответствие образования уранилсульфатного комплекса.
6. Какие иониты используют для извлечения урана из растворов?
7. Для чего используют экстракцию?
8. Из каких соединений получают три уран октооксид?
9. Какова необходимая дисперсность оксидов урана для карбонатного выщелачивания, мкм?
10. Какая последовательность получения серной кислоты необходимой для выщелачивания урана? (укажите в цифрах через запятую)
11. Какие процессы протекают в указанных аппаратах (сорбционная и десорбционная колонны)?
12. Какая дисперсность (укажите цифрой) пульпы на выходе из откачной скважины в мкм?
13. Какое содержание урана в продуктивных растворах?
14. В каком процессе из указанных используют бикарбонат натрия?
15. Выберите вещество для окисления рения и укажите условия его работы
16. Какая концентрация серной кислоты является оптимальной при подземном выщелачивании урана?
17. Установите соответствие образования уранилсульфатного комплекса
18. Как осуществляется осаждение с целью получения «желтого кека»?
19. Какой параметр увеличивает константу скорости химической реакции?
20. Укажите из набора аппаратов ящичный экстрактор.
21. Выберите по диаграмме оптимальные условия карбонатного выщелачивания молибдена.
22. Можно ли выщелачивать селен карбонатами?
23. Какова предельно допустимая концентрация (ПДК) урана в сбросных технологических водах?

4. ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА УРАНА

После выделения и концентрирования продуктивных растворов методом ионного обмена образуется концентрат, который получил название «желтый кек». По содержанию примесей концентраты имеют довольно существенные различия.

В табл. 4.1 представлены требования к очищенному октаоксиду триурана (закиси-оксида урана). В табл. 4.2–4.3 представлен состав «желтого кека». Наиболее химически чистым является концентрат № 1, наиболее загрязненным по Fe, Al, Si, Mg концентрат № 3, а по натрию и сульфат-иону концентрат № 2.

Таблица 4.1

Требования к октаоксиду триурана

№ пп	Наименование показателей	Значение показателя		
		ТУ 1	ASTM С 967-87	ТУ 2
1	2	3	4	5
1	Массовая доля урана, %, не менее	84,0	65,0	80,0
2	Массовая доля изотопа урана (235), %		от 0.7105 до 0.7115	0.711±0.005
3	Массовая доля пентаоксида ванадия, %, не более	0,01	0,1	0,1
4	Массовая доля молибдена, %, не более	0,009	0,1	0,1
5	Массовая доля циркония, %, не более		0,01	0,01
6	Массовая доля бора, %, не более	0,000025	0,005	0,005
7	Массовая доля фосфора в пересчете на PO ₄ , %, не более	0,008	0,1	0,1
8	Массовая доля суммы хлора, брома, иода, %, не более		0,05	0,05
9	Массовая доля фтора, %, не более		0,01	0,01
10	Массовая доля мышьяка, %, не более		0,05	0,01

Окончание табл. 4.1

1	2	3	4	5
11	Массовая доля серы в пересчете на SO ₄ , %, не более		1,0	1,0
12	Массовая доля кальция, %, не более		0,05	0,05
13	Массовая доля натрия, %, не более	Σ 0,01	0,5	0,5
14	Массовая доля калия, %, не более		0,2	0,2
15	Массовая доля диоксида кремния, %, не более	0,008	0,5	0,5
16	Массовая доля тория, %, не более	0,005	1,0	0,01
17	Массовая доля железа, %, не более	0,03	0,15	0,15
18	Массовая доля углерода в пересчете на CO ₂ , %, не более		0,2	0,2
19	Массовая доля титана, %, не более		0,01	0,01
20	Массовая доля магния, %, не более		0,02	0,02
21	Массовая доля редкоземельных элементов (сумма гадолиния, самария, европия и диспрозия), %, не более	Самарий $5 \cdot 10^{-5}$ Европий $2 \cdot 10^{-5}$ Гадолиний $5 \cdot 10^{-5}$		0,05
22	Массовая доля тяжелых металлов (сумма меди, свинца, висмута и сурьмы), %, не более	Меди 0,0003 Ванадия 0,01 Никеля 0,004 Марганца 0,004		0,5
23	Массовая доля остатка, нерастворимого в азотной кислоте, %, не более		0,1	0,1
24	Массовая доля извлекаемых органических веществ, %, не более		0,1	0,1
25	Потеря массы при прокаливании, %, не более			4,0
26	Массовая доля влаги, %, не более		2,0	2,0
27	Крупность, мм, не более		-6,35	-6
28	Насыпная плотность, г/см ³ , не менее	2,0		2,0

Таблица 4.2

Сравнение основных характеристик химконцентратов

Наименование показателя	Норма по ТУ	Химконцентрат		
		№ 1	№ 2	№ 3
Массовая доля урана, %, не менее	35,0	54,0	43,1	47,3
Массовая доля влаги в исходном продукте, %, не более	30,0	19,0	33,4	22,0
Массовая доля остатка нерастворимого в азотной кислоте, %	1,2	0,49	0,13	0,40
Массовая доля остатка нерастворимого в серной кислоте, %	Не регламентируется	0,92	0,08	0,32
Общее содержание проанализированных примесей, %	Не регламентируется	5,64	12,88	12,93

Таблица 4.3

Химический состав сухих химконцентратов

Определяемый компонент	Содержание в химконцентрате, %		
	№ 1	№ 2	№ 3
U	66,7	64,76	60,65
Fe ₂ O ₃	0,85	1,57	2,22
Al ₂ O ₃	0,56	0,15	1,73
SiO ₂	0,28	0,067	0,33
Na	0,019	1,05	<0,01
K	0,012	0,034	<0,001
CaO	0,143	0,165	<0,005
MgO	0,044	0,038	1,65
PO ₄ ²⁻	0,012	0,009	0,53
SO ₄ ²⁻	2,71	8,33	4,30
C	0,95	0,84	1,75
NO ₃ ⁻	0,005	0,001	0,29
Cl ⁻	0,046	0,029	0,13
F ⁻	<0,004	<0,004	<0,004

Данные табл. 4.3 свидетельствуют, что фактическое содержание примесей в «желтом кеке» разных предприятий колеблется в довольно широких пределах. Так, содержание оксида железа варьирует в пределах 0,85...2,22 %, оксида алюминия – в пределах 0,56...1,73 %, двуокиси кремния – в пределах 0,07...0,33 %, натрия – 0,01...1,05 %, хлора – 0,03...0,15 % и так далее. Таким образом, для обеспечения выпуска качественного U₃O₈ требуется либо ужесточение требований к качеству

«желтого кека», либо технология, позволяющая перерабатывать «желтый кек» со значительными колебаниями содержания примесей.

В связи с тем, что предприятия, добывающие уран методом ПСВ, и предприятия, производящие очистку урановых промпродуктов до готовой продукции (U_3O_8), удалены друг от друга на большие расстояния, для снижения транспортных расходов промышленный продукт выпускают в виде «желтого кека», в котором уран сконцентрирован в небольшом объеме.

Однако технологически возможно получение закиси-окиси урана как из «желтого кека», так и из товарных регенератов (элюатов) после сорбционного концентрирования продуктивных растворов.

В настоящее время единственным способом получения октаоксида триурана из «желтого» кека, соответствующего требованиям ТУ является способ его экстракционной переработки.

Так как основой очистки от примесей является экстракция, далее рассмотрены теоретические основы экстракции.

4.1. Теоретические основы экстракция

Экстракцией называют процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Обычно одной фазой является водный раствор, второй – органическая жидкость. Это – или чистый экстрагент, или экстрагент, разбавленный в целях улучшения расслаивания фаз каким – либо инертным разбавителем.

Наиболее распространенной в технологической практике является экстракция металла из водной фазы, где он находится в виде катиона или аниона, в виде электронейтрального недиссоциированного соединения с катионом или анионом экстрагента или в виде нейтральной молекулы соли, сольватированной молекулами экстрагента.

4.2. Экстракционное разделение

Для количественной оценки эффективности экстракционных процессов разделения и очистки элементов служат коэффициенты разделения и распределения.

Экстракционные методы в технологии редких металлов применяются как для очистки, так и для разделения близких по свойствам редких элементов.

Цель разделения состоит в очистке компонента от сопутствующих ему примесей или отделении одних ценных компонентов смеси от других, обычно близких по свойствам. Наиболее распространены процессы экстракционного разделения, в результате которых получают два продукта – выходящие из аппарата органическую и водную фазы, обо-

гащенные разными компонентами. При использовании многоступенчатых установок возможно также разделение, основанное на концентрировании отдельных компонентов смеси в различных ступенях. В этом случае число продуктов разделения может быть больше двух.

Экстракционные методы разделения редких элементов основаны их неравномерном распределении между водным раствором каких – либо соединений этих металлов и экстрагентом. Распределение элементов между водной и органической фазой при экстракции пропорционально константам устойчивости образующихся соединений с экстрагентом и зависит от прочности соединений, существующих в водной фазе.

Если константы устойчивости соединений двух каких – либо элементов с экстрагентом различны, при экстракции можно получить разделение этих элементов. Подбирая соответствующий экстрагент и состав водной фазы, можно достаточно полно разделить даже такие близкие по свойствам элементы, как редкоземельные. Разделение при экстракции характеризуется коэффициентом разделения ($K_{\text{разд}}$ или $\beta_{1/2}$), представляющего собой отношение коэффициентов распределения двух разделяемых элементов.

$$K_{\text{разд}} = \frac{D_1}{D_2}. \quad (4.1)$$

Обычно берется отношение большего коэффициента к меньшему, чтобы $K_{\text{разд}}$ был больше единицы.

Коэффициент распределения равен отношению концентраций компонента в двух соприкасающихся фазах.

$$D = \frac{x}{y}. \quad (4.2)$$

Оба коэффициента безразмерны.

Обычно выбирают экстракционные системы таким образом, чтобы $D \geq 0.3-0.5$; в случае меньших значений D сильно возрастает объем органической фазы.

Для большинства применяемых в промышленности процессов $K_{\text{разд}} = 1,8 - 3,0$; в отдельных случаях $K_{\text{разд}}$ может быть больше или меньше этих значений. При низких $K_{\text{разд}}$ необходимо многоступенчатое разделение. Чем больше $K_{\text{разд}}$, тем меньше число ступеней в раздельном каскаде, больше максимально возможная производительность единицы объема оборудования и меньше затраты реактивов и энергии на осуществление процесса. Другими словами, величина $K_{\text{разд}}$ обычно вносит решающий вклад в экономику процесса. Поэтому для технологии разделения РЗМ весьма важен поиск экстракционных систем, обес-

печивающих возможно больший коэффициент разделения. Следующим важным свойством экстракционной системы является условие достижения возможно более высоких концентраций разделяемых металлов как в водной, так и в органической фазах. Это позволяет обеспечить высокую производительность единицы объема оборудования, снижение расхода экстрагента и энергетических затрат.

4.3. Типы экстрагентов

Переход ионов из водного раствора в органическую фазу происходит только в том случае, если изменение энергии Гиббса экстракционной системы, сопровождающее этот переход, отрицательно. Поскольку, как показано ранее, энергии гидратации ионов очень велики, экстрагентами могут быть только такие органические вещества, при использовании которых энергия гидратации извлекаемого иона компенсируется. Эти вещества относятся к одной из двух групп.

Первую группу составляют соединения, молекулы которых могут образовывать с ионами связи донорно–акцепторного или электростатического характера, более прочные или, по крайней мере, близкие по прочности к связям, образуемым водой, иначе говоря, энергия сольватации которыми ионов больше или близка к энергии гидратации последних.

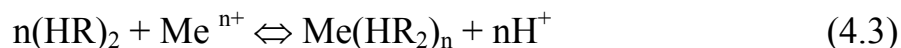
Вторую группу образуют органические вещества, в состав которых входит неорганический катион или анион – органические кислоты, их соли или органические основания и их соли. При контакте таких веществ с водными растворами возможен обмен неорганического катиона или аниона, входящего в состав экстрагента, на одноименный ион, находящийся в растворе. Прочность связи между органической и неорганической частями молекулы экстрагента может быть незначительной по сравнению с прочностью связей ионов в водном растворе; в этом случае обмен протекает достаточно полно, если ион, первоначально находившийся в составе молекулы экстрагента, образует с водой более прочные связи (способен более прочно удерживаться в водном растворе), чем ион, находившийся в водном растворе.

Экстрагенты первой группы, молекулы которых обладают электронно – донорными свойствами и не имеют в состав способных обмениваться катионов или анионов, называются обычно нейтральными, а экстрагенты второй группы, представляющие собой органические кислоты, основания или их соли, – жидкими ионообменниками. Последние в зависимости от вида обмениваемого иона подразделяют на анионо- и катионообменные экстрагенты.

Таким образом, экстрагенты можно разделить на три большие класса: анионообменные, катионообменные (основные, кислые) и нейтральные.

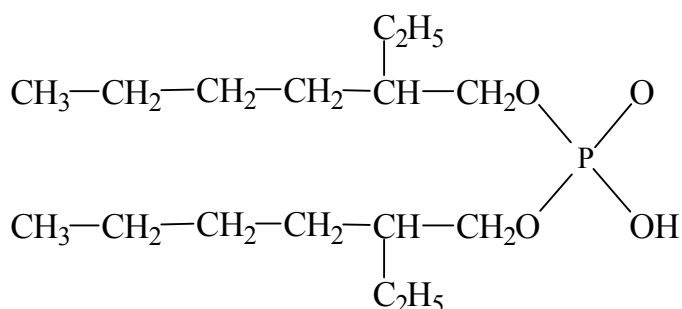
Кислые экстрагенты извлекают металл по катионообменному механизму. К ним относятся хелатирующие экстрагенты и кислоты: фосфорорганические, карбоксильные и сульфоновые.

Происходит замена иона водорода на ион экстрагируемого металла:

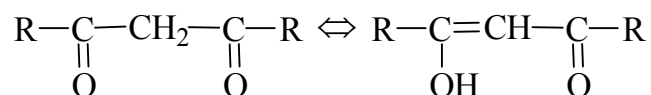


Кислые экстрагенты обычно димеризованы, поэтому в уравнение реакции ставится $(\text{HR})_2$.

По такому механизму экстрагируют алкилфосфорные кислоты, например, ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК). Структурная формула Д2ЭГФК:

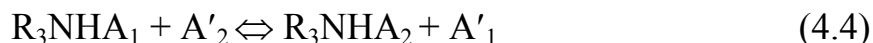


Аналогичен механизм экстракции β -дикетонами (теноилтрифторацетон (ТТА)), в которых происходит кето-энольная перегруппировка:



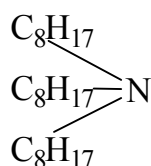
Катион металла соединяется с анионом экстрагента и может дополнительно образовывать координационную связь с полярным кислородным атомом экстрагента, образуя внутрикомплексные, или хелатные соединения.

Длинноцепочные амины (основные экстрагенты) экстрагируют элементы из таких растворов, в которых они присутствуют в виде анионов. При этом между солью амина в органической фазе и водным раствором происходит обмен анионами:



где A'_2 – анион, содержащий экстрагируемый элемент.

Из аминов в качестве экстрагента наиболее часто используется три-н-октиламин (ТОА). Его структурная формула:

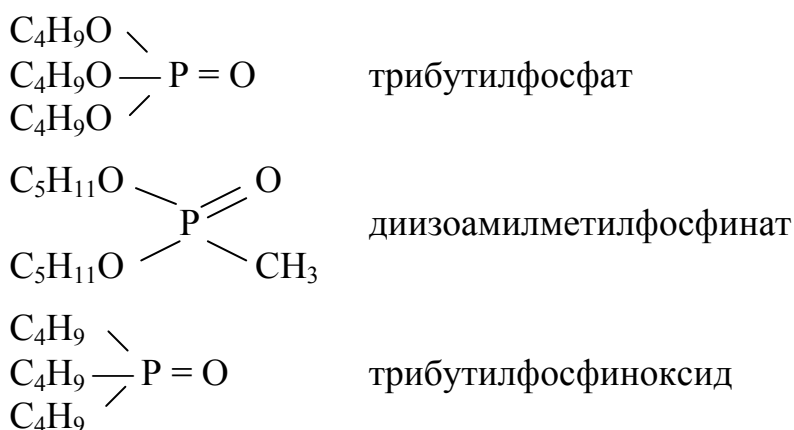


Экстракционная способность аминов увеличивается в ряду:
 первичные < вторичные < третичные < четвертичные.

К нейтральным экстрагентам относятся соединения, имеющие в своем составе атомы, способные к донорно – акцепторной связи, главным образом атомы кислорода. Кислород в экстрагенте может быть связан с атомом углерода, фосфора, серы, азота и т. д. Эти соединения экстрагируют нейтральные молекулы посредством сольватации. Неорганическая молекула сольватируется вследствие координации кислорода к центральному атому; иногда эта координация осуществляется через молекулу H_2O .

В промышленности наиболее широко используют экстрагенты двух групп, в которых атом кислорода связан с атомом фосфора или углерода.

К нейтральным фосфорорганическим экстрагентам относятся трибутилфосфат (ТБФ), диизоамилметилфосфинат (ДАМФ), трибутилфосфиноксид (ТБФО) и др. Их структурные формулы:



В ряду фосфорорганических соединений экстракционная способность изменяется в последовательности: фосфат < фосфонат < фосфинат < фосфиноксид. Большим достоинством этих экстрагентов является низкая растворимость в водной фазе, причем растворимость уменьшается с увеличением длины цепи углеводородного радикала.

Лучше всего экстракция происходит из азотнокислых растворов с высоким содержанием HNO_3 . Например, 4-валентные металлы экстрагируются по реакции:



При использовании некоторых экстрагентов может иметь место сочетание двух различных механизмов. Например, Д2ЭГФК может экстрагировать и как кислота и как нейтральный экстрагент за счет образования координационной связи с ионом кислорода в группе $=P=O$.

При низких кислотностях возможна также экстракция аминами по сольватному механизму.

4.4. Синергетический эффект

Обнаружено, что определенные комбинации двух экстрагентов при некоторых условиях лучше экстрагируют ряд металлов, чем можно было ожидать по коэффициентам распределения отдельных компонентов. Это явление называется синергетическим эффектом, или синергизмом. Синергизм означает увеличение экстрагируемости металл-лигандного комплекса при добавлении в систему второй донорной молекулы:

$$\Delta D_{a \text{ эксл}} = D_{aS1} + D_{aS2} + D_a \quad (4.6)$$

D_a – синергетическое увеличение.

Причиной синергетического эффекта является отчасти увеличение активности экстрагентов в смеси, но главным образом повышенная экстрагируемость комплексов смешанного состава. Синергизм проявляется не для всех металлов, он характерен для урана, актиноидов и РЗЭ.

4.5. Выбор экстрагента

При выборе экстрагента для проведения данного процесса жидкостной экстракции можно руководствоваться различными требованиями. Последние часто противоречивы, и поэтому невозможно подобрать такой экстрагент, который удовлетворял бы одновременно всем предъявляемым к нему требованиям. В таких случаях приходится принимать компромиссное решение, учитывая относительное значение различных факторов, влияющих на выбор экстрагента.

Основным свойством, которым должен обладать экстрагент, является селективность. Указанное свойство характеризует способность экстрагента предпочтительно извлекать один из двух компонентов раствора. С этой точки зрения наиболее подходит тот экстрагент, который растворяет максимальное количество одного компонента и минимальное количество другого.

Коэффициент распределения имеет большое значение как фактор, влияющий на селективность. Чем больше его величина, тем выше селективность. Если какой-либо экстрагент обладает малым коэффициентом распределения, но по другим причинам его применение желательное, то в некоторых случаях (когда экстрагируемое вещество диссоциировано) коэффициент распределения можно увеличить изменением рН раствора. Изменение рН раствора с целью получения более высоких коэффициентов распределения, а также введение в систему буферного раствора для поддержания благоприятного значения рН

в ходе процесса экстракции широко используют на практике в процессах разделения металлов. Другой способ увеличения величины коэффициента распределения – введение в систему неэкстрагируемой соли, т. е. применение «высаливания».

Если экстрагент не обладает большой емкостью, т. е. способностью растворять относительно большое количество избирательно извлекаемого компонента, то несмотря на его высокую селективность, применение экстрагента может оказаться неэкономичным из-за необходимости иметь в экстракционной системе большое количество циркулирующего экстрагента.

В качестве наиболее широко применяемых экстрагентов в технологии редких металлов используются трибутилфосфат, некоторые фосфинаты, фосфиноксиды, фосфорорганические кислоты и амины.

Экстрагируемость вещества зависит от экстракционной способности экстрагента и от сил, удерживающих соединение в водной фазе.

Наиболее объективным критерием экстракционной способности является термодинамическая константа реакции экстракции. Однако недостаточность наших знаний об активностях веществ часто не позволяет вычислить значение этой константы. В таких случаях возможна оценка экстракционной способности по коэффициенту распределения экстрагируемого вещества, определяемого в строго постоянных условиях.

Экстракционная способность экстрагента определяется электронодонорными свойствами активного атома в его молекуле (в случае нейтральных фосфорорганических экстрагентов – фосфорильного кислорода, в аминах – азота). Электронодонорные свойства этих атомов объясняются наличием у них неподеленной пары электронов, благодаря чему атом кислорода или азота может образовывать координационную связь с экстрагируемым элементом.

4.6. Устройство экстракторов

В промышленных условиях экстракционный процесс обычно осуществляется противотоком. Предложено большое количество конструкций разнообразных экстракторов, однако в промышленности используется несколько основных типов аппаратов. Применяемые для экстракционных процессов массообменные аппараты принято подразделять на две группы: с непрерывным и со ступенчатым контактом фаз. К аппаратам с *непрерывным контактом фаз* относятся, например, насадочные колонны, роторно-дисковые, вибрационные и пульсационные экстракторы. Основная цель технологического расчета этих аппаратов состоит в определении высоты и поперечного сечения рабочих зон. К аппаратам со *ступенчатым (дискретным) контактом фаз* относятся

тарельчатые колонны, смесительно-отстойные экстракторы. Задачей их расчета является определение размеров и числа ступеней. Главным образом применяются либо вертикальные экстракционные колонны, либо горизонтальные смесители – отстойники.

4.6.1. Колонные аппараты

Эффективность экстракционной колонны определяется, исходя из величины ВЭТС, высоты эквивалентной теоретической ступени. ВЭТС может быть определена как отрезок колонны такой длины, что выходящая органическая фаза равновесна водной фазе, выходящей с противоположного конца этого участка.

Из колонных аппаратов используются насадочные или ситчатые (с перфорированными или другими тарелками). Назначение насадки (например, колец Рашига) или тарелок – уменьшить ВЭТС за счет дробления органической фазы и устранения продольного перемешивания.

Достоинство насадочных и ситчатых колонн в простоте изготовления и эксплуатации. Однако эффективность их низка. ВЭТС очень большая (например, в нефтяной промышленности для колонн диаметром 3 м ВЭТС составляет 7 м). Можно уменьшить ВЭТС в 2–5 раз с помощью пульсации. Для этого необходимо привести жидкости, двигающиеся через насадку или ситчатые тарелки, в быстрое колебательное движение, что достигается с помощью пульсатора (мембранного или пневматического). Пульсатор сообщает жидкости колебания небольшой амплитуды (10...25 мм) и определенной частоты (90...200 в минуту). Пульсация уменьшает ВЭТС благодаря дроблению капель, что приводит к возрастанию поверхности. Аналогичный эффект дают и роторно – дисковые колонны. По оси такой колонны вращается ротор – вал, на котором насажены плоские диски, перемешивающие жидкости. Колонна делится на секции кольцевыми дисками, укрепленными на стенках аппарата, причем диски находятся на середине высоты каждой секции; эти диски уменьшают продольное перемешивание. Роторно-дисковые экстракторы отличаются значительной производительностью и интенсивной массопередачей. Их диаметр может достигать 3 м и более, производительность – до 200 м³/час.

Применение колонных аппаратов в редкоземельном производстве ограничено из-за большой сложности их эксплуатации. Сравнительно большая ВЭТС требует применения целого ряда последовательно работающих колонн. Важно также, что при остановках в колонных аппаратах нарушается распределение концентраций распределяемых металлов по высоте колонн, что весьма неблагоприятно для экстракционных систем с малыми коэффициентами распределения – требуется значитель-

ное время для повторного достижения стационарного распределения концентраций разделяемых металлов.

4.6.2. Смесители – отстойники

Для проведения процесса экстракции в технологии редких металлов широко применяются смесители – отстойники ящичного типа. Эти аппараты выгодно отличаются от других простой конструкцией. По сравнению с другими экстракционными аппаратами смесители – отстойники имеют небольшую высоту, а поэтому требуют меньших затрат на монтаж и эксплуатацию, при использовании смесителей – отстойников не нужна дорогостоящая насадка, они не боятся свойственного колоннам канального эффекта, их легче ремонтировать, легче чистить.

Горизонтальный смеситель-отстойник ящичного типа имеет несколько ступеней, каждая из которых состоит из смесительной и отстойной камеры. В смесительной камере происходит интенсивное смешение фаз с помощью турбинной мешалки или пульсации, затем эмульсия из смесительной камеры поступает в отстойную камеру через окно, расположенное в средней части перегородки, разделяющей обе камеры.

Более тяжелая фаза поступает из отстойной камеры в смесительную следующую ступени через отверстие в нижней части разделяющей перегородки, а более легкая переливается в предыдущую ступень через верхнее окно перегородки. Таким образом, в каждой ступени осуществляется прямоточное движение фаз, в то время как аппарат в целом работает по принципу противотока.

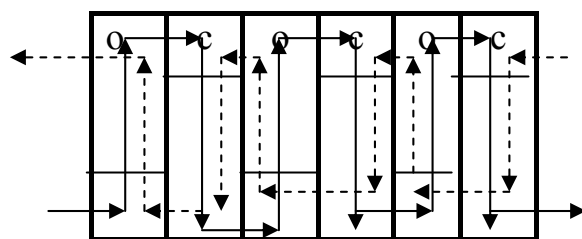


Рис. 4.1. Схема ящичного экстрактора

Перемешивание фаз в смесителях-отстойниках может осуществляться как с помощью механических мешалок, так и потоком воздуха. Смесители-отстойники с пневматическим перемешиванием имеют преимущество, заключающееся в отсутствии механических вращающихся устройств. Однако эти аппараты обычно небольшой производительности, так как с увеличением производительности возрастает удельный расход воздуха. Пневматическое перемешивание нецелесообразно применять также при работе с легколетучей органической жидкостью.

Эффективность каждой ступени смесителя-отстойника редко бывает ниже 70...80 % и иногда близка к 100 %. Эти аппараты сравнительно легко моделировать, они пригодны к работе в условиях изменения физических свойств растворов и отношения объемов фаз в широких пределах, легкость масштабных переходов, сохранение достигнутого распределения концентраций компонентов в случае остановки и быстрый ввод в режим после остановки. Основным недостатком горизонтального смесителя-отстойника является большая площадь, занимаемая аппаратом, по сравнению с экстракционной колонной. Несмотря на этот недостаток, смесители отстойники получили очень широкое применение в промышленности.

4.6.3. Центробежные экстракторы

В последние годы очень широкое распространение получили экстракторы, в которых для быстрого и почти полного разделения фаз используется центробежная сила. Это позволяет резко сократить продолжительность контакта фаз (до нескольких секунд) и значительно уменьшить размеры экстрактора. Эти аппараты отличаются огромной производительностью и особенно подходят для работы с нестойкими веществами.

В зависимости от устройства внутри центрифуги получают одну ступень контакта или эквивалент нескольких ступеней. Однако специфика редкоземельного производства – необходимость использования многоступенчатых каскадов – существенно ограничивает применение центробежных экстракторов. Центробежные экстракторы значительно более сложны как по конструкции, так и в эксплуатации по сравнению со смесителями – отстойниками. Центрифуги в центробежных экстракторах располагаются вертикально или горизонтально.

Имеется еще одна практическая задача, которую необходимо решить для успешного применения центробежных экстракторов в редкоземельном производстве: создание быстродействующих автоматических систем контроля состава растворов и управления объемными скоростями потоков фаз на основе этой информации. Экстракционный каскад, состоящий из нескольких десятков аппаратов смесительно-отстойного типа, обладает сравнительно большей инертностью в отношении нарушения стационарного распределения концентраций распределяемых компонентов по длине каскада. Аналогичный каскад, состоящий из центробежных экстракторов, будет содержать рабочих растворов на один – два порядка меньше (при равных производительностях). В результате нарушение стационарного распределения концентраций металлов по длине каскада вследствие обычных флуктуаций рабочих параметров

(недостаточная точность и ошибки в измерении концентраций металлов и объемных скоростей подачи растворов) будет происходить намного чаще, чем это имеет место для каскада из смесителей – отстойников.

4.7. Существующие схемы получения октаоксида триурана из «желтого кека» и из товарного регенерата

Общий процесс получения закиси-окиси урана заключается в проведении следующих основных технологических операций:

- сорбционное концентрирование урана из продуктивных растворов ПСВ на ионитах;
- нитратная десорбция урана с получением товарных регенератов;
- осаждение химконцентратов урана из товарных регенератов с помощью различных осадителей (аммиак, бикарбонат аммония, гидроксид натрия, гидроксид магния, пероксид водорода);
- растворение химконцентратов серной или азотной кислотами;
- экстракционная перечистка растворов с получением кристаллов АУТК и последующая прокалка их до октаоксида триурана

В табл. 4.4 представлен химический состав товарных урановых регенератов.

Таблица 4.4

Химический состав товарных регенератов

№ п/п	Определяемый компонент	Содержание в товарном регенерате, г/л:		
		№ 1	№ 2	№ 3
1	Уран	30,6	38,0	36,5
2	Железо	0,20	0,30	0,78
3	Алюминий	0,084	0,020	0,35
4	Кремний	0,54	0,49	0,69
5	Кальций	0,10	<0,10	<0,10
6	Магний	0,51	0,55	0,44
7	Натрий	0,44	28,1	0,18
8	Калий	0,052	0,182	0,106
9	Фосфат-ионы	0,081	0,070	0,110
10	Сульфат-ионы	64,0	187,8	132,9
11	Нитрат-ионы	46,8	23,7	15,4
12	Хлор-ионы	6,46	2,13	1,23
13	фтор-ионы	<0,001	<0,001	<0,001
14	азотная кислота	25,1	27,2	13,4
15	pH	0,82	1,25	1,23
16	Твердые взвеси	1,10	0,28	1,28

Как видно из таблицы, товарные регенераты урана различных предприятий имеют достаточно близкий состав. Ранее указывалось, что содержание примесей варьирует в довольно широкий пределах.

На предприятии атомной промышленности при переработке химконцентратов («желтого кека») в качестве экстрагента используется трибутилфосфат, поэтому растворение химконцентратов выполняют азотной кислотой. Химконцентрат подвергают раскислению азотной кислотой до $\text{pH} = 0,9\text{--}1,0$ в течение 30 минут, при общем времени растворения не менее одного часа. Затем раствор подвергают экстракционной переработке с получением кристаллов АУТК с последующей прокалкой до закиси-оксида урана, удовлетворяющей всем требованиям технических условий.

Состав растворов от растворения азотной кислотой химконцентратов различных предприятий приведен в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Состав азотнокислых растворов от растворения химконцентратов

Химконцентрат	Содержание в растворе, г/л.								
	U	Fe	Al	Si	Ca	Mg	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
№ 1	190,0	1,35	0,74	1,05	<0,1	0,16	7,3	185,0	0,48
№ 2	165,0	2,86	0,07	1,12	<0,1	0,13	20,5	154,0	0,14
№ 3	177,5	4,34	2,10	0,78	<0,1	0,16	12,8	207,0	0,20

Весьма близки к азотнокислым растворам по составу и растворы после сернокислого выщелачивания химконцентратов за исключением содержания сульфат- и нитрат-ионов. При растворении концентратов при аналогичных значениях pH и продолжительности получены растворы приводимого в табл. 3.6 состава.

Таблица 4.6

Состав сернокислых растворов от растворения химконцентратов

Химконцентрат	Содержание в растворе, г/л.								
	U	Fe	Al	Si	Ca	Mg	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
№ 1	204,0	1,5	0,77	0,95	<0,1	0,15	131,0	1,49	0,46
№ 2	163,0	3,2	0,09	0,97	<0,1	0,15	117,0	0,83	0,17
№ 3	197,0	4,75	2,29	0,80	<0,1	0,16	162,0	1,3	0,17

При растворении в серной кислоте выход нерастворимого остатка составляет от 1,0 до 9,0 грамма на килограмм влажного химконцентрата с содержанием урана в остатке (на сухой вес) от 12 до 34 % и кремния до 36 %.

Уран в сернокислой среде в зависимости от кислотности и содержания сульфат-ионов образует сульфатные соли уранил-иона различно-

го состава: $UO_2(SO_4)$, $H_2UO_2(SO_4)_2$, $H_4UO_2(SO_4)_3$, при диссоциации которых в растворе уранил-ион может находиться как в катионной, так и в анионной форме.

Этим обусловлен выбор высокоэффективной смеси экстрагентов – ди-(2Этилгексил) фосфорной кислоты и триалкиламинов, применяемый уже около 40 лет на урановых заводах для экстракционной перечистки сернокислых урановых растворов различного состава с получением кондиционной готовой продукции.

Эта смесь экстрагентов используется и для переработки растворов от сернокислого растворения химконцентратов подземного скважинного выщелачивания.

Принципиальная технологическая схема экстракционной перечистки химконцентратов приведена на рис. 4.2.

Схема аппаратного оформления представлена на рис. 4.3.

Поступающий в контейнерах химконцентрат перегружают в контактный чан, распульповывают водой, затем растворяют в серной кислоте при $pH = 0,7-1,0$ при продолжительности не менее $1,0-1,5$ часов. После опробования и измерения объема раствора (с целью определения количества урана) раствор перекачивают в буферные емкости для последующей экстракционной переработки.

Состав получаемого раствора, г/л, следующий:

уран – 150...200,
сульфат-ионы – 130...160,
нитрат-ионы – 1...2,
 $pH = 0,7...1,0$

Состав применяемой экстракционной смеси:

- ди-(2Этилгексил) фосфорная кислота – 0,17...0,20 моль/л;
- триалкиламин – 0,13...0,15 моль/л.

Насыщение экстрагента составляет 7...8 г урана на 0,1 моля экстрагента в литре экстракционной смеси.

Экстракцию проводят в противотоке в 8 стадий при температуре 35...45 °С до достижения концентрации урана в рафинате менее 0,010 г/л и насыщении экстрагента до 30...35 г/л. Соотношение органической и водной фаз при экстракции составляет 6–7:1.

Рафинат после улавливания из него экстрагента сбрасывают.

Экстракт после максимального отделения от водной фазы поступает на реэкстракцию урана карбонатно-аммиачным раствором следующего состава, г/л: карбонат аммония – 90...100; аммиак – 10...20. Соотношение органической и водной фаз при реэкстракции 1–1,2:1, продолжительность – 0,5 часа, температура – 35...45 °С.

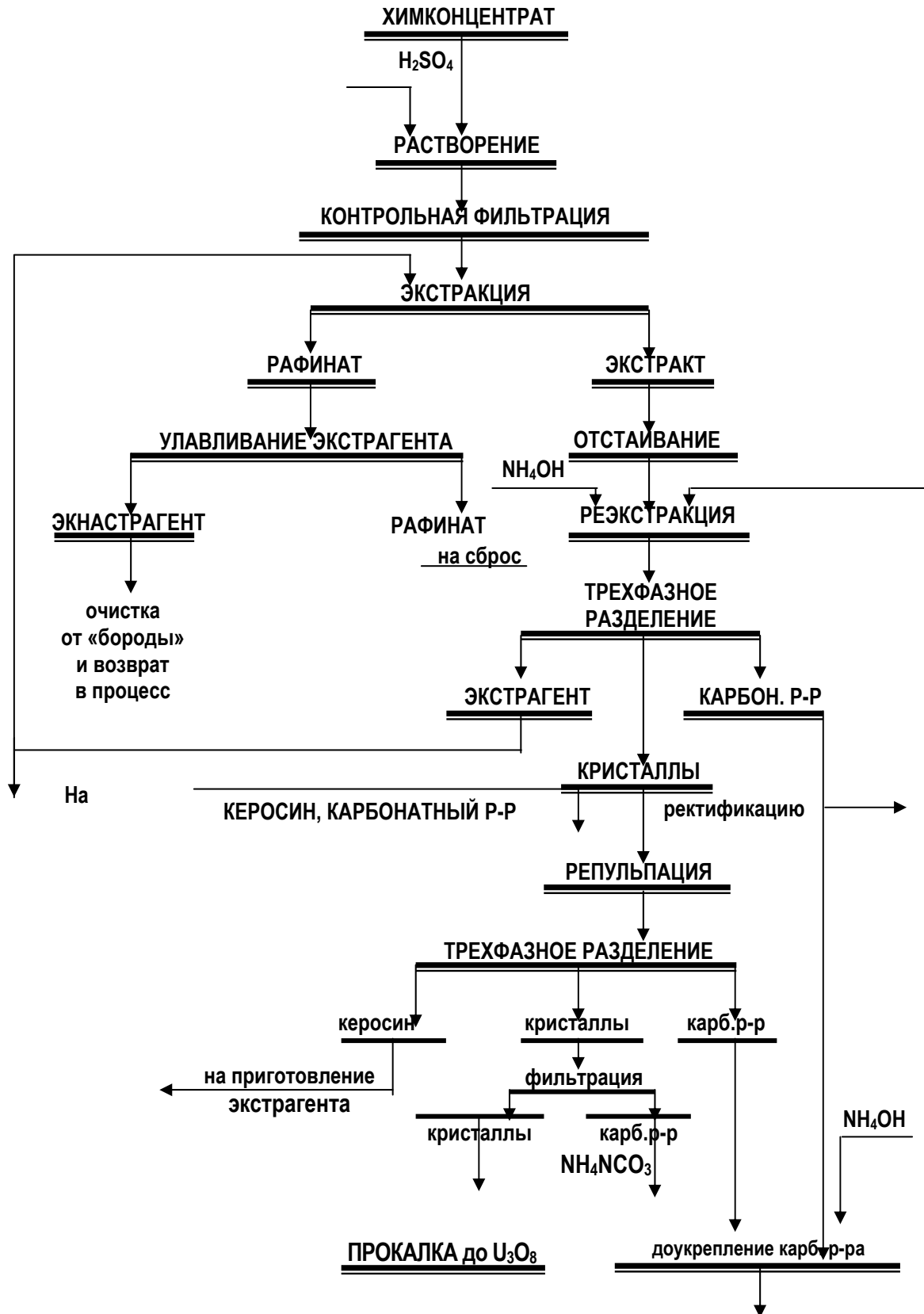


Рис. 4.2. Принципиальная технологическая схема экстракционной перечистки химконцентратов

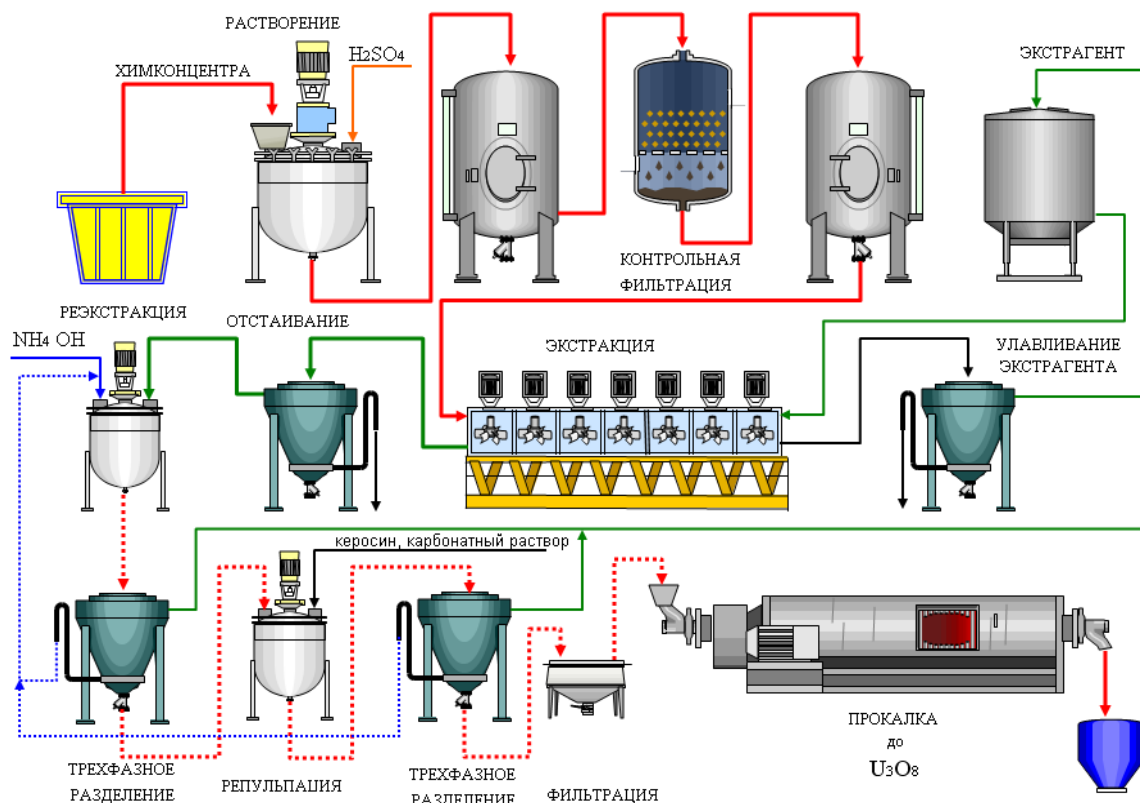


Рис. 4.3. Принципиальная аппаратурная схема экстракционной переработки химконцентрата

После отстаивания в трехфазном отстойнике выполняют следующие операции:

- экстрагент возвращают на стадию экстракции урана,
- сгущенные кристаллы АУТК репульпируют в керосиново-карбонатном растворе с целью отмывки от экстрагента,
- керосин с низким содержанием экстрагента периодически выводят на приготовление свежей порции экстрагента,
- карбонатный раствор частично выводят из процесса на ректификацию, основную массу его доукрепляют по карбонату аммония и аммиаку и совместно с карбонатным раствором после выделения кристаллов АУТК направляют в процесс реэкстракции урана,
- отмытые кристаллы АУТК после фильтрации прокаливают до октаоксида триурана при температуре 800 °С.

Полученная готовая продукция полностью соответствует требованиям ТУ.

Идентичным вариантом переработки товарных урановых регенератов может быть способ прямой экстракционной переработки их минуя операции осаждения и растворения химконцентратов.

Этот способ позволяет значительно сократить расход химических реагентов, упростить схему утилизации различных оборотных растворов и осадков, получающихся в процессе экстракционного передела, исключить транспортные расходы при перевозке химконцентратов.

Проба товарного регенерата состава, г/л: уран – 71, нитрат-ионы – 29, сульфат-ионы – 194, железо – 1,65, алюминий – 0,44, кремний – 0,09, калий – 0,05, натрий – 0,17, кальций – 0,18, магний – 0,58, рН среды – 1,2.

Низкое содержание нитрат-ионов и высокое сульфат-ионов практически исключает возможность применения нейтральных экстрагентов типа трибутилфосфат, имеющих некоторые преимущества – высокая температура вспышки, и, соответственно, менее жесткие требования по пожарной безопасности. Малое насыщение по урану 100%-го и 40%-го растворов ТБФ, соответственно, составившее 23...25 и 8...10 г/л, показало и низкую эффективность применения ТБФ при переработке товарных регенератов данного состава.

Для очистки была взята экстракционная смесь, состоящая из 0,26 моль/л Д2ЭГФК и 0,21 моль/л ТАА, разбавитель – керосин.

Сняты изотермы экстракции на исходном регенерате с концентрацией урана 71 г/л и разбавленном вдвое при рН, соответственно, 1,2 и 1,6. Рабочее насыщение экстрагента составило 33...35 г/л, исходя из чего было выбрано соотношение органической и водной фаз, равное 2:1. Проведено 15 циклов в противоточном режиме экстракции, каждый цикл включает 4 стадии. Температура процесса составила 40...45 °С, время контакта фаз на каждой стадии – 5 минут.

Насыщение органической фазы по урану составило 33...34 г/л при равновесной концентрации урана в водной фазе – 44 г/л. Содержание урана в сбросном рафинате составило ~0,012 г/л, т. е. извлечение урана из регенерата в органическую фазу составило более 99,98 %. Насыщенный по урану экстрагент промывался, отстаивался от водной фазы, затем направлялся на реэкстракцию урана карбонатно-аммиачно-сульфатным раствором в одну стадию при отношении О:В=1:1, продолжительности реэкстракции – 0,5 часа, температуре 40...45 °С.

Состав реэкстрагирующего раствора, г/л:

- карбонатность – 100...120,
- аммиачность – 15,
- сульфат-ионы – 50,
- нитрат-ионы – 30.

Расход бикарбоната аммония составил ~1,4 кг и аммиака ~0,7 кг на килограмм урана в экстракте.

Выход кристаллов АУТК на литр органической фазы составил 84 г при влажности 21 %, а октаоксида триурана – 38,5 г, что составляет извлечение урана в готовую продукцию свыше 98 %.

В табл. 4.7 приведен состав полученной готовой продукции в сравнении с требованиями старых и новых технических условий.

Таблица 4.7

*Состав октаоксида триурана,
полученного при использовании для экстракционной очистки
смеси 0,26 м/л Д2ЭГФК и 0,21 м/л ТАА в керосине*

Содержание основного компонента и примесей, % мас.	ТУ 95.1981-89	ТУ 19РК-38229886-3АО-03-2001	Полученный U ₃ O ₈
Уран	84,0	80,0, не менее	84,57
V ₂ O ₅	0.036	0,1, не более	0,004
Молибден	0.009	0,1, не более	0,0006
Цирконий		0,01, не более	
Бор	2.5·10 ⁻⁵	0,005, не более	1,5·10 ⁻⁵
PO ₄	0,0032	0,1, не более	0,004
∑ Cl, Br, S		0,05, не более	
Фтор		0,01, не более	
Мышьяк		0,01, не более	
SO ₄		1,0, не более	0,006
Кальций		0,05, не более	<0,01
Натрий	} 0,01	0,5, не более	0,002
Калий		0,2, не более	0,0006
SiO ₂	0,016	0,5, не более	0,01
Торий		0,01, не более	
Железо	0,03	0,15, не более	0,004
Алюминий	0,01		0,002
CO ₃		0,2, не более	0,035
Титан		0,01, не более	
Магний		0,02, не более	0,0003
∑ РЗЭ		0,05, не более	
∑Cu, Pb, Bi, Sb	Cu-0,0003	0,5, не более	Cu-0,00015

Из сопоставления общих показателей качества продукции видно, что качество полученного октаоксида триурана удовлетворяет требованиям новых технических условий. А по отношению к старым техническим условиям только содержание фосфора находится несколько выше требуемого. Причина – отсутствие отмывки кристаллов АУТК керосином.

На основании проведенных исследований, подтвердивших возможность и высокую эффективность экстракционной переработки товарных регенераторов с использованием смеси экстрагентов Д2ЭГФК и ТАА.

5. ТЕХНОЛОГИЯ ФТОРА И ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

5.1. Производство гексафторида урана

Химия и технология фтористых соединений урана играет исключительную роль в производстве ядерного горючего. Технология фторидов развивалась одновременно с развитием и совершенствованием технологии производства природного урана и методов переработки облученного ядерного топлива.

Известно для проведения цепной ядерной реакции необходим изотоп U^{235} , содержание которого в природном уране составляет лишь 0,7 %. Гексафторид урана единственное соединение которое может быть использовано для разделения изотопов U^{235} и U^{238} , Гексафторид урана газообразное соединение при температуре выше $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ и имеет постоянную молекулярную массу, зависящую только от массы атома урана, поскольку фтор не имеет изотопов и разделение ведётся именно по разнице массы изотопов урана.

Впервые гексафторид урана был получен Муассаном в 1900 году взаимодействием металлического урана и элементарного фтора, но не изучил свойства этого соединения и не идентифицировал его. Лишь 10 лет спустя Руфф и Хайнцельман получив гексафториды вольфрама и молибдена, высказали предположение о существовании UF_6 и разработали три способа его получения. Практический интерес к этому соединению и бурный рост исследований его физико-химических свойств и методов получения возник в 1939 г. после открытия явления распада ядра урана. Были построены заводы по диффузионному, а позднее центрифужному выделению U^{235} .

В настоящее время существует много способов получения и разделения гексафторида урана. Этими задачами занимаются целые сети заводов и только некоторые государства мира обладают необходимыми знаниями и возможностями для развития фторидной технологии. Прежде чем начать изучение технологических вопросов необходимо вспомнить физические и химические свойства гексафторида урана.

5.1.1. Физические свойства

Гексафторид урана (ГФУ) при нормальных условиях представляет белое кристаллическое вещество возгоняющееся при температуре $+56\text{ }^{\circ}\text{C}$. Гексафториды актинидов NpF_6 и PuF_6 близки к нему по своим физическим и химическим свойствам. ГФУ является также аналогом

высших фторидов молибдена и вольфрама. В газообразном состоянии ГФУ удовлетворяет условиям идеального газа, т. е. между молекулами не наблюдается никакого взаимодействия. Это облегчает все математические расчёты при проектировании аппаратуры.

Молекула ГФУ представляет форму правильного октаэдра, с длиной связи $U-F = 1,994 \text{ \AA}$

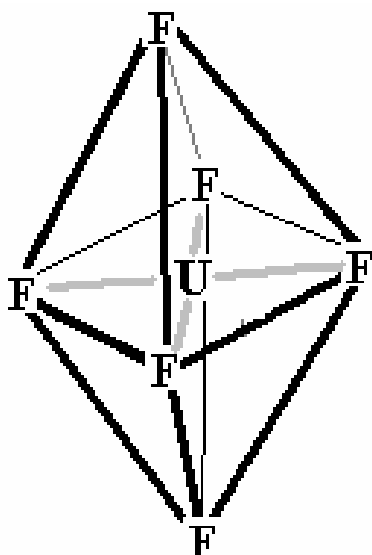


Рис. 5.1. Структура молекулы гексафторида урана

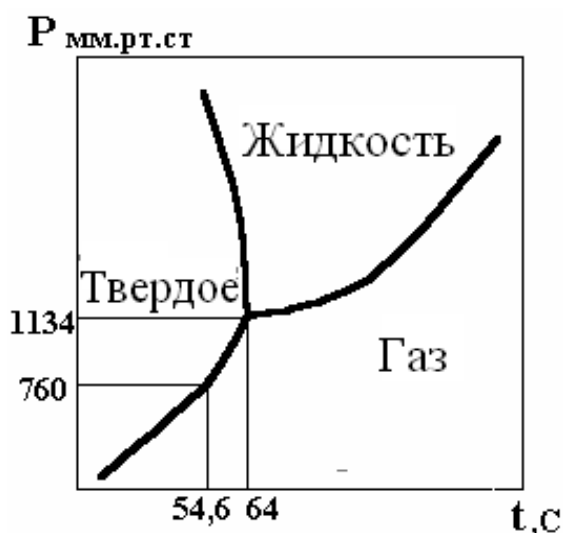


Рис. 5.2. Диаграмма P–T состояния UF_6

Диаграмма P–T состояния ГФУ представлена на рис. 5.2. При атмосферном давлении гексафторид урана переходит из твёрдого состояния в газообразное при $+ 56 \text{ }^\circ\text{C}$, минуя жидкую стадию. При температуре $64 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1134 мм.рт.ст. гексафторид урана может находиться в любом из трёх состояний.

Давление паров газообразного ГФУ над твёрдым определяется по логарифмическому уравнению:

$$\lg p = -\frac{3123}{T} + 21,87 - 3,771 \lg T . \quad (5.1)$$

Плотность пара в зависимости от температуры можно вычислить по уравнению:

$$\rho = 13,28 \cdot \frac{323,2}{T} \cdot \frac{p}{760} . \quad (5.2)$$

Плотность жидкого ГФУ = $3,6 \text{ г/см}^3$;

Плотность твёрдого ГФУ = 5 г/см^3 .

5.1.2. Химические свойства гексафторида урана

Гексафторид урана является очень реакционноспособным веществом и его химические свойства во многом аналогичны свойствам высших фторидов актинидов и элементов подгруппы хрома. По устойчивости к диссоциации на фтор и низшие фториды данные гексафториды можно расположить в ряд:



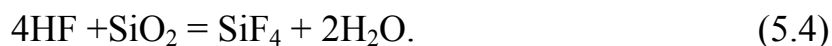
С точки зрения использования в технологии наиболее важны следующие свойства UF_6 :

1. Энергично гидролизуется водой и влагой воздуха



поэтому кристаллический гексафторид урана на воздухе дымит с выделением тепла.

2. Уран в молекуле гексафторида урана находится в высшей степени окисления, значит для него характерны только реакции восстановления.
3. Реагирует со стеклом и кварцем в присутствии влаги. Выделяющейся в результате гидролиза фтороводород растворяет силикаты:



4. Взаимодействует со многими металлами, Au, Pt – устойчивы только при комнатной температуре; Cu, Al, Ni и их сплавы – наиболее устойчивы.
5. Образует комплексы с фторидами щелочных металлов.



Эта реакция лежит в основе процесса очистки UF_6 методом сорбции фторидом натрия при 100 °С с последующей десорбцией гексафторида урана при 400 °С.

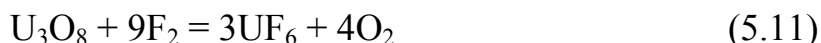
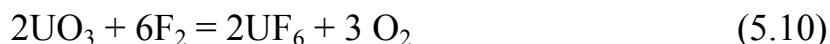
6. Гексафторид урана инертен к чистым N_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , CO_2 .

5.1.3. Методы получения

Гексафторид урана может быть получен различными способами. В качестве исходных веществ используются тетрафторид урана, его оксиды, сплавы и целый ряд других соединений. Фторирующими агентами могут быть фтор, фтороводород с кислородом и фториды галогенов.

Гексафторид урана можно получить прямым фторированием любого соединения урана элементарным фтором

Рассмотрим основные реакции пригодные для промышленного внедрения:



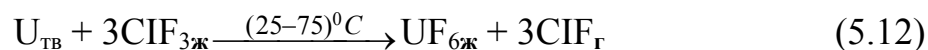
Из приведённых реакций видно, что наименьший расход фтора необходим для второй реакции – получение гексафторида из тетрафторида.

В промышленности используется два метода получения гексафторида урана:

1. Прямое фторирование тетрафторида урана;
 2. Прямое фторирование октаоксида триурана (закиси-окиси) урана.
- Первая реакция удобна экономичным использованием фтора, вторая не требует предварительного химического передела уранового сырья до тетрафторида, поэтому более предпочтительна.

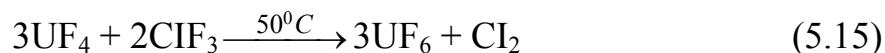
5.1.4. Получение UF_6 без использования элементарного фтора

Газофазные реакции предъявляют высокие требования к аппаратуре, необходимо соблюдать полную герметичность и контроль за давлением. Существуют жидкофазные реакции получения гексафторида урана с помощью галогенфторидов. Эти реакции имеют большие перспективы при переработке облученного ядерного топлива.

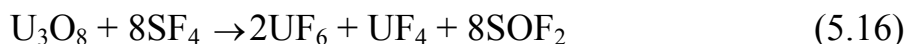


Основной недостаток метода заключается в том, что галогенфториды необходимо синтезировать, а их получение сопряжено с теми же трудностями, что и прямое фторирование урана и его соединений и основано на прямом фторировании элементарным фтором.

В Англии производство гексафторида урана основано на реакции взаимодействия тетрафторида урана с трифторидом хлора:



В лабораторных условиях получают гексафторид урана по реакции:



Фтор является очень дорогим реагентом. Стоимость химически чистого фтора составляет в среднем 1600\$/тонна. Все процессы с чистым фтором очень опасны в плане охраны труда и наносят большой вред экологии.

Существует способ получения гексафторида без использования фтора – окислением тетрафторида:



Скорость окисления тетрафторида кислородом определяется температурой, парциальным давлением кислорода. Как видно из реакции выход составляет только 50 %, однако при правильной организации процесса с промежуточной стадией гидрофторирования возможно достичь 100 % выхода по гексафториду урана.

Самой большой проблемой этого метода является протекание побочной реакции взаимодействия гексафторида и тетрафторида.



Влияние этой реакции на процесс получения UF_6 становится менее заметным, если процесс вести противоточным методом твердого реагента и фтора.

Способ безфторного получения гексафторида урана имеет определенные перспективы – не требует организации производства фтора, что значительно снижает себестоимость продукта. Большие трудности возникают из-за аппаратного оформления – смесь UF_6 и O_2 очень агрессивна. Эти трудности до сих пор не преодолены и вопрос об использовании такого метода остаётся открытым.

5.2. Промышленное получение UF_6

В промышленных условиях гексафторид урана получают в три стадии:

1. Восстановление концентратов (U_3O_8 , UO_3) до UO_2 водородом или NH_3 ;
2. Гидрофторирование фтористым водородом до UF_4 ;
3. Взаимодействие UF_4 со фтором.

Затем газообразный UF_6 поступает на конденсацию.

В сороковые годы гексафторид урана получали фторированием октаоксида триурана (U_3O_8) или тетрафторида урана в лодочках. Сырьё засыпали в лодочки и ставили в полочные печи, в которые подавался фтор. После нагревания печи до 300°C начиналась реакция. Этот метод был очень неудобен. Процесс носил периодический характер. Поверхность фторируемого реагента быстро оплавлялась и реакция замедлялась.

Следующим шагом в развитии технологии фторирования стало применение шнековых секционных печей. Фторируемый агент перемещался шнеком из одной секции в другую, в которых устанавливались различные температурные режимы.

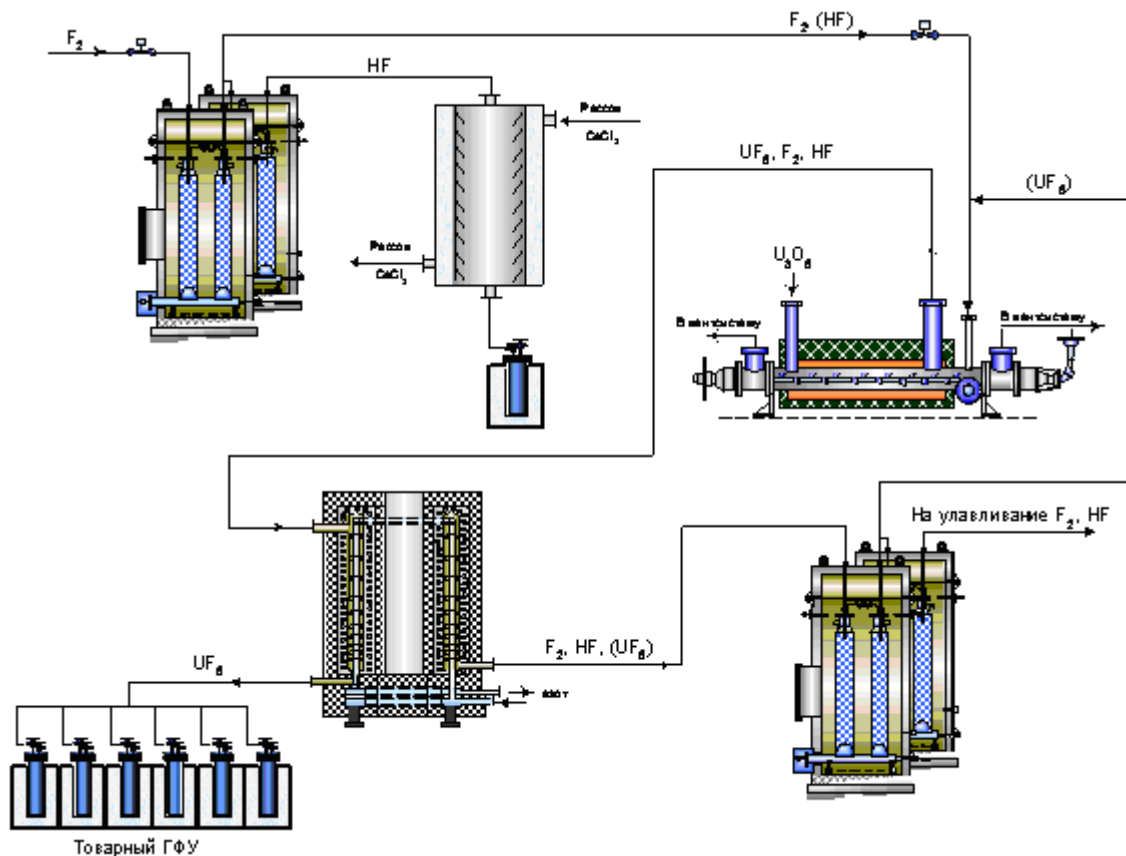


Рис. 5.3. Аппаратурно-технологическая схема получения гексафторида урана

В пятидесятые годы были разработаны реакторы кипящего слоя, которые и сейчас применяются для фторирования технического (неочищенного) сырья.

Наиболее производительным и качественным способом получения гексафторида урана стало разработанное в шестидесятые годы фторирование в факеле в т. н. пламенных реакторах.

5.2.1. Получение гексафторида из очищенного UF₄

Очищенный UF₄ может содержать в качестве примесей UO₂ или UO₂F₂. Эти реагенты фторируются до UF₆ и могут только увеличить расход фтора.



Фторирование очищенного UF_4 идет в пламенных реакторах. Существует два типа пламенных реакторов – с широкой зоной горения и узкой. На Российских заводах принято использование пламенных реакторов с широкой зоной горения. Фтор через специальные форсунки вдувается в поток тетрафторида урана и воспламеняет его. Образуется факел грушевидной формы. Внутри факела достигается теоретическая температура, близкая к теоретической около $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Для защиты стенок реактора применяется водяное охлаждение. В верхней части реактора температура стенок $600\dots 700\text{ }^\circ\text{C}$, в нижней части – температура устанавливается в пределах $500\text{ }^\circ\text{C}$. Для снижения температуры горения фтор разбавляют азотом до содержания 30 %.

В факеле сгорает большая часть поступающего тетрафторида. Часть тетрафторида превращается в переходные фториды, которые догорают в нижней части реактора.

В США применяется другой тип пламенных реакторов – верхняя часть заужена, нижняя шире. В таких аппаратах в месте подачи фтора скорость и плотность сырья наибольшая, сырье сорбирует фтор и воспламеняется в нижней зоне реактора.

Обычно в промышленных процессах используется два реактора. Первый – пламенный реактор, второй – реактор дожигания фтора. Процесс идет противотоком. Во втором реакторе идет фторирование тетрафторида до промежуточных фторидов, и догорание остаточного фтора, поскольку концентрация фтора мала то реакция во втором реакторе идет без воспламенения. В первый реактор подается частично профторированная смесь и чистый фтор. Рассчитано что для полного фторирования при расходе 7 т/сут тетрафторида урана высота пламенного реактора должна быть 1,5 метра. Реакторы строят высотой 3 метра – с двойным запасом.

После первого реактора выходит парогазовая смесь гексафторида урана (75 %), фтора (10 %) и азота (15 %) – эту смесь направляют на разделение. Разделение происходит в десублиматоре. Десублиматор охлаждается рассолом до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ и из смеси выпадает твердый гексафторид, фтор и азот не конденсируются. На выходе из второго реактора также ставится десублиматор и колонка химвоспитателя.

Преимущества пламенных реакторов:

1. Большая производительность
2. Максимальная степень реагирования

Недостатки:

1. Большие требования к чистоте сырья
2. Необходимость строго контроля за параметрами процесса

Пламенные реакторы используют для производства ядерно-чистого урана идущего в последствие на разделение изотопов.

5.2.2. Получение UF_6 из технического UF_4

Технический UF_4 содержит примеси щелочных и щелочноземельных металлов, которые образуют легкоплавкие эвтектические смеси $UF_4 \cdot NaF$. Образование таких смесей засоряет пламенный реактор и его эксплуатация становится невозможной.

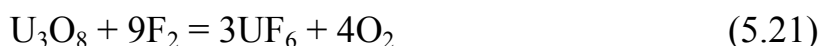
Для фторирования технического UF_4 используют реакторы кипящего слоя. В реакторах кипящего слоя обеспечивается высокая теплопроводность газовой смеси, что позволяет легко регулировать температуру

5.2.3. Производство гексафторида урана из оксидов. Стадия улавливания

Основным промышленным способом производства гексафторида урана из природного сырья является прямое фторирование фторированием U_3O_8 .

Этот способ разработан и используется только на российских предприятиях. Он наиболее выгоден с экономической и качества готового продукта.

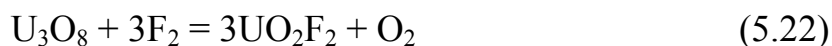
Основная реакция фторирования октаоксида триурана:



Из реакции видно, что первоначально в газовой фазе находилось 9 молей, после фторирования осталось 7 молей, т. е. происходит уменьшение объёма или давления в системе. В результате реакции создаётся самопроизвольная движущая сила, подсос реакционного газа в аппарат.

Термодинамические расчёты показывают, что теплота реакции фторирования U_3O_8 составляет $\Delta H = -845$, кДж/моль, в то время как теплота реакции фторирования тетрафторида урана – 259,4 кДж/моль. Процесс сильно экзотермичен – сопровождается большим выделением тепла.

Реакция протекает, через две стадии:



Первая стадия является лимитирующей, вторая стадия протекает значительно быстрее с выделением основного тепла – 669,4 кДж/моль.

Многовалентность U_3O_8 придаёт ей свойство универсального реактива. Она может вступать, как в реакции окисления-восстановления, так и в реакции замещения, имея развитую поверхность и пористую структуру, октаоксид триурана способен сорбировать многие газы.

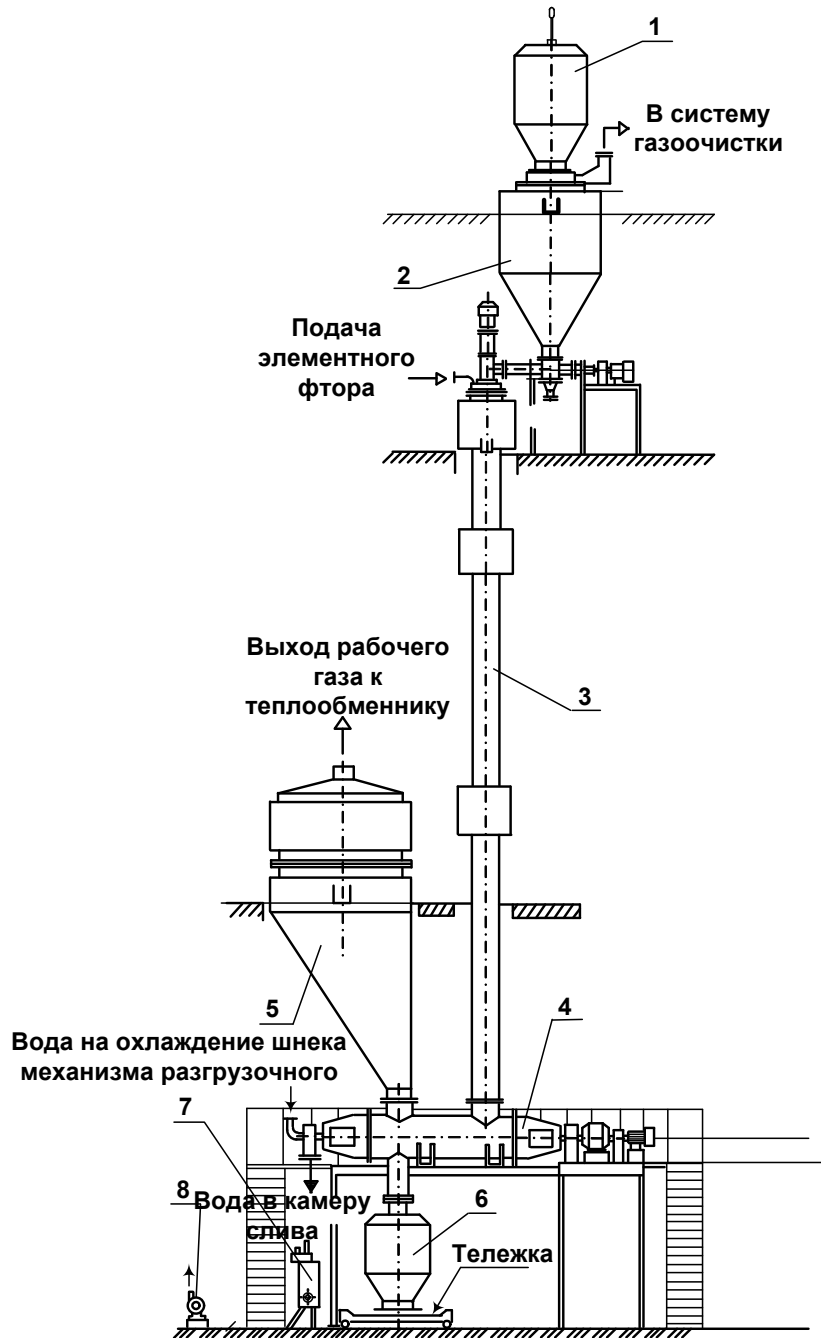
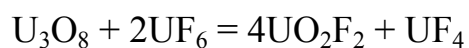
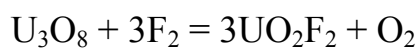


Рис. 5.4. Схема пламенного реактора для получения UF_6 фторированием октаоксида триурана

Свойство U_3O_8 сорбировать газы с последующим химическим взаимодействием получило название улавливание. Этот процесс нашёл широкое применение в технологии гексафторида урана.

Рассмотрим механизм взаимодействия U_3O_8 с газами:



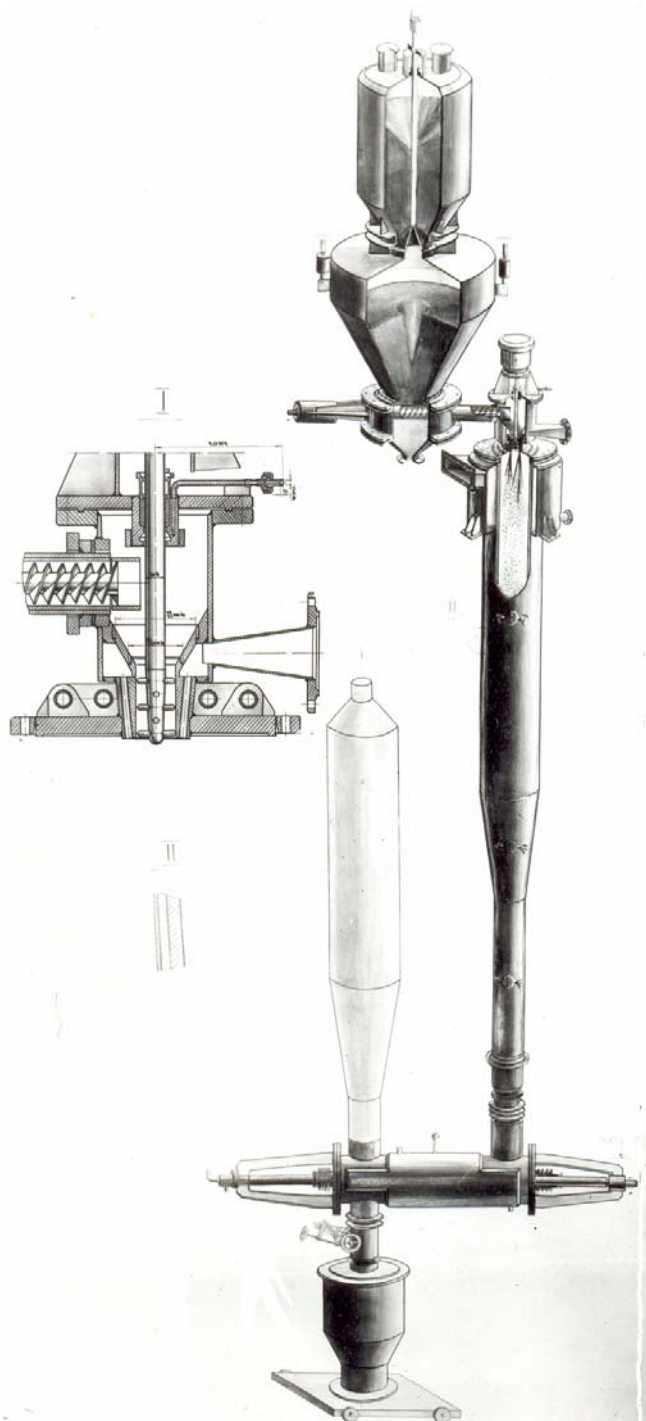
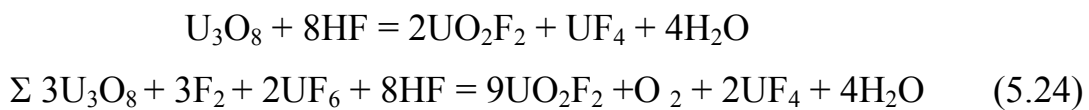


Рис. 5.5. Пламенный реактор для получения UF_6 фторированием октаоксида триурана элементарным фтором

Все записанные реакции идут с уменьшением мольного количества вещества в газовой фазе, т. е. с уменьшением давления в системе.

Первая реакция идёт по окислительно-восстановительному механизму. Фтор окисляется, кислород восстанавливается. Вторая реакция идёт с сохранением степени окисления всех компонентов. Если считать, что молекула U_3O_8 представляет собой механическую смесь $2UO_3 \cdot UO_2$, то триоксид урана переходит в уранил фторид $UO_3 \rightarrow UO_2F_2$, а диоксид урана переходит в тетрафторид $UO_2 \rightarrow UF_4$. Третья реакция также протекает с сохранением степени окисления всех компонентов.

В технологии стадия улавливания применяется для очистки реакционных газов на выходе из конденсатора после пламенного реактора. Октаоксид триурана частично фторируется до уранилфторида, затем уранилфторид поступает на полное фторирование в пламенный реактор. Общий вид и схема пламенного реактора с диспергатором для получения гексафторида урана фторированием U_3O_8 элементарным фтором показаны на рис. 5.4, 5.5.

Основной процесс фторирования осуществляется в пламенном реакторе, из реактора выходит паро-газовая смесь гексафторида урана, непрореагировавшего фтора, азота, кислорода и фтороводорода. Большая часть гексафторида и фтороводорода конденсируется-десублимируется в десублиматоре. Около 5 % этих газов сконденсировать не удаётся. Газовая смесь из фтора, азота и кислорода поступает в реактор доулавливания избытка фтора на свежей порции U_3O_8 . Стадия улавливания протекает в аппарате комбинированного типа. Реакционные газы после десублиматора подаётся в нижнюю часть аппарата, октаоксид триурана движется противотоком сверху. Вертикальная часть реактора нагревается до температуры 420 °С.

Одной из важных стадий данной технологической схемы является процессы конденсации и десублимации из парогазовой смеси гексафторида урана и фтороводорода

5.3. Процессы конденсации и десублимации

Значительную роль в атомной промышленности занимает субли-матное производство.

Сублимация – это процесс перехода вещества из газообразного состояние в твёрдое минуя жидкую фазу, обратный процесс – переход из твёрдого вещества в газ соответственно называется десублимацией. Гексафторид урана при температуре ниже 56 °С при атмосферном давлении из газообразного состояния переходит в твёрдое. После производства гексафторида урана его необходимо десублимировать. Вместе с процессом десублимации происходит очистка гексафторида от примесей. Обычно из аппарата фторирования выходит смесь газов UF_6 , HF , F_2 , N_2 , O_2 . Все они имеют разную температуру фазового перехода.

Фазовый переход – изменение агрегатного состояния вещества газ-жидкость-твёрдое. Из газа в жидкость фтороводород превращается при $+19\text{ }^{\circ}\text{C}$, а фтор при температуре $-188\text{ }^{\circ}\text{C}$. Переход вещества из газообразного состояния в жидкое называется конденсация, а из жидкого в газообразное – испарение.

Для каждого вещества существует диаграмма состояния, по ней определяются условия при которых это вещество находится в том или ином агрегатном состоянии, т. е. в виде газа, жидкости или твёрдого тела. Выше уже была рассмотрена диаграмма состояния гексафторида урана (рис. 5.2).

Факторами, влияющими на состояние вещества, являются давление и температура. Обычно химические процессы ведутся при постоянном давлении (1 атм или 760 мм.рт.ст. или 0,1 МПа) тогда единственным влияющим на процесс фактором является температура, меняя которую можно перевести вещество из твёрдого состояния в жидкость или газ.

Изменение агрегатного состояния вещества т. е. конденсацию или десублимацию в промышленности производят в теплообменных аппаратах конденсаторах – десублиматорах.

При расчёте конденсаторов-десублиматора необходимо рассчитать степень конденсации и площадь поверхности теплообмена.

5.3.1. Аппаратурное оформление процессов конденсации

Уже отмечалось, что конденсацию-десублимацию ведут в теплообменных аппаратах. В качестве хладагента может использоваться: холодная вода с температурой $0 - +10\text{ }^{\circ}\text{C}$; рассол (насыщенный раствор CaCl_2) – $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; тосол – $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, жидкий азот – $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Охлаждение гексафторида урана и фтороводорода позволяет разделять смесь на составляющие части, поскольку гексафторид переходит в твёрдое состояние – десублимируется и намерзает на стенки аппарата, а фтороводород – конденсируется т. е. переходит в жидкость и стекает вниз.

Для сброса десублимата в теплообменник вместо хладагента подают пар происходит т. н. тепловой взрыв. Гексафторид начинает сублимироваться в газ давление внутри закрытого аппарата повышается и сублимат превращается в жидкий конденсат, который сливается в специально подготовленные баллоны. После сбора гексафторид более тщательно очищают на ректификационных колоннах.

В промышленности используют множество видов конденсаторов: вертикальные, горизонтальные, с паровым и электрическим обогревом. Особенно сложны аппараты для десублимации обогащённого гексафторида урана, поскольку возникает необходимость расчёта критических размеров.

На рис. 5.6 показан наиболее простой вертикальный аппарат с U-образным теплообменником, крепящемся на крышке конденсатора.

Время захолаживания 30...40 мин, затем на 2...3-мин в холодильник подаётся горячая вода для размораживания и слива гексафторида урана.

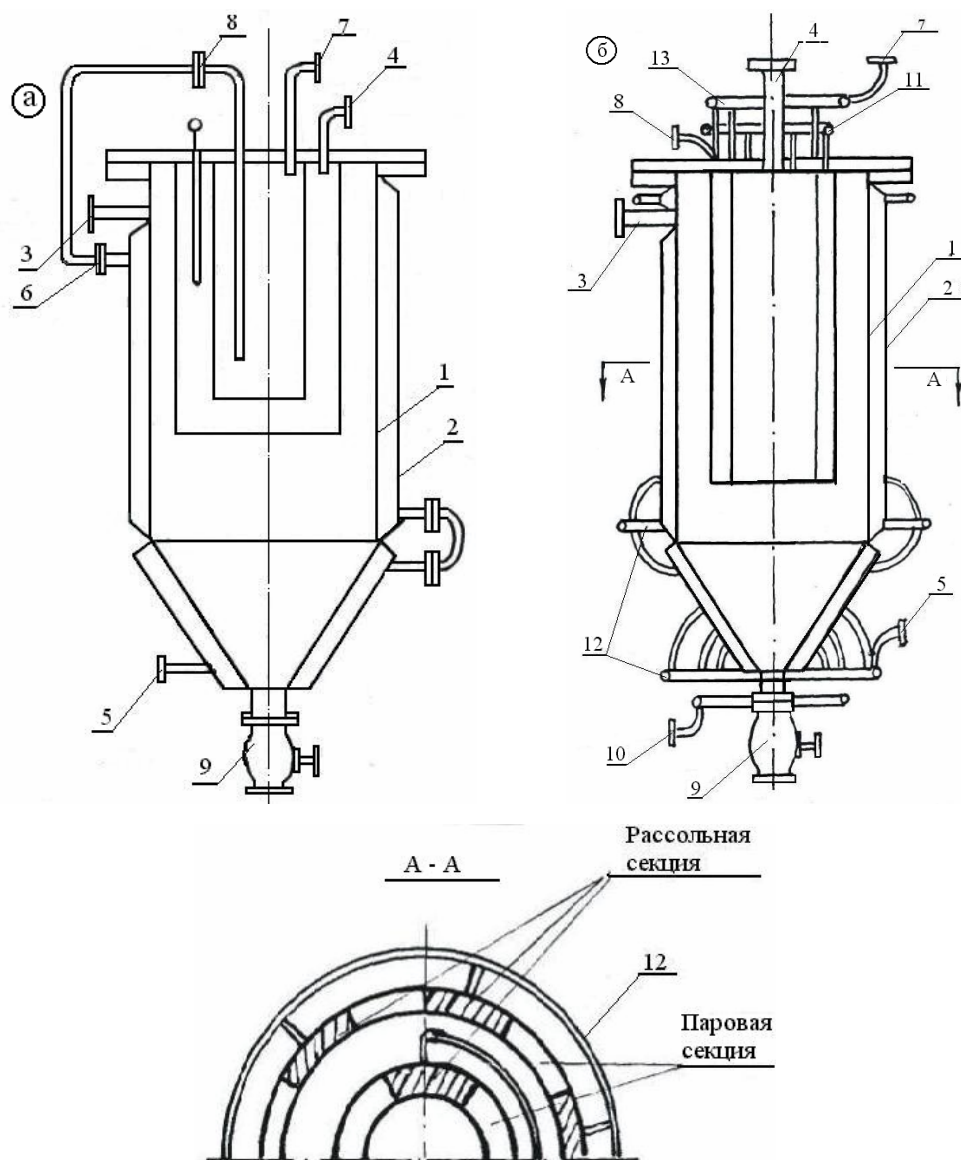


Рис. 5.6. Схемы конденсаторов-десублиматоров (а – тип и б тип)
 1 – корпус; 2 – рубашка; 3 – штуцер для ввода газов; 4 – штуцер для вывода газа;
 5, 6, 7, 8, – штуцер для подачи рассола; 9 – вентиль для перелива продукта;
 10, 11 – коллектор пара; 12 – коллектор рассола

Вопросы для контроля

1. К какой группе периодической системы Д.И. Менделеева относится уран ?

2. Сколько степеней окисления урана вы знаете ?
3. Атомный номер элемента урана в периодической системе ?
4. Какой изотоп урана не входит в состав природного урана ?
5. Для чего синтезируют гексафторид урана?

5.4. Получение безводного фтороводорода для производства элементарного фтора

В 1770 году шведский химик Шееле с научной точки зрения изучил реакцию взаимодействия плавикового шпата с серной кислотой и обнаружил, что образуется газ. В 1794 году Пристли предложил назвать газообразный элемент – флюором, т. е. текущий. Чистую концентрированную фтористоводородную кислоту впервые удалось получить Гей-Люссаку и Тенару в 1809 году, а в 1812 году Ампер предложил заменить название флюор на фтор, что значит разрушающий. В 1824 году Берцелиус опубликовал серию работ с подробными физико-химическими свойствами фтороводорода и ввёл обозначение *F*. Впервые выделить фтор из фтороводорода удалось Муассану в 1886 году.

С середины XX века фтороводород стал выпускаться в промышленных масштабах. Он применяется при производстве фреонов, различных фтороорганических соединений (тефлона и фторопласта), элементарного фтора и фторидов различных элементов.

Большое значение играет фтороводород в атомной промышленности, где он используется для электролитического получения фтора и в производстве тетрафторида урана. Необходимость получения чистого безводного фтористого водорода для атомной промышленности позволила достаточно полно изучить все свойства фтороводорода и разработать современную технологию.

Основным сырьевым источником фтороводорода является плавиковый шпат (флюорит). Флюоритовые руды содержат до 35 % фторида кальция. Мировые запасы флюорита оцениваются в 68 млн тонн при этом годовая добыча минерала составляет около 1,5 млн тонн.

После добычи и флотационного обогащения плавиковый шпат содержит более 90 % CaF_2 . В России согласно ГОСТ7618–55 принято несколько марок флюоритового концентрата ФФ-92, ФФ-95А, ФФ-95Б. Цифры обозначают содержание фторида кальция в минерале.

Вторым реагентом при производстве фтороводорода является серная кислота. Концентрация серной кислоты зависит от состава флюоритового флотоконцентрата и технологического режима производства. Обычно применяется 93...95 % серная кислота, которую готовят смешиванием в разных пропорциях олеума и купоросного масла.

5.4.1. Физико-химические свойства фтороводорода

Фтороводород при нормальных условиях безцветный газ с резким удушающим запахом. Предельно-допустимая концентрация HF – 0,005 мг/л. При его концентрации 0,05 мг/л наблюдается сильное раздражение слизистых оболочек.

Температура кипения фтороводорода – +19,5 °С, при более низкой температуре плотность жидкого фтороводорода составляет 0,98 г/см³. HF наиболее стабильное и прочное соединение фтора. Жидкий фтороводород представляет собой ассоциат из длинных полимерных цепочек примерная структура которых показана на рис. 1.



Рис. 5.7. Структура молекулы жидкого фтороводорода

Между атомами в полимере фтороводорода наблюдается водородная связь. Угол между осями H–F составляет 140°, однако связи между ассоциатами не прочные, в зависимости от температуры и давления появляются колебания атомов. Даже в газообразном фтористом водороде наблюдаются ди- и тримерные молекулы. По некоторым данным часть полимерных молекул жидкого фтористого водорода замыкается с образованием кольцевых структур. При повышенных температурах фтороводород обычно существует в виде мономерных молекул.

Жидкий фтороводород абсолютный диэлектрик. HF растворяется в воде. Азеотропная смесь воды и фтористого водорода с концентрацией HF – 38 % называется плавиковой кислотой, которая хорошо проводит электрический ток. Плавиковая кислота является товарным продуктом и выпускается в больших количествах химической промышленностью. Температура кипения плавиковой кислоты – 114 °С. Диаграмма плавкости и температуры кипения системы H₂O-HF приведены на рис. 2 и рис. 3 соответственно.

Из диаграммы плавкости видно, что при температуре 237,7 К плавится кристаллогидрат HF·H₂O, при температуре 197,9 К плавится 2HF·H₂O, при температуре 172,8 К плавится кристаллогидрат с наибольшим содержанием фтороводорода 4HF·H₂O. Металлы реагируют с фтороводородом образуя фториды, однако такие конструктивно важные металлы как медь и никель при температурах ниже 800 °С долгое время не разрушаются в среде фтороводорода, вследствие образования на их поверхности защитной фторидной плёнки.

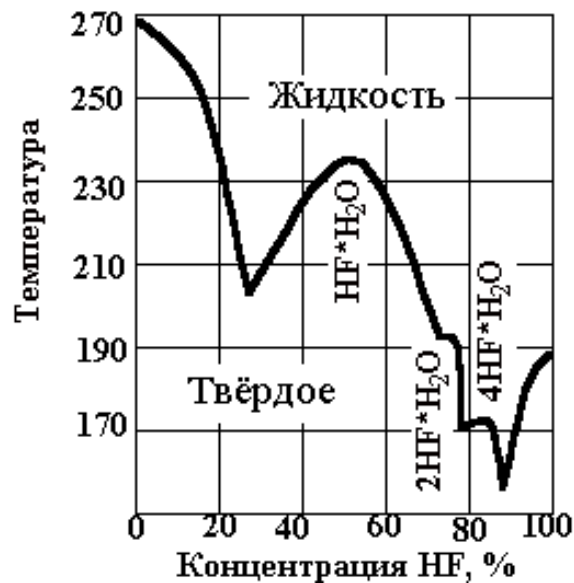


Рис. 5.8. Диаграмма плавкости системы HF-H₂O

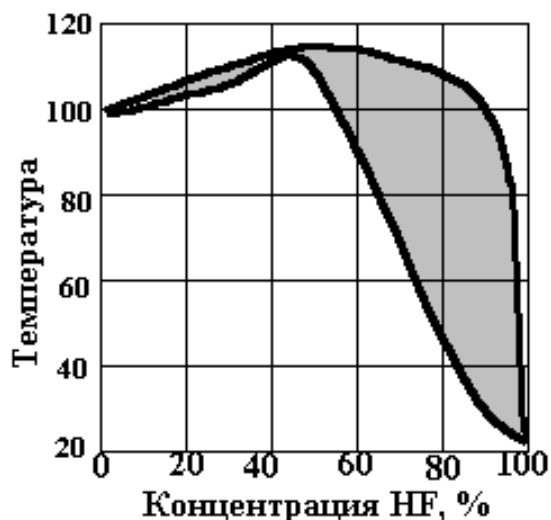


Рис. 5.9. Температура кипения смеси HF-H₂O

Для наилучшей защиты конструкционных поверхностей от действия горячего фтороводорода, рекомендуется проводить их предварительную пассивацию в среде HF или F₂ в течение 12...24 часов при комнатной температуре.

По химическим свойствам фтороводород хорошо вступает в реакции замещения с оксидами галогенидами по реакциям:



В присутствие влаги возможно образование оксифторидов. На первой стадии образуется фторид, который затем частично гидролизуется.



Гидролиз многих фторидов металлов начинается уже при атмосферной влажности. Поскольку при гидролизе выделяется большое количество фтороводорода необходимо соблюдать правила обращения и хранения фторидов.

5.4.2. Способы получения

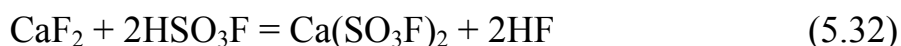
Основным способом получения фтороводорода является реакция серной кислоты с фторидом кальция:



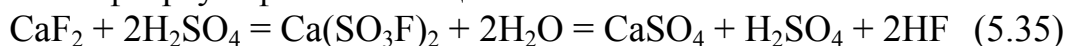
В результате выделяется газообразный фтороводород и образуется сульфат кальция – гипс.

Реакция разложения фторида кальция идёт с поглощением тепла т. е. эндотермическая. Энтальпия образования фтороводорода из простых веществ составляет 64,4 ккал/моль.

Кроме основной реакции идет несколько побочных – образования фторсульфоновой кислоты HSO_3F и фторсульфоната кальция $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2$. Эти реакции идут при взаимодействии триоксида серы (серного ангидрита) и фтороводорода. Триоксид серы SO_3 образуется при диссоциации серной кислоты.



Суммарную реакцию можно написать через промежуточные стадии образования фторсульфоната кальция:



Фторсульфонат кальция и фторсульфоновая кислота нестабильные соединения и быстро гидролизуются влагой воздуха.

Реакция начинает протекать с заметной скоростью при 130 °С. Температура кипения серной кислоты 320 °С, эта максимальная температура при которой можно вести процесс. Обычно разложение ведут при температуре 240...270 °С. Время обработки фторида кальция серной кислотой составляет 40 минут. Процесс самотормозящийся вследствие образования слоя продукта(гипса) на поверхности частицы фторида

кальция. Для предотвращения цементации реакцию ведут с интенсивным перемешиванием. Степень превращения достигает только 95 %, оставшиеся 5 % фторида кальция уходят в отвал вместе с гипсом. Полученный гипс содержащий непрореагировавший фторид кальция и серную кислоту ещё долгое время может выделять небольшие количества фтороводорода. Для предотвращения этого процесса серную кислоту нейтрализуют известью. Только после нейтрализации шлак можно использовать как строительный гипс.

5.4.3. Промышленное получение фтороводорода

Процесс состоит из трёх основных стадий:

1. Добыча и обогащения сырья – плавикового шпата.
2. Разложение плавикового шпата серной кислотой.
3. Конденсация и ректификация фтороводорода.

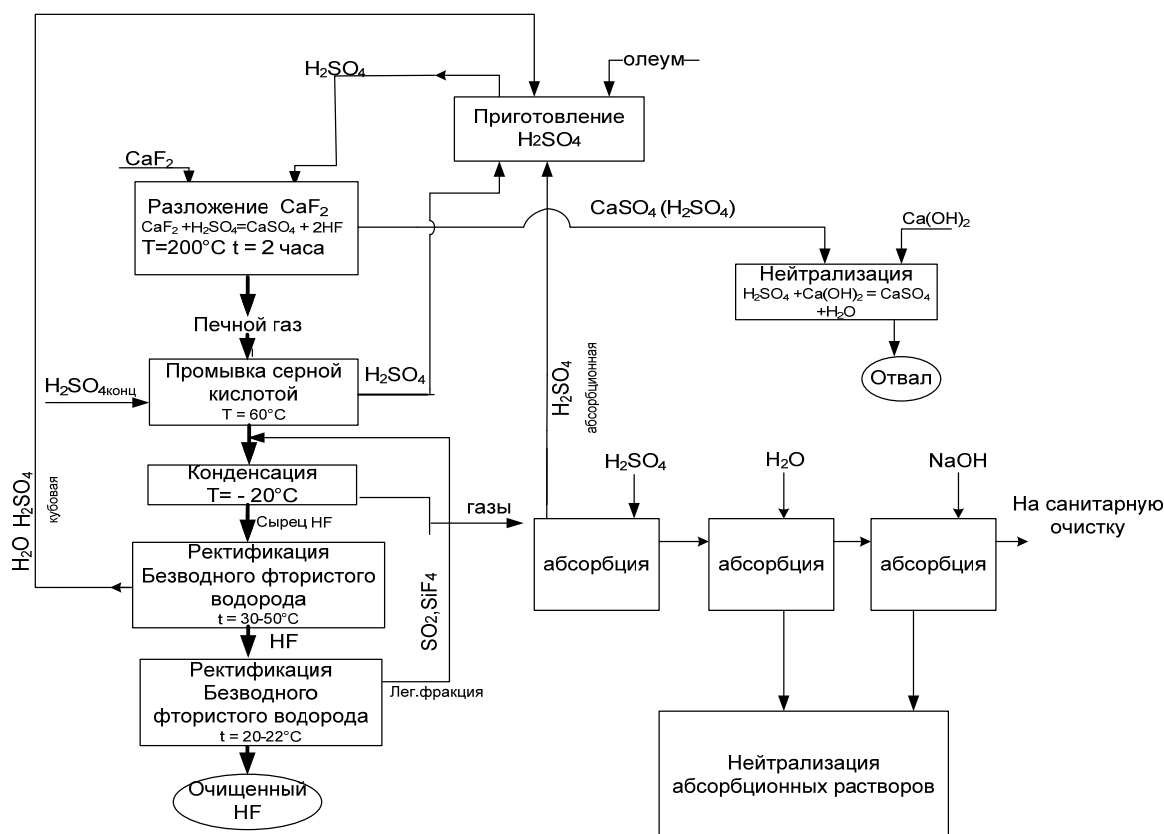


Рис. 5.10. Принципиально-технологическая схема получения безводного фтороводорода

Кроме основных стадий в производстве фтороводорода, большое внимание уделяется приготовлению серной кислоты необходимой концентрации, очистке реакционных газов перед конденсацией и утилизация несконденсировавшихся газов. После конденсации жидкого фторо-

водорода-сырца его очищают в ректификационных колоннах от остатков влаги и серной кислоты.

Для получения 1 тонны фтороводорода расходуется до 2,5 тонн плавикового шпата и до 3 тонн серной кислоты, при этом образуется более 4 тонн отходов сульфата кальция, который содержит в сумме до 10 % неразложившегося фторида кальция, серной кислоты и фтороводорода.

Для разложения плавикового шпата используется барабанная вращающаяся печь, впервые предложенная для этого Бишопом в 1920 году.

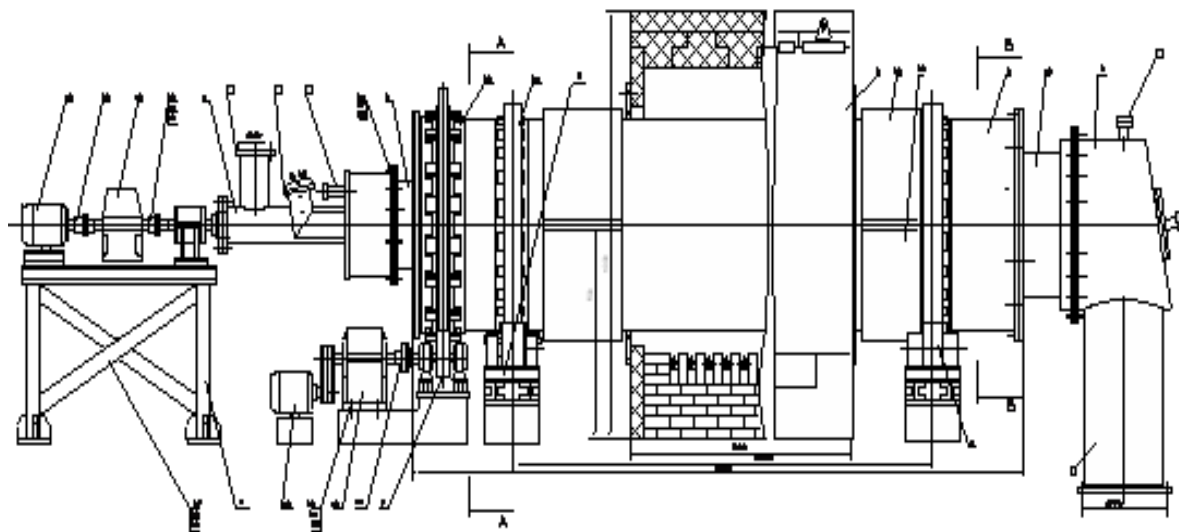


Рис. 5.11. Барабанная вращающаяся печь

Барабан печи сделан из углеродистой стали и имеет длину 12 м при диаметре 1,5 м. Скорость вращения барабана около 1 оборота в минуту. Внутри печь может быть оборудована мешалкой-скребком для предотвращения затвердевания образующегося гипса на стенках. Обогрев печи – электрический. Производительность печи около 6 тонн 80%-й фтористоводородной кислоты в сутки. Абсорбционные колонны изготавливаются из стали, ректификационные колонны из меди. В последнее время широко применяется аппаратура, покрытая изнутри тефлоном.

5.5. Производство фтора

Фтор один из наиболее распространенных элементов в природе. Он содержится в материковых породах земной коры и составляет 0,065 % масс. Известно свыше 100 фторсодержащих материалов. Среди пород, входящих в состав литосферы, почти нет таких, которые не включали хотя бы один из этих минералов, однако лишь немногие из них имеют промышленное значение. Наиболее богатые минералы – криолит (Na_3AlF_6) (54,3 % фтора) и флюорит CaF_2 (48,7 %). Флюорит

является основным сырьем для производства фтороводорода – исходного продукта для промышленного получения фтора.

5.5.1. Физико-химические свойства фтора

Фтор – $^{19}\text{F}_9$ – химический элемент VII группы периодической системы, располагается во втором периоде Периодической таблицы Д.И. Менделеева и относится к галогенам. Фтор является самым активным из галогенов. Это наиболее электроотрицательный элемент. Природный фтор имеет один стабильный изотоп, поэтому для разделения изотопов ^{235}U и ^{238}U используют гексафторид урана.

Фтор – это газ зеленовато-желтого цвета; $t_{\text{кип}} = -219,5\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -188,13\text{ }^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{г}} = 1,693\text{ г/л}$.

Свободный фтор в обычном состоянии – двухатомный газ. Он обнаруживается при концентрации $0,02\text{ мг/м}^3$.

Фтор является исключительно реакционноспособным элементом. Прочность его соединений с другими элементами объясняется наивысшей, по сравнению с другими элементами, электроотрицательностью. Высокая химическая активность фтора объясняется его малой энергией диссоциации. (энергия диссоциации фтора составляет $154,8 \pm 2,1\text{ кДж/моль}$). Известны соединения фтора практически со всеми элементами, включая тяжелые инертные газы: ксенон, криптон, радон. Фтор реагирует со всеми металлами, солями и оксидами. Многие органические соединения возгораются во фторе. С другими галогенами образует галогенфториды, например, ClF , ClF_3 , ClF_5 , BrF , BrF_3 , BrF_5 , IF_5 , IF_7 . При определенных условиях (электрический разряд, тлеющий разряд и др.) образует дифторид кислорода – OF_2 .

Фтор легко взаимодействует с серебром, ванадием, рением и осмием $150\dots250\text{ }^\circ\text{C}$; золото, кадмий, скандий, титан, цирконий, ниобий, тантал, хром, вольфрам, марганец, кобальт, рутений, иридий фторируются при более высокой температуре ($300\dots350\text{ }^\circ\text{C}$), а медь, цинк, иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, никель – только при температурах около $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Наиболее устойчивыми к действию фтора является никель и его сплавы, поскольку образуют на поверхности пассивационную пленку из дифторида никеля.

5.5.2. Основы электролитического производства фтора

Фтор – это сильнейший окислитель. В свободном состоянии его получают только электролитическими методами. Наиболее распространено электрохимическое разложение HF . Схема производства фтора приведена на рис. 1.

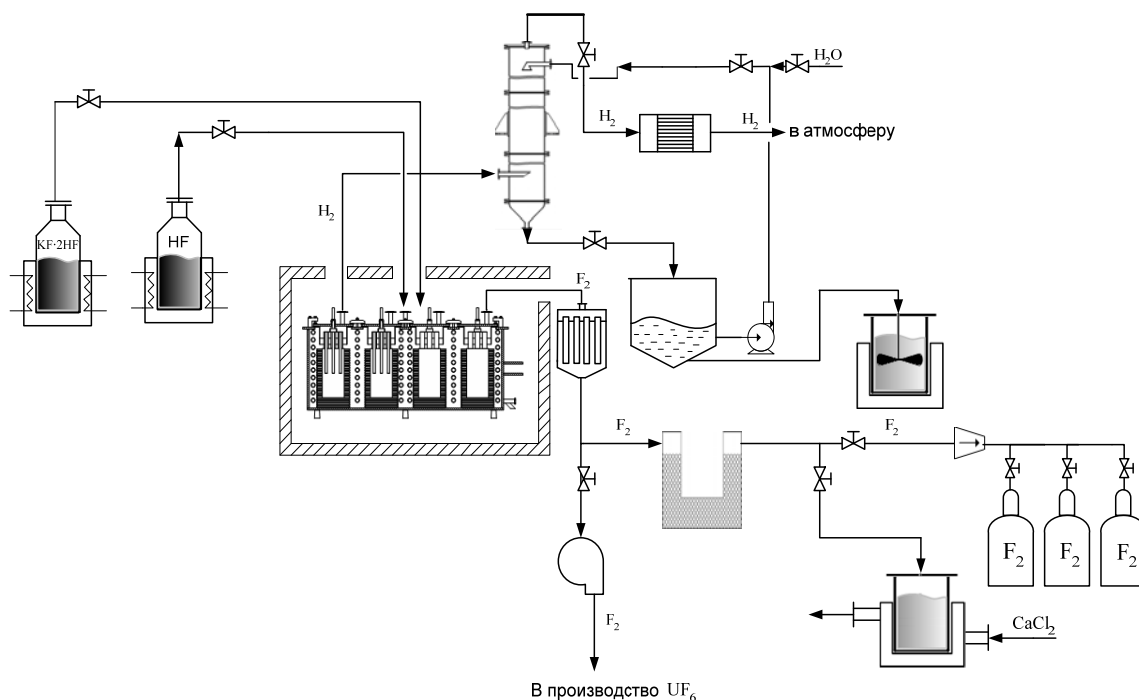


Рис. 5.12. Принципиальная схема электролизного производства фтора и его очистки

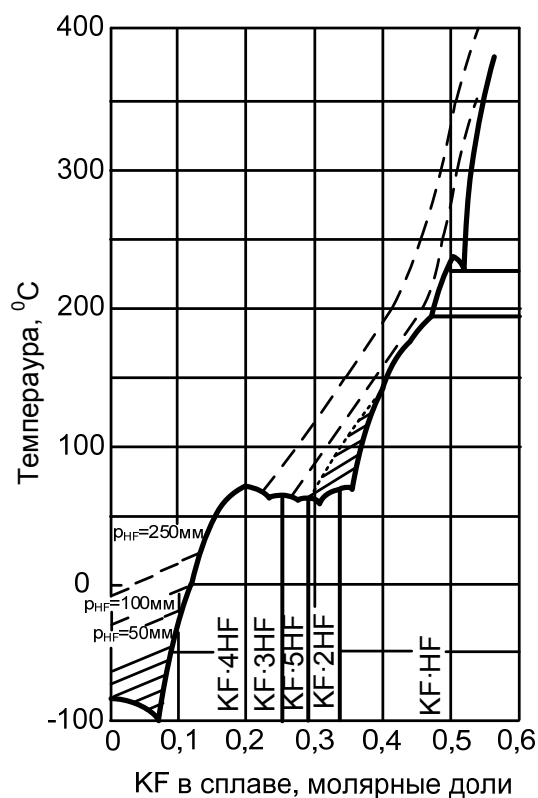


Рис. 5.13. Диаграмма плавкости системы $KF-HF$ (диаграмма Кэди) (пунктиром показаны кривые, отвечающие температурам и составам сплавов, при которых достигается давление паров HF над расплавом 50, 100 и 250 мм.рт.ст)

Чистый безводный фтороводород – диэлектрик. Добавки фторидов многих элементов растворяются во фтороводороде и ионизируют его. Впервые фтор был получен в расплаве безводного фтороводорода и фторида калия (HF–KF) при температуре 50 °С. Это низкотемпературный способ. На диаграмме плавкости KF–HF (диаграмма Кэди) – рис. 2 можно выделить пять участков эвтектического типа с конгруэнтно плавящимися химическими соединениями: KF·HF; KF·2HF; 2KF·5HF KF·3HF KF·4HF. На основании этой диаграммы были выбраны оптимальные составы электролита и разработаны конструкции электролизеров средне-температурного (трифторидного) и высокотемпературного (бифторидного) для получения элементного фтора.

Среднетемпературный электролиз проводят в электролите состава KF·3HF при 70...100 °С. Для высокотемпературного электролиза применяют электролит состава KF·2HF и температура, соответственно, равна 250...310 °С. Напряжение разложения в расплавах примерно одинаково и по данным разных авторов составляет от 1,75 до 1,92 В.

5.5.3. Электродные процессы

Схематически в результате электролиза расплава фтороводород разлагается с выделением фтора на аноде и водорода на катоде (рис. 3).

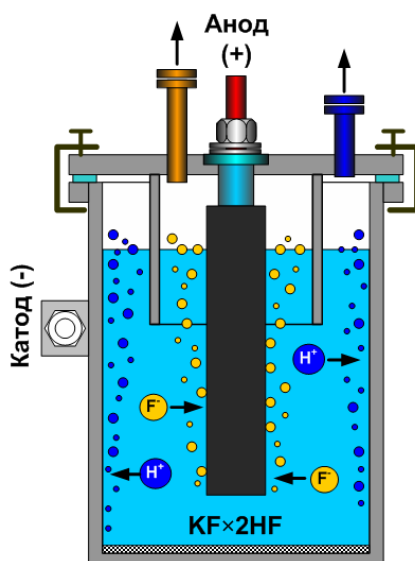
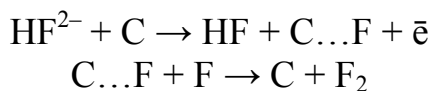


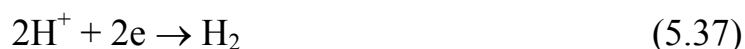
Рис. 5.14. Электролизная ячейка и упрощенная схема электролиза при получении фтора

Анодный процесс сводится к разряду ионов фтора. Механизм выделения фтора на угольном аноде включает реакции:





На катоде происходит выделение водорода



Более вероятным представляется выделение водорода за счет присоединения электрона к молекуле фтороводорода



В действительности электродные процессы гораздо сложнее представленных схем, поскольку можно предположить, что в результате диссоциации кислого фторида калия в расплаве присутствуют ионы K^+ , H^+ , F^- , HF_2^- .

5.5.4. Конструкции электролизеров

Все промышленные электролизеры для получения фтора по конструктивному оформлению имеют ванну ящичного типа с вертикальными плоскопараллельными электродами и колоколом или диафрагмой вокруг анодного блока. Схема среднетемпературного электролизера приведена на рис. 4. Существенных отличий среднетемпературный и высокотемпературный электролизеры не имеют. Однако применение электролитов различного состава с добавками, понижающими перенапряжение на электродах и отличающихся по своему коррозионному действию, обуславливают использование тех или иных конструктивных и электродных материалов.

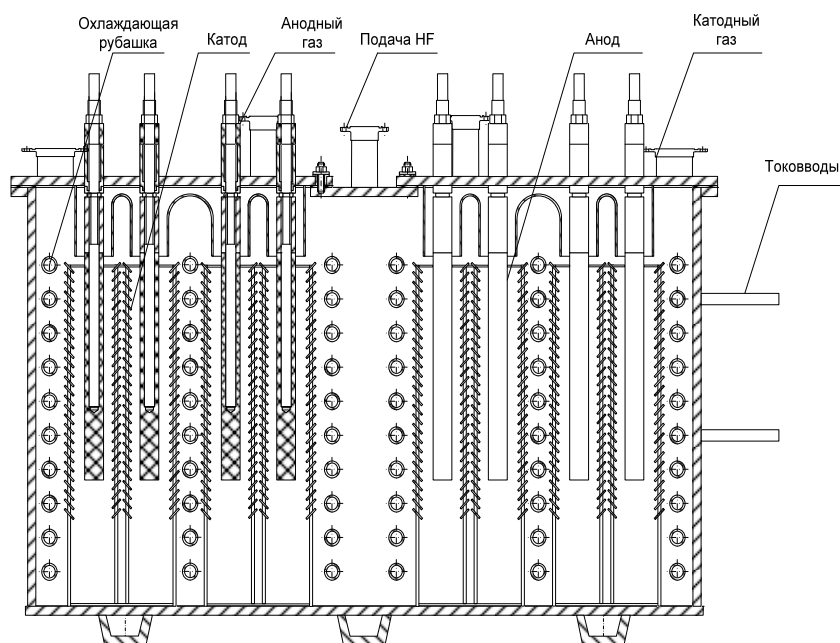


Рис. 5.15. Схема среднетемпературного электролизера

В среднетемпературном электролизере ванну изготавливают из черновой стали марки Ст3, аноды используют угольные с внутренним токоподводом через медную шину, а катоды – стальные. Аноды имеют специальные сборники F_2 (колокола), предотвращающие смешивание фтора, выделяющегося на аноде, и водорода, выделяющегося на катоде. Анодный газ (фтор) собирается под колоколом, погруженным в электролит на несколько сантиметров. Фтор из-под каждого колокола выходит в общую систему по отдельным коммуникациям. Электролизер имеет системы непрерывной подачи безводного фтороводорода в электролит. Поскольку в процессе электролиза выделяется энергия, то для поддержания рабочей температуры расплава ($80 \dots 100 \text{ }^\circ\text{C}$) электролизер снабжен водяной рубашкой или трубчатым теплообменником.

Анодная поляризация (анодный эффект)

Этот эффект проявляется в резком повышении напряжения на электролизере, появлении на поверхности анода искр.

Эти явления объясняются следующими факторами:

- прилипанием пузырьков фтора
- неполным смачиванием анода электролитом
- уменьшением из-за этого поверхности электролиза и повышением анодной плотности тока на работающих участках анода.

В механизме возникновения анодного эффекта значительную роль играют фториды графита, образующиеся на поверхности анода.

Угольные аноды

Характерное свойство угольного анода – проявление при электролизе *анодной поляризации* или *анодного эффекта*.

Он состоит в резком повышении напряжения на электролизере и появлении на поверхности анода искр. Это происходит из-за прилипания пузырьков выделяющегося фтора к аноду, неполного смачивания анода электролитом, уменьшения из-за этого поверхности электролиза и повышения анодной плотности тока.

Для уменьшения анодного эффекта используют следующие приемы:

- 1) в электролит вводят LiF или NiF_4 и пропитывают анод LiF . Это улучшает смачиваемость анода электролитом. Добавки фторидов увеличивают скорость выделения фтора и уменьшают скорость побочных процессов
- 2) применяют пористые аноды. При этом не происходит образования на поверхности анодов крупных пузырьков фтора
- 3) используют наложение импульсов тока высокой частоты и напряжения на основное напряжение

Промышленные электролизеры

Производство свободного фтора в заводских условиях впервые осуществлено в 40-е годы. В середине 90-х годов мощности по производству

фтора достигли 15...20 тыс. тонн, половина которых находилась в США. Крупными производителями фтора являются фирмы I.C.I. (Великобритания), Union Carbide (США), Пьерлат (Канада), Монтекатино (Италия).

Характеристики электролизеров

- эффективность по току не более 95 %
- анодная плотность тока – важная величина, определяющая удельную производительность – 180 А/см².

Для современных фторных электролизеров характерна большая величина перенапряжения. Анодное перенапряжение составляет около 3 В, катодное – еще около 1В. Кроме того, существуют омические потери, достигающие 3 В. Поэтому рабочее напряжение составляет 10 и даже 12 В вместо расчетных – 2,9 В.

Сравнение характеристик электролизеров

Несмотря на то, что мощность электролизеров достигает 11...15 кА, затраты энергии у фторных электролизеров в 5 раз больше, чем у хлорных такой же производительности. Поэтому образующийся фтор имеет очень высокую стоимость. Главная задача при получении фтора – снижение стоимости готового продукта с помощью увеличения мощности и электрической эффективности одиночных электролизеров.

Усовершенствование конструкции электролизеров

Для увеличения эффективности электролизеров уменьшают расстояния между катодом и анодом, исключают выделение фтора в виде пузырьков на вертикальной поверхности анода, обращенной к катоду.

Анод изготавливают из отдельных угольных дисков разного диаметра с горизонтальными канавками и вертикальными каналами для вывода фтора изнутри анода. Катод выполняют в виде жалюзи, отвод водорода обеспечивают из межэлектродного пространства. В этой конструкции уменьшаются омические потери и рекомбинация образовавшихся водорода и фтора и обеспечиваются одинаковые условия электролиза в любой точке катода и анода

5.5.5. Очистка фтора

Состав примесей в анодном газе:

- HF до 10 %
- O₂ 0,5...1,0 %
- N₂, CO₂, CF₄, SiF₄, OF₂, фторуглероды, фториды азота (всех менее 1 %) и частицы электролита.

Поэтому перед использованием фтор очищают.

Методы очистки фтора

- 1) селективная сорбция примесей твердыми сорбентами
- 2) вымораживание примесей

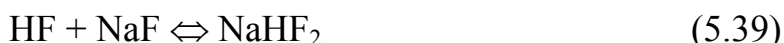
- 3) сжижение фтора
- 4) химическое и фотохимическое связывание O_2 и OF_2 .

Селективная сорбция

Глубокую очистку фтора проводят методами ректификации или сорбции.

Селективной сорбцией (хемосорбцией) фтора на фториде натрия при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ фтор очищают от фтороводорода и от тетрафторида кремния. При этой температуре давление паров HF и над фторидом натрия незначительно. Фтор не сорбируется на NaF.

Разложение комплексов проводят при $300\text{ }^\circ\text{C}$



Десорбция HF и SiF₄

Десорбцию проводят при $300\text{ }^\circ\text{C}$, так как давление их паров в этих условиях равно атмосферному.

Поэтому $NaHF_2$ и Na_2SiF_6 полностью разлагаются на HF, SiF_4 и NaF.

Сорбенты

Для хемосорбции обычно применяют таблетированный или гранулированный фторид натрия. В этом процессе происходит нарушение кристаллической решетки NaF, увеличение объема таблеток в 2 раза и их разрушение. Для устранения этого недостатка сорбент изготавливают прессованием таблеток из безводного гидрофторида натрия. Затем для удаления фтороводорода их прокалывают при $300\text{ }^\circ\text{C}$. В результате получают пористые таблетки, которые не разрушаются.

В процессе хемосорбции степень очистки фтора от фтороводорода и тетрафторида кремния достигает 99,99 %.

Метод вымораживания примесей

Очистка этим методом основана на различии парциальных давлений фтора и фторсодержащих примесей. При понижении температуры до $-50 \dots -70\text{ }^\circ\text{C}$ концентрация фтороводорода уменьшается до 3,2...0,7 % об.

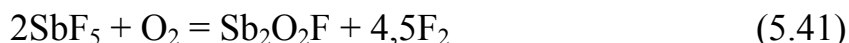
Метод ожижения

Для удаления примесей щелочных и щелочноземельных элементов (NaF , CaF_2 и др.), а также примесей бора, фосфора в виде фторидов BF_3 и PF_5 применяют метод сжижения фтора с последующей его отгонкой.

Удаление O_2

С целью удаления примеси кислорода применяют два метода:

- 1) взаимодействие ковалентными фторидами, например с пентафторидом сурьмы при $200\text{ }^\circ\text{C}$. При этом образуется труднолетучий оксифторид сурьмы Sb_2O_2F :



- 2) метод фотохимического связывания. Жидкий фтор подвергают ультрафиолетовому облучению с образованием дифторида кислорода, который осаждается в виде твердого соединения



5.5.6. Основы обращения с фтором

Для хранения и транспортировки фтора, находящегося под высоким давлением, применяют стальные баллоны, изготовленные из стали 3. Для обеспечения безопасности внутреннюю поверхность баллонов пассивируют фтором. Для перемещения фтора между аппаратами в технологической схеме применяют трубопроводы из нелегированной бескремниевой стали, алюминия или меди. На фторных линиях устанавливают арматуру бессальникового типа: мембранные или сильфонные вентили.

5.6. Разделение изотопов

Уникальность гексафторида заключается в том, что фтор не имеет изотопов т. е. молекулярная масса гексафторида урана зависит только от массы изотопов самого урана и второй немаловажный фактор – газообразное состояние гексафторида урана уже при 56 °С при атмосферном давлении.

Для разделения изотопов урана используют исходный ядерно-чистый гексафторид урана, содержащий 99,3 % гексафторида урана-238 и 0,7 % гексафторида урана-235.

5.6.1. Методы разделения изотопов

Существует несколько методов разделения изотопов:

1. Газодиффузионный;
2. Центрифугирование;
3. Дистилляция (ректификация)
4. Электромагнитный
5. Термодиффузионный
6. Изотопный обмен
7. Лазерное разделение

На практике в настоящее время для разделения изотопов урана применяется два первых из указанного списка.

Газодиффузионным и центрифужным методом обычно разделяют изотопы тяжелых элементов (U^{235} от U^{238}), дистилляция или ректификация применяется для разделения изотопов легких (обычно H^1 от H^2 и H^3 или Li^6 от Li^7).

5.6.2. Основы теории изотопного разделения

Примем за единицу общее количество изотопов двух видов.

Тогда сумма: $N_{o_0} + N_{T_0} = 1$,

где: N_{o_0} – доля лёгких изотопов в исходной смеси; N_{T_0} – доля тяжёлых

изотопов в исходной смеси; $\frac{N_{o_0}}{1 - N_{o_0}}$ – отношение лёгкого изотопа к тяжёлому в исходной смеси;

$\frac{N_{o_1}}{1 - N_{o_1}}$ – отношение лёгкого изотопа к тяжёлому после первого разделения

$$\frac{N_{o_0}}{1 - N_{o_0}} \bigg/ \frac{N_{o_1}}{1 - N_{o_1}} = \alpha_1 \text{ – коэффициент разделения} \quad (5.43)$$

после первого цикла

$$\frac{N_{o_0}}{1 - N_{o_0}} \bigg/ \frac{N_{o_2}}{1 - N_{o_2}} = \alpha_2 \text{ – коэффициент разделения} \quad (5.44)$$

после второго цикла

$$\frac{N_{o_0}}{1 - N_{o_0}} \bigg/ \frac{N_{o_i}}{1 - N_{o_i}} = \alpha_i \text{ – коэффициент разделения} \quad (5.45)$$

после i -го цикла разделения

Обобщая записанные выражения можно вывести общий закон связывающий количество конкретного изотопа в начальной смеси и конечной в зависимости от коэффициента разделения и количества циклов разделения.

$$N_i = N_o \alpha^i. \quad (5.46)$$

5.6.3. Газодиффузионное разделение изотопов

Первым удачным способом позволившим получить уран обогащённый изотопом U^{235} , был способ газодиффузионного разделения.

Теоретически способ газодиффузионного разделения основан на зависимости скорости диффузии отдельных молекул от их веса.

$$\vec{V} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \quad (5.47)$$

Из формулы видно, что чем меньше вес молекулы тем больше её скорость. Т. е. лёгкие молекулы диффундируют дальше тяжёлых. Тогда можно представить коэффициент разделения, как отношение скоростей диффузии в следующем виде:

$$\alpha = \frac{\vec{V}_{тяжелых}}{\vec{V}_{легких}} = \sqrt{\frac{M_{тяжелых}}{M_{легких}}}. \quad (5.48)$$

Зная, что масса гексафторида урана-238 равняется 352 г/моль а масса гексафторида урана-325 равняется 349 можно вычислить теоретический коэффициент разделения:

$$\alpha = 0,0043$$

реально

$$\alpha = 0,003$$

Таким образом, для обогащения на 4 % необходимо 600 ступеней разделения изотопов.

Основной элемент газодиффузионной машины представляет собой пористую перегородку в которой происходит диффузия гексафторида урана. Как уже отмечалось, лёгкие молекулы имеют более длинный диффузионный пробег, и проникают за перегородку быстрее тяжёлых.

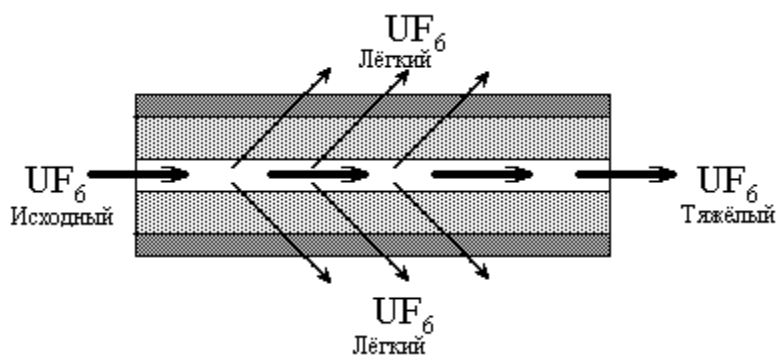


Рис. 5.16. Схема диффузионного разделения изотопов

Разделитель представляет собой трубку из прессованного никелевого порошка с диаметром пор 1...10 мкм, наружная поверхность трубки покрывается непосредственно разделительной мембраной, диаметр пор которой составляет уже 0,03 мкм. Именно слой разделительной мембраны и задерживает некоторую часть тяжёлых молекул гексафторида урана-238.

Газ – гексафторид урана поступает в диффузионную машину и разделяется на две фракции. Одна фракция прошла через пористую перего-

родку и потеряла часть тяжёлых молекул, т. е. обогатилась лёгкими. Другая фракция через пористую перегородку не прошла, в отличие от части лёгких молекул, т. е. перед перегородкой осталась фракция обеднённая лёгким изотопом.

Поступающий в газодиффузионную машину газ прогоняется барабаном через разделительные трубки. Предварительно газ нагревают до 75 °С, давление 40...80 мм.рт.ст. Поскольку диффузия идёт с выделением тепла, то машину необходимо охлаждать.

Основные недостатки газодиффузионного метода разделения изотопов:

1. Недостаточная степень разделения
2. Разрушение Ni-перегородки. Гексафторид урана медленно реагирует с металлическим никелем по формуле:



В разделительном элементе постепенно происходит накапливание тетрафторида урана, который впоследствии удаляют, промыванием в трифториде хлора:



3. Периодичность процесса из-за выключения на регенерацию.
4. Большие энергозатраты.
5. Большой расход охлаждающей воды
6. Большие производственные площади. Цеха по разделению изотопов занимают огромные площади в несколько гектар, обслуживающий персонал по цеху передвигается на велосипедах.

Ввиду всех перечисленных недостатков, в настоящее время большинство разделительных заводов переходит на новую технологию разделения изотопов – центрифугирование.

5.6.4. Центрифугирование

Давление газа в гравитационном поле зависит от его молекулярной массы, расстояния над точкой измерения и ускорения свободного падения.

$$P = P_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} \quad (5.51)$$

Заменим давление на концентрацию, Ускорение свободного падения на центростремительное ускорение, высоту на радиус.

$$C = C_0 e^{-\frac{M \frac{V^2}{r}}{RT}} \quad (5.52)$$

или

$$C = C_0 e^{\frac{MV^2}{RT}}.$$

Тогда коэффициент разделения запишется, как отношение концентрации тяжёлого изотопа к лёгкому:

$$\alpha = \frac{C_{\text{ТЯЖ}}}{C_{\text{ЛЕГК}}} = \frac{C_0 e^{\frac{M_{\text{ТЯЖ}}V^2}{RT}}}{C_0 e^{\frac{M_{\text{ЛЕГК}}V^2}{RT}}} = e^{\frac{\Delta MV^2}{RT}}. \quad (5.53)$$

Таким образом, если в диффузионных машинах коэффициент разделения зависел от отношения масс гексафторида урана-235 и урана-238, то в центрифугах он зависит от разности масс. Нетрудно посчитать, что в центрифугах коэффициент разделения равен 1,3.

$$\alpha = 1,3.$$

Только на центрифугах возможно получать гексафторид урана обогащенный U^{235} до 98 %.

Итак, коэффициент разделения зависит:

1. От разности масс изотопов
2. От скорости вращения центрифуги

На рис. 5.17 представлен схематическое устройство центрифужной машины.

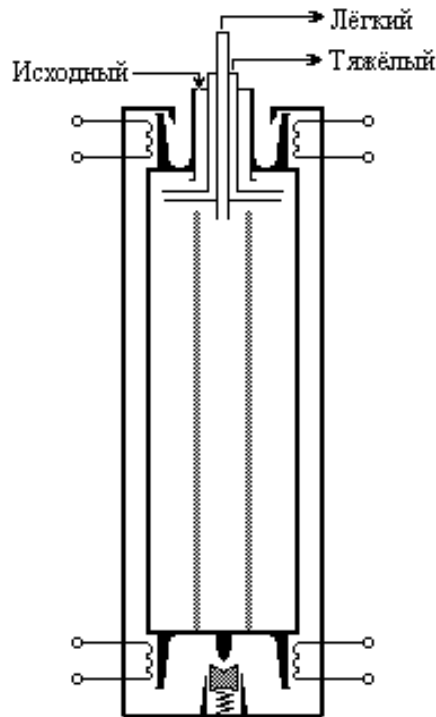


Рис. 5.17. Устройство центрифуги для разделения изотопов

Центрифуга представляет собой цилиндр диаметром 15 см, высотой 1 м и является ротором, т. е. вращается в электромагнитном поле. На дне центрифуги имеется корундовая игла для снижения трения, во время вращения центрифуга приподнимается «взлетает» и вращается без соприкосновения с частями кожуха. Скорость вращения достигает 100 тыс. об/мин. Тяжёлый газ отбрасывается к стенкам сосуда, лёгкий остаётся в середине.

5.6.5. Организация цеха разделения изотопов

Уже говорилось о том, что для разделения изотопов необходимо большое количество разделительных машин (центрифужных или диффузионных).

Одну разделительную машину можно схематично представить на схеме следующим образом:

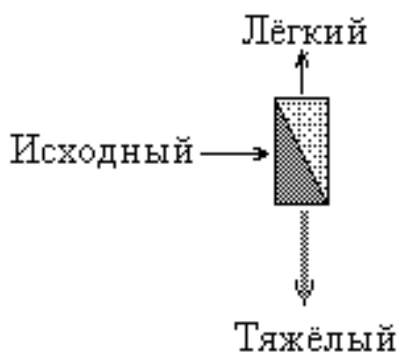


Рис. 5.18. Схема разделительной машины

Сбоку входит исходная смесь. Через перегородку проходит частично обогащённый лёгким изотопом газ, вниз уходит частично обеднённый лёгким изотопом (тяжёлый) газ. Для достаточного разделения необходимо соединить в каскад сотни таких машин.

Верхняя часть каскада называется стадией обогащения, нижняя стадией обеднения.

Для получения гексафторида урана с содержанием U^{235} не менее 90 % необходим каскад из 600 стадий разделения.

Разделение изотопов один из наиболее дорогих операций в технологии урана, примерные цены на килограмм урана в долларах США, в зависимости от степени обогащения:

$U_{\text{прир}}$ – 27\$

$U_{2\%}$ – 130\$

$U_{5\%}$ – 440\$

$U_{90\%}$ – 10000\$

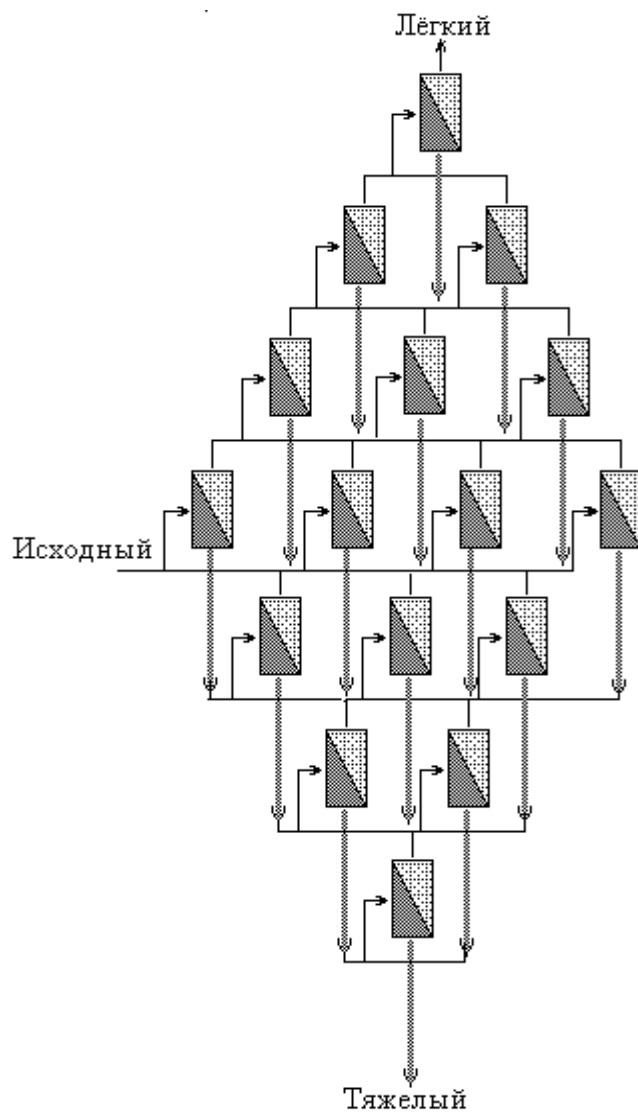


Рис. 5.19. Схема разделительного каскада

Всего на заводах СССР было получено около 600 тонн урана обогащенного на 90 % по изотопу U^{235} .

6. ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УРАНА UO_2

6.1. Оксиды урана

Актиноидные элементы при взаимодействии с кислородом образуют большое количество фаз постоянного и переменного состава. В этом отношении уникальной по сложности является система уран–кислород.

В литературе имеются указания о существовании следующих оксидов урана: UO_3 , U_3O_8 , U_2O_5 , U_5O_{13} , U_3O_7 , U_7O_{16} , U_4O_9 , UO_2 и UO . Высказаны соображения о существовании гомологического ряда оксидов урана, описываемого общей формулой U_nO_{2n+2} , где n – целое число. Все восемь начальных гомологов этого ряда реально существуют в виде оксидов.

Однако из всех перечисленных выше оксидов только три: UO_3 , U_3O_8 и UO_2 – имеют большое практическое значение и известны уже более ста лет. Что касается остальных оксидов, то хотя существование некоторых из них и не вызывает сомнения, их структура и валентное состояние урана в них изучены недостаточно.

6.2. Фазовые отношения в системе уран – кислород

В настоящей главе будут рассмотрены фазовые соотношения в системе $U - O$ (область $UO_2 - UO_3$) и поведение UO_2 при окислении, что весьма важно в технологии получения таблетированного топлива.

Система $U-O$ исследуется учеными более 70 лет. Первая работа в этом направлении вышла в 1927 г. Повышенный интерес к этой системе возник в 50-е годы в связи с наметившейся перспективой использования оксидов урана в ядерной энергетике. Гукстра, Зигель и Галлахер в 1970 г. опубликовали диаграмму состояния системы $U-O$ с подробным описанием фазовых превращений (рис. 6.1) Однако интерес к этой системе не ослабевает и в настоящее время. Несмотря на всесторонний глубокий подход к изучению системы $U-O$, до сих пор имеются расхождения в интерпретации результатов различными авторами и в толковании отдельных деталей системы. При анализе опубликованных материалов особое внимание будет уделено противоречивым моментам.

Система $U-O$ – одна из наиболее сложных систем металл–кислород. Это обусловлено не только тем, что урану свойственно несколько степеней окисления, но и тем, что в этой системе появляются многочисленные полиморфные модификации и твердые растворы, имеется целый ряд соединений переменного состава и метастабильных фаз. В литера-

туре указывается на существование, по крайней мере, 10 оксидов урана и 14 их модификаций (табл. 6.1).

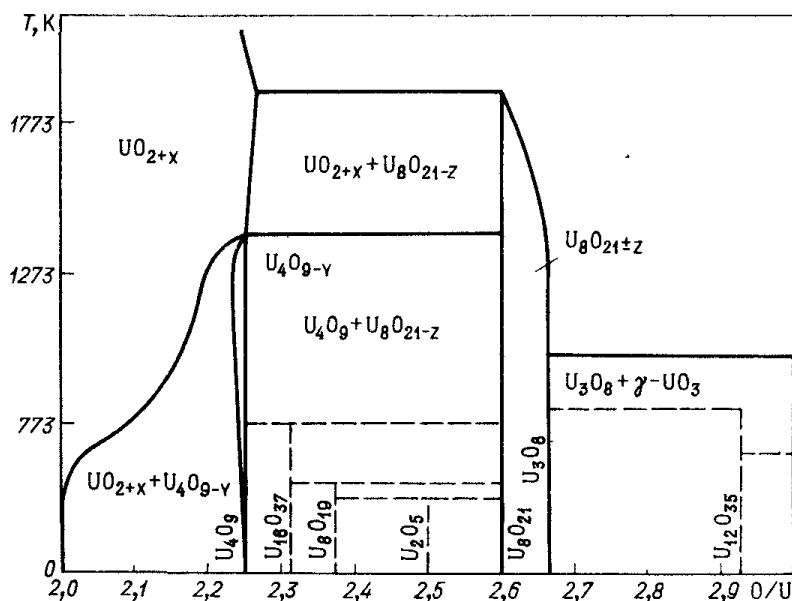


Рис. 6.1. Фазовая диаграмма системы $UO_2 - UO_3$

Таблица 6.1

Характеристика оксидов урана в системе $UO_2 - UO_3$

Фаза	Отношение O/U	Сингония	Параметры кристаллической решетки				Плотность г/см ³
			a, нм	b, нм	c, нм	L, град	
UO_2	2,0	Кубич.	0,5470		—	—	10,96
$\alpha-U_4O_9$	2,25	—"—	2,176		—	—	11,3
$\beta-U_4O_9$	2,25	Ромбич.	0,5444		—	—	—
$\gamma-U_4O_9$	2,25	—	—		—	90,07	—
$U_{16}O_{37}$	2,31	Тетраг	0,5407		0,5497*	—	—
$\alpha-U_3O_7$	2,30	—"—	0,5447		0,5400	—	11,5
$\beta-U_3O_7$	2,34	—	0,538		0,5556	—	11,5
$\gamma-U_3O_7$	2,31		1,074		0,554	—	10,5
			$2 \times 0,537$				
U_8O_{19}	2,37	Монокл	0,5378	0,5559	0,5378	92,29*	—
$\alpha-U_2O_5$	2,5	Гексаг	0,3885	—	0,4082*	—	—
$\beta-U_2O_5$	2,5		0,3813	—	1,318	—	—
$\gamma-U_2O_5$	2,5	Моноклин.	0,4410	0,5481	0,5410	90,49	—
U_8O_{21}	2,61	Орторомбич	0,6751	0,3176	0,8286		—
$\alpha-U_3O_8$	2,67	Орторомбич	0,6716	1,193	0,4144		8,39
$\beta-U_3O_8$	2,67	Орторомбич	0,705	1,142	0,829		—

Фаза	Отношение О/У	Сингония	Параметры кристаллической решетки				Плотность г/см ³
			а, нм	b, нм	с, нм	L, град	
γ -U ₃ O ₈	2,67	Гексагон.	0,878	–	0,918		–
α -U ₁₂ O ₃₅	2,9	Ром бич.	0,691	0,392	0,416		8,41
UO ₃	3,0	–	–	–	–		6,8
аморф- ная					–		(пикн.)
α -UO ₃	3,0	Орторомбич.	0,3913	0,6936	0,4167		8,4
		Гексагон.	0,3971	–	0,4168		
β -UO ₃	3,0	Монокл.	1,034	1,433	0,391	99,03	8.25
		Орторомбич.	–	–	–		
γ -UO ₃	3,0	Орторомбич.	1,361	1,548	0,750		
		Ромбич.	0,971	0,977	1,992		8,02
		Псевдо- монокл.	0,689	0,689	1,994	90° 34'	8,01
δ -UO ₃	3,0	Кубич. Типа ReO ₃	0,46	–			
ε -UO ₃	3,0	Трикл.	0,4002	0,3841	–	–	6,68
						0,4165	$\alpha=98,1^\circ$ $\beta=90,2^\circ$ $\gamma=120,2^\circ$
η -UO ₃	3,0	Орторомбич	0,7511	0,5466	0,5224		8,85

6.2.1. Область UO₂–UO_{2,25}(U₄O₉)

Эта область системы U–O интересна тем, что по мере увеличения содержания кислорода в оксиде (диоксид урана) UO₂ имеет кубическую гранцентрированную решетку (типа флюорита), которая сохраняется и образуется фаза UO_{2+x} с широкой областью гомогенности.

Пространственная группа UO_{2+x} та же, что и у UO₂ (F^m3^m). Структура UO_{2+x} образуется за счет внедрения атомов кислорода в междоузлия кристаллической решетки, а не путем замещения атомов урана атомами кислорода или за счет вычитания атомов урана. В пользу такого механизма формирования решетки фазы UO_{2+x} свидетельствует уменьшение параметров кубической решетки этой фазы по мере увеличения отношения О/У.

Соответственно уменьшению параметра а₀ кубической фазы UO_{2+x} по мере роста отношения О/У происходит увеличение плотности оксида (рис. 6.2).

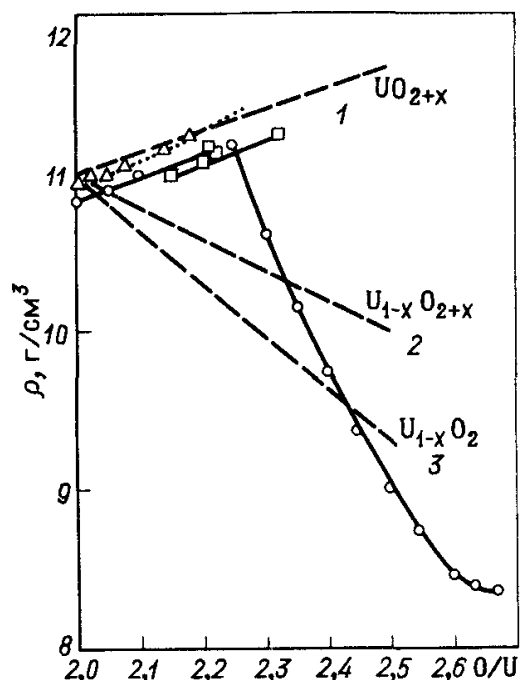


Рис. 6.2. Зависимость плотности оксидов урана от состава:
 1 – атомы кислорода занимают позиции в междуузлиях;
 2 – атомы кислорода занимают позиции в междуузлиях
 с одновременным вычитанием атомов урана;
 3 – структура образуется за счет вычитания атомов урана

Определенный интерес представляет верхняя граница растворимости. Зафиксированы следующие реперные точки: верхний предел фазы UO_{2+x} при 473 К составляет UO_2 , при 1233 К фаза UO_{2+x} простирается до $UO_{2,17}$. Предельный состав оксида при 1263 К составляет $UO_{2,19}$, при 1350 К – $UO_{2,28}$ (по другим источникам, предельный состав оксида при 1352 К $UO_{2,23}$, а при 1723 К – $UO_{2,32}$). Менее четко определены пределы растворимости при комнатной температуре. Это объясняется тем, что рассеяние рентгеновских лучей атомами кислорода происходит менее эффективно, чем атомами урана. Поэтому незначительные изменения в положении атомов кислорода при формировании фазы UO_{2+x} практически не вносят заметных изменений в дифрактограммы. Определение границ области существования твердого раствора UO_{2+x} при комнатной температуре (и в области умеренных температур) приводит к большим расхождениям между результатами различных исследователей. Однако обычно сходятся на том, что взаимная растворимость UO_2 и U_4O_9 мала (либо вообще отсутствует), а область состава UO_{2+x} расширяется быстрее, чем область U_4O_{9-y} .

Тензиметрическими исследованиями показано, что ниже 1396 К в области составов $UO_{2+x} - U_4O_{9-y}$ равновесное давление не меняется с изменением состава, что указывает на наличие двухфазной области. В области составов UO_{2+x} ($0 < x < 0,26$) выше 1396 К существует твердый

раствор. Методом металлографического исследования отожженных образцов показано, что при 473...1223 К фаза UO_{2+x} присутствует в широком диапазоне составов (от $UO_{2,00}$ до $UO_{2,194}$). При комнатной температуре в диапазоне составов от $UO_{2,00}$ до $UO_{2,22}$ присутствуют две фазы: $UO_{2,00}$ и U_4O_{9-y} . По данным, фаза UO_{2+x} нестабильна ниже 318 К и даже выше этой температуры находится в равновесии с фазой U_4O_9 . Составы фаз в области UO_{2+x} изучены с использованием достаточно чувствительного метода ИК-спектрии, позволяющего отличать однофазную область твердого раствора UO_{2+x} от смеси фаз по отсутствию в ИК-спектре UO_{2+x} характерной для более высоких оксидов урана полосы поглощения при 740 см^{-1} . Лишь образцы с отношением $O/U > 2,10$ представляли собой двухфазные смеси UO_2 с высшим окислом (фаза U_4O_9 , образовавшимся за счет диспропорционирования твердого раствора при охлаждении). Определенно наблюдали существование твердого раствора UO_{2+x} при комнатной температуре. С существованием твердых растворов UO_{2+x} при комнатной температуре согласуются результаты измерения проводимости оксидов. Установлено, что с увеличением кислородного коэффициента оксида р-проводимость фазы UO_{2+x} (полупроводник р-типа с дефицитом металла) проходит через максимум, а в области состава $UO_{2,16}$ происходит изменение типа проводимости; оксид состава $UO_{2,16}$ имеет проводимость n-типа. Такой ход изменения кривой электропроводности связан с появлением новой структуры U_4O_9 с более высокой собственной проводимостью. Оксид U_4O_9 – проводник n-типа с избытком металла. Существование двухфазной области до температур выше 473 К указывает на более сложное соотношение между структурами фаз UO_2 , UO_{2+x} и U_4O_9 ; в частности, фаза U_4O_9 имеет более упорядоченную структуру, чем фаза UO_{2+x} . В основе структуры фазы U_4O_9 лежит кубическая структура типа флюорита; пространственная группа $I43d$. Исследования структуры с помощью рентгено- и нейтронодифракционных методов показали, что в области состава $UO_{2,25}$ появляются два типа рентгенограмм. Рентгенограмма первого типа характерна для фазы $UO_{2,25-y}$ неупорядоченной либо упорядоченной по-иному, чем вторая фаза U_4O_{9-y} , для которой характерна своя рентгенограмма. Участки со структурой фазы $UO_{2,25-y}$ появляются уже в структуре фазы UO_{2+x} . Постепенно, по мере увеличения отношения O/U и повышения степени упорядоченности, на рентгенограммах появляются дополнительные линии сверхструктуры, отвечающие фазе U_4O_{9-y} . Эта фаза имеет $4a_0$ -кубическую ячейку. Структура ее образуется за счет упорядочения дальнего порядка междоузельных атомов кислорода в структуре фазы UO_{2+x} . Дополнительные 64 атома кислорода распределены в укрупненной элементарной ячейке, состоящей из 64 элементарных ячеек типа UO_2 (блоки $4 \times 4 \times 4$).

На кривой термического расширения фазы U_4O_9 в диапазоне 293...348 К наблюдается аномалия: с ростом температуры сначала происходит сжатие, а затем расширение. Эта аномалия объяснена наличием фазового перехода. Второй переход наблюдается при 823...873 К. Эти фазовые переходы определяют области существования трех модификаций U_4O_9 : α -модификации, стабильной до 338 К; β -модификации, трансформирующейся при 873 К в неупорядоченную γ -форму. В структуре фазы U_4O_9 впервые появляются группировки, близкие к уранильной (длина связи $U-O = 0,192$ нм), но уранильная группа в структуре U_4O_9 еще не появляется, как не появляются и характерные для структуры U_3O_8 бесконечные цепочки $-O-U-O-U-$ с постоянной длиной связи $U-O$, равной 0,208 нм. Относительно границ области существования фазы U_4O_9 , если и имеются расхождения, то очень незначительные. Известны следующие пределы существования фазы $UO_{2,25}$: $UO_{2,24}$ – $UO_{2,26}$ (температура 1173 К). Однако имеется также информация, что предельному составу фазы U_4O_9 отвечает $O/U=2,25$. Особый интерес представляет температура 1396 К. При этой температуре имеется инвариантная точка, где в равновесии находятся три фазы: U_4O_{9-y} , U_4O_9 и $UO_{2,61}$ (рис. 6.1). Дальнейшие исследования расширили диапазон субстехиометрической фазы U_4O_9 (U_4O_{9-y}) от $UO_{2,20}$ при 1213 К до $UO_{2,22}$ при комнатной температуре, что несколько расходится с результатами предыдущих исследований. При комнатной температуре состав $\alpha-U_4O_{9-y}$ колеблется в очень узких пределах (не более 0,1). При 1396 К $\gamma-U_4O_9$ диспропорционирует на $UO_{2,244}$ (разупорядоченная фаза UO_{2+x}) и $UO_{2,61}$.

6.3. Поведение UO_2 при окислении

6.3.1. Пирофорность и стабильность в процессе хранения

Порошок UO_2 строго стехиометрического состава ($O/U=2,00$) получить практически невозможно. Обычно получают оксид с той или иной степенью отклонения от стехиометрии. Заметно, что устойчивость порошка диоксида урана к окислению определяется предысторией его получения. Так, порошки, получаемые из осажденных из нитратных растворов солей (полиуранатов аммония, пероксида урана и др.) через промежуточную стадию термического разложения при сравнительно низких температурах с последующим восстановлением тоже при низких температурах, часто получают пирофорными. Особенно заметно пирофорные свойства порошков проявляются, когда процесс осуществляют путем прямого восстановления солей до UO_2 . Склонность порошка UO_2 к окислению кислородом воздуха определяется размером не столько кристаллитов, сколько частиц порошка. Поэтому процессы, ведущие

к уменьшению размеров частиц порошка (измельчение, высокие значения рН осаждения полиуранатов аммония, низкие температуры прокалики и восстановления), способствуют образованию пирофорных порошков. Процесс адсорбции кислорода на обезгаженной внешней поверхности – процесс экзотермический. И если удельная поверхность достаточно велика (соответствующие размеры частиц порошка достаточно малы) для того чтобы количество тепла, выделяемое в единице объема порошка за счет адсорбции кислорода, превысило количество рассеиваемого тепла, то температура порошка начнет подниматься и процесс ускорится, сопровождаясь глубинными процессами окисления. Если удельная поверхность недостаточно велика для саморазогрева порошка за счет адсорбции кислорода воздуха, процесс окисления стабилизируется и протекает медленно. Зависимость степени окисления UO_2 на воздухе от размера частиц приведена на рис. 6.3. Порошки, имеющие частицы (первичные агрегаты) размером 0,2 ... 0,3 мм ($S_{бэт} < 2,7 \text{ м}^2/\text{г}$) стабильны на воздухе, а размером 0,05...0,08 мкм ($S_{бэт} > 7 \text{ м}^2/\text{г}$) заметно окисляются. Более тонкодисперсные порошки пирофорны.

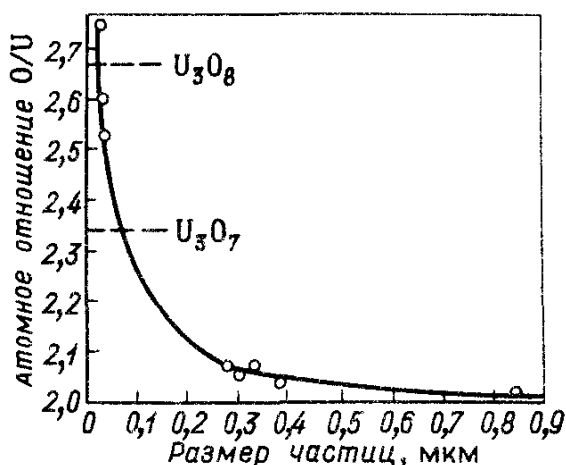


Рис. 6.3. Зависимость степени окисления порошков UO_2 от дисперсности порошка при хранении его на воздухе

Механизм процесса окисления порошка UO_2 кислородом воздуха при комнатной температуре остается не выясненным полностью. Показано, что в диапазоне температур 173...323 К процесс окисления подчиняется логарифмическому закону и механизм окисления включает помимо стадий адсорбции молекулы кислорода и диссоциации ее на атомы на поверхности оксида стадии проникновения атомов кислорода в междоузлия кристаллической решетки оксида на глубину до 0,05 мкм с образованием поверхностного нестехиометрического оксида. На освободившихся активных центрах поверхности сорбируются новые порции кислорода. Однако на этом процесс окисления не заканчивается. Мето-

дом ИК-спектрофотометрии показано, что после длительного хранения на поверхности порошка UO_2 образуется гидратированный триоксид урана $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это указывает на то, что в суммарный процесс поверхностного окисления следует включить реакции гидратации поверхностного оксида влагой, присутствующей в воздухе, и окисления четырехвалентного урана до шестивалентного состояния. Образующий гидрат $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обладающий малой удельной поверхностью, препятствует дальнейшему окислению внутренних слоев UO_2 .

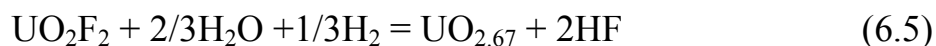
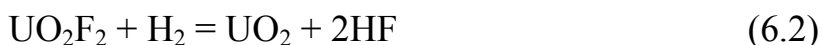
6.4. Анализ физико-химических процессов, протекающих при газовой конверсии UF_6

6.4.1. Термодинамический анализ получения UO_2

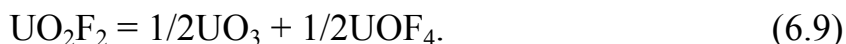
К газовым, или «сухим» методам конверсии UF_6 обычно относят технологические процессы, включающие обработку UF_6 в газовой фазе газообразными реагентами с образованием твердых промежуточных урансодержащих продуктов, конвертируемых далее в UO_2 .

Рассмотрение тех или иных химических реакций в системе начинают с термодинамического анализа, который позволяет оценить наиболее вероятные варианты химических превращений, их последовательность и глубину, влияние основных внешних факторов (температуру, давление) на протекание процессов. В газовых методах гидролиз UF_6 проводят при повышенных температурах (обычно при 473...973 К). Поэтому правильнее этот процесс назвать пирогидролезом. Реакция пирогидролеза, проводимая в отсутствие водорода при повышенных температурах, достаточно проста, протекает практически мгновенно и трактуется однозначно как ведущая к образованию уранилфторида. Но в реальных процессах в присутствии водорода приходится считаться с существованием двух многоступенчатых цепочек превращений UF_6 , ведущих к образованию твердых промежуточных соединений.

Цепочка превращений $\text{UF}_6 \rightarrow \text{UO}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{UO}_2$:



При термическом разложении уранилфторида замечено образование в качестве промежуточного соединения UOF_4 . Это соединение идентифицировано масс-спектрометрическим методом. Оно образуется по реакции



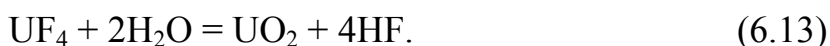
Однако это соединение неустойчиво и при температуре около 473 К разлагается:



При взаимодействии этого соединения с парами воды снова образуется уранилфторид:



Цепочка превращений $\text{UF}_6 \rightarrow \text{UF}_4 \rightarrow \text{UO}_2$:



Суммарная реакция взаимодействия гексафторида урана со смесью водорода и водяного пара является реакция:



В пламенном способе, в котором газовая фаза содержит кислород, следует учесть возможность взаимодействия промежуточных соединений урана с кислородом. Но реальный пламенный процесс протекает при избытке водорода, и при расчетах кислород можно не принимать во внимание. Для упрощения анализа не учитываются и возможные реакции термического разложения UO_3 , которые могут протекать с образованием целого ряда оксидных соединений с кислородным коэффициентом менее 3 вплоть до образования октаоксидатриурана. Приведенные выше цепочки превращений следует рассматривать как приближенные, ибо в продуктах реакций обнаружены оксиды и фториды переменного состава, фазы $\text{UO}_{2,25}$, $\text{UO}_{2,33}$ и др.

Приведенные выше цепочки превращений условно можно разделить на две стадии в соответствии с характером протекающих физико-химических процессов: в газовой фазе (см. реакции (6.1) и (6.12)) и в конденсированной фазе [см. реакции (6.2) – (6.11) и (6.13)].

Оценивая влияние температуры на общий характер протекания химических реакций в процессах газовой конверсии UF_6 , можно отметить, что увеличение температуры должно способствовать обесфториванию и постепенному переходу от уранилфторидного продукта реакции кон-

версии к оксидным системам. В связи с тем, что реакции обесфторивания протекают с увеличением объема системы, снижение общего давления в системе должно способствовать получению оксидов урана с меньшим содержанием остаточного фтора.

6.4.2. Конверсия UF_6 в кислородно-водородном пламени (гесо-процесс)

Экономическая оценка показала, что при производительности 20 кг/ч по урану способ конверсии UF_6 в кислородно-водородном пламени конкурентоспособен со стандартным АДУ-процессом.

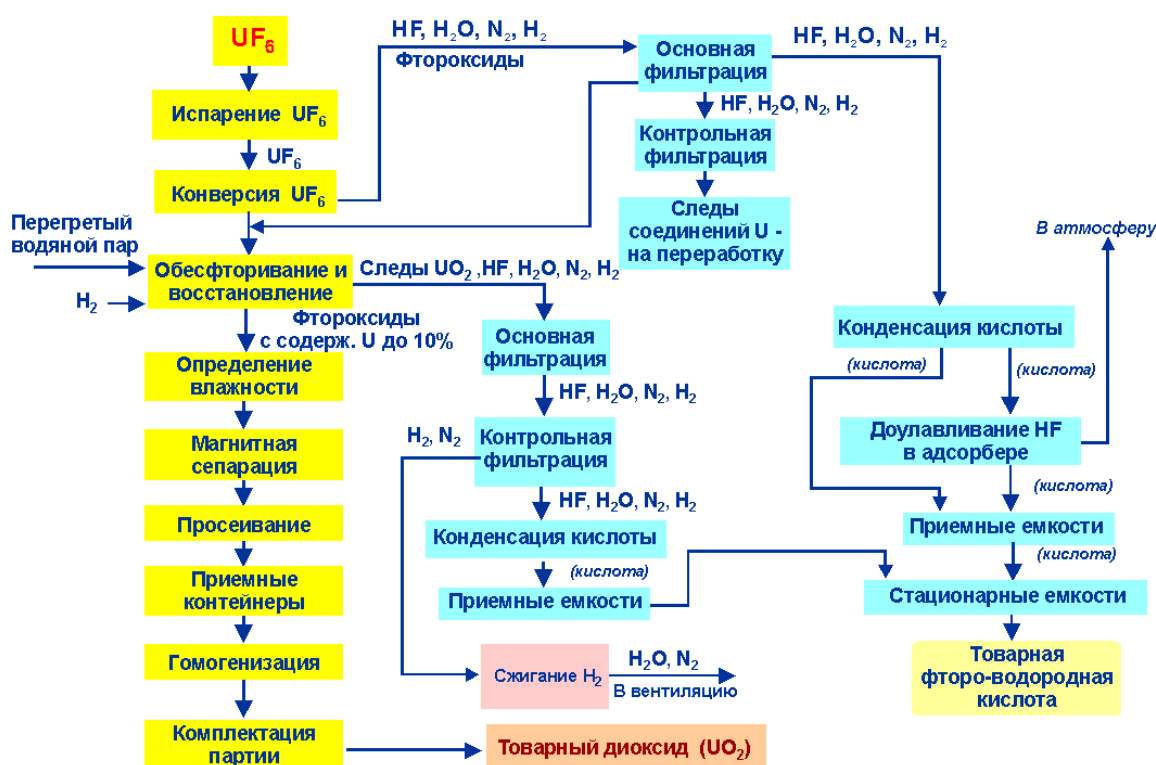
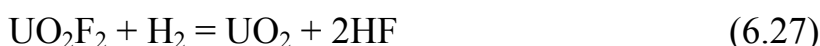


Рис. 6.4. Схема переработки UF_6 газопламенным методом («сатурн»)

Цепочка превращений при кислородно-водородной конверсии гексафторида урана имеет следующий вид:



ИЛИ



ИЛИ

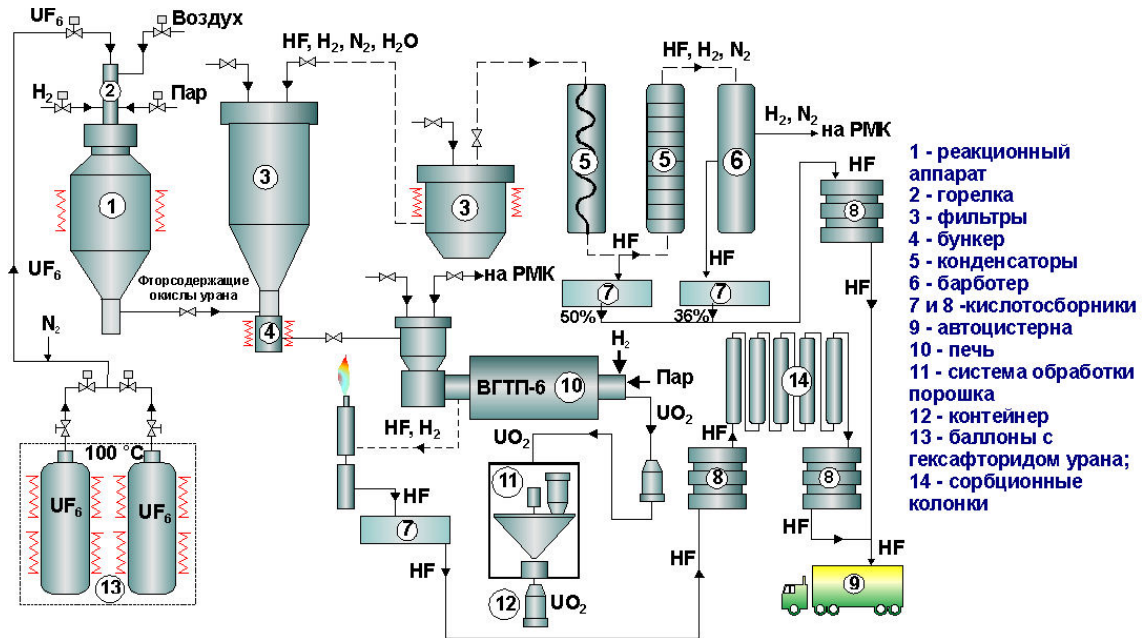


Рис. 6.5. Аппаратурно-технологическая схема газопламенной переработки UF_6 в UO_2

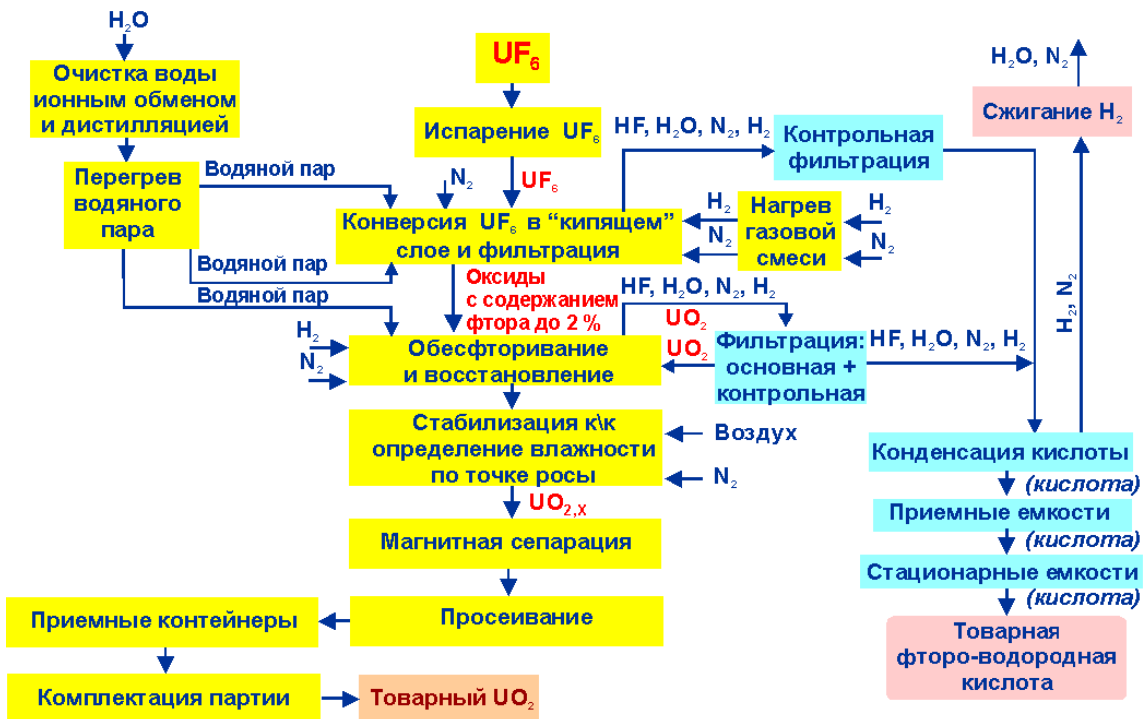


Рис. 6.6. Схема изготовления порошка UO_2 путем переработки UF_6 методом восстановительного пирогидролиза («сухая» конверсия)

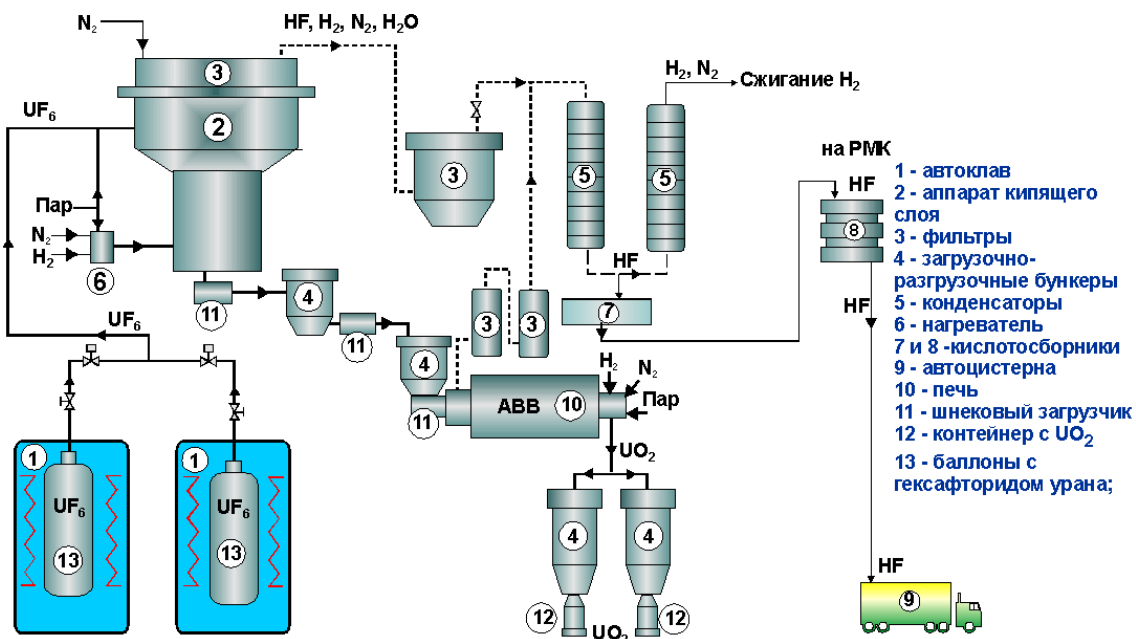
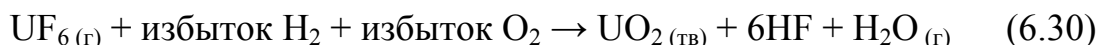


Рис. 6.7. Аппаратурно-технологическая схема переработки UF₆ в UO₂ методом «сухой» конверсии

Суммарная реакция восстановительного гидролиза в кислородно-водородном пламени может быть записана в следующем виде:



6.5. Получение UO₂ через промежуточную стадию осаждения полиураната аммония (АДУ-процесс)

Своим названием АДУ-процесс обязан аммонийдиуранату, являющемуся исходным продуктом для получения многих соединений, в том числе и керамического UO₂. Хотя такое соединение в реальных технологических схемах, как правило, не образуется, в технической литературе это название прочно закрепилось за способами получения керамического диоксида урана (UO₂), в которых имеется промежуточная стадия осаждения полиуранатов аммония.

Обычно под АДУ-процессом подразумевают классическую схему получения керамического UO₂ из UF₆ (гидролиз UF₆ в воде или растворе аммиака – осаждение полиураната аммония – сушка – прокалка – восстановление), которая была разработана еще в середине 50-х годов. Усовершенствования не только коснулись аппаратного оформления процесса, но и были направлены на стабилизацию свойств порошка UO₂, создание крупномасштабных технологических линий. В целом же химизм и последовательность операций не претерпели существенных изменений.

АДУ-процесс, реализуемый во фторидных системах, предназначен для переработки UF₆, содержащего повышенные концентрации ²³⁵U, либо

обедненного по изотопу ^{235}U . Получаемый порошок UO_2 с содержанием до 5 % ^{235}U используется для изготовления таблетированного топлива энергетических реакторов типа PWR и BWR, а порошок UO_2 , обедненный по изотопу ^{235}U , – для топлива зоны воспроизводства реакторов на быстрых нейтронах. Однако область применения полиуранатов аммония как исходного продукта для получения керамического UO_2 не ограничивается фторидными системами, а распространяется и на нитратные системы.

Технологические схемы получения UO_2 из природного сырья существенно отличаются от схем получения UO_2 из UF_6 . Прежде всего, в этом случае сняты ограничения размеров аппаратуры, поскольку проблема критичности в системах на природном уране практически отсутствует. Кроме того, в схеме предусматриваются аффинажные операции, так как в качестве исходного продукта применяются химические концентраты урана, содержащие значительные количества примесей. При получении керамического UO_2 из химконцентратов растворение последних ведут в HNO_3 . После экстракционной очистки растворов и рекстракции урана из органической фазы деионизированной водой, подкисленной HNO_3 , получают чистые растворы уранилнитрата. Из растворов осаждают полиуранат аммония, из которого затем получают UO_2 . Таким образом, в схеме получения керамического UO_2 из природного сырья имеется стадия осаждения полиуранатов аммония из нитратных растворов. Эта стадия сохраняется и при переработке брака и отходов таблетированного топлива экстракционным методом.

Таким образом, появляются два варианта АДУ-процесса: осаждение полиураната аммония из фторидных и нитратных растворов.

Керамические свойства UO_2 , определяются главным образом физико-химическими свойствами полиуранатов аммония. Следует учесть, что рентгено- и ИК-спектрометрические исследования показывают, что структуры полиуранатов аммония, осаждаемых из нитратных и фторидных растворов, идентичны.

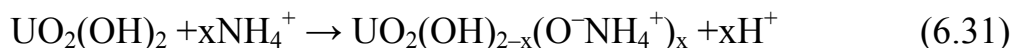
6.5.1. Полиуранаты аммония, их структура и свойства

Полиуранаты аммония нашли широкое применение на стадии переработки сырьевых материалов, в процессах аффинажа, при получении и переработке ядерного топлива. Наибольшее внимание полиуранаты аммония привлекли к себе в связи с развитием ядерной энергетики, поскольку уже на первом этапе ее развития зарекомендовали себя как отличный исходный продукт для получения керамической UO_2 .

Обычно к уранатам относят как безводные соли, так и соли, осаждаемые из водных растворов. В состав последних входят акво-, гидроксо- и оксогруппы. Для технологии керамической UO_2 наибольший

интерес представляют уранаты второй группы, в первую очередь полиуранаты аммония.

Система $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$. Механизм образования уранатов аммония заключается в том, что формирование уранатов идет за счет включения в решетку исходного дигидроксоаквоуранилата ионов аммония по катионообменному механизму:



При добавлении к раствору уранилнитрата газообразного аммиака или его водного раствора образуется неравновесная система. Скорость достижения равновесия зависит от различных факторов, в частности от химического состава системы и температуры процесса. Общий механизм проникновения ионов аммония в молекулу биядерного комплекса заключается в обмене протонов гидроксильных мостиков на ионы аммония с одновременной частичной заменой координированных молекул воды на молекулы аммиака. После достижения отношения NH_4^+/U в осадке 0,5 содержание аммиака в осадке стремится к нулю. По современным воззрениям, полиуранаты представляют собой гомогенную систему с непрерывно меняющимися отношениями NH_4^+/U и $\text{H}_2\text{O}/\text{U}$. Каждому отношению соответствует свое гомогенное и однофазное соединение. Такой взгляд на систему полиуранатов аммония получил надежное экспериментальное подтверждение методами ИК-спектрометрического и рентгенодифракционного анализов. Одной из причин образования неравновесной многофазной системы, по мнению экспериментаторов, является сложная кинетика формирования осадка, определяемая его разнородным гранулометрическим составом, морфологией частиц и степенью их агрегирования. Было установлено, что более крупные частицы в растворе аммиака гидратируются медленнее, но сорбируют аммиак с большой скоростью.

6.5.2. Теоретические основы осаждения полиуранатов аммония из фторидных систем. Особенности выделения полиуранатов аммония из фторидных растворов

Исследовали два способа получения полиуранатов. В обоих случаях в качестве исходного использовали раствор, образующийся после гидролиза UF_6 в воду (условно этот раствор, имеющий брутто-состав $\text{UO}_2\text{F}_2 + 4\text{HF}$, будем называть гидролизатом). По первому способу осаждение полиуранатов проводили путем добавления раствора аммиака в гидролизат, по второму – в раствор аммиака добавляли гидролизат. Понятно, что в обоих способах условия осаждения уранатов будут неодинаковы и механизмы образования этих соединений будут различными. Существенное влияние на механизм образования полиуранатов аммония оказывает также скорость подачи реагентов:



Из этой схемы видно, что существуют два механизма образования ураната: первый – через твердофазную конверсию пентафторуранилата в уранат, второй – через прямое осаждение ураната из раствора. Скорость осаждения ураната из раствора выше скорости конверсии пентафторуранилата аммония в уранат. Поэтому в условиях быстрого сливания реагентов, когда скорость растворения осадка меньше скорости его образования, частицы осадка пентафторуранилата аммония покрываются «шубой» труднорастворимых полиуранатов, что и обуславливает повышенные концентрации в них фтора.

При осаждении ураната по второму способу (гидролизат добавляют в раствор аммиака) промежуточный пентафторуранилат не образуется, поэтому осадок однороден.

Определенный химический состав уранатов, осажденных из гидролизата аммиаком, соответствует брутто-формуле $(0,55 \dots 0,72)\text{NH}_4 \cdot \text{UO}_3 \cdot (0,2 \dots 0,43)\text{F} \cdot x(\text{OH}) \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Состав уранатов, осажденных при добавлении гидролизата в аммиак, соответствует формуле $(0,33 \dots 0,66)\text{NH}_4 \cdot \text{UO}_3 \cdot (0,1 \dots 0,44)\text{F} \cdot x(\text{OH}) \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Значимой корреляции между предельными значениями аммиака и фтора в соли и условиями осаждения не установлено. Следует отметить, что по химическому составу уранаты, выделенные из фторидных растворов, близки к уранатам, полученным из растворов уранилнитрата ($\text{NH}_4^+/\text{U} \approx 0,5 - 0,67$) без учета примеси фтора. Это указывает на то, что природа фтора в уранатах иная, нежели простой захват примесного фторида аммония с маточным раствором.

Поскольку гидроксильные группы замещают фтор во внутренней сфере комплекса, то основываясь на общепринятой точке зрения о частичном замещении протонов в гидроксильных мостиках на группы NH_4^+ , предложена следующая структура уранатов, осаждаемых из гидролизатов:

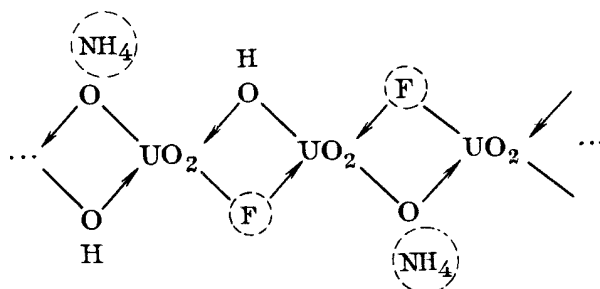


Рис. 6.8. Схема осаждения уранатов из фторидных гидролизатов

Фтор в этой структуре находится на месте отдельных гидроксильных групп, связывающих ионы уранила.

6.6. Влияние условий осаждения на свойства полиуранатов аммония

Из анализа данных экспериментов следует, что условия осаждения полиуранатов аммония во многом определяют их состав, а керамические свойства UO_2 зависят от размера кристаллитов, гранулометрического состава, степени агломерации кристаллитов и частиц, прочности этих агломератов, удельной поверхности порошка UO_2 , морфологии частиц и т. д. Все эти свойства порошка в значительной мере закладываются на стадии осаждения полиуранатов аммония, а также частично на последующих операциях прокали и восстановления. Ниже будет рассмотрено влияние условий осаждения урана из нитратных растворов на свойства получаемых порошков полиуранатов аммония.

6.6.1. Влияние условий осаждения на размер кристаллитов полиуранатов аммония

Растворимость полиуранатов аммония определяется величиной рН. Так, при рН = 3,5 растворимость урана составляет примерно 16 г/л, а при рН = 9 – лишь 10^{-14} г/л.

Осаждение полиуранатов аммония является типичным кристаллизационным процессом и, следовательно, подчиняется основным закономерностям таких процессов. В частности, в условиях низких рН при более слабом пересыщении устанавливается такое соотношение скоростей образования зародышей и их роста, которое благоприятствует формированию достаточно крупных кристаллитов.

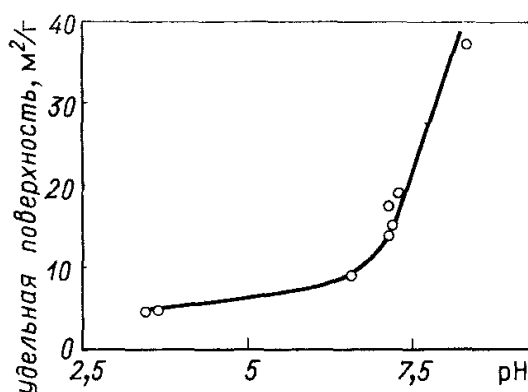


Рис. 6.9. Влияние рН осаждения на удельную поверхность полиураната аммония

Влияние рН осаждения на удельную поверхность полиураната аммония показано на рис. 6.9. При рН > 7,0 наблюдается значительное увеличение удельной поверхности и соответствующее уменьшение раз-

мера кристаллитов. Отметим еще раз, что размер кристаллитов является важным параметром, определяющим керамические свойства порошка UO_2 . В общем случае можно утверждать, что чем меньше размер кристаллитов полиураната аммония, тем выше спекаемость UO_2 , но тем хуже технологические свойства осадка, например, его фильтруемость.

6.6.2. Образование агрегатов и агломератов в процессе осаждения полиураната аммония

Существенное влияние на спекаемость порошка UO_2 оказывают агломерированные частицы, присутствующие в порошке исходного полиураната аммония. Эти агломераты не исчезают в процессах прокалики и восстановления при температурах ниже 873 К. Частицы осадка полиураната аммония классифицируются на три существенно различающиеся по своим размерам группы: элементарные кристаллиты (0,025...0,5 мкм); кластеры, или агрегаты (0,5...4 мкм) и агломераты (4...30 мкм).

Исследовано влияние концентрации урана в исходном растворе на структуру образующихся осадков полиураната аммония. Установлено, что с увеличением концентрации урана скорость зародышеобразования при агломерации резко возрастает, тогда, как скорость зародышеобразования кластеров меняется мало. Это указывает на сильную зависимость соотношения между количеством образующихся кластеров и агломератов от концентрации урана. С другой стороны, прочность связей между частицами можно контролировать выбором мольного отношения реагентов. Эти два условия в сочетании с оптимальным выбором времени пребывания осадка в реакторе определяют скорость зародышеобразования, роста частиц и распределения их по размерам.

Следует отметить, что промывка осадка существенно изменяет морфологию частиц. За счет вымывания нитрата аммония происходит частичная пептизация осадка, оказывающая большое влияние на скорость отстаивания и фильтруемость пульпы. Особенно заметно этот эффект проявляется в сильно агломерированных осадках, получаемых при низких рН, в меньшей степени – в мелкодисперсных осадках. Уже первая промывка освобождает большую часть поверхности частиц полиураната аммония, и в дальнейшем удельная поверхность остается практически постоянной. Отметим, что на удельную поверхность порошка UO_2 промывка полиуранатов аммония практически никакого влияния не оказывает.

6.7. Термическое разложение полиуранатов аммония

Термическое разложение полиуранатов аммония – на первый взгляд, достаточно простая операция в общем технологическом цикле получения керамического UO_2 . Но значение этой операции трудно пе-

реоценить. Именно при осаждении и прокатке закладываются те важные свойства порошка, которые позволяют отнести его к керамическому сорту. Поэтому разработке теоретических основ термического разложения полиуранатов аммония уделяется большое внимание.

Установлены, по крайней мере, три стадии процесса термического разложения полиуранатов аммония. Первая и вторая стадии сопровождаются потерей адсорбционной и частично конституционной воды без потери аммиака, третья – потерей остальной части конституционной воды и аммиака, при температуре выше 473 К в газовой фазе появляется аммиак.

Таким образом, третью стадию можно рассматривать как процесс одновременного выделения H_2O и NH_3 и образования в твердой фазе аммиакатов наряду с гидратными формами типа $UO_3 \cdot xH_2O$, где $x = 0,8 - 0,3$.

Дальнейший процесс термического разложения гидратных форм и аммиаката включает четвертую и пятую стадии. Интересной и сложной в интерпретации является четвертая стадия, протекающая в диапазоне 623...723 К. Это объясняется трудностью расшифровки образующихся оксидных соединений. Кроме того, в этом температурном диапазоне в наибольшей степени проявляются различия при проведении процесса разложения в различных средах.

Процесс, протекающий на четвертой стадии, можно представить как самовосстановление шестивалентного урана при термическом разложении аммиаката с образованием четырехвалентного урана.

Температурный интервал, соответствующий той или иной стадии термического разложения, в значительной степени определяется условиями нагрева продукта. Так, с увеличением скорости нагрева специфические температурные интервалы смещаются в область более высоких температур. Напротив, при медленном нагревании или при длительной выдержке образца при сравнительно низких температурах все реализуемые стадии термического разложения проходят при более низких температурах. Так, например, при нагревании образцов полиураната аммония в водороде при 598 К в течение 1 ч самовосстановление протекает в заметной степени в зависимости от содержания аммиака в исходном продукте.

Рассмотренные выше особенности процесса термического разложения относятся к случаю разложения полиуранатов аммония, не содержащих нитрат-ионов. Но полиуранаты аммония, осажденные из нитратных растворов, содержат 2...5 % нитрат-ионов. Естественно, присутствие нитрат-ионов влияет на ход процесса термического разложения на каждой стадии.

Особенно сильное воздействие оказывают нитрат-ионы на четвертую стадию термического разложения полиураната аммония, подавляя процесс самовосстановления. Действительно, рентгено-дифракционный

анализ продуктов термического разложения в водороде полиураната, осажденного при $pH = 8,6$ и содержащего нитрат-ион, показал, что самовосстановление при 673 K проходит в незначительной степени (в продукте прокалки присутствует $\beta\text{-UO}_3$), а при 723 K продукт прокалки представляет собой фазу $\text{UO}_{2,25}$, тогда как в этих же температурных условиях продукт термического разложения отмытого от нитрат-ионов полиураната, представлял собой фазу UO_{2+x} ($x < 0,25$).

Оксиды азота, образующиеся при термическом разложении нитрата аммония, окисляют аммиак, входящий в структуру продуктов разложения полиураната аммония. В результате протекания этого процесса на четвертой стадии в реакцию может вступать меньшее количество аммиака.

Фаза $\beta\text{-UO}_3$ сохранялась вплоть до 773 K .

Область температур $773\dots 823\text{ K}$ – область перехода к наиболее стабильному оксиду U_3O_8 (при прокалке на воздухе или в инертной атмосфере). Эта последняя, пятая стадия прокалки полиураната аммония обычно не вызывает больших затруднений при интерпретации. Расхождения касаются лишь фиксируемой температуры перехода в U_3O_8 . Эта температура, по разным оценкам, лежит в диапазоне $873\dots 1173\text{ K}$. При дальнейшем повышении температуры U_3O_8 теряет кислород, превращаясь в U_3O_{8-x} .

Итак, процесс разложения полиуранатов аммония на воздухе и в инертной среде протекает в пять стадий:

- 1) первая ($298\dots 403\text{ K}$) – удаление адсорбционной воды;
- 2) вторая ($403\dots 473\text{ K}$) – удаление части конституционной воды;
- 3) третья ($473\dots 623\text{ K}$) – удаление остальной части конституционной воды и части аммиака;
- 4) четвертая ($623\dots 723\text{ K}$) – образование $\beta\text{-UO}_3$ (на воздухе), самовосстановление и образование U_3O_8 (в инертной среде);
- 5) пятая ($> 723\text{ K}$) – образование U_3O_8 (на воздухе) и потеря кислорода при повышенных температурах с образованием U_3O_{8-x} .

В водороде процесс термического разложения происходит через те же стадии, но последняя стадия – восстановление U_3O_8 до UO_2 – протекает через образование промежуточных фаз $\text{UO}_{2,25}$ и UO_{2+x} .

6.8. Влияние условий осаждения полиураната аммония на свойства порошка UO_2

Рассматривая влияние условий осаждения на свойства порошка UO_2 , следует остановиться, прежде всего, на способе осаждения. Осаждение может быть непрерывное и периодическое, одно-, двух- и многостадийное. При одностадийном осаждении существует сложная зависимость между составом и свойствами осадка полиураната аммония и

параметрами процесса (рН, скорость добавки аммиака, температура и др.). При периодическом одностадийном осаждении распределение частиц очень неоднородное, причем с увеличением концентрации урана степень неоднородности возрастает.

При непрерывном осаждении концентрация урана практически постоянная, и в процессе осаждения образуются более гомогенно агломерированные частицы. Поэтому в технологии АДУ-процесса периодическое осаждение практически не проводится, оно заменено на непрерывное с использованием двух или нескольких ступеней осаждения.

Поскольку и спекаемость порошков, и скорость отстаивания пульпы полиураната аммония в значительной степени определяются степенью агломерации порошков, скорость отстаивания полиуранатных пульп может служить контрольным параметром, позволяющим прогнозировать спекаемость порошка UO_2 .

Оценивая общее влияние рН осаждения полиуранатов аммония на спекаемость порошков UO_2 , можно заключить, что оно является результатом многих сложных процессов, протекающих в системе, как чисто химического плана (образование соединений переменного состава) так и кристаллизационного (изменения скорости образования зародышей кристаллитов, кластеров и агломератов, изменения размера первичных кристаллитов и др.). Величина рН осаждения определяет и морфологию порошка, а также прочность сцепления частиц в агломератах.

Зависимость между плотностью спеченных таблеток и рН осаждения полиураната аммония приведена на рис. 6.10. На кривой имеется глубокий минимум в области рН = 4–6. Процессы, обуславливающие образование этого минимума связаны с изменением характера формирования морфологической структуры осадка в этой области.

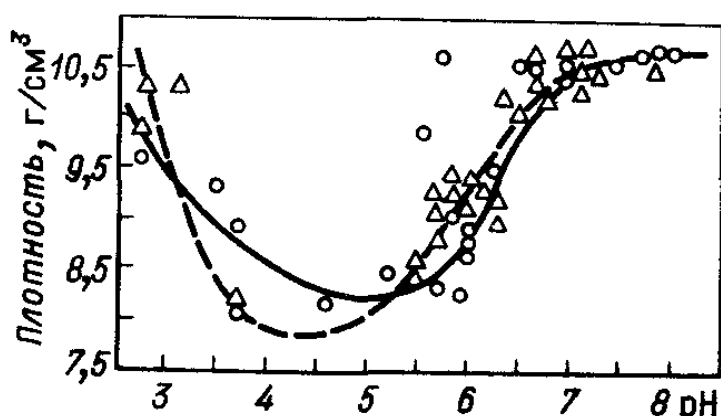


Рис. 6.10. Зависимость плотности спеченных таблеток от рН осаждения полиураната аммония при 333 К (две кривые соответствуют двум сериям экспериментов)

Обычно оптимальной областью рН при осаждении полиуранатов является область, близкая к нейтральным значениям рН. Замечено, что порошки, полученные из полиуранатов аммония, осажденных при рН=8–9, обладают неудовлетворительными характеристиками, давая низкую плотность таблеток. Плотность таблеток, получаемых из таких порошков, обычно низка. Объяснить это можно, по-видимому, повышенной активностью порошков и значительным повреждением их поверхности при термическом разложении полиуранатов и восстановлении промежуточных продуктов.

6.9. Технологические схемы получения керамической UO_2 по АДУ-процессу

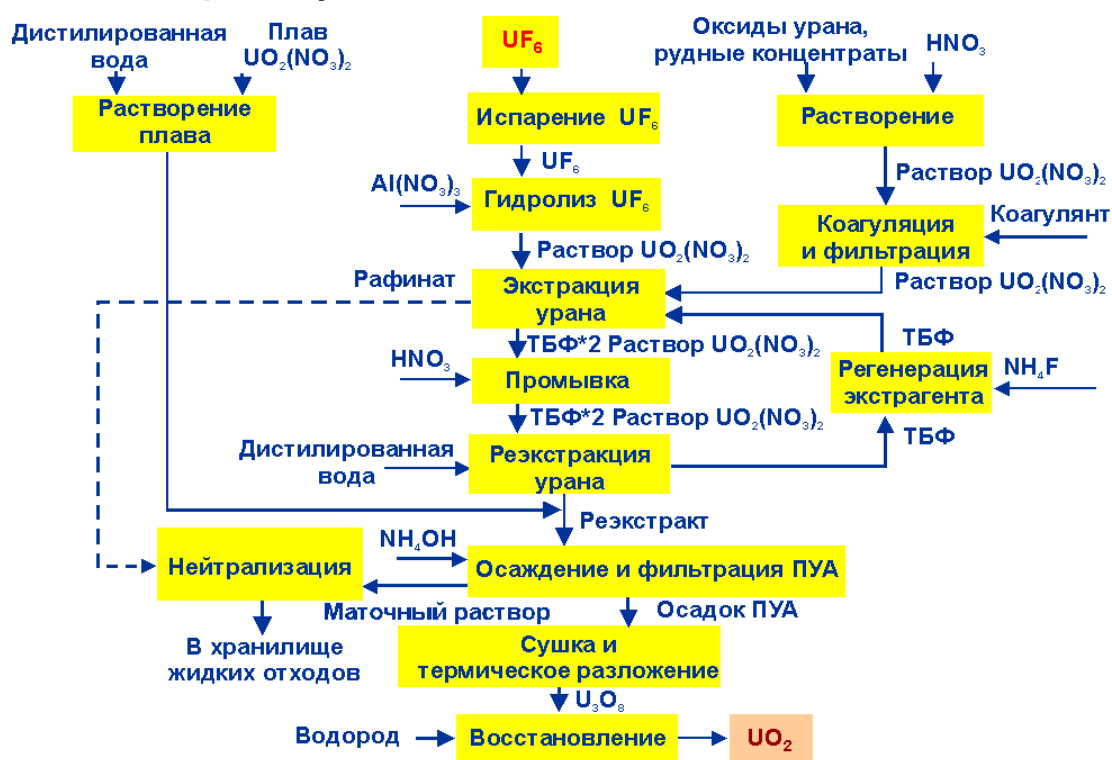


Рис. 6.11. Схема изготовления порошка диоксида урана гидролизно – экстракционным методом (ADU – процесс)

6.9.1. Разработка сводной технологической схемы изготовления таблеток

Многолетний мировой опыт изготовления таблетированного топлива для атомных станций выработал основные технологические приёмы получения порошка диоксида урана, подготовки его к прессованию таблеток, изготовления самих таблеток.

Каждый из этих этапов содержит несколько операций, которые также стали типовыми. Они направлены на формирование основных качеств порошка, которые делают его материалом керамического сорта –

спекаемость, текучесть и прессуемость. Закладываются эти свойства, в основном, на стадии химического передела и продолжают формироваться при их физической обработке.

Порошки диоксида урана, полученные по ADU-технологии, обычно стабилизируют от окисления на воздухе в среде с пониженным содержанием кислорода, измельчают в мельнице или дробилке для усреднения частиц порошка и уплотняют и гранулируют для достижения необходимого для прессования насыпного веса и текучести. Однако, процесс освоения производства порошков и таблеток сегодня не становится проще, чем в годы его разработки. Связано это не только с тем, что свойства порошков, а значит и таблеток, очень сильно зависят от конструктивных особенностей используемого оборудования (в этом смысле каждая производственная линия оригинальна), но и с тем, что жёсткие условия конкурентной борьбы на внутреннем и внешнем рынке требуют удешевления топливной составляющей ядерного энергетического цикла.

Эти соображения заставляют использовать более короткие, менее трудоёмкие, с большим выходом по продукту технологические схемы, использующие порошки ADU разных изготовителей.

Как показала практика изготовления таблеток прямым прессованием таблеток, то есть, из порошков в почти том же состоянии, в котором они были получены после осаждения и прокалки полиураната аммония, восстановления до диоксида урана, структура исходных порошков может изменяться от партии к партии и сильно влиять на свойства таблеток. Поскольку производство порошков ADU не стабильно по своей природе, эта нестабильность при сухом прессовании может приводить к нестабильности свойств таблеток.

Поэтому полученные партии диоксида урана нуждаются в специальной подготовке перед прессованием таблеток.

6.9.2. Описание общей схемы

Основным принципом подготовки является следующая последовательность действий:

- диагностика порошка по дополнительным (технологическим) характеристикам,
- выбор схемы подготовки порошка к прессованию на основании полученных данных,
- прессование и спекание таблеток.

Для изготовления таблеток выбирается следующий алгоритм действий:

1. Получение порошка диоксида урана.
2. Испытание порошка на окисление на воздухе. Если привес выше допустимого – пассивация порошка.

3. Рентгеноструктурный анализ. Если присутствует фаза U_3O_8 – проведение восстановительного отжига.
4. Определение жёсткости порошка методом ультразвуковой обработки (УЗО). Если остаток на сите превышает 60 % навески – измельчение порошка на молотковой дробилке или в шаровой мельнице, или разбавление мелким порошком до содержания 10...20 % мелкой фракции.
5. Испытание на спекаемость по штатному режиму, шлифование, анализ внешнего вида. Если имеются кольцевые поры – измельчение порошка на молотковой дробилке или в шаровой мельнице, или восстановительный отжиг.
6. Ситовой анализ. Если содержание мелкой (менее 50 мкм) фракции менее 7 %, а показатель УЗО больше 60 % – разбавление мелкой фракцией, или смешение с мелким порошком до содержания 10...20 %.
7. Определение текучести порошка. Если порошок не течёт – предварительное прессование, измельчение, окатывание.
8. Определение насыпной плотности. Если насыпная плотность меньше $1,5 \text{ г/см}^3$ – предварительное прессование, измельчение, окатывание.
9. Испытание на прессуемость (прессование таблеток при давлениях $1,3 \text{ т/см}^3$, $1,6 \text{ т/см}^3$, $2,5 \text{ т/см}^3$, $3,0 \text{ т/см}^3$, $3,5 \text{ т/см}^3$), определение прочности таблеток. Выбор давления прессования, при котором таблетки имеют максимальную прочность.
10. Определить расчетом, на сколько нужно изменить диаметр матрицы для прессования таблеток при выбранном давлении, чтобы оставить диаметр и плотность спечённых таблеток на том же (стандартном) уровне.
11. При прессовании штатных таблеток оценить их прочность и изменить скорость прессования таблеток для увеличения времени выдержки под давлением (восстановление прочности прессованных таблеток) или уменьшить (для повышения до максимума производительности пресса).
12. Определить размер зерна спечённых таблеток, чтобы уменьшить выдержку при спекании или увеличить её, или ввести добавку для ускорения роста зерна.
13. Определить плотность спечённых таблеток, чтобы уменьшить выдержку при спекании или увеличить её.
14. Определить доспекаемость таблеток, чтобы уменьшить выдержку при спекании или увеличить её.
15. Пересмотреть всю схему подготовки порошка и изготовления таблеток, чтобы скорректировать управляющие воздействия в степени,

достаточной для компенсации отклонений свойств спечённых таблеток от оптимальных.

Для технологии сухого прессования таблеток разработана схема-алгоритм для принятия решения технологическому персоналу производственной линии. Для реализации гибкого, управляемого, стабильного и высокопроизводимого технологического процесса приготовления пресспорошка предлагается схема

Данная схема привлекательна компактностью и низкими энергозатратами, позволяющая изготавливать укрупнённые партии таблеток с улучшенной гомогенностью по физико-химическим характеристикам, что в свою очередь значительно стабилизирует процесс изготовления таблеток на всех этапах (прессование, спекание, шлифование). Стабилизированный процесс позволяет вести речь об управляемости и воспроизводимости.

Требования к порошкам диоксида урана керамического сорта пригодным к прессованию таблеток «сухим» способом.

Таблица 6.2

Требования к порошкам диоксида урана

Характеристика порошка	Требования к порошку	Примечание
Кислородный коэффициент	2,06...2,11	Предельно допустимая абсолютная погрешность Измерения 0,01 при P = 0,95
Насыпная плотность	Не менее 1,7 г/см ³	Предельно допустимая погрешность измерения 0,1 г/см ³
Полная удельная поверхность	3,5...4,0 м ² /г	Предельно допустимая абсолютная погрешность Измерения 0,2 при P = 0.95
Плотность после спекания	Не менее 10,54 г/см ³	Предельно допустимая абсолютная погрешность Измерения 0,3 при P = 0,95
Суммарный борный эквивалент (СБЭ)	Не более 0,00018 %	Расчёт СБЭ проводится по основным примесям
Гранулометрический состав	Субмикронная фракция 1...2 % Фракции минус 71 мкм 7...15 % Фракция плюс 400 мкм 0 %	Фракционный состав определяется ртутной порометрией
Текучесть	100 г порошка через воронку с диаметром отверстия 9,5 мм не более 10 секунд	

Характеристика порошка	Требования к порошку	Примечание
Прочность частиц порошка	Остаток после обработки не более 60 %	Ультразвуковой анализ
Формуемость (прочность прессовок)	Целостность прессовок при падении с высоты 50 см на стальную плиту	

6.9.3. Описание технологической схемы подготовки пресспорошка

Предлагаемая схема предназначена для приготовления пресспорошка из порошка диоксида урана любого поставщика.



Рис. 6.12. Агломераты исходного порошка UO_2

Партия порошка поступает на участок изготовления таблеток. После входного контроля на соответствие нормативным требованиям проводится операция гомогенизации в планетарно-шнековом смесителе куда загружается порошок диоксида урана и порошок октаоксида триурана (закиси – окиси урана), полученный сжиганием брака спечённых таблеток и компоненты перемешиваются до гомогенного состояния. Полученная смесь (влажность не более 1 %) выгружается из смесителя самотёком через шаровой вентиль в шнек-питатель молотковой дробилки, где происходит измельчение агломератов порошка диоксида урана (образовавшихся при восстановлении, слежавшихся при хранении и транспортировке) и недоразложившихся в процессе окисления частиц спечённого диоксида урана в порошке оборотной закиси – окиси урана.

Аппаратурно-технологическая "комбинированная" схема приготовления пресспорошка

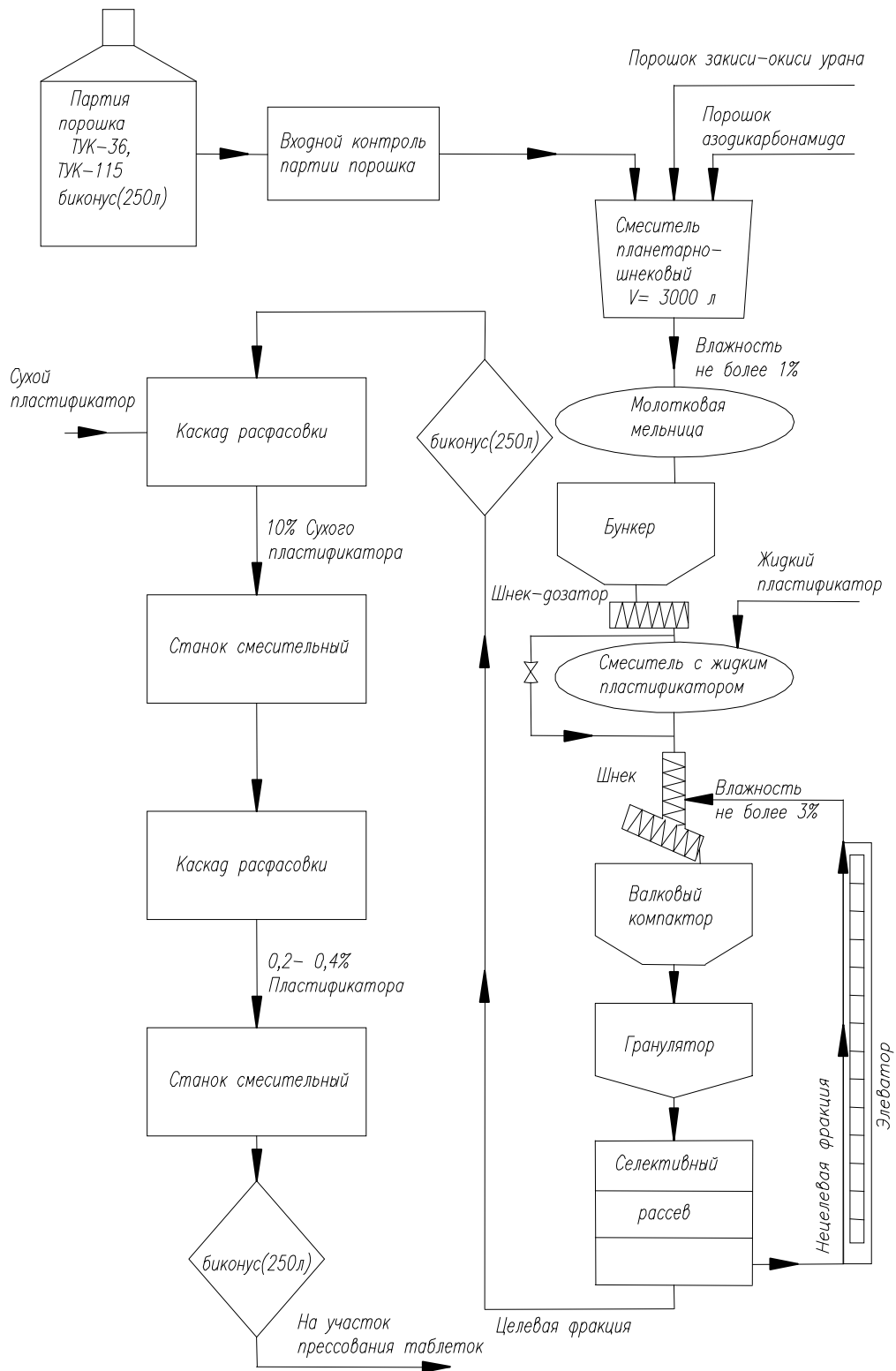


Рис. 6.13. Аппаратурно – технологическая схема приготовления пресспорошка диоксида урана

Операция измельчения позволяет получать равномерную микроструктуру таблеток и уменьшить брак по любым видам пор на таблетках. Измельченная смесь самотёком накапливается в бункере, из которого пневмотранспортом подаётся в смеситель с жидким (на основе водного раствора поливинилового спирта) или полусухим пластификатором. Массовая доля жидкого пластификатора 4...6 % и влажностью до 8 %. При использовании полусухого пластификатора массовая доля 1...3 % и влажностью шихты не более 1 %. Шихта при помощи шнека-дозатора с обратной связью на привод роликов подаётся в рабочее пространство роликового компактора. Уплотнённый порошок (преимущественно в виде пластин) подаётся в измельчитель, где происходит измельчение до получения порошкообразного агрегатного состояния (гранулят). Гранулят – хорошо текучий, с заданными и регулируемым насыпной плотностью и фракционным составом, сыпучий материал.

Гранулированный порошок подаётся на рассев в классификатор. Целевая фракция, прошедшая через сито 0,630 мм, загружается в биконический контейнер (250 л), а нецелевая, не прошедшая сито 0,630 мм, при помощи элеватора подается в шнек-дозатор валкового компактора. Полученный пресспорошок направляется на участок прессования таблеток.

Все единицы оборудования должны быть скомпонованы в линию, т. е. обеспечивать непрерывное движение продукта без задержек по времени – одно из самых важных технологических требований.

7. ТЕХНОЛОГИЯ СПЕКАНИЯ

7.1. Аппаратурно–технологическая схема производства таблеток из диоксида урана

Таблетки из UO_2 являются одной из основных составляющих ТВЭЛов, в значительной степени определяющих их работоспособность, поэтому к ним предъявляются довольно жесткие требования по многим параметрам: 1 – плотность (10,4...10,7 г/см³); 2 – геометрия (геометрия таблеток должна обеспечивать зазор 130...150 мкм между таблетками и оболочкой); 3 – внешний вид (таблетки должны быть без сколов и трещин); 4 – термическая стабильность (таблетки не должны спекаться при выводе реактора на номинальную мощность); 5 – микроструктура (размер и форма зерна, количество и крупность пор).

Подготовка пресспорошка.

Пресспорошок – это порошок на основе UO_2 , обладающий заданными физико-химическими свойствами, который является сырьем для прессования «сырых» таблеток, последующего их спекания и получения ядерного керамического топлива.

Пресспорошок представляет собой смесь диоксида урана, сухой связки (стеарата цинка) и мягкого порообразователя (U_3O_8) в определенных пропорциях.

Приготовление пресспорошка производится в два этапа

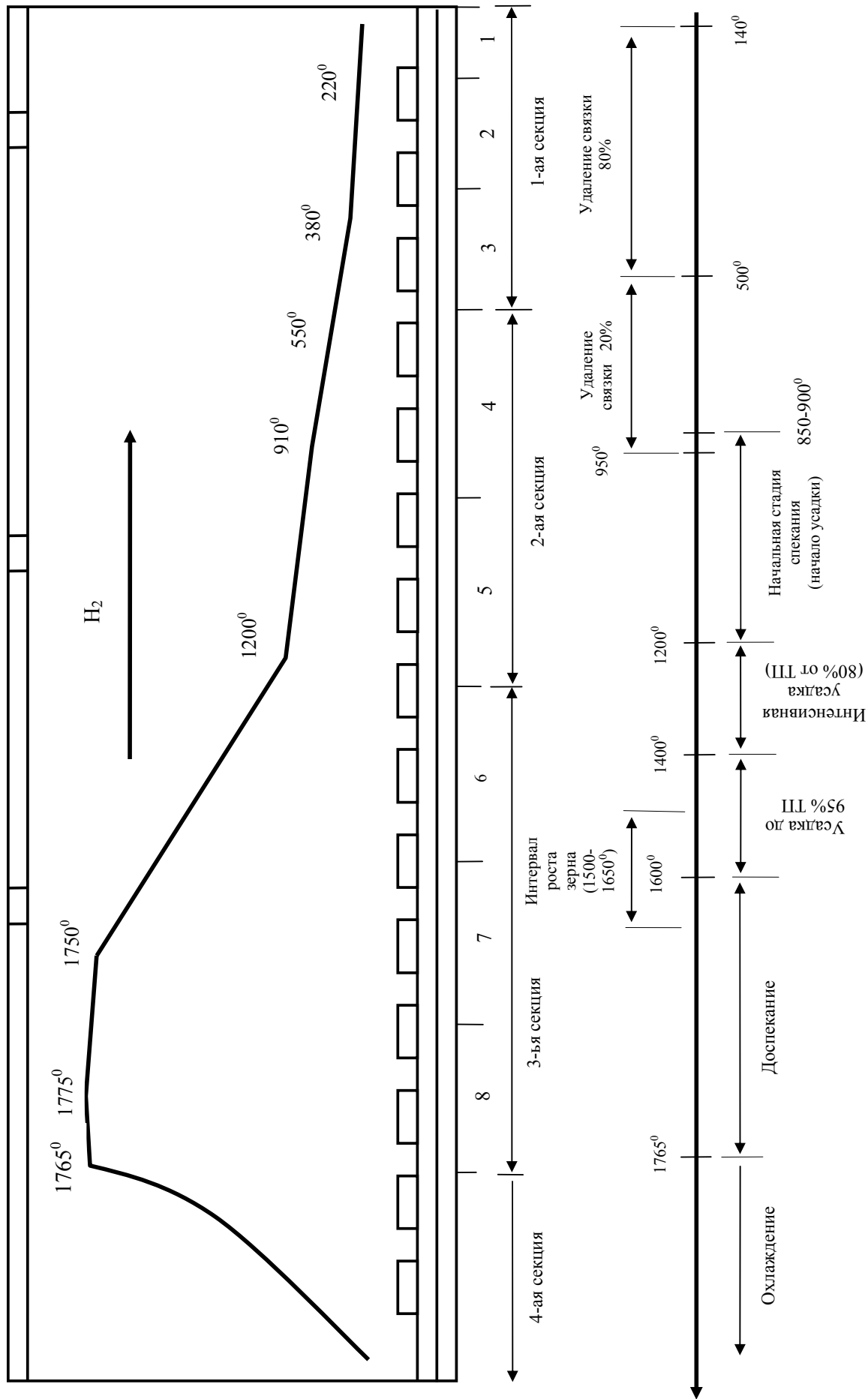
В биконический контейнер загружается смесь диоксида урана с высоким содержанием стеарата цинка, так называемая «богатая» смесь. Этот контейнер устанавливается на станок смесительный, на котором производится тщательное перемешивание исходных компонентов до получения качественной однородной смеси. Далее в контейнер добавляется диоксид урана до концентрации стеарата цинка 0,2...0,6 % и производится смешивание всей партии.

Прессование таблеток.

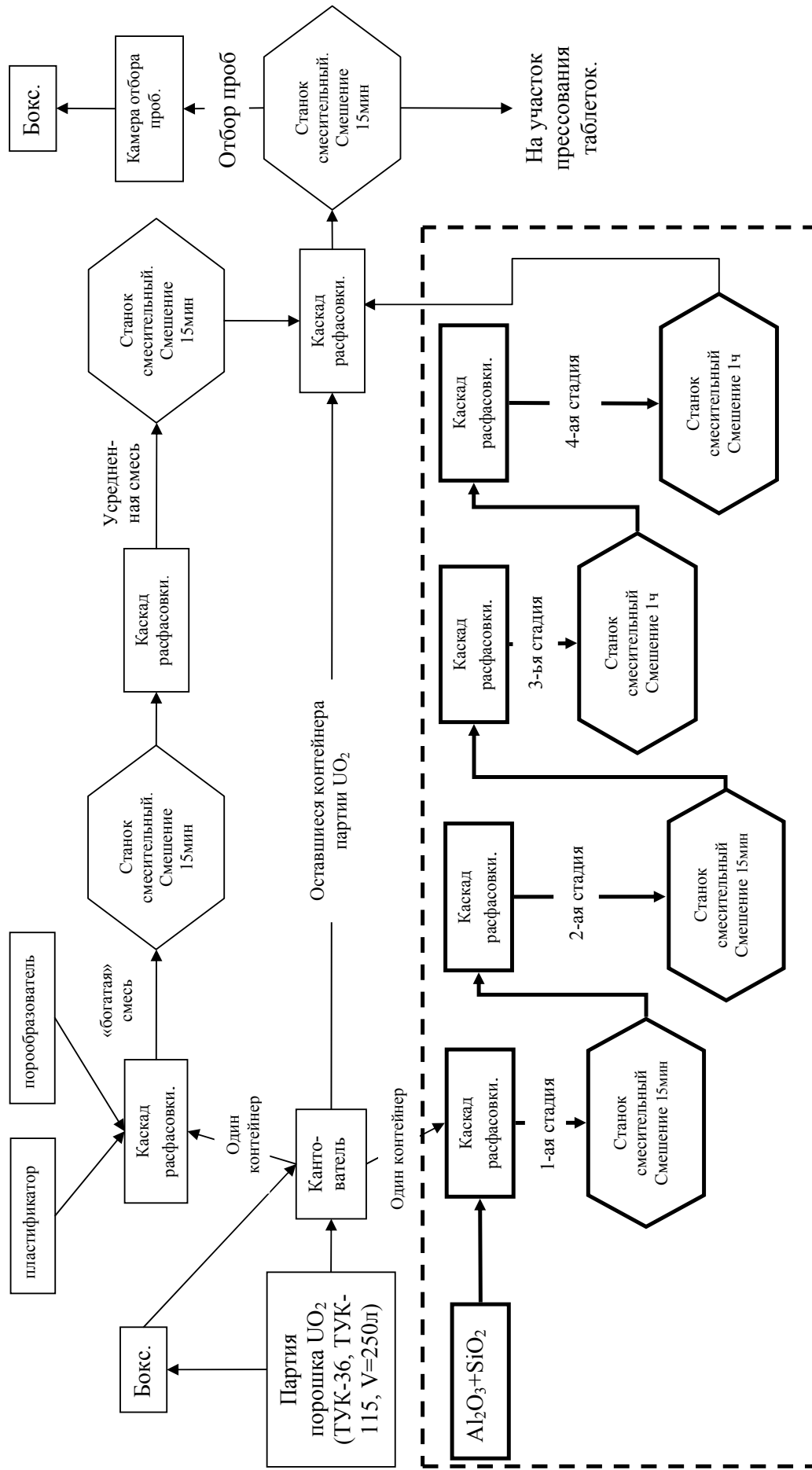
Контейнер с пресспорошком кран-балкой устанавливается на устройство загрузки пресса, пресспорошок поступает в загрузочную камеру пресса роторного. Производится прессование таблеток. Полученные таблетки выгружаются из пресса в молибденовые лодочки объемом 13 л, установленные в боксе.

Затем производится контроль плотности отпрессованных таблеток гамма-адсорбционным методом. Заполненные лодочки из бокса через герметичный узел перегружаются в закрытую транспортную тележку, две лодочки в одну тележку, и транспортируются к высокотемпературной печи спекания таблеток.

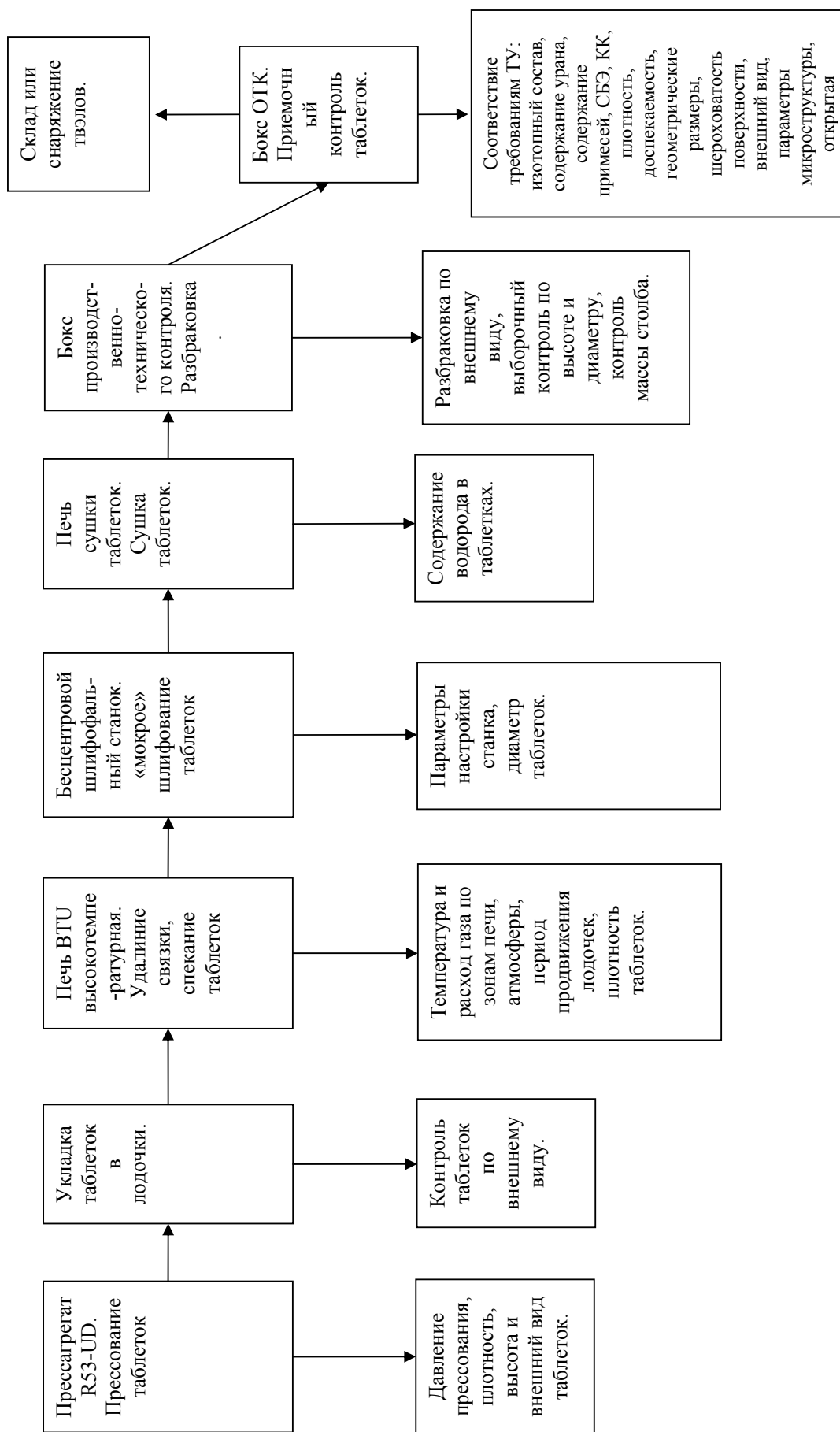
Процесс спекания



Технологическая схема приготовления пресс-порошка



Технологическая схема участка изготовления таблеток с параметрами контроля



Спекание таблеток.

Спекание проводится в печи туннельного типа. (См. график изменения температуры при спекании)

Лодочки устанавливаются на шагающую балку, которая загружает их в печь. Печь состоит из четырех секций:

1. Секция удаления связующих компонентов. В этой секции расположены первые три зоны рабочей камеры, в которых происходит нагрев сырья. В стенах этой секции находится нихромовые шторные нагревательные элементы, которые поднимают температуру до 600 °С. Горячая водородная атмосфера, которая движется из следующих секций обволакивает влажные таблетки. Влага при этом испаряется и удаляется из системы через трубы дожигания вместе с водородом и газообразными примесями, которые таким образом уничтожаются безопасным способом в пламени газа наверху печи.

2. Секция предварительного нагрева. Эта секция состоит из зон 4 и 5, в которых происходит дальнейший нагрев таблеток молибденовыми байонетными нагревателями. Температура секции достигает 900...1200 °С.

3. Секция высокотемпературной обработки. Она состоит из зон 6,7 и 8, в которых в действительности происходит спекание вещества по мере того, как оно движется вдоль механизма шагающей балки. Молибденовые байонетные нагреватели в зонах 6, 7 и 8 поднимают температуру до 1780 °С. К тому времени, когда таблетки топлива выходят из зоны 8 и переходят в выходной вестибюль, таблетки оксида урана уже очищены до требуемого уровня. В этом выходном вестибюле находится 4 отверстия для подачи рабочего газа.

4. Секция охлаждения-выхода. Эта секция представляет собой гигантский теплообменник. К внешней стене камеры прикреплены стальные змеевики, в которых циркулирует вода.

После спекания лодочки со спеченными таблетками подаются к шлифовальному станку.

Шлифование таблеток.

Таблетки подаются в рабочую зону полуавтомата круглошлифовального бесцентрового, где шлифуются в размер по диаметру. В качестве охлаждающей жидкости при шлифовании используется дистиллированная вода.

При мокром шлифовании обеспечивается более мягкий режим обработки поверхности таблетки, следствием чего является лучшее качество поверхности, меньшее количество сколов, запыленность таблеток пренебрежимо мала.

Прошлифованные таблетки моются под струей дистиллированной воды и загружаются в перфорированные лодочки из нержавеющей ста-

ли объемом 6 л, установленные в боксе и от туда по рольгангу поступают в печь сушки таблеток.

Сушка таблеток.

Сушка таблеток производится в среде азота при температуре до 300 °С. После выхода из печи таблетки подвергаются контролю в аналитической лаборатории на содержание водорода. До получения результатов анализа таблетки в лодочках хранятся в транспортных тележках. Если обнаружены отклонения от установленных требований, то таблетки возвращаются на повторную сушку в печь.



Рис. 7.1. Спеченная топливная таблетка ТВЭЛа для ВВЭР

Вопросы для контроля

1. Какой тип кристаллической решетки имеет диоксид урана
2. Диоксид урана это стехиометрическое соединение? Напишите словами.
3. Какова плотность диоксида урана в урановой руде, г/см² ?
4. Какое соединение наиболее приемлемо для использования его в качестве ядерного топлива?
5. Какова необходимая дисперсность оксидов урана для выщелачивания, мкм?
6. Напишите общую химическую формулу триоксида урана используя латинский шрифт.
7. Какое соединение является исходным для получения сульфата урана? Напишите формулу

8. Какое растворимое соединение используется для получения в последствии труднорастворимого осадка? Напишите химическую
9. Какой оксид получается после прокаливания полиураната аммония до температуры 600 °С?
10. Какой оксид получается после прокаливания полиураната аммония до температуры 800 °С?
11. Укажите, какая последовательность превращения химических веществ при получении оксидов урана в руде?
12. Как называется соединение, используемое в качестве ядерного топлива? Напишите словами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.Г. Власов, В.М. Жуковский и др. Кислородные соединения урана. – М.: Атомиздат, 1972. – 256 с.
2. Ред. Б.Н. Ласкорина. Химия урана. – М.: Наука, 1983. – 504 с.
3. Г.А. Сидоренко. Кристаллохимия минералов урана. – М.: Атомиздат, 1978. – 216 с.
4. А.А. Майоров, И.Б. Браверман. Технология получения порошков керамической двуокиси урана. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 127 с.
5. Б.М. Ма. Материалы ядерных энергетических установок. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 408 с.
6. И. Нараи-Сабо. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, 1969. – 504 с.
7. М.П. Шакольская. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1976, 391с.
8. А.Г. Самойлов и др. Дисперсионные твэлы. – М.: Энергоиздат, 1982. – 224 с.
9. В.Г. Власов, В.М. Жуковский и др. Кислородные соединения урана. – М.: Атомиздат, 1972. – 256 с.
10. Б.Д. Степин и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. – Л., Химия, 1969. – 480 с.
11. Ред. И.И. Черняев. Комплексные соединения урана. – М. Наука, 1964. – 492 с.
12. Ф.С. Паттон и др. Ядерное горючее на основе обогащенного урана. – М.: Атомиздат, 1966. – 291 с.
13. С. Смайли. Аппаратурное оформление гетерогенных процессов в технологии урана. – М.: Госатомиздат, 1963. – 104 с.
14. Аксельрод А.Р., Лурье Л.М., Шифрина Э.Д. Распылительные сушилки и их использование в цветной металлургии / под ред. Л.М. Лурье. – М.: Изд. ЦНИИИНформ и технико-экономических исследований в цветной металлургии, 1971.
15. Вдовенко В.М. Современная радиохимия. – М.: Атомиздат, 1969.
16. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдо-ожижения. – М.: «Химия», 1967.
17. Джемрек У.Д. Процессы и аппараты химико-металлургической технологии редких металлов / пер. с англ. под ред. Л.М. Розспа. – М.: Атомиздат, 1965.
18. Галктин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. – М.: Атомиздат, 1968.

19. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б. Улавливание и переработка фторосодержащих газов. – М.: Атомиздат, 1975.
20. Емельянов В.С., Евстюхин А.И. Metallургия ядерного горючего. Изд. 2-е. – М.: Атомиздат, 1968.
21. Забродский С.С. Гидродинамика и теплообмен в псевдооживленном слое. – М.–Л.: «Энергия», 1963.
22. Забродский С.С. Высокотемпературные, установки с псевдооживленным слоем. – М.: «Энергия», 1974.
23. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Metallургия редких металлов. – М.: «Metallургия», 1973.
24. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая metallургия. – М.: «Metallургия», 1972.
25. Кисляков И.П. Metallургия редких металлов. – М.: Metallургиздат, 1957.
26. Кодзимо Хисао. Получение двуокиси урана. Патент Японии, № 48–17437, 29.05.73.
27. Лебедев П.Д. Теплообменные, сушильные и холодильные установки. – М.: «Энергия», 1972.
28. Петерсон З., Уаймер Р. Химия в атомной технологии / пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1967.
29. Судариков Б.Н., Раков Э.Г. Процессы и аппараты урановых производств. – М.: Машиностроение, 1969.
30. Шевченко В.Б., Судариков Б.Н. Технология урана. – М.: Госатомиздат, 1961.
31. Майоров А.А., Браверман И.Б. Технология получения порошков керамической двуокиси урана. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 127 с.
32. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Исследование механизма и кинетики реакций в смесях твердых веществ // Успехи химии. – 1954. – Т. 23. – № 4. – С. 494–502.
33. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат, 1971. – 267 с.
34. Кононюк И.Ф. Гетрогенные химические реакции и реакционная способность. – Минск.: Наука и техника, 1975. – 93 с.
35. Подергин В.А., Корчагин М.А. Metallотермические процессы в химии и metallургии. – Новосибирск: Наука, 1971. – 44 с.
36. Подергин В.А., Куликов В.А. и др. Теория технологии metallотермических процессов. – Новосибирск: Наука, 1974. – 137 с.
37. Франк-Каменский Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1967. – 455 с.
38. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. – М.: Химия, 1974. – 323 с.

39. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. – М.: Мир, 1969. – 290 с.
40. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 702 с.
41. Гинслинг А.М. О кинетике реакций в твердых смесях // Журнал прикладной химии. – 1952. – № 7. – С. 718–721.
42. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 421 с.
43. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – М.: Наука, 1964. – 276 с.
44. Кононюк И.Ф., Ващук В.В. О кинетике твердофазных реакций, лимитируемых возгонкой одного из реагентов // Журнал физической химии. – 1974. – Т. 48. – № 7. – С. 1820–1824.
45. Химия твердого вещества / под. ред. Гарнера В.М. – М.: ИЛ, 1961. – 390 с.
46. Мержанов А.Г. Теория безгазового горения. Предпринт, ОИХФ, АН СССР. – Черногловка, 1973. – 45 с.
47. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: ИЛ, 1962–1963. – Т. 1–2. – 250 с.
48. Торопов Н.А., Барзаковский В.Н. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. – М.: Издательство АН СССР, 1963. – 126 с.
49. Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф. Восстановление окислов металлов алюминием. – М.: Metallurgy, 1967. – 250 с.
50. Процессы горения в химической технологии и металлургии / под. ред. Мержанова А.Г., Черногловка.: ОИХФ, АН СССР, 1975. – 48 с.
51. Жиганов А.Н. Исследование процесса получения окислов урана из уранатов аммония. Дис... канд. техн. наук. – Томск, 1977. – 163 с.
52. Карелин А.И., Жиганов А.Н., Лобас О.П., Жиганова А.А. Исследование механизма и кинетики термического разложения уранатов аммония в различных газовых средах // Радиохимия. – № 1. – 1989. – С. 113–117.
53. Иониты в цветной металлургии. Лебедев К.Б. – М.: Metallurgy, 1975. – 352 с.
54. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 490 с.
55. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1976. – 208 с.
56. Трёмийон Б. Разделение на ионообменных смолах. – М.: Мир, 1967. – 432 с.

57. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 500 с.
58. Самсонов Г.В. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. – Л.: Наука, 1969. – 336 с.
59. Долгоносов А.М. Ионный обмен и ионная хроматография. – М.: Наука, 1993. – 222 с.
60. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1956.

Дополнительная литература

1. Антропов П.Я., Евсеева Л.С., Полуаршинов Г.П. Месторождения урана в осадочных породах депрессий // Сов. геология. – 1977. – № 9. – С. 32–36.
2. Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы тихоокеанского сегмента земли. – М.: Недра, 1975.
3. Белый В.М. Динамика перераспределения серы и ее изотопов на движущейся окислительно-восстановительной границе // Геохимия. – 1989. – № 117. – С. 1554–1574.
4. Беус А.А., Григорян С.В. Геохимические методы поисков месторождений твердых полезных ископаемых. – М.: Недра, 1975.
5. Борисенко Л.Ф. Генетические типы месторождений скандия // Литология и полезные ископаемые. – 1988. – № 4. – С. 82–90.
6. Бровин К.Г., Шмариович Е.М., Натальченко Б.И. Термодинамические основы геотехнологической оценки полиэлементных пластово-инфильтрационных месторождений // Сов. геология. – 1989. – № 10. – С. 28–34.
7. Булатов С.Г., Щеточкии В.Н. Минералого-геохимические особенности уранового оруденения, наложенного на окисленные породы // Известия АН СССР. Сер. геол. – 1975. – № 6. – С. 38–52.
8. Геохимическая зональность Сырдарьинского артезианского бассейна / Р.И. Гольдштейн, Е.М. Шмариович, Б.И. Натальченко, К.Г. Бровин // Сов. геология. – 1992. – № 4. – С. 79–84.
9. Германов А.И. Кислород подземных вод и его геологическое значение // Известия АН СССР. Сер. геол. – 1955. – № 6. – С. 70–81.
10. Германов А.И. О возможной гидрогеохимической причине образования подзоны выщелачивания // Геохимия. – 1956. – № 1. – С. 113–117.
11. Гидрогенные месторождения урана. Основы теории образования / под ред. А.И. Перельмана. – М.: Атомиздат, 1980.
12. Гольдштейн Р.И., Натальченко Б.И., Шмариович Е.М. Состояние подземных вод на пластово-инфильтрационных месторождениях // Разведка и охрана недр. – 1990. – № 3. – С. 47–49.

13. Грабовников В.А. Способ исследования геотехнологических свойств водоносных рудовмещающих пластов. А.с. № 735752. Бюл. № 19. – 1980.
14. Грабовников В.А. Геотехнологические исследования при разведке металлов. – М.: Недра, 1983.
15. Грабовников В.А. Геотехнологические исследования при разведке металлов. 2-е изд. – М.: Недра, 1995.
16. Добыча урана методом подземного выщелачивания / под ред. В.А. Маилова. – М.; Атомиздат, 1980.
17. Евсеева Л.С., Перельман А.И. Геохимия урана в зоне гипергенеза. – М.: Госатомиздат, 1962 и 1974.
18. Зверев В.П. Роль подземных вод в миграции химических элементов. – М.: Недра, 1982.
19. Измерение концентрации ионов, давления и температуры в гидрогеологических скважинах на объектах подземного выщелачивания / СВ. Коновалов, И.Н. Солодов, М.И. Фазлуллин, В.М. Шустов // Сб. науч. трудов ВСЕГИНГЕО. – Вып. 155. – 1983. – С. 33–36.
20. Калинин В.И., Муромцев Н.Н., Аванесьянц Г.И. Комплексность инфильтрационных месторождений и перспектива отработки сопутствующих элементов методом подземного выщелачивания // Материалы по геологии урановых месторождений / ВИМС. – М., 1984. – Вып. 88. – С. 129.
21. Камман К. Работа с ионселективными электродами. – М.: Мир, 1980.
22. Кашик С.А., Карпов И.К. Физико-химическая теория образования зональности в коре выветривания. – Новосибирск: Наука, 1978.
23. Конькова Е.А. Ньюберит – основной материал осадка на трубах опытного участка подземного выщелачивания // Горно-металл. промышл. – 1976. – № 11. – С. 18–24.
24. Крайнев СР. Геохимия редких элементов в подземных водах. – М.: Недра, 1978.
25. Ларионов Э.Г., Николаева Н.М., Пирожков А.В. Формы нахождения урана и железа в природных водах и в растворах выщелачивания // Геология и геофизика. – 1977. – № 2. – С. 162–166.
26. Лисицин А.К. Гидрогеохимическая модель инфильтрационной рудообразующей системы // Геохимия. – 1996. – № 3. – С. 294–304.
27. Лисицин А.К. Гидрогеохимия рудообразования. – М.: Недра, 1975.
28. Лисицин А.К. Метод определения Eh-pH химического равновесия водного раствора с горными породами и минералами // Геохимия. – 1967. – № 8. – С. 994–1002.
29. Лисицин А.К. Об условиях осаждения молибдена и селена в экзогенных эпигенетических месторождениях // Литология и полезные ископаемые. – 1969. – № 5. – С. 27–35.

30. Лисицин А.К., Зеленова О.И., Солодов И.Н. Геохимические особенности рудных залежей на окончании зон пластового окисления терригенных сероцветных пород // Литология и полезные ископаемые. – 1984. – № 1. – С. 49–61.
31. Лисицин А.К., Зиченков Л.Ч., Солодов И.Н. Возможный новый тип геотехнологического сырья // Докл. АН СССР. – 1991. – С. 1215–1220.
32. Лисицин А.К., Кондратьева И.А., Носик Л.П. Зональность изотопного состава сульфидной серы за выклиниванием зон пластовой лимонитизации угленосных пород // Литология и полезные ископаемые. – 1975. – № 4. – С. 102–109.
33. Лисицин А.К., Шулик Л.С. Определение степени окисленности урана и кислоторастворимого железа в руде // Методы изучения урановых месторождений. – М.: Недра, 1985. – С. 230–238.
34. Луценко И.К., Белецкий В.И., Давыдова Л.Г. Бесшахтная разработка рудных месторождений. – М.: Недра, 1986.
35. Максимова М.Ф., Шмариович Е.М., Рехарская В.М. Рений. Сопутствующий компонент урановых инфильтрационных месторождений // Разведка и охрана недр. – 1983. – № 8. – С. 12–16.
36. Маскет М. Течение однородных жидкостей в пористой среде. – М.: Гостоптехиздат, 1949.
37. Миклишанский А.З., Колотов В.П., Яковлев В.П. Нейтронно-активационный анализ геотермальных вод и продуктов их взаимодействия с морскими водами // Геохимия. – 1987. – № 1. – С. 142–147.
38. Наумов СС, Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971.
39. Некрасова З.А. К вопросу о формах нахождения урана в некоторых углях // Ядерное горючее и реакторные металлы. – М., 1959. – С. 54–58.
40. О комплексных измерениях параметров фильтрационных потоков / М.И. Фазлуллин, С.В. Коновалов, И.Н. Солодов и др. // Горнометаллургическая промышленность. – В. 2. – 1985.
41. Об эпигенетической зональности уранового оруденения в нефтеносных карбонатных породах / В.Н. Холодов, А.К. Лисицин, Г.В. Комарова, И.А. Кондратьева // Известия АН СССР. Сер. геол. – № 11. – С. 50–62.
42. Опыт изучения геотехнологических условий глубокозалегающих месторождений урана гидрогенного типа на примере месторождения Карамурун / К.Г. Бровин, И.В. Венатовский, Н.Н. Муромцев и др. // Материалы по геол. урановых месторождений / ВИМС. – М., 1980. – Вып. 63. – С. 109–123.
43. Перевозчиков Г.В., Натальченко Б.И. Зона выклинивания пластового окисления экзогенных эпигенетических месторождений урана –

- источник локального газообразования // Известия ВУЗов. Сер. Геология и разведка. – 1985. – № 6. – С. 67–70.
44. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. – М.: Недра, 1968.
 45. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1987.
 46. Поведение скандия в пластово-инфильтрационном рудообразующем процессе / Е.М. Шмариович, Л.И. Полупанова, Б.И. Натальченко, К.Г. Бровин // Литология и полезные ископаемые. – 1989. – № 1. – С. 83–92.
 47. Поведение иттрия и лантаноидов в пластово-инфильтрационном рудообразующем процессе / Е.М. Шмариович, М.Ф. Максимова, К.Г. Бровин, Л.И. Полупанова // Литология и полезные ископаемые. – 1989. – № 6. – С. 22–34.
 48. Попова Т.П., Росляков В.С., Щипунов Н.Ф. Измерение окислительно-восстановительного потенциала подземных вод непосредственно в скважинах // Тр. ВСЕГИНГЕО. – Вып. 10. – 1967. – С. 15–21.
 49. Потенциометрический зонд (ПЗ). Устройство и результаты исследований природных объектов / Н.Н. Жданов, Е.Г. Осадчий, В.В. Кондратьев, И.Н. Солодов // В сб.: Экспериментальные проблемы геологии. – М.: Наука, 1994. – С. 668–684.
 50. Разведка месторождений для отработки методом подземного выщелачивания / под ред. М.В. Шумилина. – М.: Недра, 1985.
 51. Расторгуев А.В. Численные методы расчета фильтрации минерализованных подземных вод // Тр. ВНИИ ВОДГЕО. – М., 1990. – С. 72–79.
 52. Расулова С.Д., Яшунский Ю.В., Шмариович Е.М. Окраска пластово-окисленных пород и ее поисковое значение // Литология и полезные ископаемые. – 1986. – № 6. – С. 113–124.
 53. Рафальский Р.П. Термодинамический анализ равновесий в геохимии и некоторые вопросы осаждения урана в зоне гипергенеза // Известия АН СССР. Сер. геол. – 1978. – № 4. – С. 96–112.
 54. Рафальский Р.П. Химия процесса подземного выщелачивания металлов. II. Взаимодействие сернокислых растворов с карбонатами // Атомная энергия. – 1978. – Т.44. – Вып. 3. – С. 249.
 55. Ремезов Н.П. Почвы, их свойства и распространенность. – М.: Учпедгиз, 1952.
 56. Робертсон Д.С. Уран в кварцевогалечных конгломератах // В кн.: Образование месторождений урана. – М.: Мир, 1976. – С. 507–526.
 57. Садыков Р.Х. Экономика процесса ПВ урана из месторождений, сложенных рыхлыми обводненными отложениями в США. – Вып. 48 (187). – М.: ВНИИХТ, 1983.

58. Садыков Р.Х. Сооружение участков ПВ и практика их эксплуатации за рубежом. Инф. вып. 69 (290). – М.: ЦНИИАтоминформ, 1985.
59. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. – М.: Изд-во АН СССР, 1951.
60. Солодов И.Н., Зеленова О.И., Шугина Г.А. Техногенные геохимические барьеры в рудоносных горизонтах гидрогенных месторождений урана // Геохимия. – 1994. – № 3. – С. 415–432.
61. Солодов И.Н., Киреев А.М., Зеленова СИ. Техногенные окислительные изменения восстановленных ураноносных песчаных отложений морского генезиса // Литология и полезные ископаемые. – 1993. – № 6. – С. 84–96.
62. Солодов И.Н., Кочкин Б.И. Влияние геоструктурных и геохимических факторов на распространение сернокислых рассолов в водоносном горизонте, вмещающем урановую залежь месторождения Букинай (Кызылкумы) // Геология рудных месторождений. – 1996. – № 1. – С. 87–102.
63. Сопутствующие элементы в экзогенных эпигенетических месторождениях урана / Б.И. Натальченко, К.Г. Бровин, В.И. Калинин и др. // ДАН СССР. – Т. 308. – № 6. – 1988. – С. 1476–1480.
64. Справочник по геотехнологии урана / под ред. Д.И. Скороварова. – М.: Энергоатомиздат, 1997.
65. Учкудукский тип урановых месторождений / Х.К. Каримов, Н.С. Бо-бонов, К.Г. Бровин и др. – Ташкент: ФАН, 1996.
66. Урановые месторождения Казахстана (экзогенные) Н.Н. Петров, В.Г. Язиков, Х.Б. Абубакиров. – Алматы: Гылым, 1995.
67. Шанцер Е.В. Очерки учения о генетических типах континентальных осадочных образований. – М.: Наука, 1966.
68. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1978.
69. Шмариович Е.М., Натальченко Б.И., Бровин К.Г. Условия формирования комплексного пластово-инфильтрационного оруденения // Сов. геология. – 1988. – № 8. – С. 23–31.
70. Шмариович Е.М., Синенький Л.А., Загоскин В.А. Поведение ванадия в пластово-инфильтрационном процессе // Геология рудн. местор. – 1987. – №3. – С. 71–81.
71. Шмариович Е.М., Щеточкин В.Н. Приразломное оруденение на пластообразных эпигенетических месторождениях урана // Сов. геология. – 1972. – № 10. – С. 109–116.
72. Шмариович Е.М., Щеточкин В.Н., Жильцова П.Г. Проблема экзогенного эпигенетического уранового рудообразования в кристаллических породах // В сб.: Генезис редкометальных месторождений. – М.: Наука, 1986. – С. 102–110.

73. Шумилин М.В. Баланс мирового производства и ресурсов урана // Разведка и охрана недр. – 1996. – № 3. – С. 10–11.
74. Шумилин М.В., Викентьев В.А. Подсчет запасов урановых месторождений. – М.: Недра, 1982.
75. Щеточкин В.Н., Кисляков Я.М. Экзогенно-эпигенетические урановые месторождения Кызылкумов и сопредельных районов // Геология рудных месторождений. – 1993. – Т. 35. – № 3. – С. 222–245.
76. Экзогенные рудообразующие системы коры выветривания / Ю.Ю. Бугельский, И.В. Витовская, А.П. Никитина и др. – М.: Наука, 1990.
77. Экзогенные эпигенетические месторождения урана. Условия образования / под ред. А.И. Перельмана. – М.: Атомиздат, 1965.
78. Эпигенетические концентрации золота, локализующиеся на линиях выклинивания зон пластового окисления, развитых в водоносных горизонтах верхнего мела / Б.И. Натальченко, Г.В. Перевозчиков, В.А. Пантелеев, Н.А. Плесенников // Узбекский геологический журнал. – 1989. – № 1. – С. 35–40.
79. Эффект снижения рН среды при пластовом окислении пиритовых пород и его рудообразующее значение / Е.М. Шмариович, Е.Г. Васильева, Ю.В. Яшунский, Г.Н. Кричевец // Сов. геология. – 1991. – № 4. – С. 29–36.
80. Явление глубокого проникновения атмосферного кислорода в гидрогеосферу / А.И. Германов, А.К. Лисицин, Г.А. Волков, В.С. Серебряников // Сб. Открытия СССР в 1989 г. – М.: ВНИИПИ, 1990. – С. 19–20.
81. Bloch S., Gay C.D., Danbar D.E. Uranium, chromium and selenium concentration in water from Garber-Wellington aquifer (Permian), central Oklahoma // Okla Geol. Notes. – 1981. – 41. – № 3. – P. 72–80.
82. Environmental aspects of in situ solution mining of uranium ore // Trans. Am. Nuclear Soc. – V. 30, nov. – 1978. – P. 98–102.
83. Finch W.I. Geology of epigenetic uranium deposits in sandstones in United States // Geol. Surv. prof. Paper. – 1967. – P. 538.
84. Fuchs W.A., Rose A.W. The geochemical behavior of platinum and palladium in the weathering cycle in the Stillwater Complex // Montana. Econ. Geol. – 1974. – V. 69. – № 3. – P. 332–346.
85. Geochemica et Cosmochimica Acta (серия статей по проекту Stripa). – 1989. – Vol. 53. – P. 1717–1841.
86. Goddard J.B., Brosnahan D.R. Rate of Consumption of Dissolved Oxygen During Ammonium Carbonate In Situ Leaching of Uranium // Mining Engineering. – 1982. – V. 34. – Nil (USA). – P. 1589–1596.
87. Harshman E.N. Distribution of elements in some roll-type uranium deposits // Proceeding of simposium Athens 6–10 may 1974, Vienna, 1974. – P. 169–183.

88. Helgeson H.C., Brown Th.H., Leeper K.H. Handbook of theoretical activity diagrams depicting solids and aqueous phase at 1 atm and 0 to 300°C. – San Francisco; Freeman Cooper and Co, 1969.
89. Hem I.D. Chemical equilibria and rates of manganese oxidation. Geol. survey water supply paper 1663-A, Washington, 1963.
90. High grade platinum deposits found in India // *Metal, Bull.* – 1990. – № 7500. – P. 9.
91. Hiskey J.B. Kinetics of Uranium Dioxide Dissolution in Ammonium Carbonate // *Trans. Inst. Mining and Met.* – 1979. C 88. – Sept. – P. 145–152.
92. [Martim W.Y., Serne R.J., Deutch W.J. Laboratory evaluation of sodium sulfid injection to facilitate restoration of in situ leached uranium ore zone // *Mining Eng.* – 1988. – 40. – № 1. – P. 32.
93. Morse I.W. Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water. III A new method for the study of carbonate reaction kinetics // *Amer. I. Sci.* – 1974. – V. 274. – № 1. – P. 97–107.
94. Stover D.E. Method for the renovation of an aquifer. [Atlantic Richard Co.]. Пат. США, кп. 299/5 (E21 B 43/28), N4260193, опубли. 7.04.81.
95. Tweeton D.R., Anderson G.R., Ahines J.K. Situ uranium mining and ground water restor. proc. New Orleans symp. Febr. 19.1979 // Hoboken. – N.J. – 1979. – P. 23–51.
96. Tweeton D.R. Restoring ground water quality following in situ leaching // *Inf. Circ. Bur. Mines. U.S. Dep. Inter.* – 1981. – № 8852. – P. 27–37.
97. Wanty R.B., Chatman J.R., Langmuir D. The solubilities of some major and minor element minerals in ground waters associated with a sandstone-hosted uranium deposit // *Bull. Miner.* – 1987. – 110. – P. 209–226.

Учебное издание

ГУЗЕЕВ В.В.
ГУЗЕЕВА Т.И.

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЯДЕРНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Издано в авторской редакции


Компьютерная верстка *К.С. Чечельницкая*
Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*

Подписано к печати 15.09.2011. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 11,4. Уч.-изд. л. 10,31.
Заказ ____-11. Тираж 35 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru