

О. Ф. Петухов,
У. Ф. Насиров,
А. С. Хасанов

МЕТАЛЛУРГИЯ РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

U

Ra

Th

Pa

УДК: 669.1(075)

КБК 34.31

П29

*Утверждено Министерством высшего и среднего специального образования
Республики Узбекистан в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений*

Ответственный редактор

Доктор технических наук, профессор **А.А. Юсупходжаев**

Рецензенты:

*Х.Т. Шарипов — доктор химических наук, профессор,
М.А. Муталова — кандидат технических наук, доцент*

Петухов, Олег Федорович

П29 **Металлургия радиоактивных металлов/Олег Федорович
Петухов, Уткир Фатиidinovich Насиров, Абдурашид Салиевич
Хасанов; — Т.: Издательство «Tafakkur bo'stoni», 2012. — 224 с.
ISBN 978-9943-362-54-3**

1. Насиров Уткир Фатиidinovich
2. Хасанов Абдурашид Салиевич

В учебном пособии систематизированы сведения о химических, физических и механических свойствах радиоактивных элементов периодической системы Менделеева, их соединениях, обобщены данные об истории открытия и применении в науке и технике. Приведены также технологические схемы получения некоторых радиоактивных элементов.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, а также инженерно-технических работников металлургической, химической, горной и других отраслей промышленности.

УДК: 669.1(075)

КБК 34.31

ISBN 978-9943-362-54-3

- © О.Ф. Петухов, У.Ф. Насиров, А.С. Хасанов, 2012
- © ИПТД имени Чулпана, оригинал-макет 2012
- © «Tafakkur bo'stoni», 2012

1. УРАН И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА

1.1. Общие сведения

Историческая справка. Уран был обнаружен в 1789 г. Клапротом в урановой смоляной руде (в виде UO_2). В 1841 г. Пелиго получил металлический уран. В 1896 г. Беккерель обнаружил радиоактивность урана. Ганн, Штрассман и Мейтнер в 1939 г. расщипили ядро U^{235} . Промышленная добыча и переработка урановой руды с целью извлечения из нее радия началась с 1906 г. В Чехии был построен первый ураноперерабатывающий завод на основе месторождения смоляной руды в Яхимове. С 1906 по 1939 г. было получено около 1 кг радия в виде бромистых и хлористых солей; попутно было произведено около 4000 т урана. С открытием цепной ядерной реакции деления положение в урановой промышленности резко изменилось. Она стала развиваться такими быстрыми темпами, которых не знала ни одна отрасль горнорудной промышленности. В 2005 г. в мире было произведено 40 219 т урана.

Положение в Периодической системе. Уран — член семейства актиноидов, имеет порядковый номер 92, атомную массу 238,029, электронную конфигурацию $5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$. Причем энергия связи электронов в подгруппе 5f выше, чем в подгруппе 7s. В свою очередь потенциал ионизации у электронов подгруппы 7s несколько выше, чем у электронов подгруппы 6d. Различия в энергиях связи электронов сравнительно невелики, но все же они имеются, этим и объясняется многовалентность урана.

Изотопы урана. Известно 14 изотопов урана с массовыми числами от 227 до 240; из них U^{234} , U^{235} и U^{238} — природные изотопы. Остальные изотопы урана получены искусственным путем. Все изотопы урана нестабильны и распадаются с испусканием α - или β -частиц. Наиболее долгоживущим и распространенным изотопом урана является U^{238} (его также называют UI). Его содержание в природном уране составляет 99,28 %, период полураспада равен $4,50 \cdot 10^9$ лет. Этот изотоп служит родоначальником радиоактивного семейства урана-радия (см. Приложение 1). При распаде U^{238} испускает α — части-

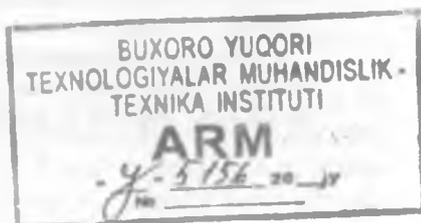
669.1/043)
17.29

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

О. Ф. ПЕТУХОВ, У. Ф. НАСИРОВ,
А. С. ХАСАНОВ

МЕТАЛЛУРГИЯ РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Учебное пособие для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности 5541600 – «Техника и технология
добычи и переработки редких и радиоактивных металлов»;
направление 5520400 – «Металлургия»*



Издательство «ТАФАККУР ВО‘СТОНИ»
Ташкент – 2012

цы энергией 4,18 MeV. Изотоп не делится на медленных нейтронах, но используется для синтеза плутония.

Наиболее важным природным изотопом урана является U^{235} (его также называют актино — уран AcU). Период его полураспада составляет $7,13 \cdot 10^8$ лет; он является родоначальником радиоактивного ряда актиния (см. Приложение 2). Изотоп U^{235} способен к самопроизвольному делению с выделением огромного количества энергии. Содержание U^{235} в природном уране составляет 0,71 %.

Третий природный изотоп урана U^{234} является дочерним продуктом распада U^{238} (см. ряд урана — радия). Период полураспада этого изотопа составляет $2,48 \cdot 10^5$ лет. Содержание U^{234} в природном уране — 0,0058 %, практического значения он не имеет.

1.2. Физические, химические, физико-химические и радиоактивные свойства урана и его важнейших соединений

Металлический уран — плотный серебристо-белый металл, хорошо полируется. Он тускнеет на воздухе, приобретает сначала темно-золотистый цвет, затем покрывается различными оттенками фиолетового цвета и, наконец, становится черным. Тонкоизмельченный уран сильно пирофорен. Компактный металл при комнатной температуре достаточно устойчив на воздухе, окисляясь лишь с поверхности. При нагревании воспламеняется и равномерно горит при температуре 700°C до полного превращения в окись.

Уран имеет три кристаллические модификации. Различают полупластическую низкотемпературную α -фазу с орторомбической решеткой, хрупкую среднетемпературную β -фазу с тетрагональной структурой и пластичную высокотемпературную γ -фазу урана, которая имеет объемноцентрированную кубическую решетку. Критические температурные точки превращения фаз урана: $\alpha - \beta 668^\circ - \gamma 744^\circ$.

Плотность металлического урана α -модификации равна $19,05 \text{ г/см}^3$. Технический уран имеет меньшую плотность. Так, плотность урана после прокатки составляет $18,88 \text{ г/см}^3$, а прессованного порошка 17 г/см^3 . Температура плавления урана равна 1132°C , температура кипения 3818°C . Удельная теплоемкость при 27°C составляет $6,649 \text{ кал/град моль}$. Атомный радиус урана в металлической форме равен $1,421 \text{ \AA}$.

Химия урана чрезвычайно сложна в силу его большой реакционной способности. Он взаимодействует со всеми неметаллами, образует большое число интерметаллических соединений. Взаимодействие тонкодисперсного порошкообразного урана с любыми веществами

протекает значительно энергичнее, чем взаимодействие плотного компактного урана. Основное химическое свойство урана — это его *сильная восстановительная способность*. С повышением температуры скорость окисления урана на воздухе увеличивается (рис. 1.2.1).

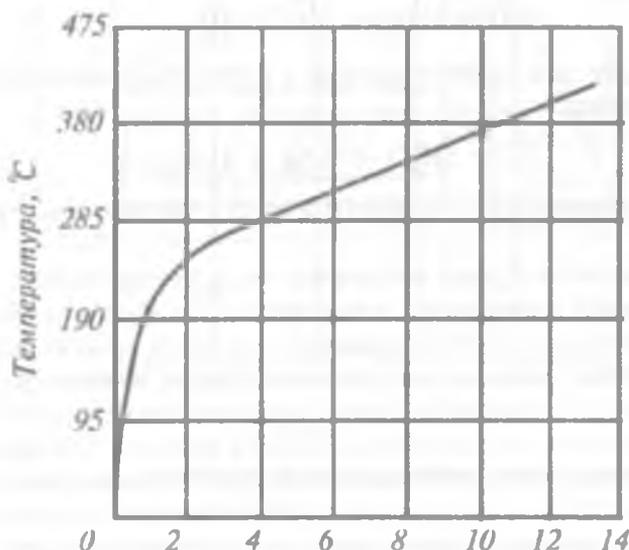


Рис. 1.2.1. Окисление компактного металлического урана на воздухе при различной температуре за 4 ч.

Единственным продуктом окисления урана на воздухе является двуокись урана. В интервале 100 — 200 °С возможно образование как двуокиси, так и закиси — окиси урана; при более высокой температуре преобладает закись — окись урана.

К азоту металлический уран более инертен, чем к кислороду. До температуры 400 °С реакция не протекает, но при температуре выше 800 °С скорость азотирования резко возрастает, при этом образуется нитрид урана U_2N_3 .

С водородом уран реагирует при 200 — 300 °С с образованием порошкообразного реакционноспособного продукта — гидрида урана UH_3 . Гидрид урана превращается в очень реакционноспособный, тонкий металлический порошок при нагревании в вакууме. Гидрид урана — исключительно сильный восстановитель и очень часто применяется при получении многих чистых соединений урана.

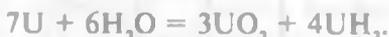
Уран интенсивно реагирует с газообразным фтором с образованием гексафторида урана UF_6 — важнейшего соединения в технологии. Реакция начинается при 25 °С и протекает с выделением тепла

($\Delta H = 2,2 \cdot 10^3$ ккал/кг урана). Металлический уран легко вступает в реакцию с $BгF_3$, ClF_3 в растворах соответственно $Bг_2$ и HF с образованием UF_6 .

С водой уран реагирует медленно и то — при кипении



Водяной пар реагирует с ураном в интервале температур 150 — 250 °С по реакции



Концентрированная HF слабо реагирует с ураном даже при нагревании.

Соляная кислота хорошо растворяет металлический уран, скорость разложения резко возрастает с повышением температуры. В растворе образуются ионы трех- и четырехвалентного урана, а также черный остаток. Для полного растворения урана необходима добавка окислителя.

С разбавленной серной кислотой уран реагирует только в присутствии окислителей с образованием сульфата уранила. С концентрированной серной кислотой уран взаимодействует только при нагревании.

Азотная кислота растворяет уран с образованием нитрата уранила.

В щелочных растворах уран практически не растворяется. Только в присутствии перекиси водорода возможно образование щелочных растворов перуранатов.

В порошкообразном виде металлический уран взаимодействует с углеродом при 800 — 1200 °С с образованием UC и UC_2 .

Металлический уран растворяется в некоторых расплавленных металлах с образованием истинных растворов. Так, в интервале температур 25 — 350 °С содержание урана в ртути изменяется соответственно от 0,01 до 1,06 %. Это может найти применение при очистке урана от примесей.

При сплавлении урана с различными металлами получают интерметаллические соединения. Наибольшее практическое значение из них имеют интерметаллиды в системах уран — алюминий, уран — никель, уран — молибден и другие. Состав интерметаллических соединений зависит как от температуры, так и от соотношения металлов в системе (рис. 1.2.2).

Оксиды урана и уранаты. Кислородные соединения урана играют важную роль в технологии производства урана и ядерной энергетике. Известно несколько соединений урана с кислородом. Все эти соединения за исключением монооксида имеют важное практическое значение.

Система уран — кислород представляет собой одну из наиболее сложных двойных систем (рис. 1.2.3).

В системе U – O было установлено существование следующих фаз:

Плотность, г/см ³	Фаза
13,63	UO
10,96	UO ₂
11,16	U ₄ O ₇
—	U ₃ O ₈
8,39	U ₃ O ₇
8,34	α – UO ₃
7,15	β – UO ₃

Рассмотрим свойства некоторых из этих фаз.

Моноокись урана встречается только в виде тонких пленок на уране. Это хрупкое вещество серого цвета с металлическим блеском. Моноокись имеет кубическую решетку типа NaCl. Изучено это соединение мало и не получено в макроколичествах.

Двуокись урана вещество темно-коричневого цвета с кристаллической кубической структурой типа CaF₂. Двуокись урана термодинамически устойчива при нагреве в вакууме или в восстановительной среде до 1600 °С и плавится при температуре примерно 2760 °С. Отличные высокотемпературные свойства UO₂ позволяют использовать ее в качестве тугоплавкого материала. Она является полупроводником, и ее электрическое сопротивление заметно уменьшается с повышением температуры.

Удобнее всего ее можно получить восстановлением UO₃ или U₃O₈ водородом, аммиаком или окисью углерода по реакциям:



Двуокись урана не реагирует с водой и ее парами до 300 °С, нерастворима в соляной кислоте, но растворима в азотной кислоте, царской водке и смеси HNO₃ + HF. Растворяется в серной кислоте и соде только в присутствии окислителей.

Водные щелочные растворы перекиси водорода растворяют двуокись урана с образованием перуранатов



Известен один гидрат двуокиси урана $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — черный осадок, выпадающий при гидролизе растворов U^{4+} . Двуокись урана входит в состав уранового минерала уранинита.

Двуокись урана образует твердые растворы со многими окислами металлов, в частности окислами циркония, тория, ниобия и редкоземельных элементов. Она легко реагирует с кислородом, при этом может присоединять избыточное количество кислорода без фазовых превращений. Двуокись урана получила признание как отличное реакторное горючее. В отличие от металлического урана она не обнаруживает анизотропных искажений под действием излучения реактора. При использовании высокообогащенной UO_2 в качестве реакторного горючего порошок обычно диспергируется в материалах, обладающих высокой теплопроводностью (алюминий или нержавеющая сталь). В результате этого выделяющаяся за счет деления урана энергия быстро передается теплоносителю.

Оксиды U_4O_9 и U_3O_7 образуют самостоятельные фазы нестехиометрического состава. Диаграмма состояния системы на участке, ограниченном этими соединениями, относительно проста при высоких температурах и очень сложна — при низких из-за наличия метастабильных тетрагональных фаз, характерных для U_3O_7 .

Закись-окись урана U_3O_8 — важнейшее кислородное соединение урана, являющееся конечным продуктом гидрометаллургического передела. Закись-окись урана входит в состав смоляной руды (настурана). U_3O_8 — нестехиометрическое соединение, имеющее несколько модификаций в зависимости от условий приготовления. Цвет вещества — черный (иногда зелено-черный). Закись-окись имеет ромбическую структуру, ее плотность равна $8,39 \text{ г/см}^3$, что позволяет отделять его от многих посторонних компонентов урано-смоляных руд гравитационными методами.

При температуре выше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ закись-окись разлагается с образованием двуокиси урана.

Закись — окись урана образуется при прокатывании при $600 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ любого как низшего, так и высшего, окисла или гидрата окисла урана, любой соли, образованной ураном и летучим основанием или кислотой. В промышленности ее получают методом термической обработки (обжига) диураната аммония или уранилтрикарбоната аммония на воздухе при $800 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$.



Закись — окись урана рассматривается иногда как $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$ на основании того, что при растворении ее в растворе присутствуют катионы U^{+4} и UO^{+2} . Но результаты рентгеновского и магнитного анализа показывают, что все атомы урана в U_3O_8 структурно эквивалентны. По другой версии U_3O_8 представляет собой соль урановой кислоты $\text{U}(\text{UO}_4)_2$. На основании измерения магнитной восприимчивости предложена формула $\text{U}_2\text{O}_5 \cdot \text{UO}_3$. Термодинамически закись — окись урана устойчива на воздухе в довольно узком интервале температур 650 — 900 °С. При 900 °С давление диссоциации закиси — окиси урана достигает парциального давления кислорода в воздухе. Выше этой температуры U_3O_8 начинает терять кислород, образуя U_3O_{8-y} .

Закись — окись имеет гидрат $\text{U}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который не кристаллизуется и легко окисляется до UO_3 .

Трехокись урана UO_3 — или оранжевая окись, — промежуточный продукт в химической технологии урана, а также в процессах регенерации атомного горючего. UO_3 встречается в некоторых окисленных урановых рудах в гидратированной форме. Плотность трехокиси урана лежит в пределах 5,92 — 7,54 г/см³. Окисел термодинамически стоек на воздухе до температуры 600 °С. Выше этой температуры UO_3 начинает разлагаться, и вплоть до 650 °С состав окисла непрерывно меняется от UO_3 до U_3O_8 . Различают аморфную трехокись урана и четыре ее кристаллические модификации.

Аморфную трехокись урана получают прокаливанием перекиси урана при 380—400 °С, разложением уранилоксалата, диураната аммония, уранилтрикарбоната аммония на воздухе при 380—400 °С. Кристаллические модификации (оранжевую, желтую, красную) получают окислением U_3O_8 кислородом при 450—750 °С и давлении 30 — 150 атм. Четвертую модификацию UO_3 получают окислением закиси — окиси урана атомарным кислородом при 250—300 °С.

Для трехокиси урана характерны реакции восстановления. Такие вещества, как водород, щелочные и щелочноземельные металлы, восстанавливают UO_3 до UO_2 .

Взаимодействуя с водой, UO_3 образует несколько гидратов: $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Все они термически неустойчивы и отщепляют воду в интервале температур 50 — 300 °С.

Трехокись урана обладает амфотерными свойствами. С кислотами она реагирует, образуя окрашенные в желто-зеленый цвет соли уранила. С сильными основаниями UO_3 дает практически нераствори-

мые в воде соли урановой кислоты. Трехокись урана легко растворяется в водных растворах карбоната (бикарбоната) натрия или аммония с образованием прочных комплексных соединений уранилтрикарбонатов



Трехокись урана взаимодействует с оксалатом аммония, образуя хорошо растворимые аммонийуранилоксалаты.

Перекись урана (пероксид) — одно из важнейших кислородных соединений урана, применяемых в технологии для тонкой очистки урана от примесей, а также в аналитической химии урана при гравиметрическом способе его определения. Он окрашен в бледно-желтый цвет, имеет плотность 4,66 г/см³.

Пероксид получают действием избытка перекиси водорода на водный раствор уранилнитрата при хорошем перемешивании. Процесс осаждения рекомендуется вести при температуре 70–80°C и рН 3–4. В результате реакции перекись урана выделяется в осадок



В безводном состоянии это соединение неизвестно. При дегидратации ($t = 90\text{--}195\text{ }^\circ\text{C}$) с потерей воды теряется и кислород



Пероксид урана плохо растворим в разбавленных растворах кислот и щелочей. Концентрированные кислоты разрушают его с образованием растворов солей уранила. Концентрированные щелочи также разлагают пероксид урана с образованием нерастворимых уранатов.

Уранаты — это соли моноурановой и полиурановой кислот. Моноурановая кислота выделена в чистом виде. Этой кислоте отвечают соли общей формулы Me_2UO_4 , где Me — катион одновалентного металла. Все уранаты нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в кислотах. Уранаты реагируют карбонатами щелочных металлов и аммония с образованием легко растворимых комплексных соединений шестивалентного урана — уранилтрикарбонатов.

При взаимодействии водных растворов солей уранила с основаниями выделяются желто-оранжевые осадки, которым приписывали форму диуранатов:



Однако эти формы диуранатов весьма условны, их состав меняется от условий осаждения. В технологической практике указанные реакции используются для количественного осаждения урана. Диуранаты нерастворимы в воде и щелочах, но хорошо растворяются в кислотах и карбонатах щелочных металлов и аммония.

При обжиге урановых руд с солями (NaCl , Na_2CO_3) при температуре порядка 800°C получается уранат натрия. Этот метод применяется для переработки карнотитовых руд, содержащих уран и ванадий. Ванадий переходит в водорастворимый ванадат натрия, а уран — в кислоторастворимый моноуранат натрия (Na_2UO_4).

Фториды урана составляют исключительно важный класс соединений урана. Фториды урана занимают центральное положение при производстве металлического урана и разделении изотопов U^{238} и U^{235} . Однако, учитывая, что в процессах обогащения урановых руд и гирометаллургии урана эти соединения не используются, остановимся на их свойствах кратко. Тетрафторид урана (UF_4) получают либо осаждением его из водных растворов, в которых он находится в состоянии U^{+4} , фторидами натрия или калия, либо фторированием UO_2 с помощью HF при повышенных температурах.

Гексафторид урана (UF_6) — важнейшее соединение урана, обладающее уникальными свойствами. При температуре $56,4^\circ\text{C}$ и давлении 760 мм рт. ст. он сублимируется (рис. 1.2.4).

Это свойство используется для получения газообразного гексафторида урана и разделения изотопов урана на газодиффузионных заводах.

Валентные состояния урана в водном растворе меняются от $+3$ до $+6$. Водные растворы U^{+3} весьма неустойчивы. Соединения трехвалентного урана не нашли практического применения.

Соли четырехвалентного урана образуют более устойчивые растворы, окрашенные в зеленый цвет. Эти растворы могут быть получены восстановлением солей шестивалентного урана в водных растворах сильными восстановителями, такими как металлический цинк, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, соли муравьиной, щавелевой кислот и некоторые другие. Так как растворы, восстановленные химическими методами, содержат продукты окисления восстанавливающего агента, то для более качественного восстановления используют электролитические методы. Чтобы предотвратить переход полученного на катоде урана ($+4$) к аноду и последующее повторное окисление его, в этих методах часто используют ионообменные мембраны. Кислород воздуха окисляет U^{+4} до UO^{+2}_2 . В растворах с $\text{pH} > 2$ U^{+4} гидролизует в соответствии с уравнением

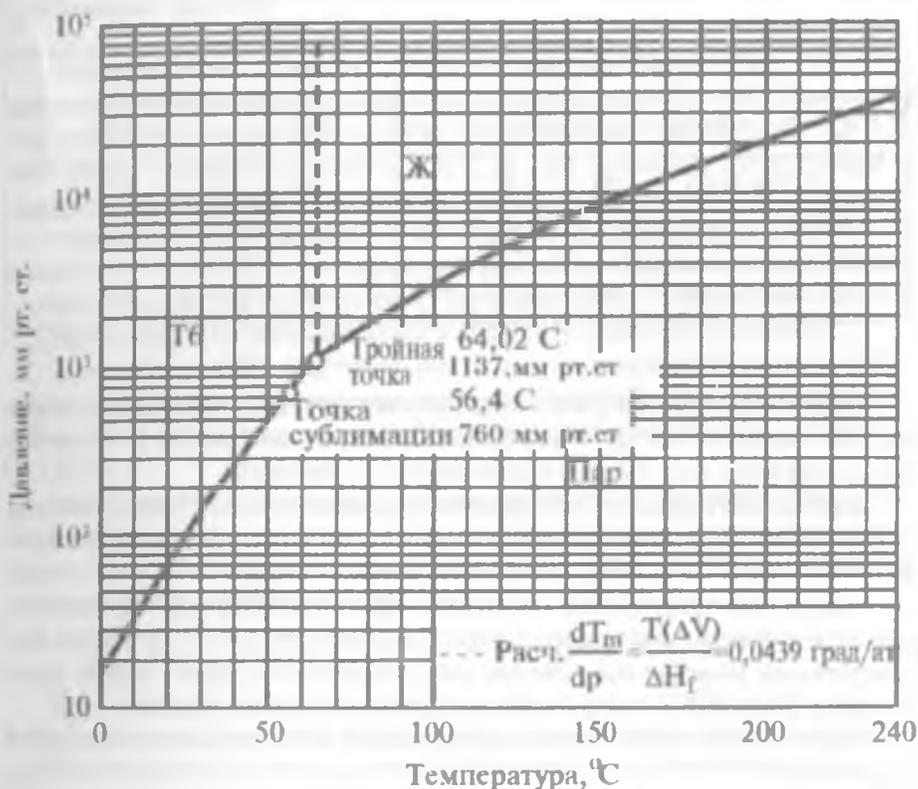


Рис. 1.2.4. Диаграмма состояния гексафторида урана



При более высоких значениях pH механизм гидролиза более сложный. Образующиеся коллоидные осадки по строению приближаются к $U(OH)_4$.

Константы образования некоторых комплексов урана приведены в табл. 1.2.1.

Таблица 1.2.1

Константы образования комплексов урана (+4) при 25 °С

Реакция	К	Ионная сила
$U^{+4} + Cl^- = UCl^{+3}$	2,0	1,0
$U^{+4} + Br^- = UBr^{+3}$	1,5	1,0

$U^{+4} + SCN^- = USCN^{+3}$	31	1,0
$U^{+4} + 2SCN^- = U(SCN)_2^{+2}$	90	1,0
$U^{+4} + HSO_4^- = USO_4^{+2} + H^+$	330	2,0
$U^{+4} + 2HSO_4^- = U(SO_4)_2 + 2H^+$	$7,4 \cdot 10^3$	2,0
$U^{+4} + HF = UF^{+3} + H^+$	10^6	2,0

Уран (+4) образует также комплексы с другими анионами, такими, как оксалат, ацетат и карбонат. Многие соли урана (+4) могут быть осаждены или выкристаллизованы из раствора.

Водные растворы U^{+4} используются для получения тетрафторида урана. Нерастворимый фторид урана может быть осажден из раствора либо в виде $UF_4 \cdot 2,5H_2O$, либо как низший гидрат.

Уран в шестивалентном состоянии присутствует в водном растворе в виде флуоресцирующего желтого уранил-иона UO^{+2}_2 и в виде его комплексов. Именно соединения шестивалентного урана имеют наибольшее практическое значение в гидрометаллургии урана.

Комплексная часть молекулы уранила схематически изображена на рис. 1.2.5.

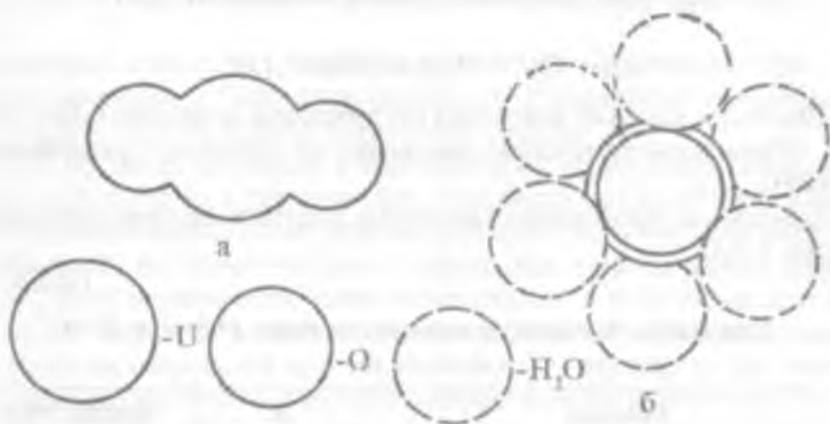


Рис. 1.2.5. Структура гидратированного иона уранила:
а — ион уранила; б — ион уранила, окруженный молекулами воды

Это линейная структура, в которой два атома кислорода расположены не в плоскости чертежа, а перпендикулярно к ней. При этом они находятся значительно ближе к центральному атому ($1,7-2,0 \text{ \AA}$), чем другие лиганды (более $2,2 \text{ \AA}$), и, как правило, не вступают в химические реакции. Комплексные соединения урана (+6) неизменно сохраняют группу уранила, что позволяет принимать центральный атом не U^{+6} , а UO_2^{+2} . Соединения уранила обладают рядом общих свойств вне зависимости от характера анионов. Соли уранила сильно гидролизуются и обладают ярко выраженной кислой реакцией.

Для всех солей характерна неполная диссоциация на ионы. Например, в концентрированных растворах нитрата уранила преимущественной формой частиц являются недиссоциированные молекулы $UO_2(NO_3)_2$.

Ионы уранила являются сильным комплексообразователем. Наиболее эффективно реакции комплексообразования протекают с кислородсодержащими лигандами. В ряду вытеснительной способности лиганды располагаются в ряд:



Координационное число 6 для уранил-иона является максимальным, но не единственно возможным, так как в некоторых сульфатных соединениях он оказывается координационноненасыщенным.

Из соединений уранила в гидрометаллургии и геотехнологии чаще всего используются сернокислые, карбонатные, азотнокислые соединения; уранилфторид, оксалат уранила чаще используются во «вторичной» технологии переработки урана и ядерного горючего.

Сульфаты уранила. Устойчивыми гидратами сульфата уранила являются его моногидрат и тригидрат. Безводный сульфат уранила получают дегидратацией кристаллогидратов сульфата уранила при 300°C , либо кристаллизацией из горячих растворов концентрированной серной кислоты. Моногидрат сульфата уранила можно получить путем прибавления к насыщенному водному раствору сульфата уранила равного объема концентрированной серной кислоты. Тригидрат сульфата уранила кристаллизуется из водных или слабокислых растворов сульфата уранила, получающихся при растворении трехоксида урана в серной кислоте (рис. 1.2.6).

Все природные соединения сульфата уранила являются кристаллогидратами: циппелит $(UO_2)_2SO_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, уранопилит $(UO_2)_2SO_4(OH)_{10} \cdot 12H_2O$ и др.

Растворимость гидратированного уранилсульфата представлена диаграммой равновесия на рис. 1.2.7. Большая центральная область

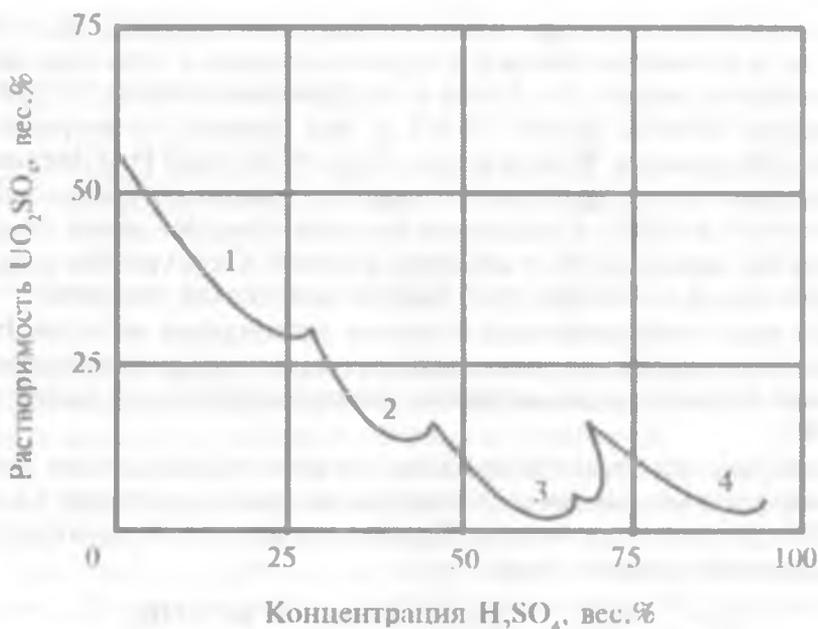


Рис. 1.2.6 Влияние концентрации серной кислоты на растворимость сульфата уранила при 25 °С.
 Состав донной фазы: 1 — $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 2 — $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 3 — $2\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; 4 — $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

диаграммы указывает на широкий интервал условий, при которых существует устойчивый раствор. Верхняя граница этой области представляет собой явление, не совсем обычное для солевых растворов.

Несмотря на то, что раствор устойчив при температурах, близких к 300 °С, с повышением температуры он распределяется на две несмешивающиеся жидкости.

Помимо явлений гидратации и образования аквакомплексов в растворах уранил-сульфата наблюдается комплексообразование уранил-иона с сульфат и бисульфат-анионами. Некоторые данные о комплексообразовании UO_2^{2+} с SO_4^{2-} и HSO_4^- представлены в табл. 1.2.2.

Обычно в растворе присутствуют практически все формы комплексов.

Значения pH растворов уранил-сульфата при различных температурах показаны на рис. 1.2.8.

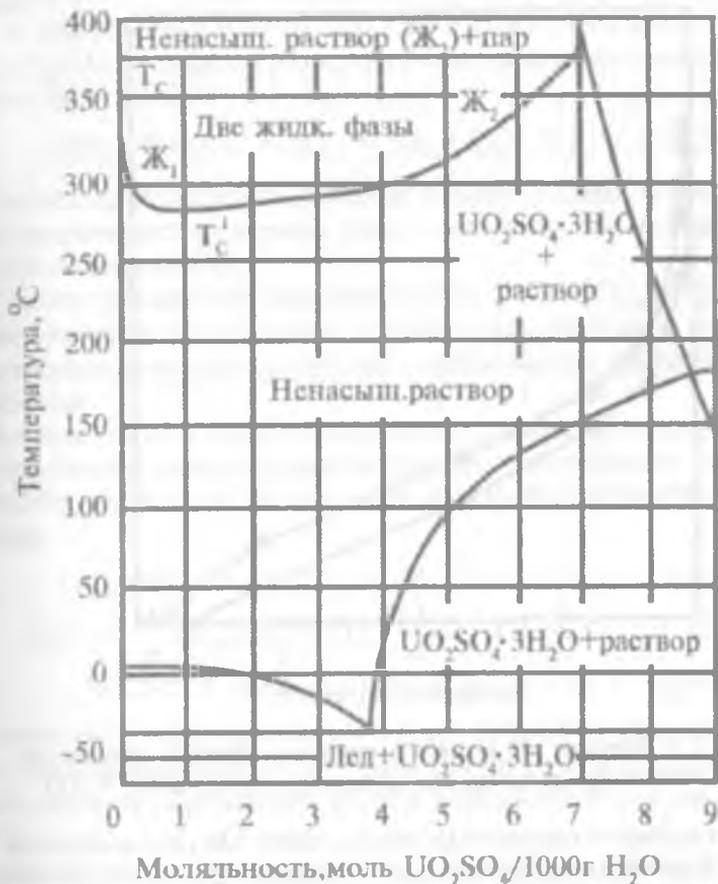


Рис. 1.2.7. Фазовая диаграмма системы $(\text{UO}_2)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
 $(T_c - \text{температура превращений})$

Таблица 1.2.2

Константы образования уранилсульфатных комплексов

Реакция	Константа образования
$\text{UO}^{+2} + \text{HSO}_4^- = [\text{UO}_2\text{SO}_4] + \text{H}^+$	5 - 6,5
$\text{UO}^{+2} + \text{SO}_4^{2-} = [\text{UO}_2\text{SO}_4]$	50 - 96
$\text{UO}^{+2} + 2\text{SO}_4^{2-} = [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{-2}$	350 - 900
$\text{UO}^{+2} + 3\text{SO}_4^{2-} = [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{-4}$	

BUXERO YUQORI
 TEKNOLOGIYALAR MUHANDISLIK -
 TEXNIKA INSTITUTI

ARM

-4-5156

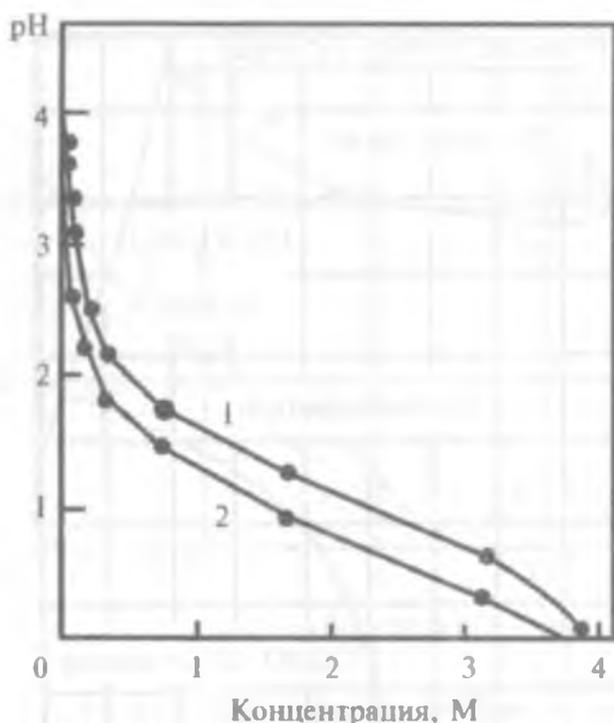


Рис. 1.2.8. Значения pH растворов уранил-сульфата в зависимости от концентрации раствора при температуре 25 (1) и 60 °С (2)

Сульфат уранила термически очень стоек. Он разлагается на UO_3 и SO_3 лишь при температуре красного каления. Это свойство используют для переработки некоторых типов трудновоскисляемых руд. Исходное урановое сырье подвергают высокотемпературной сульфатации, в результате чего его отдельные компоненты вскрываются. При этом протекают следующие реакции:



Полученную смесь сульфатов нагревают затем при 500 – 600 °С. При этом сульфаты железа и алюминия переходят в водорастворимые окислы, а серная кислота регенерируется. При последующем водном выщелачивании прокаленного продукта получают достаточно чистые урановые растворы.

Карбонаты уранила. Карбонаты уранила имеют важное значение в гидрометаллургии урана. Уранилтрикарбонат натрия $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ образуется в результате выщелачивания урановых руд растворами соды



Эту реакцию открыл в середине 19 века Пелиго. По этой реакции легко вскрываются минералы урана, в которых уран находится в окисленном состоянии UO_3 .

Уранилтрикарбонат аммония $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ образуется как при выщелачивании урановых руд раствором карбоната аммония, так и в процессе рекстракции урана с органических растворителей (экстрагентов).

Комплексные уранилтрикарбонаты щелочных металлов и аммония образуются при взаимодействии соответствующих карбонатов с гидроокисью уранила, диуранатами и любыми растворимыми солями уранила:



Аналогично идут реакции с бикарбонатами натрия, калия и аммония. Уранилтрикарбонаты — очень прочные комплексные соединения. Константа образования уранилтрикарбонатного комплекса равна $2 \cdot 10^{18}$.

Уранилтрикарбонат натрия $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ — желтый кристаллический продукт, выделяющийся без кристаллизационной воды. При нагревании до 400°C он разлагается на уранат натрия и соду. В сильнощелочных средах ($\text{pH} > 13$) $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ разлагается с образованием диураната натрия.

При обработке раствора $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ кислотами образуются осадки уранатов и диуранатов, если значение pH среды соответствует этому осаждению. При избытке кислот образуются растворимые соли соответствующего уранила.

Растворы $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ устойчивы при нагревании. При концентрации Na_2CO_3 3 — 5 % равновесие реакции



полностью сдвинуто в сторону образования уранилтрикарбоната натрия. На этом свойстве основано отделение урана от тория, железа

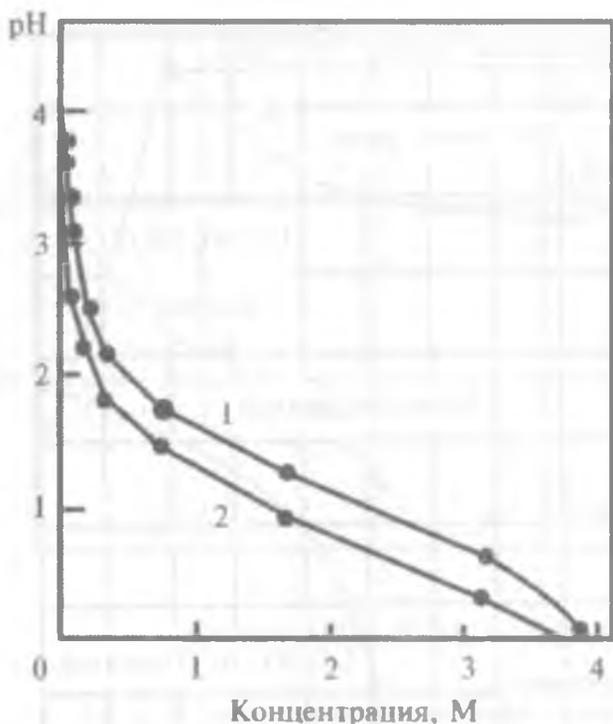


Рис. 1.2.8. Значения pH растворов уранила-сульфата в зависимости от концентрации раствора при температуре 25 (1) и 60 °С (2)

Сульфат уранила термически очень стоек. Он разлагается на UO_3 и SO_3 лишь при температуре красного каления. Это свойство используют для переработки некоторых типов трудноискываемых руд. Исходное урановое сырье подвергают высокотемпературной сульфатации, в результате чего его отдельные компоненты вскрываются. При этом протекают следующие реакции:



Полученную смесь сульфатов нагревают затем при 500 – 600 °С. При этом сульфаты железа и алюминия переходят в водорастворимые окислы, а серная кислота регенерируется. При последующем водном выщелачивании прокаленного продукта получают достаточно чистые урановые растворы.

Карбонаты уранила. Карбонаты уранила имеют важное значение в гидрометаллургии урана. Уранилтрикарбонат натрия $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ образуется в результате выщелачивания урановых руд растворами соды



Эту реакцию открыл в середине 19 века Пелиго. По этой реакции легко вскрываются минералы урана, в которых уран находится в окисленном состоянии UO_3 .

Уранилтрикарбонат аммония $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ образуется как при выщелачивании урановых руд раствором карбоната аммония, так и в процессе рекстракции урана с органических растворителей (экстрагентов).

Комплексные уранилтрикарбонаты щелочных металлов и аммония образуются при взаимодействии соответствующих карбонатов с гидроокисью уранила, диуранатами и любыми растворимыми солями уранила:



Аналогично идут реакции с бикарбонатами натрия, калия и аммония. Уранилтрикарбонаты — очень прочные комплексные соединения. Константа образования уранилтрикарбонатного комплекса равна $2 \cdot 10^{18}$

Уранилтрикарбонат натрия $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ — желтый кристаллический продукт, выделяющийся без кристаллизационной воды. При нагревании до 400°C он разлагается на уранат натрия и соду. В сильнощелочных средах ($\text{pH} > 13$) $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ разлагается с образованием диураната натрия.

При обработке раствора $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ кислотами образуются осадки уранатов и диуранатов, если значение pH среды соответствует этому осаждению. При избытке кислот образуются растворимые соли соответствующего уранила.

Растворы $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ устойчивы при нагревании. При концентрации Na_2CO_3 3 — 5 % равновесие реакции



полностью сдвинуто в сторону образования уранилтрикарбоната натрия. На этом свойстве основано отделение урана от тория, железа

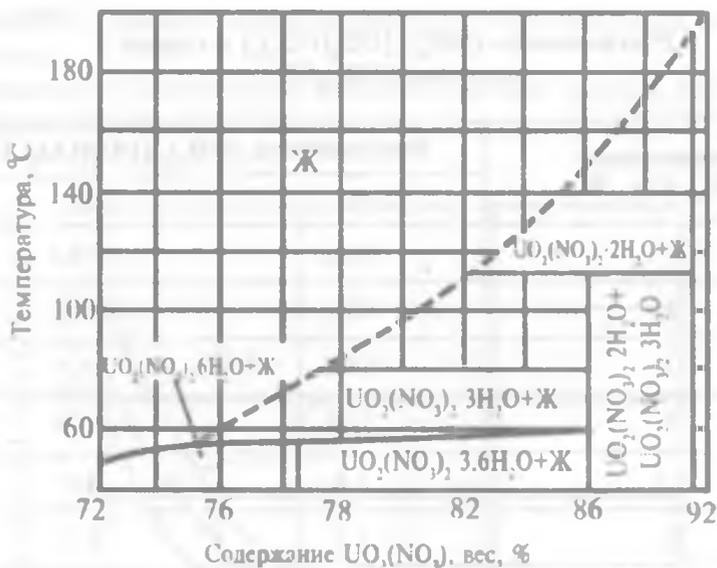


Рис. 1.2.10. Фазовая диаграмма системы нитрат урана – вода

1.3. Нахождение урана в природе и его основные минералы

Уран принадлежит к числу рассеянных элементов. В земной коре содержится $0,2 \cdot 10^{-6} - 25 \cdot 10^{-6}$ г/г породы. На этом основании можно заключить, что в первом слое земной коры (до глубины 20 км) имеется $1,3 \cdot 10^3$ т урана (считая, что слой земной коры толщиной 20 км весит $3,25 \cdot 10^{19}$ т). Урана в земной коре примерно в 800 раз больше, чем золота, и в 40 раз больше, чем серебра. Он более распространен даже в сравнении с такими элементами, как ртуть, рений, мышьяк, молибден, вольфрам, олово (табл. 1.3.1).

Содержание урана в некоторых изверженных горных породах, составляющих 95 % земной коры, приведено в табл. 1.3.2. Количество урана в осадочных породах, которые составляют в земной коре около 5 %, в среднем в два раза меньше, чем в изверженных и составляет около $2 \cdot 10^{-4}$ % веса.

Уран содержится в почвах ($10^{-5} - 10^{-4}$ %), в воде озер и рек (около 10^{-4} %). Концентрация урана в морской воде колеблется в пределах $0,36 \cdot 10^{-6} - 2,3 \cdot 10^{-6}$ г/л. Таким образом, в воде морей и океанов общим объемом $2 \cdot 10^9$ км³ имеется $4 \cdot 10^9$ т урана. Почти повсеместное присутствие урана объясняется его химическими свойствами: многовалентностью, большими атомными и ионными радиусами, высокой

Таблица 1.3.1

Содержание некоторых элементов в земной коре, г/т

Атомный номер	Элемент	В литосфере (по К.Г. Ведеполлю)	Гранитоиды (по А.П. Виноградову)	Глины и сланцы (по А.П. Виноградову)	Песчаники (по А.А. Беусу)
11	Na	24500	27700	6600	9200
13	Al	78300	77000	104500	29000
14	Si	305400	323000	238000	347000
20	Ca	28700	15800	25300	26700
22	Ti	4700	2300	4500	3000
23	V	95	40	130	20
24	Cr	70	25	100	35
25	Mn	690	600	670	400
26	Fe	35400	27000	33300	28000
28	Ni	44	8	95	2
29	Cu	30	20	57	1
30	Zn	60	60	80	16
33	As	1,7	1	1,5	6,6
40	Zr	160	200	200	220
42	Mo	1	1	2	0,2
47	Ag	0,06	0,05	0,1	0,07
50	Sn	3	3	10	0,н
74	W	1,3	1,5	2	1,6
75	Re	(0,001)	$6,7 \cdot 10^{-4}$	—	—
79	Au	0,004	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-3}$
80	Hg	0,08	0,08	0,4	0,074
90	Th	11	18	11	1,7
92	U	3,5	3,5	3,2	0,45

Содержание урана в горных породах

Порода	Содержание	
	Si, %	U, г/т
Гранит	70	9,0
Гранодиорит	66	7,7
Диорит	60	4,0
Базальт	50	3,0
Габбро	50	2,4
Перидотит	43	1,5
Дунит	40	1,4

химической активностью, хорошей растворимостью многих шестивалентных соединений урана в водных растворах. Эти свойства дают возможность урану образовывать соединения с другими элементами, входить в структуру минералов, присутствовать во многих породах различного происхождения и состава.

Известно около 190 урановых и урансодержащих минералов. Их можно разделить на три группы. К первой группе относятся минералы, в которых уран представлен окислами – настураном (урановой смолкой), уранинитом и урановыми чернями. Все эти минералы состоят из UO_2 и UO_3 , они образуют единый ряд с постепенным изменением отношения $UO_2 : UO_3$.

Ко второй группе урановых минералов относятся соединения шестивалентного урана с окислами других металлов, а также окись и гидрат окиси шестивалентного урана.

К третьей группе урановых минералов относятся соединения урана в четырехвалентном состоянии в смеси с окислами таких металлов, как титан, торий и ниобий.

Основное промышленное значение имеют следующие минералы:

– эндогенные (первичные) минералы: настуран, уранинит, браннерит, ненадкевит;

– экзогенные (вторичные) минералы: урановые черни, настуран, коффенит, карнотит, тьюмунит, гидронастуран, уранофан, казолит, соддиит, отенит, торбернит и др.

Краткая характеристика некоторых урановых минералов приведена в табл. 1.3.3.

Некоторые урановые и урансодержащие минералы и их свойства

Класс	Минерал	Химический состав	Система	Цвет	Твёрдость по шкале Мооса	Плотность, г/см ³	Содержание U, %
Простые окислы	Уранинит	$x\text{UO}_2 \cdot y\text{UO}_3 \cdot z\text{PbO}$	Кубич.	Чёрный	5-7,6	7,6-11	46-88
	Настурин	$x\text{UO}_2 \cdot y\text{UO}_3 \cdot z\text{PbO}$	Кубич.	Чёрный	4-6,3	5-7,7	52-76
	Урановые черны	$y\text{UO}_3 \cdot z\text{PbO}$	Аморф.	Чёрный	1-4	3-4,8	8-34
Простые силикаты	Коффинит	$\text{U}(\text{SiO}_3)_x \cdot x(\text{OH})_y$	Тетрагонал.	Чёрная	5-6	5,1	46-67
	Ураниполит	$\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{SiO}_4$	-	-	-	-	-
	Уранифан	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	UO_3 - 60-67 %
Титано-тантало-ниобаты	Давидит	$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$	-	Чёрный	-	-	1,8-2
	Браннерит	$\text{A}=\text{PЗЭ}$	-	Чёрный	-	-	4-17
	Самарскит	U, Th, Ca, Mn, Zr	-	Чёрный	-	-	2-15
	Пирохлор	$\text{B}=\text{Nb, Ta, Ti, Sn, W}$	-	Жёлтобу- рый	-	-	-
	Микролит	W	-	-	-	-	2-8
Фергосинит	-	-	Корич- невый	-	-	-	

Окончание таблицы 1.3.3

Гидроокислы	Бескредит	$3\text{UO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	—	Чёрный	—	—	—
Гидратированные соли	Карнолит	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ром бич.	Жёлтый	2–2,5	4,5	52–54,5
	Тельмузит	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	—	Жёлтый	1–2	3,3–4,4	45–52
	Уранинит	$x\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F},\text{OH}) \cdot y\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{UO}_3$	—	—	—	—	—
Фосфориты	Отелит	$\text{Ca}(\text{UO}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Тетрагональ	Зелёный	—	—	60
	Торбернит	$\text{CaO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	UO_2 – 57 %
	Туходит	Орг. вещество, содержащее $\text{H}_2\text{O}, \text{U}, \text{Th}, \text{P}, \text{Z}$	—	—	—	—	до 3% в золе
Органические соединения	Кольм	Углеподобное вещество	—	—	—	—	—

В группу уранинита входят бреггерит и клеветит, в которых вместе с ураном имеются окислы тория и редких земель. Химический состав образцов уранинита не постоянен (табл. 1.3.4).

Таблица 1.3.4

Химический состав уранинита

Компонент	Содержание, %	
	Образец 1	Образец 2
UO ₂	39,10	48,87
UO ₃	32,40	28,58
PbO	10,95	16,42
ThO ₂	10,60	2,15
(PЗ) ₂ O ₃	4,02	2,08
ZrO ₂	—	0,22
CaO+MgO	1,09	0,47
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ +MnO	0,55	0,30
H ₂ O	0,70	0,44
SiO ₂	0,19	0,06

Минералы группы настурана представляют собой бесториевые окислы с переменным содержанием кислорода; по внешнему виду это плотные черные продукты без признаков макроскопической кристалличности, химический состав которых также колеблется (табл. 1.3.5).

Таблица 1.3.5

Химический состав настурана

Компонент	Содержание, %	
	Образец 1	Образец 2
UO ₂	18,40	37,12
UO ₃	51,00	52,47
PbO	2,90	6,91
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ +MnO	6,10	0,48

$(PЗ)_2O_3$	1,0	—
ThO_2	Следы	—
SiO_2	1,8	1,2
CaO	6,3	—
V_2O_5	0,2	—
CuO	3,9	—
H_2O	0,4	—
ППП	8,4	2,82

К урансодержащим минералам, имеющим промышленное значение, относятся танталониобаты, титанаты, монацит, давидит, цирколит и др. Общим свойством всех этих урановых минералов является высокая химическая инертность; вскрыть их можно лишь в очень жестких условиях. Физические свойства этих минералов, (плотность, твердость, истираемость, флотуируемость) позволяют обогащать их известными способами.

Такой минерал урана как тухолит содержит углеродсодержащие органические вещества. Концентрация урана в золе после сжигания тухолита достигает 10 %.

1.4. Месторождения урана и технологическая характеристика уранового сырья

1.4.1. Месторождения урана

Уран в пегматитах. Концентрирование и выделение урана в земной коре шли различными путями. Один из них — это застывание и кристаллизация остаточного силикатного расплава с выделением продуктов кристаллизации в виде так называемых пегматитов. Пегматиты образуют либо самостоятельные месторождения минерала уранинита и его разновидностей, либо минералов, где UO_2 изоморфно замещают соединения тория, РЗЭ, ниобия, тантала, титана, циркония благодаря близким радиусам ионов. Уран в таких месторождениях, как правило, четырехвалентен.

Пегматиты характерны для некоторых месторождений Канады, Мадагаскара и Южной Африки.

Уран в гидротермальных месторождениях. Гидротермальные месторождения образовались в результате воздействия воды в сильно перегретом состоянии, под большим давлением на остаточные силикатные расплавы на последних ступенях кристаллизации. В этих условиях вода интенсивно окисляет и выщелачивает уран в шестивалентном состоянии. Гидротермальные растворы, содержащие уран в шестивалентном состоянии (в виде иона уранила UO^{+2}), проникают в трещины и пустоты застывшей породы, где соприкасаются с восстановителями, такими, как Fe^{+2} , H_2S и др. В результате такого взаимодействия из сравнительно чистых по примесям растворов урана осаждается двуокись урана без примесей тория и РЗЭ. Так образовались месторождения урановой смоляной руды – настурана. Для гидротермальных месторождений урана характерно наличие минералов настурана, уранинита, урановых черней, а также силикатов (коффинита и ненадквита) и титанатов (браннерита и давидита).

Пегматитовые и гидротермальные месторождения – это так называемые эндогенные (магмагенные) месторождения. Они характеризуются относительно богатым содержанием урана. Именно с этих месторождений начались разработка и добыча урановой руды для атомной промышленности.

Уран в осадочных месторождениях. Осадочные месторождения представляют собой вторичные месторождения, образовавшиеся в результате окисления и выщелачивания урана в шестивалентном состоянии и его последующей миграции. Эти месторождения относятся к экзогенному типу месторождений. К подобным месторождениям относятся месторождения урансодержащих фосфоритов (Флорида, Швеция, Северный Казахстан и др.); месторождения битуминозных сланцев (Швеция, Канада); месторождения карнититовых песчаников. Осадочные породы по площади занимают около 75 % поверхности континентов, имеют достаточно неравномерное распределение урана и содержат большие по запасам месторождения урана.

Уран в метаморфогенных месторождениях. Метаморфогенные месторождения – это осадочные месторождения, подвергшиеся после своего образования метаморфизму, т.е. преобразованию под влиянием высоких давлений и температур. Содержание урана в осадочных и метаморфогенных месторождениях существенно меньше содержания в магмагенных. Однако по объему и запасам урана этот вид месторождений во много раз превосходит магмагенные (рис. 1.4.1).

Генетическая классификация промышленных месторождений урана приведена в табл. 1.4.1.

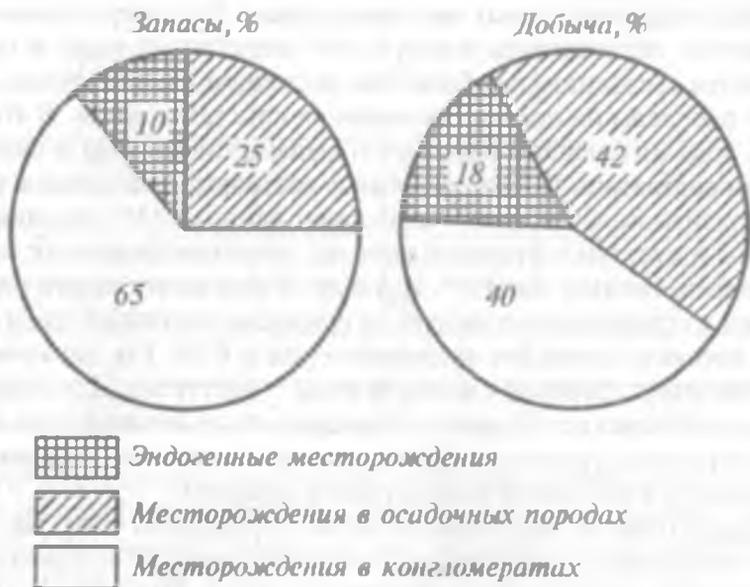


Рис. 1.4.1. Распределение запасов и добычи урана по типу месторождений

Таблица 1.4.1

Генетическая классификация промышленных месторождений урана

Классы и типы месторождений	Основные черты генезиса		
	Источник U	Характер рудовосного раствора	Способы осаждения U
I. Магматогенные			
1.1. Пегматиты:			
<i>a</i> /гранитные пегматиты с уранинитом и (или) сложными окислами U, Ta, Nb, Ti и др.	Кристаллизующаяся магма	Остаточный магматический расплав	Непосредственная кристаллизация из расплава
<i>б</i> /пегматоидные жилы с титанатами железа и урана	То же	То же	То же
1.2 Гидротермальные месторождения			

а) собственно урановые, урановополиметаллические, U-Ni-Co-Bi-Ag-ные, U-Mo-ные и др. жилы, сформировавшиеся в открытых полостях	То же	Гипогенные, сульфатные и карбонатные растворы сложного состава с летучими компонентами	Окислительные восстановительные реакции в присутствии Fe ²⁺
б) собственно урановые, железо-урановые, медно-урановые и др. залежи, сформировавшиеся путём метасоматоза боковых пород	То же или рассеянная минерализация в окружающих породах	Гипогенные, щелочные и щелочно-земельные растворы с низким содержанием летучих компонентов	То же
II. Осадочные (сингенетические) месторождения			
2.1. Морские сланцы	Океаническая вода	—	Сорбция органическим веществом
2.2. Морские фосфориты	—	—	Соосаждение с фосфатами кальция
III. Осадочно-метаморфогенные месторождения			
3.1. Залежи в известняках	Породы, содержащие U в рассеянной форме	Метаморфогенные растворы не установленного состава	Окислительно-восстановительные реакции в присутствии органического вещества
3.2. Залежи в углесто-кремнистых сланцах			
IV. Месторождения выветривания			
4.1. Залежи в песчаниках и конгломератах	То же	Грунтовые воды, содержащие щелочные и щелочно-земельные уранилкарбонаты	Разложение
4.2. Залежи в суббитуминозных углях и лигнитах	То же		уранилкарбонатных комплексов в зоне с низким pH; сорбция органическим веществом

1.4.2. Технологическая характеристика уранового сырья

Состав и свойства исходного уранового сырья во многом определяют использование тех или иных технологических операций. Содержание урана в руде, химические и физические свойства урановых минералов, а также минералов вмещающих пород — все это сказывается на технологиях переработки руд. Применимость того или иного метода во многом зависит от разновидности руд и урановой минерализации. Большое значение при выборе технологической схемы переработки урановых руд имеют физические и химические свойства минералов вмещающих пород, так как именно они определяют расход реагентов при гидрометаллургической переработке. Классификация урановых руд по составу горнорудной массы приведена в табл. 1.4.2.

Таблица 1.4.2

Классификация урановых руд по минеральному и химическому составу горнорудной массы

Разновидности руд	Содержание компонентов, определяющих тип руды, %	Механическое обогащение	Гидрометаллургическая переработка
Силикатные и алюмосиликатные	95 % кварца	К	К _с В или ВК _р
Карбонатные	Малое содержание, 6–12 % CO ₂	—	К _с В или ВК _р
	Среднее содержание, 12–25 % CO ₂	Ф, ТС	К _с В или ВК _р
	Большое содержание, ≥ 25 % CO ₂	Ф, ТС	К _с В
Сульфидные	Малое содержание, 3–10 % S ₂	Г, Ф	К _с В или ВК _р
	Среднее содержание, 10–25 % S ₂	Г, Ф	ВК _р
	Большое содержание, ≥ 25 % S ₂	Р, Ф	ВК _р
Железоокисные	Промышленные железные руды	ЭМС	ВК _р
Фосфатные	Малое содержание, 3–10 % P ₂ O ₅	Г, Ф	ВК _р

Фосфатные	Среднее содержание, 10–20 % P_2O_5	Г, Ф, ТС	BK_x
	Большое содержание, ≥ 25 % P_2O_5	Г, Ф, ТС	BK_x
Каустобиолитовые	Ураноносные угли и твёрдые битумы, углистые и битумные сланцы, песчаники	Ф, К, ТС	K_6B или BK_p

Примечание. К – многостадийная классификация на гидроциклонах; Г – гравитационное и Ф – флотационное обогащение; ТС – обогащение в тяжелых суспензиях; ЭМС – электромагнитная сепарация; Р – радиометрическое обогащение; K_6B – карбонатное выщелачивание; BK_p – выщелачивание разбавленными кислотами; BK_x – выщелачивание крепкими кислотами.

Для технологии переработки не менее важное значение имеют размеры урановых минералов и их текстурно-структурные особенности. Классификация урановых руд по размерам минеральных агрегатов приведена в табл. 1.4.3.

Таблица 1.4.3

Классификация руд по размерам агрегатов и зерен урансодержащих минералов

Руды	Преобладающие размеры, мм	Средние размеры, мм	Методы переработки
Крупнозернистые	25–300	162	Радиометрическая сортировка
Среднезернистые	3–25	14	Радиометрическая сортировка и отсадка
Мелкозернистые	0,1–3	1,5	Отсадка, разделение в тяжелых суспензиях, концентрация на столах, радиометрическая сортировка
Тонкозернистые	0,015–0,1	0,057	Флотация (редко), радиометрическая сортировка, гидрометаллургическая переработка

Эмульсионные, субмикроскопические	0,00—0,015	0,008	Классификация на гидроциклонах или гидрометаллургическая переработка
Коллоидно-дисперсионные	≤ 0,001	—	То же

Наиболее важным показателем качества руды служит содержание в ней урана. Нижний предел обычно устанавливают для каждого месторождения отдельно в зависимости от целого ряда факторов. Для многих стран экономически целесообразной становится добыча урана при его содержании 0,05—0,07 %.

Комплексное использование сырья позволяет рентабельно извлекать уран при его содержании в сырье 0,01—0,02 %. Например, при переработке фосфоритов Флориды и Марокко, одновременно получают фосфорные удобрения и уран.

1.5. Подготовка урановых руд к последующей переработке

1.5.1. Дробление, измельчение и классификация урановых руд

Особенности структуры урановых руд. Извлеченную из недр урановую руду, так же, как и любую другую руду, характеризуют свойства рудных минералов и пустой породы. Вместе с тем урановые руды имеют свои особенности: рассеянность урана, тонина вкрапления урановых минералов в пустой породе; экранирование зерен минералов урана пустой породой.

Задачи дробления и измельчения урановых руд. Задача дробления и измельчения перед обогащением — не обнажение урановых минералов, а физическое отделение пустой породы, не содержащей уран. При этом каждый вид последующего обогащения урановых руд требует своей степени измельчения. Пределы измельчения: для радиометрического обогащения 25—300 мм; для гравитационного обогащения 0,07—1,0; для флотационного обогащения — 0,07—0,15 мм.

Основной задачей дробления и измельчения перед последующим выщелачиванием урана является частичное обнажение урановых минералов. В этом случае руду измельчают до класса — 0,3 мм. При этом в дальнейшем удастся извлечь 90—98 % урана. Таким образом,

требуемая степень измельчения зависит как от характера руды, так и от дальнейшей схемы ее переработки. Во всех случаях решение зависит от экономических показателей.

Крупное и среднее дробление урановых руд. Аппаратурой для крупного дробления служат соответственно щековые и конусные дробилки. Первые дробят руду по принципу раздавливания, вторые — раздавливания и истирания. Среднее дробление производят в конусных и валковых дробилках.

Предпочтительнее использовать конусные дробилки, которые гораздо меньше пылят. С целью снижения запыления после операции среднего дробления продукт увлажняют.

На первой стадии используют щековые дробилки размером 38×60 и 76×101 см. Для переработки ломкого песчаника применяют дробилки ударного типа с производительностью до 350 т/ч. На некоторых предприятиях руду дробят в молотковых дробилках.

Принцип «не дробить ничего лишнего» предусматривает обязательность классификации, т. е. сортировки руды по крупности до и после каждой дробилки. В качестве классификаторов применяют колосниковые грохота — решетки, барабанные и вибрационные грохота.

На рис. 1.5.1 приведена технологическая схема крупного и среднего дробления на урановом заводе в Эльдorado (Канада).

По этой схеме руда из рудника подается на колосниковый грохот с отверстиями 220 мм. После грохочения верхний продукт (+220 мм) дробят вручную и вновь направляют на грохочение. Нижний продукт (−220 мм) поступает на колосниковый грохот с отверстиями 90 мм, откуда верхний продукт (+90 мм) передается на щековую дробилку с размером щеки 114 мм.



Рис. 1.5.1. Технологическая схема крупного и среднего дробления урановой руды на заводе в Эльдorado (Канада)

Нижний продукт (-90 мм) вместе с дробленным материалом из щековой дробилки направляется в бункер для крупнодробленой руды и далее на виброгрохот с отверстиями 38 мм. Верхний продукт виброгрохота (+38 мм) дробится на щековой дробилке с размером щеки 64 мм; нижний продукт (-38 мм), и дробленный материал из щековой дробилки поступает на грохочение (размер отверстий сита 9,5 мм). После грохочения верхний продукт (+9,5 мм) дробится на конусной дробилке с размером щели 12,7 мм и вновь направляется на грохочение; нижний продукт (-9,5 мм) транспортируется в бункер для дробленной руды.

Измельчение урановых руд. Тонкое измельчение отличается от дробления. На операции тонкого измельчения происходит обнажение урановых минералов. Тонкое измельчение — важнейший узел подготовки сырья к обогащению и гидрометаллургии. Эта операция требует строгого контроля со стороны технологического персонала, так как результаты этого процесса изменить уже нельзя, а показатели процесса напрямую отражаются на извлечении урана на последующих операциях.

Тонкое измельчение обычно осуществляют в водной среде, в содовом или сернокислотном растворах при Т:Ж = 1:1 или 1:0,5.

Энергетические затраты на измельчение очень велики и составляют 75–80 % всех затрат на дробление и измельчение.

Для тонкого измельчения применяются шаровые и стержневые мельницы, мельницы мокрого самоизмельчения (ММС), каскадные мельницы. Измельчение осуществляют непрерывно в потоке пульпы. В результате тонкого измельчения твердый материал в пульпе приобретает текучесть и транспортируется из мельниц самотеком в классификаторы.

Мельницы работают в замкнутом цикле с классификаторами (речные, спиральные классификаторы или гидроциклоны). При измельчении возрастает значение замкнутого цикла для исключения опасности переизмельчения. Циркуляционная нагрузка составляет 500–600 %. Схема измельчения урановой руды на заводе Эльдorado (Канада) представлена на *рис. 1.5.2*.

В последнее время в технологии измельчения руд наметилась тенденция к замене схем стадийного дробления и измельчения схемой самоизмельчения. При этом способе можно обходиться совсем без шаров или резко снизить их количество, так как материал измельчается крупными кусками самой руды.

Определенный интерес представляет совмещение процессов самоизмельчения и выщелачивания. На одном из урановых заводов



Рис. 1.5.2. Схема измельчения урановой руды на заводе Эльдorado

США руду измельчают до 40 – 50 % класса $-0,044$ мм в 3,5–5,0 % -ном растворе серной кислоты при Т:Ж = 1:1. Мельница футерована керамическими плитами с резиновой подкладкой; для улучшения выщелачивания пульпу подогревают паром. При скорости вращения 18 об/мин и исходном размере кусков руды 25 мм производительность мельницы достигает 200 – 230 т/сут. Руда измельчается в мельнице 6 мин, за это время примерно 90 % урана извлекается в раствор.

1.5.2. Способы обогащения урановых руд

Метод избирательного измельчения и ошламования применяется преимущественно для большинства гидротермальных урановых руд, месторождений карнотитов, урансодержащих фосфоритов и некоторых месторождений каустобелитов.

Карнотит при измельчении легко переходит в шламы, поэтому сразу же после классификации измельченной руды можно получать обогащенный шламовый концентрат. На *рис. 1.5.3* представлена технологическая схема обогащения карнотитовых руд месторождения Монумент Велли методом ошламования. Руду после дробления измельчают в стержневых мельницах, работающих в открытом цикле со спиральным классификатором. Пески, содержащие часть шламов, подвергают II-ой классификации в гидроциклонах. Пески гидроциклонов направляют в отвал, а слив направляют на I-ую стадию классификации. Слив спиральных классификаторов сгущают с применением флокулянтов и фильтруют. Влажный осадок сушат и отгружают на химическую переработку. Концентрат содержит 0,25–0,30 % U_3O_8 при извлечении урана 70–80 %.

Некоторые урансодержащие фосфориты после операции дробления направляют на ошламование на бутарах. Выход шламов достигает 30 %. Шламы, обогащенные по урану и фосфору, после сгущения в сгустителях направляются на сернокислотное выщелачивание.

В рудах, содержащих много кремнезема, уран часто представлен пленками минералов на поверхности соприкосновения зерен кремнезема. Измельчение руды приводит к снятию минеральных пленок урана с поверхности зерен кремнезема. Таким образом, кристаллы двуокиси кремния освобождаются от урана, который в виде тонкодисперсных частиц переходит в состав шламовой фракции.

Серьезный недостаток этого метода обогащения заключается в трудности дальнейшей переработки шламов. Получаемые пульпы вязки, плохо отстаиваются и декантируются.

Радиометрическое обогащение. При большом разнообразии физических и физико-химических свойств урансодержащих минералов все они обладают одним общим свойством – радиоактивностью. Гамма-радиоактивность урановых руд обусловлена неизменным спутником урана – радием (сам U^{238} – альфа активен). Сущность процесса радиометрического обогащения, или сепарации, основывается на измерении интенсивности γ -излучения кусков руды и последующем автоматизированном разделении рудной массы на продукты с кондиционным и отвальным содержанием урана. Для успешного применения



Рис. 1.5.3. Технологическая схема обогащения карнотитовых руд методом ошламования

метода радиометрического обогащения требуется неравномерность распределения урана по отдельным кускам, т. е. руда должна быть контрастной.

Отсутствие контрастности означает, что во всех кусках, взятых из рудной пробы, имеется практически одинаковое содержание урана, что исключает возможность выделения обогащенного продукта при данной крупности. Предельно высокая контрастность означает, что весь уран, имеющийся в исследуемой пробе руды, сосредоточен в относительно малом числе кусков, остальные же куски руды практически не содержат урана.

В реальных рудах контрастность не достигает этих крайних пределов. Поэтому реальная руда характеризуется той или иной степенью контрастности.

Выделяют руды высокой, средней и слабой контрастности, а также неконтрастные. В рудах высокой и средней контрастности содержание урана в штуфах в десятки и сотни раз превышает содержание урана в горнорудной массе. К таким рудам относятся руды гидротермально-метасоматических и метаморфогенных месторождений.

В рудах со слабой контрастностью преобладают тонковкрапленные текстуры руд с более равномерно распределенными включениями минералов (руды гидротермально-метасоматических и метаморфогенных месторождений).

В неконтрастных рудах урановые минералы рассеяны в рудной массе равномерно (руды осадочных месторождений).

Количественная характеристика контрастности руды получается следующим образом. Представительная проба руды грохочением делится на классы крупности. В каждом классе производится радиометрическое определение урана в каждом куске. Далее все куски группируются в зависимости от содержания в них урана на некоторое число фракций, после чего определяется выход каждой фракции. Характеристика контрастности сравнительно богатой руды месторождения Эльдorado (Канада) представлена в *табл. 1.5.1*.

Таблица 1.5.1

Характеристика контрастности руды Эльдorado

Фракция	Выход, %	Содержание U, %	Извлечение U, %
I	89,2	0,016	2,5
II	8,1	1,4	19,5
III	1,4	4,94	11,9
IV	1,3	29,5	66,1

По суммарным показателям строят кривые обогатимости. На *рис. 1.5.4 (а)*, показаны кривые обогатимости, построенные по суммарной характеристике кусковой контрастности, а на *рис. 1.5.4 (б)* — по порционной контрастности. Порционная контрастность всегда хуже кусковой. По кривым обогатимости или таблицам контрастности можно, задаваясь одним из показателей (например, содержанием урана в концентрате или хвостах), найти все другие теоретически возможные показатели (выход хвостов, выход концентрата, содержание в них металла и извлечение).

Возможны различные режимы радиометрического обогащения. Наиболее эффективен покусковой метод. Однако для сильноконтра-

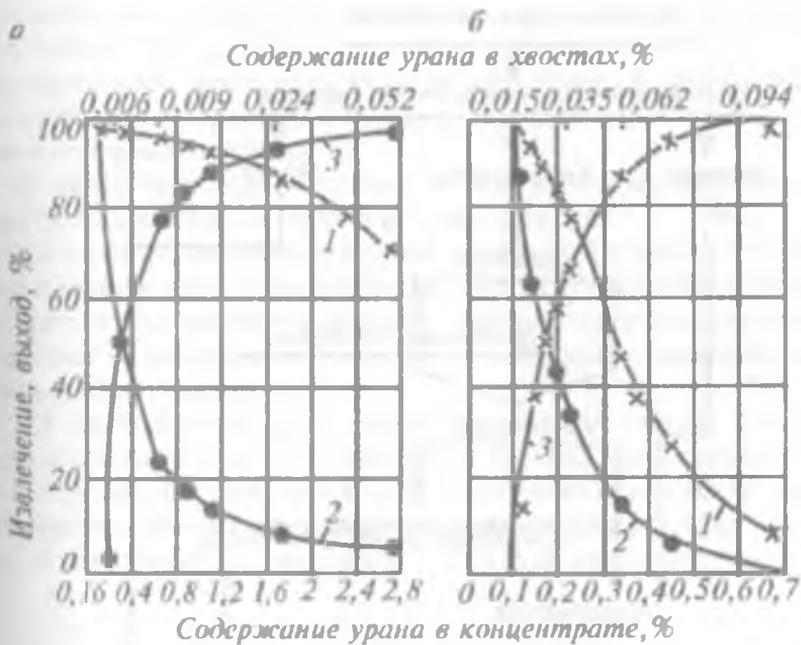


Рис. 1.5.4. Кривые обогатимости урановой руды по кусковой (а) и порционной (б) контрастности: 1 — извлечение урана в концентрат; 2 — выход концентрата; 3 — выход хвостов

стной руды предпочтительнее поточный и порционный методы как более производительные. Пределы размеров кусков руды для радиометрического обогащения от 25 — 30 до 200 — 300 мм (выше продукт не транспортабелен). При крупности кусков руды 50—70 мм достигаются наилучшие показатели сортировки.

В зависимости от вещественного состава руды, от расположения рудника по отношению к гидрометаллургическим заводам и других условий радиометрическое обогащение может применяться как самостоятельный процесс или как часть схемы, включающей другие процессы обогащения.

В простейшем случае вся добытая руда в вагонетках проходит через радиометрические контрольные станции (РКС), которые выполняют не только функции обогащения, но и учет добытого продукта.

Простейшая схема радиометрического обогащения урановой руды приведена на рис. 1.5.5.

По этой схеме вся добытая руда поступает на РКС, где осуществляется ее учет, выявление и удаление в хвосты основной массы пус-



Рис. 1.5.5. Схема радиометрического обогащения урановой руды

той породы, разделение руды на сорта: богатая руда и бедная руда. Бедную руду направляют на грохочение, дробление до крупности – 200 мм и грохочению на 3–4 класса.

Для класса – 30 мм радиометрическое обогащение не проводится, этот класс направляют в концентрат. Остальные классы подвергают второй стадии радиометрической сепарации с разделением продуктов на хвосты и концентрат.

Аппаратурное оформление процесса радиометрического обогащения. Радиометрическая машина (сепаратор) состоит из трех основных конструктивных узлов: датчики с радиометрами; отбирающие (разделяющие) механизмы; механизмы, перемешающие исходный материал и продукты разделения.

В зависимости от требуемой чувствительности в датчиках (регистрирующих устройствах) применяются газонаполненные или сцинтилляционные счетчики.

Используются также радиометры, работающие по принципу измерения скорости счета, и радиометры прямого счета импульсов. Продолжительность измерения γ – активности куска руды (порции руды)

в различных конструкциях изменяется от долей секунды до нескольких секунд. Отбирающие механизмы выполняются в виде шиберов, сбрасывающих толкателей или открывающихся донышек различной конструкции. Перемещающимися механизмами служат ленточные транспортеры или ковши.

В качестве вспомогательных механизмов используются ленточные транспортеры, грохоты и рудные питатели.

Сепаратор представляет собой ленточный транспортер, на который подается руда с помощью вибрлотка, работающего от электромагнитного вибратора. В датчике используются сцинтилляционные счетчики γ -излучения. На *рис. 1.5.6* показаны основные конструктивные узлы сепаратора.

Куски исходной руды *3* движутся на транспортере *2* и проходят под счетчиками *1*, установленными в коробках *8*. В коробках имеются отверстия, обращенные к руде. Счетчики специальным проводом соединены с источником энергии и усилительной системой *7*, которая, в свою очередь, соединена с реле *6*. Реле присоединено к элек-

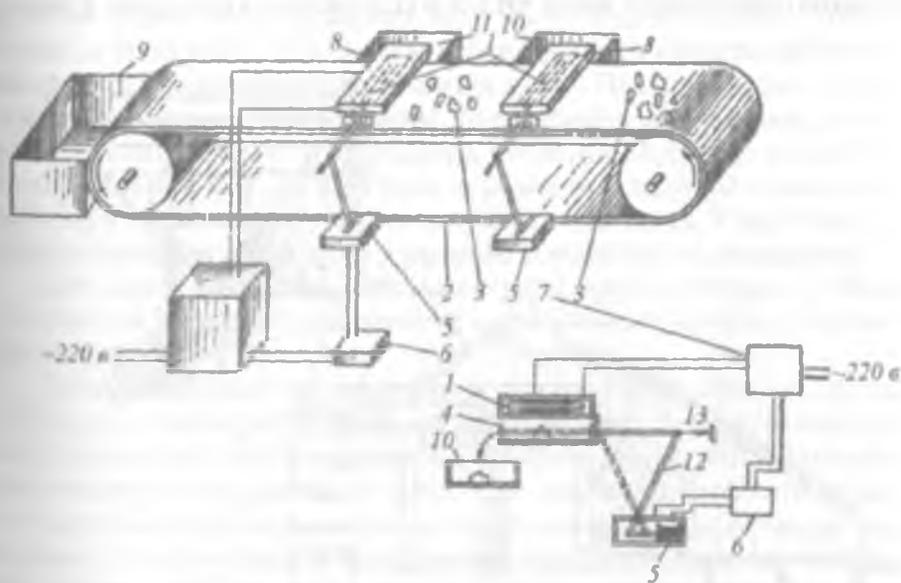


Рис. 1.5.6. Основные конструктивные узлы сепаратора:

- 1* — сцинтилляционные счетчики γ -излучения (трубки Гейгера);
2 — транспортер; *3* — куски руды; *4* — плунжер-толкатель; *5* — электромагнитное устройство; *6* — реле; *7* — усилительная система; *8* — коробка; *9* — бункер для отвального продукта (хвостов); *10* — бункер для богатой руды; *11* — бункер для низкосортной (белной) руды; *12* — рычаг; *13* — пружина

ромагнитному устройству 5, которое движет рычаг 12. Один конец рычага несет толкатель 4, расположенный поперек ленты конвейера. Толкатель сбрасывает радиоактивный кусок руды с ленты всякий раз, когда импульсы γ -излучения, регистрируемые счетчиками, возбуждают механизм. На этом же рисунке показаны два сбрасывающих устройства на одном конвейере. Это позволяет разделять продукт на богатую и бедную (низкосортную) руду, что соответствует схеме на рис. 1.5.5. Пружина 13 возвращает рычаг 12, как только кусок радиоактивной руды сброшен с ленты конвейера.

На рис. 1.5.7 представлен общий вид радиометрического сепаратора для переработки руды крупностью $200 + 50$ мм. Руда из промежуточного бункера подается на вершину конусного раскладчика. Под действием центробежной силы и силы тяжести куски руды располагаются вдоль неподвижных спиралей раскладчика и по образующей конуса перемещаются вниз. При этом куски руды выстраиваются в один ряд, а в зоне измерения уже движутся на некотором расстоянии друг от друга.

При прохождении кусков руды через зону измерения с помощью датчиков определяется масса кусков и содержание в них урана. Сигна-

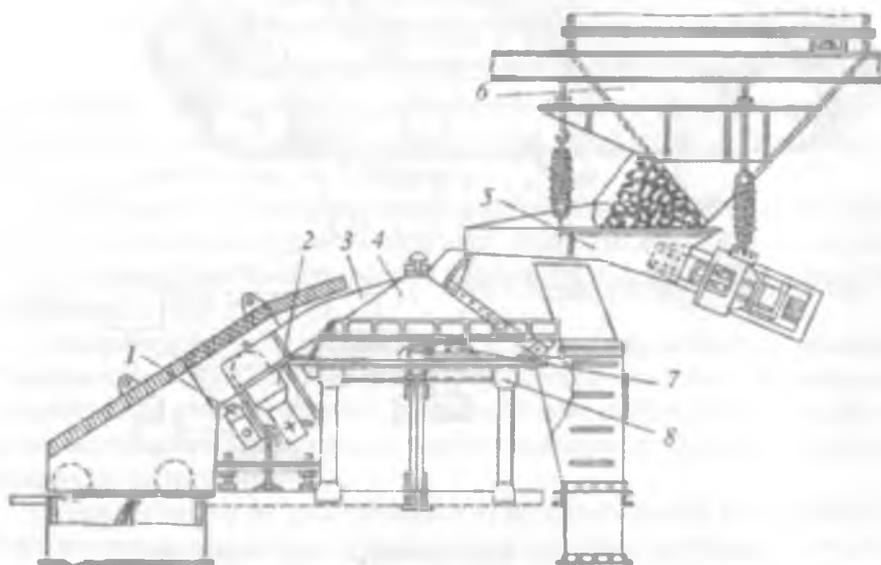


Рис. 1.5.7. Радиометрический сепаратор:

- 1 — электропневмоклапан; 2 — датчик радиометра; 3 — неподвижная спираль конусного раскладчика; 4 — конусный раскладчик; 5 — вибропитатель; 6 — бункер; 7 — привод конусного раскладчика; 8 — основание сепаратора

лы от датчиков оцениваются, и, если результирующий сигнал превышает порог настройки радиометра, срабатывает разделяющее устройство, которое и распределяет куски руды на продукты сортировки.

Узел измерения состоит из двух датчиков, расположенных под углом 90° друг к другу. От внешних излучений они защищены свинцовым экраном, а от механического повреждения — движущимися кусками руды — стальными пластинами, образующими направляющий поток.

В вертикальной стенке лотка вмонтировано фотодиодное устройство, снабженное очистительным приспособлением и определяющее размеры (массу) сортируемых кусков. Сепараторы для класса $-50 + 25$ мм имеют 4—5 каналов и аналогичный принцип действия.

На рис. 1.5.8 представлена схема сепаратора, установленного на заводе в Биверлодже (Канада). Принцип его действия сводится к следующему. Из бункера 1 руда вибрационным питателем 2 подается на конический питатель 13, который, вращаясь с большой скоростью, отбрасывает куски руды на круговую ограничительную стенку (плиту). Двигаясь по окружности, куски руды один за другим попадают на короткий транспортер 12, а затем падают с него в той же последовательности. Все последующие операции сортировки производятся во время свободного падения куска. Поскольку при этом не прилагается механических усилий, то поломки и износ оборудования незначительны. Падая с транспортера, кусок руды проходит между неоновой лампой и фотоэлектрическим элементом, которые в комплексе действуют как измеритель времени прохождения куска. Устройство определяет размеры куска путем измерения времени его прохождения.

При падении с транспортера кусок руды проходит перед датчиком радиометра 9, который настроен на определенный уровень радиоактивности.

По величине радиоактивности куски руды разделяются на кондиционные и отвальные. Продолжая падение, кусок руды проходит перед тремя воздушными клапанами, которые управляются датчиком радиометра и измерителем времени. Если радиометр зарегистрировал, что кусок является кондиционным, воздушные клапаны остаются закрытыми, и кусок падает в бункер с кондиционной рудой 6. Если кусок отвальный, импульс сжатого воздуха перебрасывает кусок через заградительную перегородку в бункер для пустой породы.

Сепаратор обеспечивает высокую производительность и точное разделение по заданной концентрации. Одновременно с пустой породой сепаратор отделяет такие нерадиоактивные предметы, как куски дерева, обломки железа и т. п.

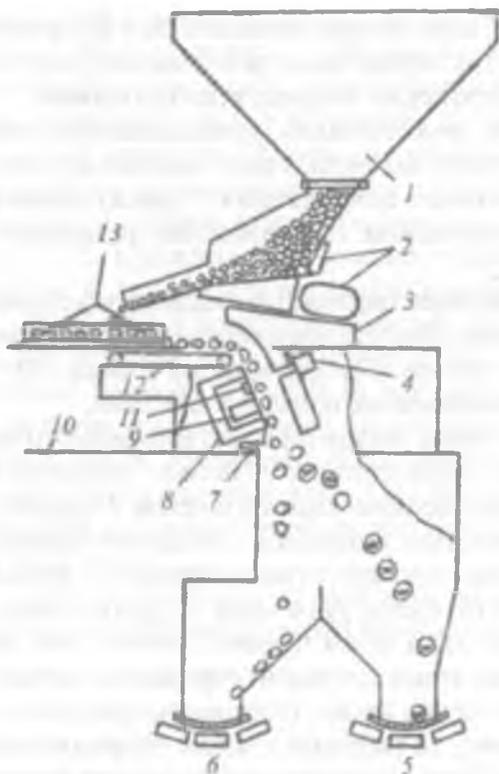


Рис. 1.5.8. Схема сепаратора на заводе в Биверлодже (Канада):
 1 – бункер; 2 – вибропитатель;
 3 – свинцовый экран;
 4 – головка фотоэлемента;
 5 – конвейер для пустой породы;
 6 – конвейер для кондиционной руды; 7 – воздушная струя;
 8 – свинцовая защита;
 9 – датчик радиометра;
 10 – рабочая площадка;
 11 – источник света (неоновая лампа); 12 – транспортер;
 13 – конический питатель

Рассмотрим конкретный пример промышленного обогащения урановой руды методом радиометрической сортировки. На руднике Буа-Нуар (Франция) обогащение начинается сортировкой руды на РКС. Руда из скипа разгружается в различные бункеры в зависимости от содержания урана.

Прибор, измеряющий радиоактивность руды, соединен также с автоматическими весами, которые вычисляют содержание урана и суммируют массу руды. После сортировки исходной руды, содержащей 0,2 % урана, получают следующие продукты: богатую руду (более 1 % урана); среднюю руду (0,25 % урана) и отвальные хвосты (менее 0,02 % урана). Среднюю руду направляют на радиометрическое обогащение. Для этого ее дополнительно дробят до класса – 120 мм, подвергают промывке и грохочению на классы: – 50+30 мм; – 80 + 50 мм; – 120 + 80 мм. Далее каждый класс подвергают радиометрической сортировке. На фабрике установлено 10 сепараторов. Выход хвостов составляет 55 %. Извлечение урана в концентрат составляет 92 %.

Радиометрическое обогащение рентабельно для некоторых комплексов руд, в частности для обогащения руд месторождения Витватерсранд (Южная Африка), содержащих уран и золото. Радиометрическому обогащению подвергается класс + 50 мм, в результате получают отвальные хвосты и концентрат, обогащенный по обоим металлам (табл. 1.5.1).

Таблица 1.5.1

Показатели радиометрического обогащения
золото – урановых руд

Продукт	Выход, %	Уран		Золото	
		Содержание, %	Извлечение, %	Содержание, г/т	Извлечение, %
Концентрат	77,75	0,0199	99,0	14,85	99,2
Хвосты	22,25	0,0007	1,0	0,39	0,8
Исходная руда	100,0	0,0156	100,0	11,65	100,0

Гравитационное обогащение. В основе метода гравитационного обогащения урановых руд лежит различие в плотности урановых минералов и минералов пустой породы.

Это позволяет производить их разделение по скорости падения в жидких средах.

Как видно из табл. 1.5.2, плотность примерно 70 % всех породообразующих минералов в несколько раз ниже, чем урановых минералов. Помимо плотности необходимо учитывать и твердость минералов. Некоторые урановые минералы (карнотит) очень мягки и в процессе дробления переходят в мелкие классы. Для них гравитационное обогащение не эффективно. Наиболее подходящие руды для гравитационного обогащения – это руды, содержащие уранинит, настуран в виде зерен, не шламующихся при измельчении. Гравитационные методы перспективны, в частности, при переработке урановых руд пегматитового типа.

Виды гравитационного обогащения для урановых руд: отсадка, концентрирование на столах, обогащение в тяжелых суспензиях и обогащение в центробежных концентраторах.

Способ отсадки заключается в разделении смеси минеральных зерен различной плотности в струе воды, движущейся в вертикальном направлении. В различных типах отсадочных машин слой минеральных зерен то разрыхляется, то уплотняется, что ведет к расслаиванию и отделению более тяжелых минералов урана от остальной

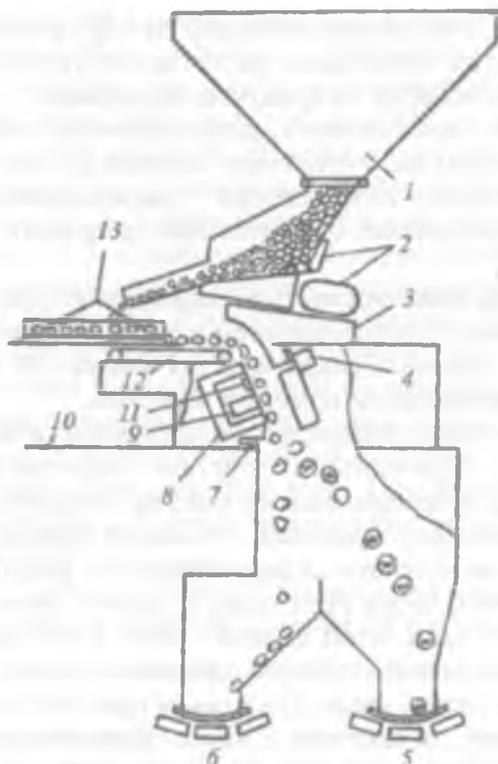


Рис. 1.5.8. Схема сепаратора на заводе в Биверлодже (Канада):
 1 – бункер; 2 – вибропитатель;
 3 – свинцовый экран;
 4 – головка фотоэлемента;
 5 – конвейер для пустой породы;
 6 – конвейер для кондиционной руды; 7 – воздушная струя;
 8 – свинцовая защита;
 9 – датчик радиометра;
 10 – рабочая площадка;
 11 – источник света (неоновая лампа); 12 – транспортер;
 13 – конический питатель

Рассмотрим конкретный пример промышленного обогащения урановой руды методом радиометрической сортировки. На руднике Буа-Нуар (Франция) обогащение начинается сортировкой руды на РКС. Руда из скипа разгружается в различные бункеры в зависимости от содержания урана.

Прибор, измеряющий радиоактивность руды, соединен также с автоматическими весами, которые вычисляют содержание урана и суммируют массу руды. После сортировки исходной руды, содержащей 0,2 % урана, получают следующие продукты: богатую руду (более 1 % урана); среднюю руду (0,25 % урана) и отвальные хвосты (менее 0,02 % урана). Среднюю руду направляют на радиометрическое обогащение. Для этого ее дополнительно дробят до класса – 120 мм, подвергают промывке и грохочению на классы: – 50+30 мм; – 80 + 50 мм; – 120 + 80 мм. Далее каждый класс подвергают радиометрической сортировке. На фабрике установлено 10 сепараторов. Выход хвостов составляет 55 %. Извлечение урана в концентрат составляет 92 %.

Радиометрическое обогащение рентабельно для некоторых комплексных руд, в частности для обогащения руд месторождения Витватерсранд (Южная Африка), содержащих уран и золото. Радиометрическому обогащению подвергается класс + 50 мм, в результате получают отвальные хвосты и концентрат, обогащенный по обоим металлам (табл. 1.5.1).

Таблица 1.5.1

Показатели радиометрического обогащения
золото — урановых руд

Продукт	Выход, %	Уран		Золото	
		Содержание, %	Извлечение, %	Содержание, г/т	Извлечение, %
Концентрат	77,75	0,0199	99,0	14,85	99,2
Хвосты	22,25	0,0007	1,0	0,39	0,8
Исходная руда	100,0	0,0156	100,0	11,65	100,0

Гравитационное обогащение. В основе метода гравитационного обогащения урановых руд лежит различие в плотности урановых минералов и минералов пустой породы.

Это позволяет производить их разделение по скорости падения в жидких средах.

Как видно из табл. 1.5.2, плотность примерно 70 % всех породообразующих минералов в несколько раз ниже, чем урановых минералов. Помимо плотности необходимо учитывать и твердость минералов. Некоторые урановые минералы (карнотит) очень мягки и в процессе дробления переходят в мелкие классы. Для них гравитационное обогащение не эффективно. Наиболее подходящие руды для гравитационного обогащения — это руды, содержащие уранинит, настуран в виде зерен, не шламующихся при измельчении. Гравитационные методы перспективны, в частности, при переработке урановых руд пегматитового типа.

Виды гравитационного обогащения для урановых руд: отсадка, концентрирование на столах, обогащение в тяжелых суспензиях и обогащение в центробежных концентраторах.

Способ отсадки заключается в разделении смеси минеральных зерен различной плотности в струе воды, движущейся в вертикальном направлении. В различных типах отсадочных машин слой минеральных зерен то разрыхляется, то уплотняется, что ведет к расслаиванию и отделению более тяжелых минералов урана от остальной

**Плотность и твердость урановых минералов
в пустой породе (по Моосу)**

Минерал	Формула	Плотность, г/см ³	Твёрдость (по Моосу)
Урановые минералы			
Браннерит	Оксиды U, Th, Ti и др.	4,5–5,3	4,5
Давидит	Оксиды U, Fe, Ti и др.	4,4	6,0
Арногит	$K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 8H_2O$	4,1	1–2
Отенит	$CaO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 12H_2O$	3,0–3,2	2
Пирохлор	$U, Na, Ca, Nb_2O_4 F$	4,3–4,9	5,0–5,5
Торбернит	$CuO \cdot 2UO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 12H_2O$	3,2–3,5	2,0–2,5
Уранинит	$xUO_2 \cdot yUO_3 \cdot zPbO$	8,0–10,6	5,0–6,0
Настуран	$xUO_2 \cdot yUO_3 \cdot zPbO$	6,5–8,0	3,5
Ураноторит	$ThO_2 \cdot SiO_2 \cdot UO_3 \cdot CaO$ и др.	4,1–4,4	4,5–5,0
Уранофан	$CaO \cdot 2UO_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 6H_2O$	3,8–4,0	2–3
Минералы пустой породы			
Боксит	$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	2,6	1,0–3,0
Гематит	Fe_2O_3	4,9–5,5	5,0–6,5
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2,2–2,4	1,5–2,0
Доломит	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	2,8–2,9	3,5–4,5
Кальцит	$CaCO_3$	2,6–2,8	3,0
Каолин	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	2,4–2,6	2,0–2,5
Кварц	SiO_2	2,5–2,8	7,0
Корунд	Al_2O_3	3,9–4,1	9,0
Полевые шпаты	$Na_2(H_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	2,5–2,6	6,0–6,5
Пирит	FeS_2	4,9–5,2	6,0–6,5

массы. Число пульсаций в современных отсадочных машинах составляет 300 — 600 импульсов в минуту. На *рис. 1.5.9* показана двухкамерная поршневая диафрагмовая машина с боковым расположением диафрагмы, применяющаяся при обогащении руд крупностью — 8 мм и содержанием твердого в пульпе 10—15 %.

Диафрагма 1 из стального листа установлена между камерами. С помощью резиновой шайбы 2 диафрагма гибко соединяется с междукамерной перегородкой 3. Движения диафрагме вправо и влево передаются штоком 4 кривошипно-шатунного механизма 5, который приводится в движение от электродвигателя 6 через клиноременную передачу и шкив 7. Упругость диафрагмы обеспечивается соединением пластинчатой пружины конца штока с междукамерной перегородкой. На определенной высоте камер 8 установлены неподвижные решета 9. Вода в подрешетное пространство подается по трубе 10. Днища камер 11 имеют пирамидальную форму (для создания самотека подрешетного продукта к выводным патрубкам).

При движении штока вперед диафрагма входит в правую камеру, передает движение подрешетной воде, в результате чего последняя поднимается через решето, разрыхляя постель (восходящий поток). Объем левой камеры в это время увеличивается, уровень воды падает, вследствие чего создается нисходящий поток, и постель уплотняется. При движении поршня назад происходят обратные явления. Число ходов диафрагмы в минуту изменяется от 300 до 600 с помощью вариатора скоростей 12. Ход диафрагмы составляет 0—30 мм. Под действием восходящих и нисходящих потоков руда делится на тяжелую и легкую фракции. Толщина естественной постели 8—9 см. Тяжелая фракция проникает через искусственную постель, собирается в пирамидальной части камер и периодически выгружается. Легкая фракция непрерывно перемещается горизонтальным потоком воды к сливному порогу и выводится из машины, чему способствует расположение решет в камерах уступом (в первой камере решета установлены выше, во второй — ниже). Расход воды при отсадке составляет 1—4 м³/т.

В промышленности также хорошо зарекомендовали себя диафрагмовые машины с расположением диафрагмы под решетом в нижней части камеры. Выпускаемые серийно диафрагмовые отсадочные машины типа МОД различаются числом камер (от 1 до 4), расположением диафрагмы, габаритами и производительностью.

Обогащение урановых руд методом отсадки проводят на фабрике в Порт-Радиуме (Канада). Здесь используют высокоскоростные отсадочные машины «Денвер», выполненные целиком из стали и состоя-

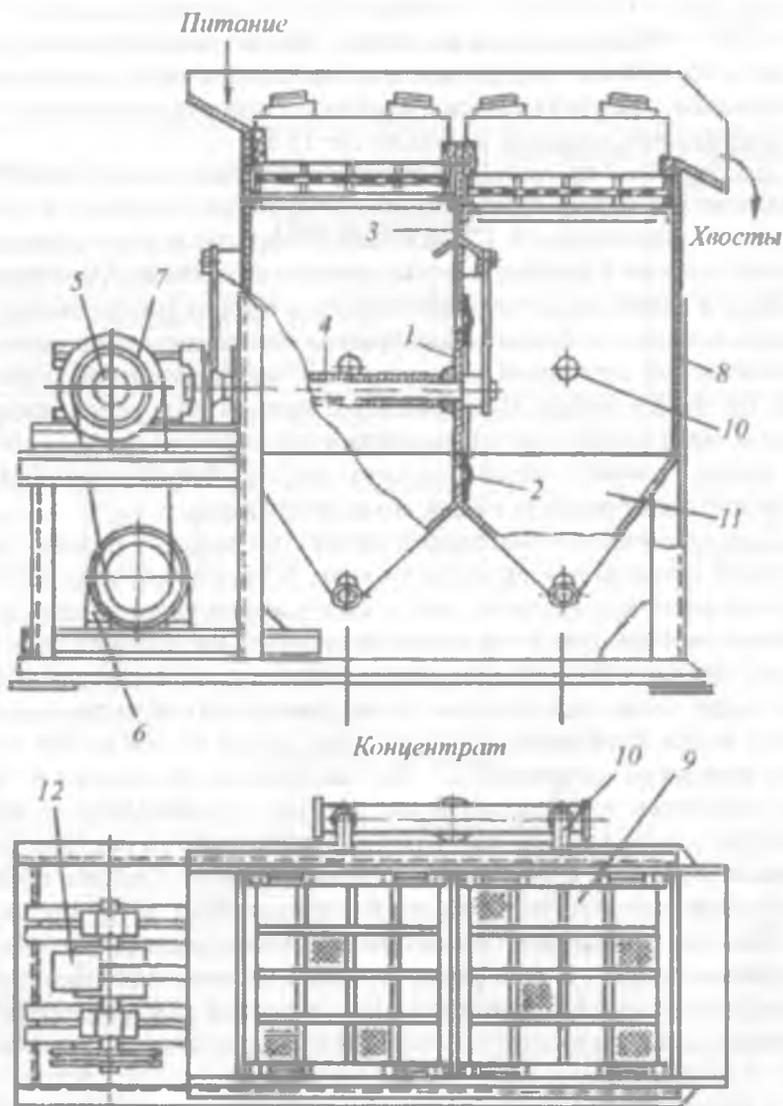


Рис. 1.5.9. Диафрагмовая отсадочная машина с боковым расположением диафрагмы

щие из двух отсеков с диафрагмами. Эти машины является аналогом рассмотренной выше двухкамерной поршневой диафрагмовой машины (см. рис. 1.5.9). Исходная руда поступает в цех дробления, где на рудосортировочном конвейере отбирают штучные куски руды. Для

контроля над сортировочной лентой установлен радиометрический прибор. Руда, дробленая до класса — 9,5 мм, поступает в бункер, а затем на грохочение на классы: — 9,5 + 4,7; — 4,7 + 2,4 и — 2,4 мм. Первые два класса (их выход составляет 85 % от исходного) обогащают в отсадочных машинах (рис. 1.5.10).

Хвосты обезвоживают, измельчают в стержневой мельнице и возвращают в начало процесса обогащения. Класс — 2,4 мм направляют в гидравлический классификатор, пески которого обогащают в отсадочных машинах.

Слив классификатора обезвоживают вначале в чашечном классификаторе, а затем — в сгустителе. Пески чашечного классификатора поступают в шестикамерный гидравлический классификатор; крупные фракции обогащают в отсадочных машинах, а мелкие из последних двух камер направляют на выщелачивание.

Хвосты отсадочных машин обезвоживают, измельчают и после повторной классификации обогащают в отсадочных машинах. Слив второго гидравлического классификатора сгущают, шламы направляют на выщелачивание, а пески — на флотацию для удаления медных минералов, мешающих процессу выщелачивания. Хвосты флотации направляют в цех выщелачивания.

Концентрационные столы используют для обогащения продукта, крупность зерен которого меньше 0,5 мм. В этом случае разделение минеральных зерен по плотности происходит в струе воды на плоской, слегка наклоненной (по диагонали) поверхности стола, снабженной нарифлениями. Поверхность стола покрыта резиной или линолеумом. Нарифления выполнены из деревянных планок и укреплены на верхней части деки (рис. 1.5.11).

Стол совершает возвратно-поступательные движения с числом качаний 210 — 280 в 1 мин и амплитудой колебания 12 — 25 мм. Пульпа, содержащая 15 — 30 % твердого, подается в верхнюю часть стола. По всей длине деки стол орошается водой. Разделение легких и тяжелых минералов обусловлено движением стола параллельно нарифлениям, а также вихревым движением воды перпендикулярно нарифлениям.

Концентрационные столы и отсадочные машины часто используют в схемах обогащения урановых (а также золотосодержащих) руд совместно, комбинация этих аппаратов хорошо дополняет друг друга. На рис. 1.5.12 приведена схема гравитационного обогащения урано — серебряных руд месторождения Эльдorado.

Гравитационные методы обогащения пригодны и для переработки богатых ураном (0,5 — 1% U) силикатных руд. На рис. 1.5.13 приве-

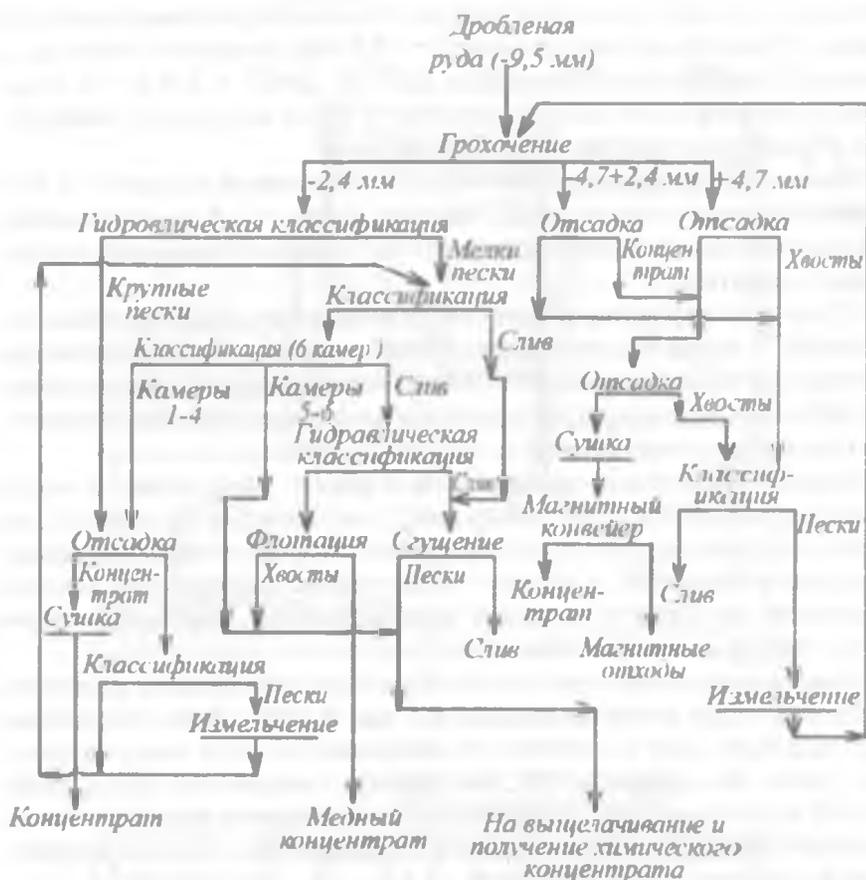


Рис. 1.5.10. Схема обогащения урановой руды с применением отсадки (завод в Порт-Радуме, Канада)

дана схема гравитационного обогащения силикатных урановых руд, действующая на одном из заводов в Южной Африке. По этой схеме получают три продукта: гравитационный концентрат, пески и шламы. Каждый из полученных продуктов перерабатывается отдельно. В данном случае раздельное выщелачивание снижает расход серной кислоты.

Обогащение в тяжелых суспензиях — метод, нашедший широкое применение в технологии обогащения урановых руд. Этот метод применим для тех случаев, когда урановые минералы связаны с тяжелыми минералами — ильменитом, гематитом и др. Урановые минералы, имеющие низкую плотность, что препятствует разделению на отса-

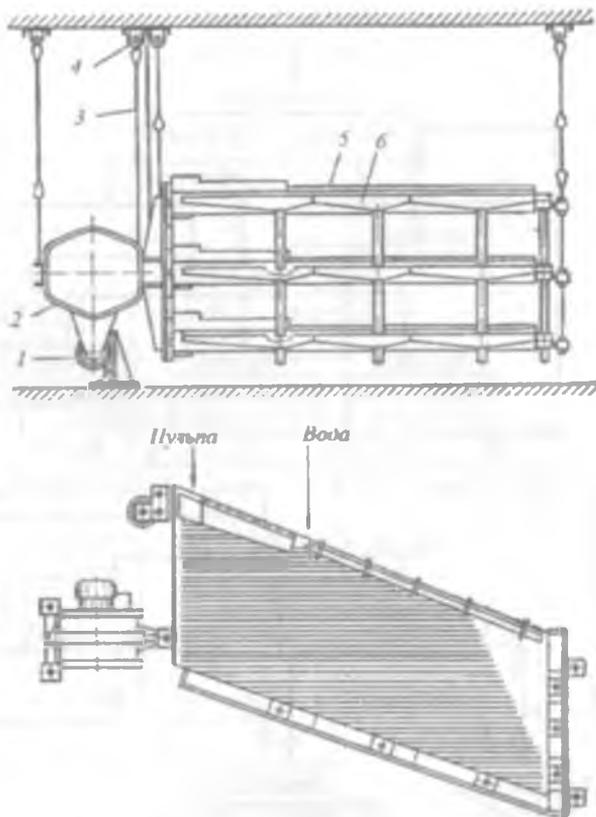


Рис. 1.5.11. Концентрационный стол СК - 22:
 1 - электродвигатель; 2 - приводной механизм; 3 - подвеска;
 4 - блок; 5 - дека; 6 - сборный желоб для продуктов

дочных машинах и концентрационных столах, могут быть с достаточной эффективностью обогащены в тяжелых суспензиях. Этот метод рентабелен, если с помощью его возможно удаление более 20—30 % пустой породы в отвал.

При обогащении в тяжелых суспензиях (в тяжелых средах) используют тонкодисперсные ($- 45 \text{ мкм}$) водные суспензии галенита (PbS), ферросилиция (Fe_2Si), магнетита (Fe_3O_4) и др.

В технологии обогащения урановых руд обычно применяют магнетитовые суспензии плотностью $2,5 \text{ г/см}^3$. Из табл. 1.5.3 видно, что при обогащении различных типов урановых руд в магнетитовой суспензии, наилучшие показатели достигаются при обогащении руды типа А.

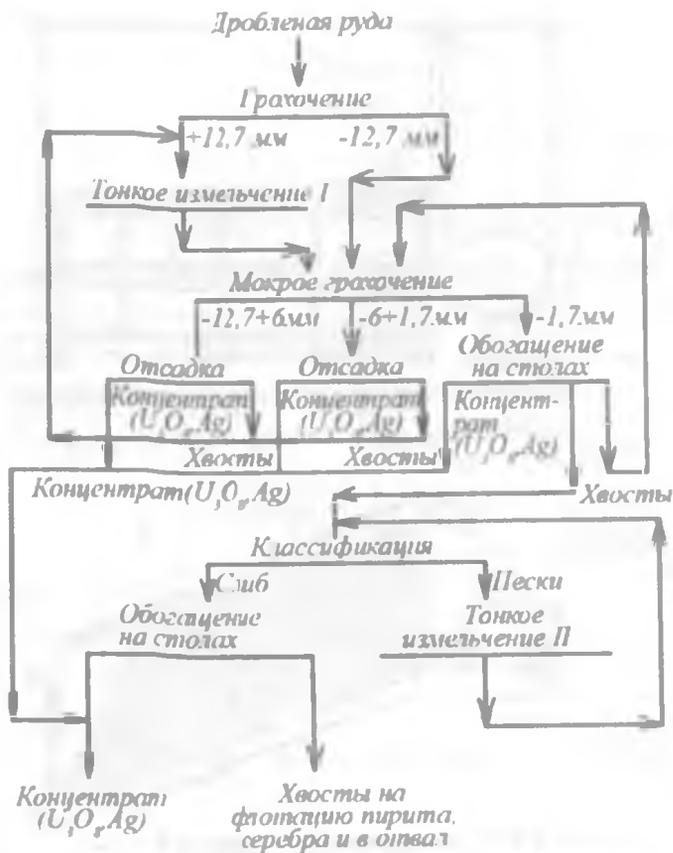


Рис. 1.5.12. Схема гравитационного обогащения урано-серебряных руд месторождения Эльдorado

Таблица 1.5.3

Обогащение различных типов урановых руд в магнетитовой суспензии

Руда	Содержание урана в руде, %	Извлечение урана, %	Выход концентрата, %	Содержание урана в концентрате, %	Содержание урана в хвостах, %
А	0,1	83	22	0,38	0,022
Б	3,0	95	43	6,65	0,26
В	0,05	58	13	0,22	0,024



Рис. 1.5.13. Схема гравитационного обогащения силикатных урановых руд

Размер зерен руды в процессе обогащения составляет от 2–3 до 100 мм. Для некоторых урановых руд наиболее эффективно процесс обогащения протекает при крупности частиц от 0,3 до 1,7 мм. При тонине помола ниже 0,2 мм разделение по плотности в тяжелых суспензиях вообще невозможно. Аппаратурно процесс обогащения в тяжелых суспензиях оформляется с применением конусов для статических условий, и с использованием гидроциклонов, если процесс проводят в динамических условиях.

Конусные сепараторы (рис. 1.5.14) имеют диаметр основания конуса от 1,8 до 6 м и соответственно рабочий объем от 3 до 84 м³.

Сепаратор состоит из металлического корпуса 1, на котором укрепляется рама 2 с приводом 3, пультом управления 4, мешалки 5. Мешалка вращается со скоростью около 2 об/мин для поддержания стабильности суспензии. Обогащаемый материал подается в верхнюю часть конуса. К нижней конической части сепаратора подсоединен аэролифт 6, в трубу которого подается снизу сжатый воздух. Аэролифт служит для подъема осевшей в конусе тяжелой фракции и суспензии на грохот 7 для частичного отделения тяжелой фракции от суспензии. Последняя возвращается в процесс по трубе 8. Легкая фракция выгружается через верх сепаратора на специальный лоток и удаляется из аппарата.

В гидроциклонах разделение минеральных зерен по плотности (и по крупности) достигается за счет центробежных сил. Корпус гидроциклона (рис. 1.5.15) состоит из верхней короткой цилиндрической части 1 и удлиненного конического днища 2. Пульпа подается тангенциально через штуцер 3 в цилиндрическую часть 1 корпуса и приобретает интенсивное вращательное движение. Под действием центробежных сил наиболее тяжелые минералы (а при разделении пульпы по крупности — наиболее крупные частицы) перемещаются к стенкам аппарата и концентрируются во внешних слоях вращающегося потока, затем они движутся по спиральной траектории вдоль стенок гидроциклона вниз к штуцеру 4, через который отводятся в виде сгущенной суспензии. Наиболее легкие минералы движутся во внутреннем спиральном потоке вверх вдоль оси аппарата и удаляются через патрубок 5, укрепленный на перегородке 6, и далее через патрубок 7.

Рассмотрим примеры промышленного применения метода обогащения урановых руд в тяжелых суспензиях. На обогатительной фабрике «Квантроп» (Швеция) обогащению в тяжелых суспензиях подвергают урансодержащие сланцы, с целью отделения их от известняка (рис. 1.5.16). Сланцы, поступающие на фабрику, содержат 0,0235 % урана в тонкодисперсном состоянии. Поступающий из карьера на обогатительную фабрику сланец, содержащий 10 % известняка (плотность CaCO_3 2,7 г/см³) подвергают дроблению и грохочению. Материал крупностью — 120 + 10 мм обогащают в тяжелых суспензиях плотностью 2,5 г/см³. В качестве тяжелой суспензии применяют магнетит. Легкий (всплывший) продукт — сланцевый концентрат — имеет плотность 2,2 — 2,4 г/см³. Магнетит отделяют от тяжелой фракции (известняка) промывкой на грохоте и вновь возвращают в процесс.

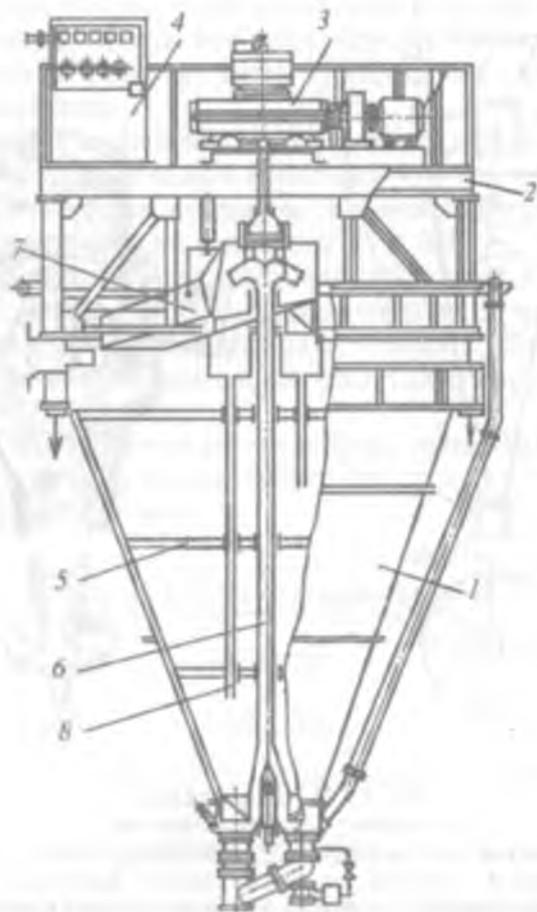


Рис. 1.5.14. Конусный сепаратор

Тяжелую фракцию (известняк) плотностью $2,65 - 2,8 \text{ г/см}^3$ направляют в отвал. Из легкой фракции магнетит удаляют на другом промывочном грохоте, а обогащенный сланец дробят в конусных дробилках, измельчают до $- 4 \text{ мм}$ в стержневых мельницах.

Удаление известняка (30 %) резко снижает расход серной кислоты при последующем выщелачивании уранового продукта.

На обогатительной фабрике «Палабора майнинг» в ЮАР обогащению в тяжелых суспензиях подвергают хвосты медной обогатительной фабрики, с целью извлечения тяжелых минералов урана, тория и циркония. Обогащение осуществляют в конусах, обеспечивающих 40–50-ти кратное концентрирование фракции тяжелых минералов. В ка-

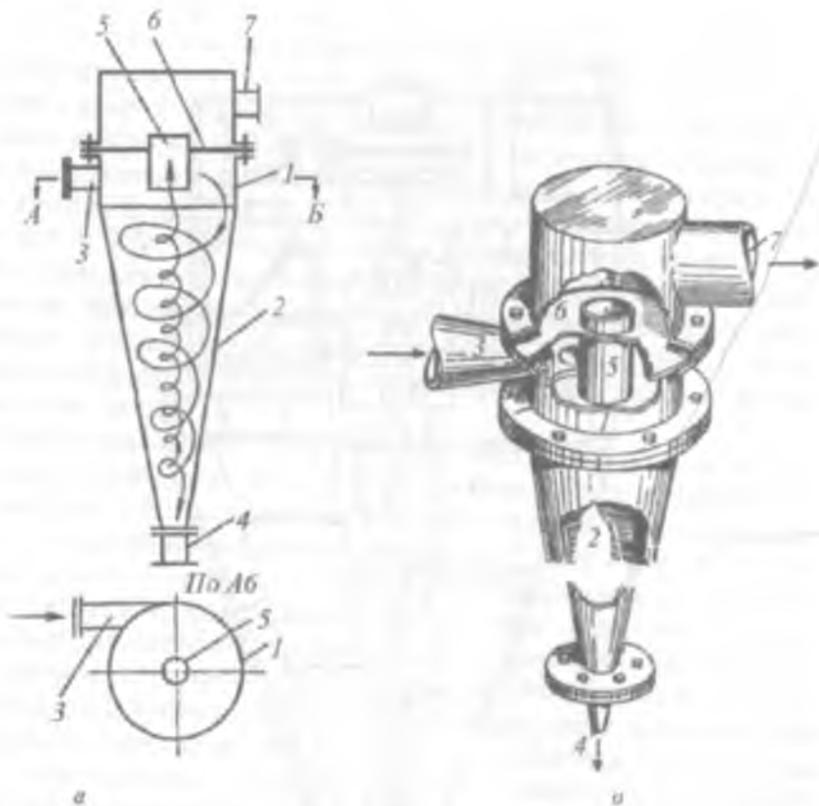


Рис. 1.5.15. Гидроциклон:

а) — схема; б) — общий вид.

1 — цилиндрическая часть корпуса; 2 — коническое днище; 3 — штуцер для подачи суспензии; 4 — штуцер для вывода тяжелой фракции; 5 — патрубок; 6 — перегородка; 7 — штуцер для вывода легкой фракции

честве тяжелой суспензии используют магнетит. Регенерацию магнетита проводят с помощью магнитных барабанных сепараторов. Получают два ценных продукта: уранториевый концентрат (5 % U и 14 % Th) и бадделитовый концентрат, содержащий до 65 % ZrO₂. Извлечение урана в концентрат достигает 98 — 99 %.

Обогащение в тяжелых суспензиях применимо и к урансодержащим фосфоритам. При их обогащении образуются отвальные хвосты (выход 25 — 30 %) с содержанием U 0,002 % и P₂O₅ 1,5—2,5 %, и фосфоритовый концентрат. Концентрат направляют на производство аммофоса с попутным извлечением урана.

Флотационное обогащение урановых руд. Флотация (означает: всплывание) основана на прилипанию частиц несмачивающихся ми-

нералов к пузырькам воздуха при аэрации пульпы и вынесении их этими пузырьками воздуха из объема пульпы на поверхность. Частицы смачиваемых минералов остаются в пульпе. Понятно, что плотность минералов не имеет значения — флотироваться могут и тяжелые, и легкие минералы.

Тонина помола и степень вскрытия минералов имеют важное значение. Для удовлетворительной флотации необходимо примерно 75%-ное вскрытие рудных минералов. Оптимальное содержание твердого в пульпе при флотации составляет 25 — 30 %.

Флотацию минералов и руд урана применяют в следующих случаях:

— флотация непосредственно из руды собственно урановых минералов (уранинита, настурана, давидита, тухолита, карнотита и др.) или носителей урана (фосфоритов, сланцев) с получением в камерном продукте отвальных хвостов;

— флотация карбонатов и других минералов породы, содержащих вредные примеси, с получением в камерном продукте уранового концентрата (обратная флотация);

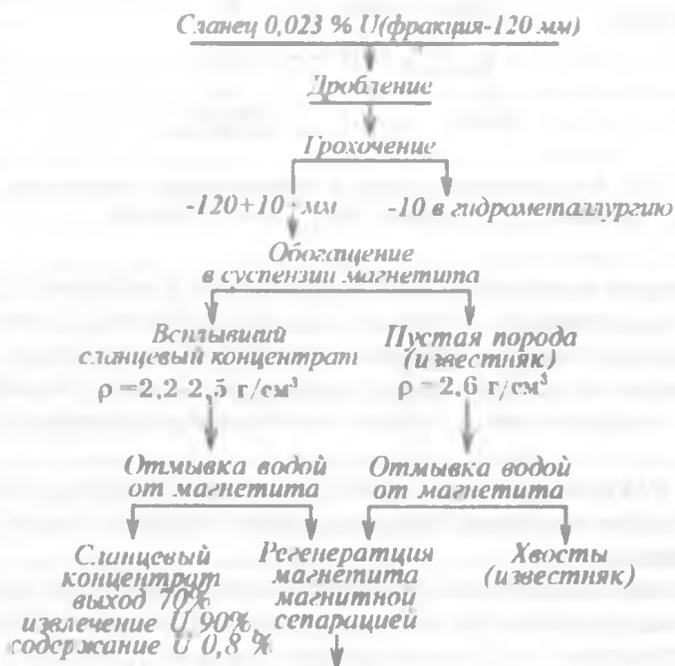


Рис. 1.5.16. Схема обогащения ураносодержащих сланцев в тяжелых суспензиях на обогатительной фабрике «Квантрон» (Швеция)

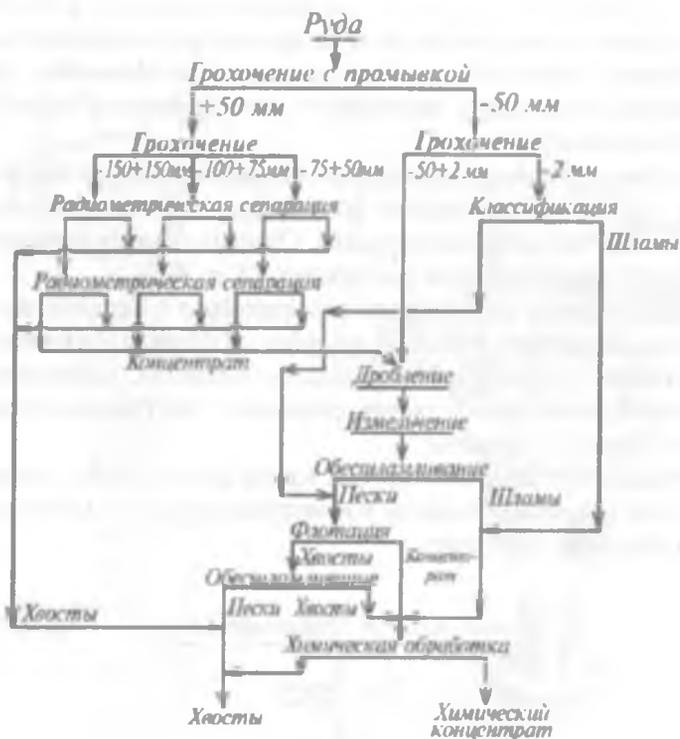


Рис. 1.5.17. Технологическая схема комбинированного обогащения урановых руд на руднике Буа – Нуар (Франция)

– при тонком вкраплении и рассеянии урана в карбонатах, силикатах и других минералах породы – для флотационного разделения их с целью последующей гидрометаллургической переработки;

– извлечение из комплексных урановых руд других ценных компонентов – сульфидов меди, свинца, пирита с вкраплениями золота и т.д.).

На рис. 1.5.18 приведена комплексная схема обогащения урановых руд с применением радиометрического, гравитационного и флотационного процессов.

В этой схеме используется прямая селективная флотация урана из бедных промежуточных продуктов радиометрической сортировки. Пески с крупностью – 0,12 мм направляют на флотацию, где в качестве флотореагентов используется олеиновая кислота, ксантогенат калия и жидкое стекло. Результаты флотационного обогащения приведены в табл. 1.5.4.

Показатели флотационного обогащения урановой руды

Продукт	Выход, %	Содержание U, %	Извлечение U, %
Флотоконцентрат	31	0,15	85
Хвосты	69	0,012	15
Исходная руда	100	0,055	100

Прямая селективная флотация урановых руд применялась и при флотации минерала парсонсита – фосфата урана и свинца (урановый рудник во Франции). Вмещающие породы были представлены кварцем и глинистыми минералами. Флотационный процесс проводился при следующих условиях: содержание твердого в пульпе 30 %; pH 7; расход олеиновой кислоты 500 г/т руды; продолжительность флотации на первой стадии 10 мин, на второй – 15 мин. Извлечение урана во флотоконцентрат достигало 80 %; содержание урана в хвостах – 0,002 %.

Прямую селективную флотацию урановых минералов используют в комбинированной схеме обогащения руд месторождения Радиум – Хилл (Австралия). Уран в руде представлен давидитом и браннеритом; вмещающие породы – кварц, ортоклаз, гематит и др. Содержание урана в руде находится в пределах 0,05 – 0,45 %. Измельченную руду сперва обогащают в тяжелой суспензии; хвосты сбрасывают в отвал, концентрат дополнительно измельчают и вместе со шламовой частью исходной руды направляют на флотацию. Флотореагентами служат дизельное топливо, жирные кислоты и др. В результате комбинированного обогащения получается концентрат с содержанием U 0,85 %, степень сокращения равна 6, извлечение урана в концентрат составляет 70 – 80 %.

Рассмотрим пример использования флотации урана из хвостов золотоизвлекательной фабрики «Витватерсранд» (ЮАР). По принятой на этой фабрике технологической схеме (рис. 1.5.18) хвосты, содержащие тысячные доли процента урана в виде тонковкрапленного тухолита и уранинита и около 1–1,5 % сульфидной серы в виде пирита поступают на кондиционирование. Кондиционирование проводят путем цианирования хвостов (доизвлекают золото) и промывки пульпы от цианидов. Далее пульпу подкисляют до pH 5 – 5,5 и флотируют сульфиды смесью ксантогената и аэрофлота. В результате этих операций получают уран-сульфидный концентрат, который на-



Рис. 1.5.18. Технологическая схема флотационного обогащения уран – пиритных хвостов золотоизвлекательной фабрики «Витватерсрад» (ЮАР)

правляют на выщелачивание урана серной кислотой. Маточники выщелачивания урана после кондиционирования направляют на флотацию пирита. Пиритный концентрат используют для производства серной кислоты. В табл. 1.5.5 приведены показатели флотационного обогащения золото-урано-пиритной руды.

На заводе «Биверлодж» (Канада) урансодержащую руду предварительно подвергают флотации для выделения сульфидных минералов молибдена, железа и др. Хвосты флотации направляют на содовое автоклавное выщелачивание урана. Предварительное удаление сульфидов привело к значительному сокращению расхода соды.

В Австралии при переработке руд месторождения Рам – Джангл (рис. 1.5.19) напротив, сначала из руды выщелачивают серной кислотой уран, а из кека после выщелачивания флотируют сульфиды меди.

Показатели флотационного обогащения золота —
урана — пиритной руды

Операция	Продукт	Выход, %	Содержание			Извлечение, %		
			U, %	Au, г/т	S, %	U	Au	S
Коллективная флотация	Концентрат	6,4	0,046	60,0	15,57	38,2	57,2	90,7
	Хвосты	93,6	0,0051	3,07	0,16	61,8	42,8	9,3
	Питание	100,0	0,0077	6,7	1,10	100,0	100,0	100,0
Пиритная флотация	Концентрат	8,3	0,0213	133,0	39,17	36,4	66,3	86,3
	Хвосты	91,7	0,0035	6,15	0,57	65,4	33,7	13,7
	Питание	100,0	0,0051	16,8	3,78	100,0	100,0	100,0

Дело в том, что в рудах этого месторождения медь содержится в виде сульфидных и окисленных минералов, а уран — в виде урановой смолки.

При выщелачивании урана серной кислотой с пиролюзитом окисленная медь наряду с ураном полностью переходит в раствор, а сульфидная медь остается в осадке.

Из растворов уран сорбируют анионитом. Медь, находящаяся в катионной форме, остается в маточниках сорбции; ее извлекают из раствора цементацией железным скрапом с получением концентрата цементной меди.

Сульфиды меди, оставшиеся в кеке от выщелачивания урана, флотировать с получением сульфидного медного концентрата. Предварительная сернокислотная обработка руды удаляет с поверхности сульфидов пленки оксидов, что значительно улучшает их флотацию. Из руды, содержащей 0,2 — 0,3 % меди, извлекают около 90 % меди в концентрат. Извлечение урана из руды с содержанием 0,3 — 0,5 % U, составляет 95 %.

Аппаратурно процесс флотации решается с использованием *флотационных машин*. Основным назначением флотомашин являются:

- обеспечение необходимого перемешивания пульпы с целью поддержания минеральных частиц во взвешенном состоянии;
- насыщение пульпы тонкими пузырьками воздуха (азрация) для подъема минеральных частиц в пенный слой;

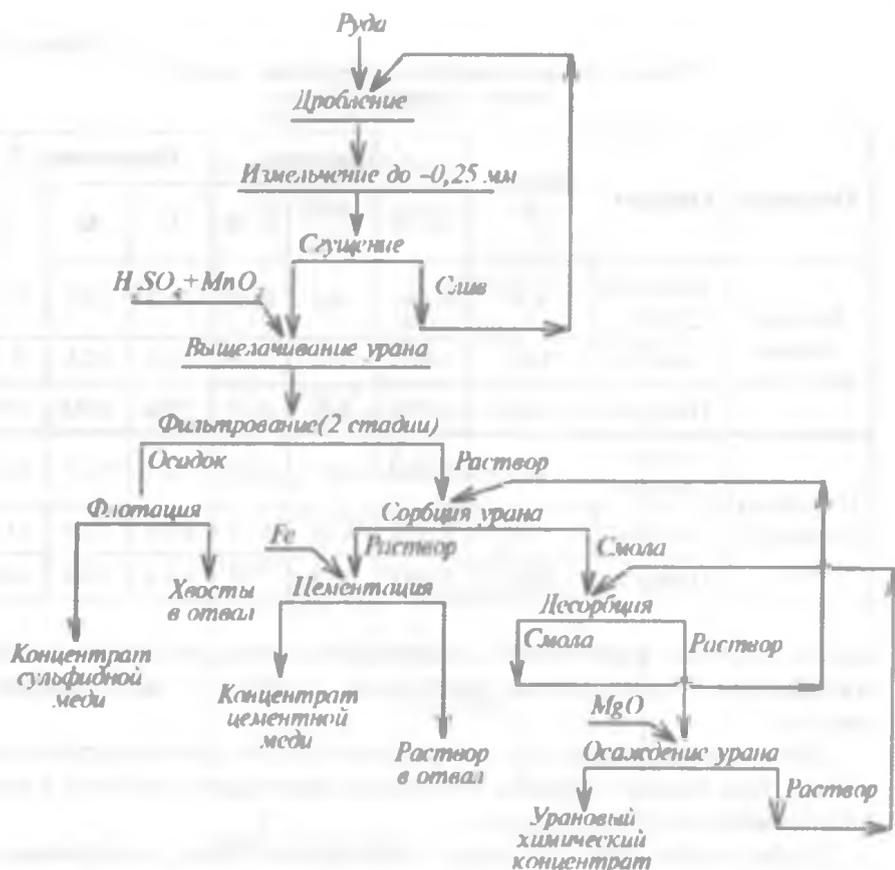


Рис. 1.5.19. Схема переработки медно-урановых руд месторождения Рам — Джангл (Австралия)

— отстаивание минерализованной пены, образовавшейся на поверхности пульпы, с целью самопроизвольного удаления из нее механически увлеченных зерен минералов пустой породы.

При этом должна быть непрерывная раздельная выгрузка из машины пенного и камерного продуктов.

Флотационные машины состоят из четного числа отдельных камер. В зависимости от характера перетока пульпы из камеры в камеру они подразделяются на прямоточные, когда между отдельными камерами отсутствует межкамерные перегородки, и всасывающие, когда из одной камеры в другую пульпа подается принудительно, в результате создания импеллером гидравлического разряжения.

В зависимости от способов перемешивания и аэрации пульпы флотационные машины подразделяются на механические, пневмомеханические и пневматические.

В настоящее время мировые производители флотационных машин предлагают широкий ассортимент аппаратов, в том числе флотомашин с самоаэрацией (не требуется воздухоудовка), с радиальными желобами (увеличивается фронт разгрузки пенного продукта), а также флотомашин с принудительной подачей воздуха и высокой степенью его диспергирования. На *рис. 1.5.20 а* показана крупнейшая в мире флотомашина с камерой объемом 257 м³, а на *рис. 1.5.20 б* — общий вид цеха флотации.

Рассмотрим результаты некоторых исследований по флотации урановых минералов.

В Кингстонском университете изучали флотационное извлечение урановых минералов из промышленных урановых руд. Уранинит, ураноторит, эвксенит, фергусонит были извлечены флотацией на 85 — 98 % в концентраты, содержащие от 0,2 до 6 % U₃O₈ из проб руды с содержанием 0,1 % U₃O₈.

В качестве собирателей применяли олеиновую кислоту или нефтяной сульфонатный продукт. Флотацию минералов, содержащих только уран или торий (уранинит, ураноторит), проводили в щелочной среде с жидким стеклом в качестве подавителя минералов пустой породы. Танталониобаты, содержащие уран, флотировались только в кислой среде при использовании в качестве подавителей пустой породы кремнефтористого натрия.

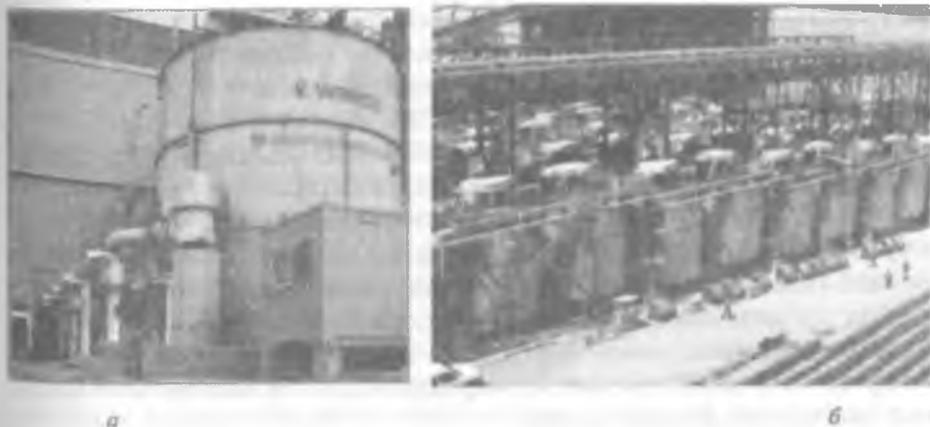


Рис. 1.5.20. Крупнейшая в мире флотомашина (*а*);
общий вид цеха флотации (*б*)

Исследованиями установлено, что уранинит, настуран, танталониобаты урана, урановые слюдки хорошо флотируются жирными кислотами в слабокислой среде (рН 4-6).

Уранинит и настуран флотировали жирными кислотами и их мылами в умягченной воде с применением избирательно действующих подавителей минералов породы. При флотации настурана лучшие результаты были получены с собирателями типа кислых алкилфосфатных эфиров. При флотации промышленных кварцево-полевошпатовых руд, содержащих настуран, для подавления минералов породы применяли сернистый натрий и жидкое стекло как на основной, так и на перечистой флотации. Флотацию настурана проводили в умягченной воде после обесшламливания, а для руды, содержащей карбонаты, — после флотации последних.

Результаты лабораторных исследований по флотации двух проб руды были следующие: содержание урана в руде 0,047 и 0,175 %, в концентратах — 1,5 и 3,2 % при извлечении 88,1 и 94,6 % соответственно; выход концентратов составил 2,73 и 5,2 %.

Изооктилфосфат натрия практически полностью извлекает в пенный продукт настуран. При флотации руды, сложенной слюдистыми сланцами, частично окварцованными и гематизированными, с содержанием 0,24 % урана, 45 % кварца, 32 % слюды, 8 % хлорита, 5 % полевых шпатов, 5 % карбонатов и до 1,5 % пирита и других сульфидов, в концентрат, содержащий 11,7 % урана, извлекается 86,4 % урана и в промпродукт, содержащий сростки настурана, извлекается 8 % урана. Перед флотацией урана из руды сначала флотировали сульфиды; хвосты сульфидной флотации обесшламливали. Лучшие результаты можно получить, если применять дробную дозировку собирателя (1,5—2,0 кг/т) при расходе реагента-регулятора ДШ от 1 до 3 кг/т, флотацию проводить в слабокислой среде при рН 3,3—3,6 и содержании твердого в пульпе около 14 %.

В заводской лаборатории на фабрике «Рам-Джангл» (Австралия) флотировали дивидит — урансодержащий титанат железа с содержанием до 9 % U_3O_8 и 50 % TiO_2 . Флотацию проводили в морской воде с применением анионных реагентов для удаления оксидов железа и титана. Для флотации шламов применяли эмульсию, состоящую из легких погоннов смолы и нефти, а в качестве второго компонента — олеиновой кислоты, соснового масла или крезола, совместно с эмульгатором типа олеата натрия, сульфонируемого касторового масла или нафтилсульфоната натрия.

Проводились исследования и флотации карбонатных руд. Получали пенный продукт с содержанием 60—75 % $CaCO_3$, с потерей в них

около 10–15 % урана, тогда как в хвосты флотации извлекают 85 % урана (обратная флотация), причем в них содержится только 1–2 % CaCO_3 .

При исследовании флотационных свойств тухолита установлено, что ионы UO_2^{2+} , содержащиеся в растворе, и соли жирной миристиновой кислоты при pH 3,9–4,6 образуют нерастворимые мыла на поверхности урановых минералов.

При исследовании флотации тухолита из канадских руд при pH 4 применяли смесь льняного масла, реагента Широкоп и монодиоктилортофосфорной кислоты. В щелочной среде тухолит флотировали реагентом неофат 42-12, содержащим 45 % олеиновой и 38 % линолевой кислот.

При флотации отенитовых руд Маунт-Спокейн (США) наиболее эффективным собирателем для отенита оказались жирные кислоты насыщенного ряда, в частности стеариновая кислота при подогреве в присутствии углеводородных растворителей. При флотации применяли эмульсию, состоящую из 1 части стеариновой кислоты, 1 части олеата натрия, 1,2 части керосина и 100 частей горячей воды. Установлено, что плохо флотируется отенит из разложившихся аргиллитовых руд, содержащих железистые шламы и разрушенную биотитовую слюду, лучше флотируется руда с каолинизированным полевым шпатом.

1.6. Гидрометаллургическая переработка уранового сырья

1.6.1. Основные понятия и сведения о процессах выщелачивания

Выщелачивание — процесс избирательного извлечения одного или нескольких ценных компонентов из руды, рудного концентрата или полуфабриката в водный раствор. Наиболее широкое распространение процесс выщелачивания нашел в гидрометаллургии и геотехнологии таких металлов, как золото, уран, молибден, скандий, медь и др. Для извлечения неметаллов этот процесс также эффективно используется. Примером может служить выщелачивание фосфора из фосфоритов или серы из пирита.

Выщелачивание — гетерогенный процесс, в котором участвуют по меньшей мере две фазы: твердое вещество и раствор. При участии в процессе выщелачивания в качестве окислителя или восстановителя газа, гетерогенный процесс становится трехфазным: твердое тело — жидкость — газ.

В зависимости от характера физико-химических процессов, протекающих при выщелачивании, различают следующие его виды. Простое растворение — процесс, не сопровождающийся химической реакцией, например, водное растворение каменной соли (NaCl). Выщелачивание с химической реакцией — это процесс, в результате которого компонент, присутствующий в исходном сырье в составе малорастворимого соединения, переходит в хорошо растворимую форму. Это наиболее распространенный вид выщелачивания.

В зависимости от химической природы выщелачивающего раствора (растворителя) процессы выщелачивания подразделяют на водные, щелочные, карбонатные, кислотные и цианидные.

В зависимости от характера электрохимических процессов, протекающих при выщелачивании, различают следующие его виды. Процесс, протекающий без изменения валентности участвующих в реакции компонентом, например, выщелачивание алюминия из бокситов или вольфрама из шеелита. Процесс, протекающий по окислительно-восстановительному механизму, например, цианидное выщелачивание золота.

По методу контактирования твердой и жидкой фаз процессы выщелачивания разделяют на агитационные и перколяционные. При агитационном выщелачивании производится совместная агитация (перемешивание) смеси измельченного материала и выщелачивающего раствора. Перемешивание осуществляют либо электромеханической мешалкой в реакторе, либо воздухом с использованием эрлифтного устройства в пачуке. При перколяционном выщелачивании слой руды остается неподвижным, а выщелачивающий раствор просачивается через слой рудного материала. Процессы, подобные перколяции, проходят в случае кучного (КВ) и подземного выщелачивания (ПВ).

По характеру загрузки (во времени) твердого вещества и жидкости различают периодический и непрерывный процессы выщелачивания. При периодическом режиме производят разовую загрузку реагирующих веществ в аппарат и после определенного времени контакта фаз пульпу выгружают. При непрерывном режиме осуществляется непрерывная подача в аппарат или систему аппаратов исходных веществ и непрерывная выгрузка продуктов выщелачивания.

Термодинамика реакций, протекающих при выщелачивании, определяется изменением энергии Гиббса (ΔG^0) и связанной с ним константой равновесия реакции (K_p). Необходимые для расчета значения энтропии (ΔS^0) и энтальпии (ΔH^0) исходных веществ и продуктов реакции можно найти в справочниках. Следует только учитывать изменения термодинамических функций растворения, гид-

ратации и образования кристаллической решетки. При больших отрицательных значениях ΔG^0 (более 42 кДж/моль) константа равновесия очень велика и реакция практически необратима, что характерно для большинства реакций выщелачивания ценных компонентов из минерального сырья.

Кинетика процесса выщелачивания — это кинетика гетерогенного процесса, и скорость его определяется самой медленной из следующих его стадий:

1) диффузионный перенос реагента к поверхности твердой фазы через слой жидкости, примыкающей к поверхности;

2) диффузионный перенос реагента через слой твердого продукта, образовавшегося в результате реакции;

3) химическая реакция на поверхности выщелачиваемого вещества;

4) диффузионный перенос растворенного вещества от поверхности реакции через слой твердого продукта реакции;

5) диффузионный перенос растворенного продукта реакции через слой жидкости, примыкающей к поверхности твердой фазы.

В том случае, когда выщелачивание протекает без образования новой твердой фазы, стадии 2 и 4 исключаются.

В гидрометаллургии и геотехнологии скорость химической реакции лимитирует суммарную скорость выщелачивания лишь в сравнительно ограниченном числе случаев, в частности при переработке весьма упорных руд. Для большинства руд лимитирующая стадия процесса — диффузия выщелачивающих реагентов из объема раствора к поверхности минералов. В этом случае скорость процесса выщелачивания описывается известным уравнением диффузии

$$dQ/dt = DS dC/dx,$$

где dQ/dt — скорость диффузии, количество реагента (Q), продифундировавшего к поверхности соприкосновения фаз (S) за время dt ; D — коэффициент диффузии; dC/dx — градиент концентрации.

Градиент концентрации dC/dx может быть выражен разностью концентраций реагента на граничных поверхностях диффузионного слоя, отнесенных к толщине слоя

$$dC/dx = (C_1 - C_2)/\delta,$$

где C_1 — концентрация в объеме пульпы; C_2 — концентрация на внутренней поверхности; δ — толщина диффузионного слоя.

В это уравнение не входит значение скорости самой химической реакции взаимодействия растворяемого вещества и растворителя (она

предполагается достаточно большой), оно характеризует только процесс, полностью определяемый диффузией.

Значения коэффициентов диффузии зависят от величины зарядов ионов, при этом для внутренней диффузии D всегда меньше, чем для внешней диффузии (табл. 1.6.1).

Таблица 1.6.1

Значения D (порядок) для внешней и внутренней диффузии

Ионы	D , см ² /сек	
	внутренняя диффузия	внешняя диффузия
Одновалентные	$10^{-6} - 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7} - 10^{-5}$
Двухвалентные	$10^{-7} - 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8} - 10^{-6}$
Трёхвалентные	$10^{-8} - 10^{-9}$	$10^{-7} - 10^{-5}$

Рассмотрим влияние основных факторов, влияющих на скорость и полноту извлечения ценных компонентов при выщелачивании. Важнейшим фактором является температура. Зависимость константы скорости химической реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса

$$\ln k_p / dT = E / RT^2,$$

где k_p — константа скорости реакции; E — энергия активации, Дж/моль; T — абсолютная температура, °K; R — газовая постоянная, равная 8,3143 Дж/моль · град.

Температура как таковая не входит в обобщенное уравнение скорости процесса, однако коэффициент диффузии прямопропорционально зависит от температуры согласно уравнению Стокса-Эйнштейна:

$$D = RT/N \cdot 1/3\eta r,$$

где R — газовая постоянная, равная 8,3143 Дж/моль · град; N_A — число Авагадро, $6,02252 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; T — абсолютная температура, °K; η — вязкость среды, Н·с/м²; r — радиус частиц, м.

Если температурный коэффициент скорости химической реакции $\gamma_x = 2-4$ (т.е. при повышении температуры на 10 °C скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза), то температурный коэффициент скорости диффузионного процесса $\gamma_D = 1,1-1,4$ (т.е. для диффузионного процесса повышение температуры на 10 °C увеличивает скорость процесса всего в 1,1-1,4 раза).

Если энергия активации процесса выщелачивания равна 5–20 кДж/моль, то процесс протекает в диффузионной области. Если энергия активации равна 50–200 кДж/моль, то процесс выщелачивания протекает в кинетической области.

Тонина помола, увеличивающая поверхность соприкосновения фаз (S), влияет положительно на скорость процесса. (Следует учитывать, что реакционная поверхность частиц складывается не только из внешней поверхности, но и из поверхности пор, микроскопических углублений, выступов). Однако здесь есть предел, обусловленный возрастанием вязкости среды

$$\eta = \eta_0(1 + 4,5f),$$

где η — вязкость пульпы; η_0 — вязкость жидкой фазы пульпы; f — удельный объем тонкой шламовой фракции. Выход шламов зависит от минералогического состава руды и сильно возрастает при наличии в руде легкоизмельчающихся минералов, например лимонита $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, для руд определенного минералогического состава существует предел измельчения, выше которого извлечение ценных компонентов будет снижаться.

Концентрация выщелачивающего раствора (C_1) влияет положительно на процесс выщелачивания. Конечная кислотность или щелочность процесса определяются из экономических соображений.

Чтобы уменьшить толщину диффузионного слоя (δ), отрицательно влияющую на скорость выщелачивания, необходимо осуществлять интенсивное перемешивание пульпы с помощью мешалок различных конструкций или организационного воздушного перемешивания (пачуки).

Есть еще фактор плотности или отношения Т:Ж пульпы. Он зависит от состава руды и концентрации реагента. Однако практические пределы применяемых отношений Т:Ж ограничены, с одной стороны (густые пульпы) нетранспортабельностью пульп, а с другой стороны (чрезмерно жидкие пульпы) — большим объемом и расходом реагентов. При цианидном выщелачивании золота отношение Т:Ж = 1:1, при серноокислотном выщелачивании фосфоритов Т:Ж = 1:1,5–2,5.

При выщелачивании с участием газообразных реагентов необходимо иметь в виду, что увеличение давления повышает их концентрацию, и, следовательно, и скорость реакции.

Скорость окисления (восстановления) минералов подчиняется уравнению

$$V = K \cdot S \cdot p,$$

где S — поверхность частиц рудного материала, участвующего в реакции; p — парциальное давление газообразного окислителя или восстановителя; K — коэффициент пропорциональности.

Анализ многих экспериментальных данных позволил охарактеризовать специфику влияния различных факторов на степень извлечения ценных компонентов в раствор при выщелачивании кислотными или карбонатными реагентами. Общий вид этих зависимостей представлен на рис. 1.6.1.

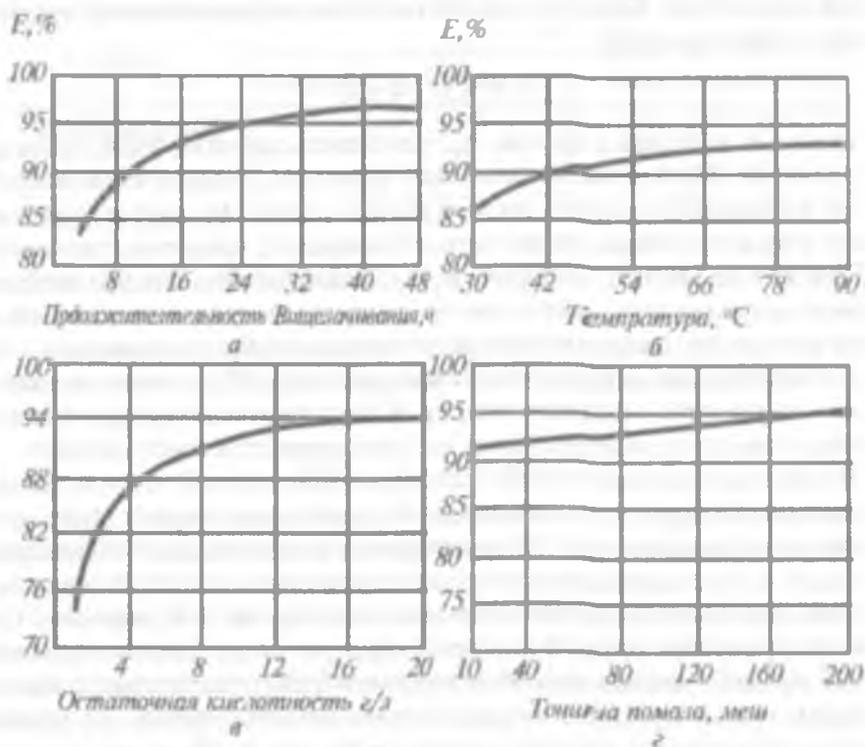


Рис. 1.6.1. Влияние продолжительности a , температуры $б$, остаточной кислотности $в$ и тонны помала $г$ на степень извлечения E металла при кислотном выщелачивании руд

1.6.2. Выщелачивание трехоксида урана

Для выщелачивания урана из руд в промышленности используется серная кислота и сода. Выщелачивание трехоксида урана в растворах серной кислоты и карбоната натрия протекает быстро и с высоким выходом конечного продукта.

В кислой среде:



Изобарно-изотермический потенциал реакции рассчитаем по формуле:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{UO}_2^{+2}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

При $\Delta G^0 = -83,6$ кДж/моль (-20 ккал/моль) и концентрации реагентов $[\text{UO}_2^{+2}] = 0,01$ моль и $[\text{H}^+] = 0,01$ моль ($\text{pH}=2$), значение $\Delta G = -72,31$ кДж/моль ($-17,3$ ккал/моль), говорит о высокой полноте протекания реакции.

В карбонатной среде процесс выщелачивания UO_3 протекает по реакции:



Реакция идет с образованием хорошо растворимого в воде, устойчивого ($K_{\text{уст}} = 5,9 \cdot 10^{22}$) комплексного соединения, что свидетельствует о ее благоприятном протекании.

Нет особых проблем и с кинетикой реакций выщелачивания UO_3 , они протекают достаточно быстро.

1.6.3. Выщелачивание двуокиси урана

Основная проблема перед гидрометаллургами, имеющими дело с выщелачиванием урановых руд, состоит в эффективном выщелачивании двуокиси урана UO_2 .

Исследования показали, что в разбавленных растворах H_2SO_4 двуокись урана не растворяется, что находится в соответствии с термодинамическими данными. Из уравнения:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{U}^{+4}]}{[\text{H}^+]^4}$$

следует, что при $[\text{U}^{+4}] = 0,01$ моль и $[\text{H}^+] = 0,01$ моль $\Delta G = +12,54$ кДж/моль ($+3$ ккал/моль). Следовательно, в этих условиях растворения UO_2 с участием H^+ не происходит.

Практически не растворяется UO_2 и в концентрированных растворах H_2SO_4 .

Отрицательный результат был получен при попытках растворения UO_2 в растворах соды различной концентрации.

В этой ситуации логично использовать окислительно-восстановительные реакции, способствующие переводу UO_2 в шестивалентный уран UO_3 , который легко выщелачивается растворами серной кислоты или соды.

При использовании в качестве окислителя кислорода можно предположить следующий механизм выщелачивания UO_2 :

а) растворение газообразного кислорода в кислом растворе



б) адсорбция O_2 (раств.) на поверхности UO_2



в) диссоциация адсорбированного O_2 , когда атомы переходят со своих адсорбированных мест на реакционные места, что сопровождается окислением UO_2 до UO_3



г) выщелачивание UO_3 в растворе кислоты



В целом реакцию окисления-восстановления можно представить так:



Энергия активации этой реакции составляет $E = 75,6$ кДж/моль (18 ккал/моль) [36].

На практике при осуществлении реакции при нормальных условиях (давление кислорода 1 атм.) растворение UO_2 идет очень медленно (кривая 1 на рис. 1.6.2). Объяснение этому факту состоит в том, что при нормальных условиях концентрация растворенного кислорода очень мала.

При повышении давления кислорода скорость выщелачивания UO_2 заметно возрастает (кривые 2 и 3 на рис. 1.6.2.). Как видно из табл. 1.6.2 выщелачивание урана под давлением кислорода значительно улучшает технологические показатели процесса: резко снижается расход серной кислоты, сокращается время выщелачивания, получаются более чистые растворы урана.

Несомненный интерес представляет автоклавное выщелачивание урана под давлением кислорода воздуха из сульфидных руд. При водном автоклавном выщелачивании руды, содержащей всего 2 %

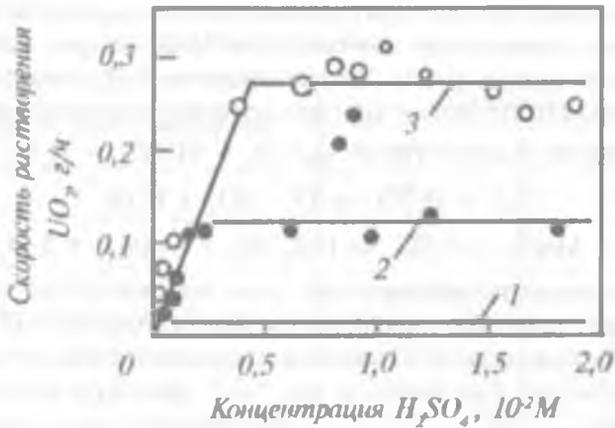


Рис. 1.6.2. Зависимость скорости растворения двуокиси урана от концентрации серной кислоты при температуре 100 °С и давлении кислорода.
МПа: 1—0,1(1атм); 2—0,68(6,8атм); 3—1,36(13,6 атм).

сульфидной серы (в виде пирита), за счет образования серной кислоты по реакции:



за 6 ч достигается извлечение урана в раствор на уровне 90–95 % при $t = 160$ °С и давлении кислорода 1,01 МПа (10 атм).

Таблица 1.6.2

Показатели сернокислотного выщелачивания урановой руды месторождения Рам-Джянг (Австралия)

Процесс выщелачивания	Показатели					
	t°С	Время, час	Расход H ₂ SO ₄ , кг/т	Извлечение урана, %	Концентрация примесей, г/л	
					Ti	Fe
Обычное давление, окислитель — NaClO ₂	100	8	300—600	90	1	50
В автоклавах под давлением кислорода 1,01 МПа (10 атм)	150	6	150	94	0,05	3

В качестве окислителей при сернокислотном выщелачивании урана наибольшее распространение получили MnO_2 (пирролюзит) и ионы трехвалентного железа (Fe^{+3}). Выщелачивание UO_2 в кислой среде с помощью пирролюзита можно описать следующими реакциями:



С точки зрения термодинамики реакция окисления четырехвалентного урана с помощью пирролюзита весьма благоприятна ($E = 1,22$ В), однако, скорость ее невелика: энергия активации составляет 25,2 кДж/моль (6 ккал/моль). Как видно из рис. 1.6.3, даже при мольном соотношении $MnO_2 / UO_2 = 125$ за 3 ч растворяется всего около 50 % двуокиси урана.

Влияние расхода пирролюзита на извлечение урана из руд представлено в табл. 1.6.3.

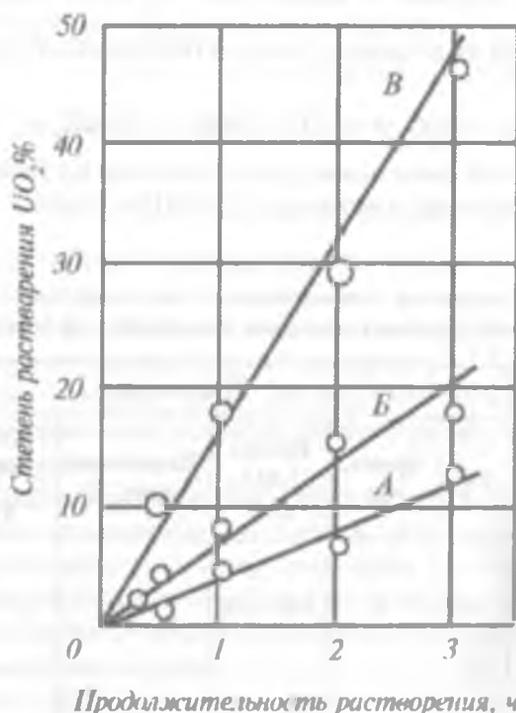


Рис. 1.6.3. Влияние продолжительности растворения и соотношения числа молей MnO_2 и UO_2 на степень перехода двуокиси урана в сернокислый раствор. Отношение $MnO_2 : UO_2$; А-5:1; Б-25:1; В-125:1

Влияние MnO_2 на выщелачивание урана

Расход MnO_2 , кг/т руды	Извлечение, %	
	из пастурана	из уранинита
0	85—88	83—86
2	92,3	91,8
6	95,2	94,7
12	95,6	95,4
20	95,6	95,6

Очень эффективным, доступным и дешевым окислителем двуокиси урана являются ионы Fe^{+3} . С их участием процесс окисления-восстановления протекает по реакции:



Окислительно-восстановительный потенциал этой системы будет зависеть от соотношения трехвалентного и двухвалентного железа. Практически полное окисление двуокиси урана достигается при соотношении $Fe^{+3} / Fe^{+2} \geq 1$. Источником ионов трехвалентного железа часто служат минералы железа, содержащиеся в руде.

В качестве окислителя ионы железа (+3) используют на французском заводе «Сен-Приест». Для этого урановую руду (1000 т/сутки) подвергают выщелачиванию серной кислотой в присутствии гидроокиси железа (+3). Гидроокись железа получают путем осаждения Fe^{+3} из фильтрата с предварительным удалением из него урана.

На заводе «Дрифонтейн» (ЮАР) в качестве окислителя также используют ионы трехвалентного железа, которые вводят в процесс выщелачивания в виде сульфата окиси железа. Выщелачивание ведут в пачуках при концентрации свободной серной кислоты 8 г/л, в течение 22 ч при температуре 60 °С. При выщелачивании добавляют раствор $Fe_2(SO_4)_3$, который получают на собственном заводе по производству серной кислоты обработкой огарка концентрированной серной кислотой при высокой температуре. При исходном содержании урана в руде 0,34 кг/т извлечение достигает 85 %.

На ГМЗ ГХК (Таджикистан) ионы железа(+3) также использовали при сернокислотном выщелачивании урана. Источником ионов железа служили соединения железа, находящиеся в руде. Специалистами предприятия оригинально был решен вопрос окисления двухва-

лентного железа в трехвалентное с помощью кислорода воздуха. Дело в том, что железо, находящееся в руде, представлено в виде Fe^{+2} . Для окисления железа технологи отказались от дорогостоящего пиролюзита, заменив его доступным и дешевым кислородом воздуха.

В основе разработанной ими технологии лежат положения, вытекающие из уравнения Нернста (см. главу I), а именно зависимость окислительно-восстановительного потенциала (E.) от pH реакции. Действительно, нетрудно подсчитать, что при соотношении концентраций $Fe^{+3}/Fe^{+2} = 1/10$ окислительно-восстановительный потенциал реакции:



при pH = 1 составит 0,594 В, а при pH = 5 $E = 0,122$ В. Другими словами, если в кислой среде для окисления Fe^{+2} в Fe^{+3} необходимо использовать такие сильные окислители, как MnO_2 или $NaClO_3$, то в среде, близкой к нейтральной, можно с успехом применять и кислород воздуха. На практике технология была реализована следующим образом.

Исходная рудная пульпа разделялась на два потока. В первом потоке проводили выщелачивание железа в кислом режиме, pH = 1-1,5. Затем потоки объединялись при таком соотношении, что в объединенной пульпе pH = 5,0-5,5. При этих значениях pH проводили аэрацию пульпы до полного окисления двухвалентного железа в трехвалентное. Затем в пульпу добавляли серную кислоту и вели выщелачивание урана (+4) в течение 14-16 ч при температуре 60 - 80 °С в кислом режиме.

О высокой эффективности использования ионов трехвалентного железа в качестве окислителя свидетельствуют и результаты по кучному выщелачиванию (КВ) урана из руды месторождения Бика (США). В рудах этого месторождения уран представлен метаторбернитом и уранинитом.

Среднее исходное содержание урана в руде составляло 0,16 %. Крупность руды, поступающей на выщелачивание, находилась в пределах -25+6,6 мм. Равновесная концентрация серной кислоты составляла 1,5 - 2,5 г/л. Как видно из результатов табл. 1.6.4, добавка в сернокислый выщелачивающий раствор 3 г/л Fe^{+3} приводит к резкому повышению извлечения: за 15 недель кучного выщелачивания извлечение урана возросло с 3,5 до 65,7 %.

Практика показала, что особенно эффективно выщелачивание двуокиси урана протекает при использовании в качестве окислителей пиролюзита в сочетании с ионами железа. По данным исследований

Результаты во кучному выщелачивании урана

Время выщелачивания, недели	Извлечение урана (%) при добавках железа (+3)			
	0	0,5 г/л	1,5 г/л	3,0 г/л
5	2,1	6,4	22,3	34,1
10	2,7	18,5	41,7	52,6
15	3,5	45,2	50,8	65,7

введение в сернокислый раствор, содержащий пиролюзит, всего 0,5 г/л Fe^{+3} более, чем в три раза повышает скорость растворения четырехвалентного урана (рис. 1.6.4).

Выщелачивание двуокиси урана в этом случае описывается следующими реакциями:

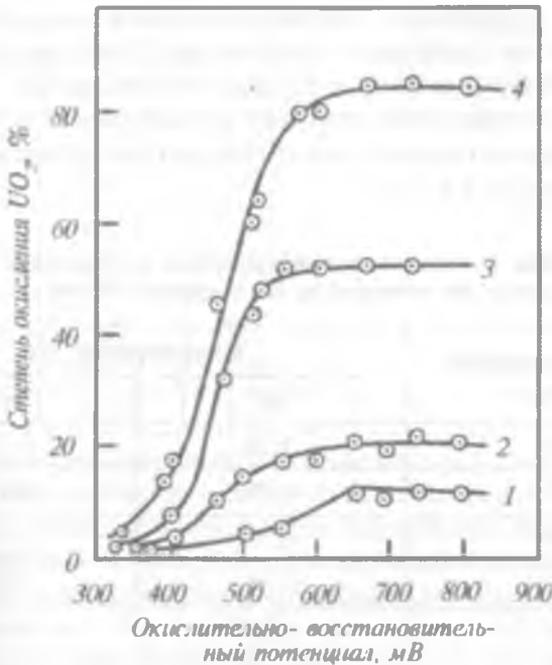


Рис. 1.6.4. Зависимость степени окисления двуокиси урана двуокисью марганца от окислительно-восстановительного потенциала в 25 %-ном растворе серной кислоты при следующих условиях:



Ионы железа оказываются в этих реакциях катализатором, работающим по схеме:



Причем, ионы железа служат переносчиком электронов от урана к окислителю.

1 – 200 °С, 60 мин.;

2 – 85 °С, 15 мин;

3 – 20 °С, 60 мин, добавлено 0,5 г/л Fe^{+3} ;

4 – 85 °С, 15 мин, добавлено 0,5 г/л Fe

В действительности, механизм реакции окисления Fe^{+2} двуокисью марганца сложнее. Процесс протекает через последовательную сорбцию ионов Fe^{+2} поверхностью MnO_2 и последующую десорбцию окисленного Fe^{+3} ионами водорода. Т. е. серная кислота в растворе выполняет роль десорбента – поставщика ионов водорода. Скорость реакции зависит от поверхности пиролюзита, с ростом которой увеличивается скорость окисления двухвалентного железа. Данные по влиянию температуры, концентрации серной кислоты, количества двуокиси марганца на скорость окисления двухвалентного железа представлены в табл. 1.6.5 и 1.6.6.

Таблица 1.6.5

Влияние количества двуокиси марганца на окисление железа при температуре 20° и времени 30 мин

Количество двуокиси марганца, г	Концентрация, г/л	
	Fe^{+2}	Fe^{+3}
0,139	1,78	0,147
0,415	1,35	0,578
0,695	0,79	1,140
0,975	0,28	1,650
1,090	0,15	1,780
1,640	0,06	1,860
2,180	-	1,932
3,280	-	1,933

Таблица 1.6.6

Кинетика реакции окисления двухвалентного железа
пирролюзитом от концентрации серной кислоты и температуры

Время, мин.	Концентрация, г/л		Концентрация серной кислоты (г/л) и температура, °С
	Fe ⁺²	Fe ⁺³	
5	0,252	0,703	5 и 20 °С
10	0,212	0,742	
15	0,193	0,702	
30	0,126	0,809	
45	0,093	0,862	5 и 20 °С
60	0,071	0,884	
120	0,017	0,938	
5	0,732	4,05	25 и 20 °С
10	0,535	4,20	
15	0,420	4,35	
30	0,075	4,70	
5	0,170	0,687	5 и 70 °С
10	0,102	0,850	
15	0,057	0,900	
30	0,022	0,930	
5	0,42	4,35	25 и 70 °С
10	0,175	4,80	
15	0,083	5,17	

Классическим примером сернокислотного выщелачивания урана с использованием в качестве окислителей пирролюзита и ионов железа может служить технологическая схема переработки руды месторождения Витватерсранд (ЮАР). В рудном материале содержится: урана — 0,02 — 0,003 % (уран представлен уранинитом); двуокиси кремния — 85 — 95 %; железа — 0,5 — 0,75 %; алюминия — 0,2 — 1,5 %; серы — 0,2 — 1 %. Расход пирролюзита составляет 25—30 кг/т, извлечение урана достигает 90 %. Типичный состав раствора, полученного в результате сернокислотного выщелачивания этих руд с добавкой пирролюзита, представлен в табл. 1.6.7.

Таблица 1.6.7

Состав растворов после выщелачивания

Компонент	U	H ₂ SO ₄	SO ₄	Fe ⁺²	Fe ⁺³	Mn ⁺²	SiO ₂	Cl ⁻	S ₂ O ₆ ²⁻
Концентрация, г/л	0,09 -0,12	3-7	20 -40	0,5 -0,6	2-4	5-10	1-2	0- 0,6	0- 0,006

На ГМЗ Приаргуньского ПГХО (Россия) серноокислотное выщелачивание урана из руд проводят также с использованием в качестве окислителей природной MnO₂ и ионов Fe⁺³. Проектная технология включала дробление и мокрое измельчение руды до крупности -0,1 мм, сгущение полученной пульпы, ее серноокислотное выщелачивание при температуре 60–65 °С и pH = 1,1–1,2 в присутствии природного пиrolюзита. В результате многолетней эксплуатации схемы были достигнуты следующие показатели: расход серной кислоты составил 145,8, пиrolюзита 12,2 кг/т руды, извлечение урана 96,2–96,6 %. Совершенствование технологии коснулось главным образом условий окисления железа. С учетом опыта ГМЗ ГХК часть железа окисляют кислородом воздуха при pH = 5,0–5,5, а остальную часть железа – двуокисью марганца при pH = 1,5–2,5 (рис. 1.6.5). Усовершенствованная технология позволила сократить расход серной кислоты до 88–96, а пиrolюзита до 10,3–10,9 кг/т руды.

Большой практический интерес представляет технология серноокислотного выщелачивания с использованием в качестве окислителя гетит-пиrolюзитовых руд. Эти руды наряду с двуокисью марганца (15–40 %) содержат и окисленное железо (5–20 %) – источник ионов Fe⁺³.



Рис. 1.6.5. Комбинированная схема извлечения урана с использованием в качестве окислителей пиrolюзита, выщелаченного и окисленного кислородом воздуха рудного железа

Отличительной особенностью этой технологии является то, что перед подачей на выщелачивание (кучное или подземное) выщелачивающий раствор пропускают через слой гетит-пиrolюзитовой руды.

Способ позволяет значительно сократить расход окислителя, надежно поддерживать ОВП (за счет регулирования скорости пропускания раствора через колонну) и, в итоге, при заданной полноте извлечения металла значительно сократить время выщелачивания.

В табл. 1.6.8 приведены данные по кинетике изменения концентрации двух-, – и трехвалентного железа, а также ОВП и pH серноокислого остаточного раствора ПВ. Перемешивание осуществляли с гетит-пиrolюзитовой рудой крупностью -1 мм, содержащей 17 % пиrolюзита и 8 % гетита, при отношении фаз Т:Ж = 1:2 и температуре 25 °С.

Как видно из результатов табл. 1.6.8, скорость процесса окисления двухвалентного железа в трехвалентное весьма высокая: за 1 мин контакта фаз все двухвалентное железо переходит в трехвалентное, а ОВП раствора увеличивается с 410 до 610 мВ. Суммарная концентрация железа в растворе возрастает за счет растворения железа из гетита. Увеличение времени агитации при данном отношении Т:Ж = 1:2 более 2,5 мин приводит к повышению pH раствора за счет реагирования серной кислоты с минералами руды.

Таблица 1.6.8

Кинетика окисления серноокислых остаточных растворов ПВ в статических условиях

Исходная концентрация серной кислоты 3,8 г/л; сульфат ионов – 16,8 г/л.

Время агитации, мин	ОВП, мВ	pH	Концентрация в растворе, г/л		
			Fe ⁺²	Fe ⁺³	Fe (общ.)
0	410	1,40	0,75	0,61	1,36
0,5	590	1,95	0,08	1,33	1,41
1,0	610	2,45	-	1,47	1,47
2,0	620	2,51	-	1,52	1,52
2,5	590	2,82	-	1,35	1,35
5,0	570	2,94	-	1,21	1,21

Происходит также снижение концентрации железа вследствие его гидролиза. Целесообразно поэтому вести окисление растворов, содер-

жащих двухвалентное железо, в динамическом режиме, пропуская раствор через слой гетит-пирролюзитовой руды.

Как видно из результатов опытных работ, приведенных в табл. 1.6.9, крупность гетит-пирролюзитовой руды должна находиться в пределах +1 – 5 мм, а объемная скорость пропускания раствора, $V = 0,5 - 1,0 \text{ ч}^{-1}$.

Таблица 1.6.9

Окисление остаточных растворов ПВ гетит-пирролюзитом в динамических условиях

Крупность руды, мм	ОВП, мВ		
	$V = 0,1-0,2 \text{ ч}^{-1}$	$V = 0,5-1,0 \text{ ч}^{-1}$	$V = 1-2 \text{ ч}^{-1}$
-1	Раствор не фильтруется		
+1 – +5	610–620	600–620	570–600
+5 – +10	430–450	420–430	410–420

На рис. 1.6.6 приведена принципиальная технологическая схема кучного или подземного выщелачивания урана с использованием в качестве окислителя гетит-пирролюзитовой руды. Как видно из этого рисунка принципиальная новизна схемы состоит в том, что выщелачивание руды производится обратным серноокислым раствором, пропускаемым через колонну с гетит-пирролюзитовой рудой со скоростью, обеспечивающей получение заданного значения ОВП.

Хлорат натрия (NaClO_3) – окислитель, также нашедший применение при серноокислотном выщелачивании четырехвалентного урана на некоторых заводах США и Канады. Механизм процесса окисления можно описать уравнением:



Окислительно-восстановительный потенциал системы при $\text{pH} = 1$ и концентрации хлорат – и хлорид ионов равных 1г-ион/л

$$E = E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{ClO}_3^-] [\text{H}^+]^6}{[\text{Cl}^-]}$$

при величине $E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-}^0 = 1,45 \text{ В}$ составляет $E = 1,391 \text{ В}$.

Полученное значение E говорит о весьма высокой окислительной способности хлората натрия в кислых растворах. Применение этого

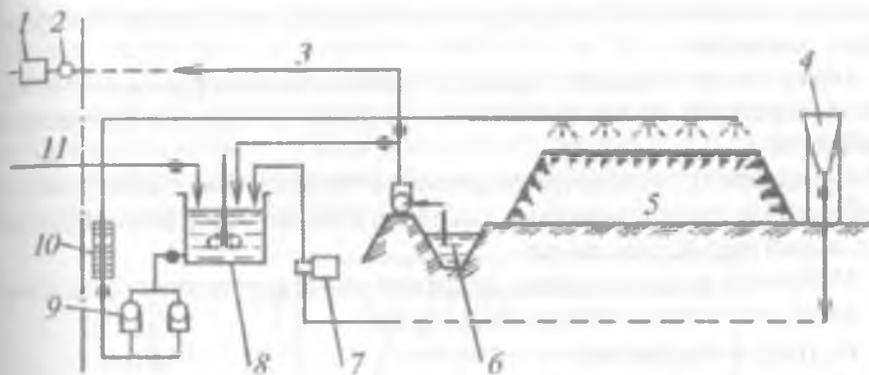


Рис. 1.6.6. Технологическая схема кучного выщелачивания с применением в качестве окислителя гетит-пирролюзитовых руд:

1—автоматический пробоотборник; 2—расходомер; 3—раствор на сорбцию; 4—емкость с серной кислотой; 5—штабель урановой руды; 6—зумпф для сбора уранового продуктивного раствора; 7—подача кислоты дозирующим насосом; 8—емкость для приготовления разбавленного раствора серной кислоты; 9—насосы для подачи кислоты на орошение руды; 10—колонна с гетит-пирролюзитовой рудой; 11—сбросные растворы

окислителя обеспечивает также и высокую скорость процесса. В США этот окислитель используют весьма широко, в частности, при серно-кислотном выщелачивании урана из карнотитовых руд.

На заводе фирмы «Керр-Мак-Ги» (США) мощностью 7000 т/сут, сернокислотному выщелачиванию подвергают низкокарбонатную руду, представленную песчаником, и содержащую до 0,2 % урана, 0,01–0,03 % молибдена и 0,05–0,2 % ванадия. В качестве окислителя используют хлорат натрия, продолжительность выщелачивания 4 ч, температура 60 °С, рН = 0,8–1, ОВП = 430–510 мВ.

Американский завод фирмы «Экссон» также использует хлорат натрия в качестве окислителя при сернокислотном выщелачивании руды (3200 т/сут.) Продолжительность выщелачивания составляет 8ч, расход серной кислоты 27 кг/т руды, расход хлората натрия 0,45 кг/т руды. На заводе «Петротомикс» (США) расход реагентов при выщелачивании составляет: серной кислоты – 43–48 кг/т, хлората натрия – 0,7–0,9 кг/т руды.

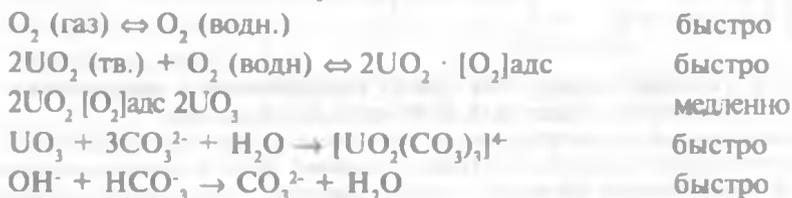
Стоимость хлората натрия выше, чем кислорода, однако затраты могут быть уменьшены из-за возможности рецикуляции неизрасходованного хлората, тогда как, например, непрореагировавший кислород из раствора теряется безвозвратно. К недостаткам хлората относится то, что он не окисляет уран (+4) достаточно эффективно в карбонат-бикарбонатных растворах. Другие недостатки хлоратов обус-

ловлены образованием хлоридов и их накоплением по мере рециркуляции растворов.

Присутствие хлоридов связано с применением коррозионностойкой аппаратуры; кроме этого они отрицательно влияют на емкость сорбентов.

На практике в качестве окислителя четырехвалентного урана в карбонатной среде применяют кислород воздуха, как наиболее дешевый и доступный окислитель.

Механизм выщелачивания двуокиси урана аналогичен описанному выше и состоит из следующих стадий:



Суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции растворения двуокиси урана содой в присутствии окислителя кислорода выглядит как:



Энергия активации реакции составляет 56,28 кДж/моль (13,4 ккал/моль).

Карбонатное выщелачивание урана с использованием в качестве окислителя кислорода (в начале использовали воздух) применяется на канадском заводе «Биверлодж». Из измельченной руды, содержащей 0,2 % урана, предварительно флотацией выделяют пиритный концентрат (50 % пирита и 0,4 % урана), который подвергают серно-кислотному выщелачиванию.

Хвосты флотации выщелачивают содой в пачуках при Т:Ж= 1:1,5 и температуре 82 °С. Замена окислителя с воздуха на кислород и совершенствование системы перемешивания пульпы позволило окупить затраты в течение года и повысить извлечение урана с 87 до 92 % .

Как и при сернокислотном, при карбонатном выщелачивании скорость растворения UO_2 зависит от давления O_2 . Зависимость скорости растворения UO_2 от концентрации смеси $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ при различных давлениях кислорода представлена на рис. 1.6.7.

Как видно из приведенных зависимостей, выше некоторой концентрации реагентов скорость реакции определяется подводом кислорода к реакционной поверхности, и пропорциональна его давлению (концентрации).

И, хотя уран при карбонатном выщелачивании извлекается хуже, чем при кислотном, на практике карбонатное выщелачивание под давлением применяется шире, чем кислотное. Одним из важных достоинств карбонатного выщелачивания под давлением является простота решения аппаратного оформления процесса, т. к. в этом случае отсутствуют коррозионные среды, а в качестве материала для аппаратов используют обычную сталь.

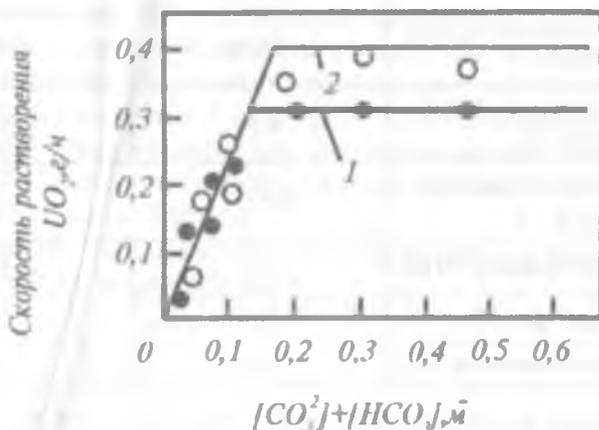


Рис. 1.6.7. Зависимость скорости растворения двуоксида урана от концентрации карбоната-бикарбоната натрия в растворе при температуре 100°C и давлении кислорода, МПа: 1—0,17(1,7 атм), 2—0,34 (3,4 атм).

В табл. 1.6.10 приведены основные технологические показатели содового автоклавного выщелачивания урана из руд на действующих заводах.

Типичный состав растворов, полученных при карбонатном автоклавном выщелачивании урановых руд, г/л: U₃O₈ — 0,3—5; V₂O₅ — 0,02—5; P₂O₅ — 0,15—34; Fe₂O₃ — 0,07—1; Al₂O₃ — 0,09—0,6; SiO₂ — 0,07—0,4, CaO + MgO — 0,05—0,06.

Очень интересным с научной точки зрения и перспективным для практического осуществления является использование при карбонатном выщелачивании окислителей-катализаторов.

При карбонатном выщелачивании двуоксида урана с добавлением различных окислителей-катализаторов (рис. 1.6.8) наилучший эффект обеспечивает использование феррицианидов, ионов серебра и двухвалентной ртути.

Стоимость этих реагентов, а также солей меди такова, что их самостоятельное применение в сколько-нибудь значительных количествах не может быть экономичным.

Технологические показатели содового автоклавного выщелачивания

Технологические показатели	Завод «Юнайтед и.х.п.» (США)	Завод «Рио-Алгомайиз» (Канада)
Содовый выщелачивающий раствор	40–45 г/л Na_2CO_3 +7 г/л NaHCO_3	42–44 г/л Na_2CO_3 +8,5–17 г/л NaHCO_3
Производительность по руде, т/сут.	3500	750
Среднее содержание урана в руде, %	0,17	0,15–0,22
Содержание твёрдого в пульпе, %	52–54	50
Давление в автоклавах, МПа	0,45	0,35–0,42
Температура, °С	93	120
Время выщелачивания, ч	4,5	14

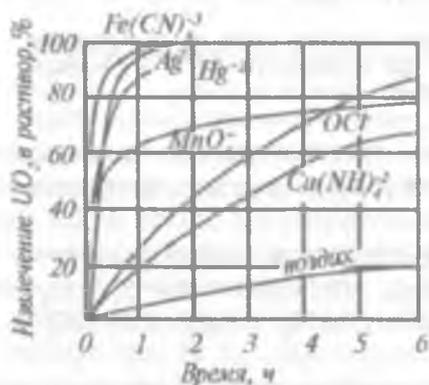


Рис. 1.6.8. Скорость растворения двуокиси урана в присутствии различных окислителей

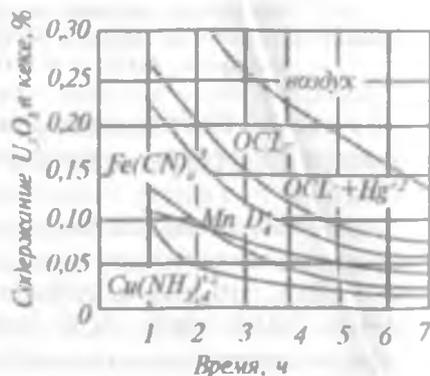


Рис. 1.6.9. Кинетика выщелачивания урана из руды с использованием воздуха в комбинации с различными катализаторами окисления

Поэтому эти реагенты могут применяться при карбонатном выщелачивании только в качестве катализаторов при использовании в качестве окислителя воздуха. На рис. 1.6.9 приведены данные по вы-

щелачиванию урана из реальной пробы урановой руды карбонатным раствором с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха в комбинации с различными катализаторами окисления.

Из этого рисунка видно, что наибольшая скорость выщелачивания двуокиси урана получается при использовании в качестве катализатора окисления ионов медноаммиачного комплекса. В качестве исходных реагентов для получения аммиаката меди используют сульфат меди и аммиак, взятые в стехиометрических количествах, или только аммиак, если достаточное количество меди имеется в руде. При этом рекомендовано остаточную концентрацию меди в растворе поддерживать на уровне 0,15 – 0,20 г/л, а температуру – 80–90 °С. При выщелачивании в автоклаве при температуре 120 °С и давлении 0,354 МПа (3,5 атм) остаточную концентрацию меди рекомендуют поддерживать около 0,08 г/л.

Механизм реакции окисления двуокисью урана ионами меди можно представить следующим образом:



Образующиеся H_2O_2 и O_2^- также способствуют окислению UO_2 . Общая скорость окислительно-восстановительного процесса может быть выражена уравнением:

$$V = K \cdot S [\text{Cu}^{+2}]^{0.5} + V_n,$$

где

K – константа скорости;

S – поверхность зерен двуокиси урана;

V_n – скорость некатализируемого процесса.

С учетом этих представлений можно провести известную аналогию данного процесса с процессом окисления двуокиси урана ионами трехвалентного железа в присутствии двуокиси марганца.

Весьма эффективным окислителем четырехвалентного урана в карбонатной среде является перекись водорода. Процесс выщелачивания описывается следующей окислительно-восстановительной реакцией:



Показано, что при концентрации карбоната аммония 0,5 моль, $\text{pH} = 9,8$, температуре 25 °С и времени взаимодействия 1 ч, скорость растворения двуокиси урана при давлении кислорода 0,744 МПа со-

ставила $6,8 \cdot 10^{-10}$ моль \cdot см² \cdot мин⁻¹. При эквивалентной концентрации перекиси водорода, равной 0,009 моль, скорость возросла в 300 раз и составила $2,3 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot см² \cdot мин⁻¹.

Гипохлорит натрия (NaClO) является наиболее сильным окислителем четырехвалентного урана при выщелачивании его карбонатами. Уравнение окислительно-восстановительной реакции может быть представлено так:



Расчет окислительно-восстановительного потенциала реакции при pH = 10 и концентрациях гипохлорит- и хлорид-ионов равных, 1 г-ион/л показывает, что E = 1,60 В. Экспериментальные данные подтверждают высокую эффективность этого окислителя. Исследования по карбонатному выщелачиванию урана с использованием в качестве окислителей перекиси водорода и гипохлорита натрия проводились на пробе руды, где уран представлен в форме коффинита. Матрица помимо карбонатного материала содержала пирит, апатит, анатаз и хлорит. Среднее содержание урана в пробе составляло 0,074 %. Результаты опытов представлены в табл. 1.6.11.

Таблица 1.6.11

Результаты по выщелачиванию урана

№ п/п	Выщелачивающий раствор				Константа скорости реакции, К $\cdot 10^{-3}$
	Окислители, %		Комплексообразователи, %		
	NaOCl	H ₂ O ₂	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄	
1	1,0	—	0,4	0,3	24,3
2	1,0	—	0,4	—	24,3
3	0,5	—	0,4	0,3	18,5
4	0,2	—	0,4	—	8,0
5	0,2	—	0,4	0,3	11,6
6	—	0,2	0,4	—	1,8
7	—	0,2	0,4	0,3	1,9

Как видно из результатов табл. 1.6.11, при одном и том же составе выщелачивающего раствора и концентрации окислителей использование гипохлорита натрия в сравнении с перекисью водорода заметно эффективнее.

1.6.4. Аппаратурное оформление процессов выщелачивания

Реакторы с механическим перемешиванием (контактные чаны) — распространенный тип аппаратуры для выщелачивания металлов из руд, в том числе с применением окислительно-восстановительных процессов. Особенно эффективно применение этих реакторов, когда лимитирующей стадией процесса выщелачивания является внешняя диффузия. Для внешней диффузии определяющим признаком является зависимость скорости выщелачивания от скорости движения жидкости, содержащей окислитель или восстановитель, относительно поверхности выщелачиваемого материала. Закономерность процесса выщелачивания в этом случае выражается первым законом Фика:

$$j = D(C_0 - C_1)/\delta,$$

где

j — поток диффузии реагента через слой раствора, примыкающего к твердой фазе (внешний диффузионный слой);

D — коэффициент диффузии реагента в растворе;

δ — толщина эффективного диффузионного слоя;

$(C_0 - C_1)$ — градиент концентрации выщелачивающего реагента.

Увеличение относительной скорости жидкости с растворенным в ней окислителем или восстановителем приводит к уменьшению толщины эффективного диффузионного слоя и, следовательно, к увеличению скорости выщелачивания.

Схема реактора с механическим перемешиванием представлена на рис. 1.6.10.

Реактор представляет собой аппарат цилиндрической формы с коническим или полукруглым днищем. Изготавливаются реакторы из обычной или нержавеющей стали, иногда из дерева (на некоторых американских заводах). В случае необходимости аппараты гуммируются, футеруются диабазовой плиткой или кислотоупорным кирпичом. Для нагревания пульпы реактор может быть снабжен внешним теплообменником. Часто с целью нагревания пульпы в реактор подается острый пар. Реактор снабжен несколькими отверстиями. Верхние отверстия служат для подачи исходной

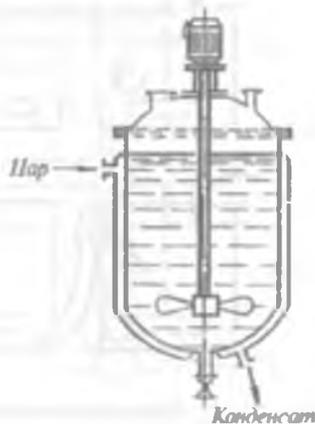


Рис. 1.6.10. Схема реактора с механическим перемешиванием

пульпы, реагента для выщелачивания, окислителя или восстановителя. Через нижние отверстия осуществляют слив или перелив пульпы в последующий реактор. На *рис. 1.6.11* показаны различные способы соединения реакторов с мешалками в батарее (каскады).

При верхних перетоках (*рис. 1.6.11, а*) увеличивается вероятность проскока непрореагировавших частиц сырья. Этого можно избежать устройством в аппаратах карманов с нижним перетоком для пульпы (*рис. 1.6.11, б*). В результате этого пульпа до перетока в следующий аппарат направляется с поверхности в нижнюю часть реактора, что увеличивает продолжительность пребывания частиц в реакционной системе. Однако, вследствие того, что пульпа в кармане не перемешивается, в нижней его части происходит осаждение частиц и их затвердевание. В выносных (наружных) перетоках Г-образной формы направление течения пульпы совпадает с направлением силы тяжести (*рис. 1.6.11, в*), что уменьшает возможность осаждения в перетоке твердых частиц.

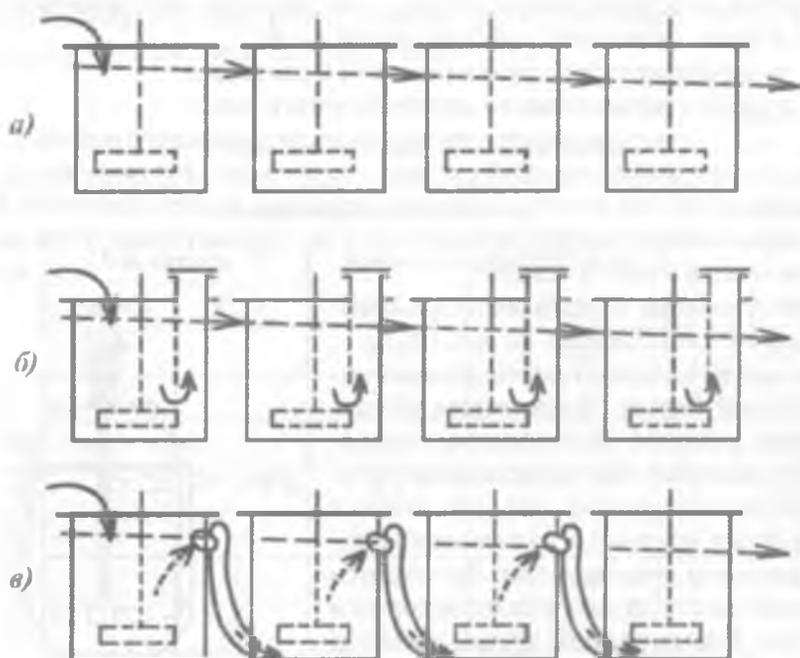


Рис. 1.6.11. Способы соединения реакторов с мешалками в батарее (каскады).

- а* – соединение реакторов с верхним перетоком пульпы;
- б* – соединение реакторов с нижним перетоком пульпы;
- в* – соединение реакторов наружными Г-образными формами перетоков пульпы

Для перемешивания пульпы в реакторе применяют мешалки, конструкции которых приведены на рис. 1.6.12, 1.6.13 и 1.6.14. Выбор типа мешалки осуществляют, исходя из вязкости пульпы и ее объема (рис. 1.6.15). Мешалку укрепляют на валу. Приводом вала служит электродвигатель, который монтируется на ферме или на двух швеллерах на крышке реактора. Технические характеристики реакторов с механическим перемешиванием приведена в табл. 1.6.12.

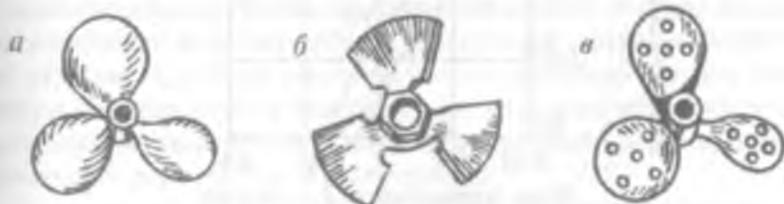


Рис. 1.6.12. Конфигурации пропеллерных мешалок:

- а* — стандартное решение;
- б* — альтернативное решение;
- в* — пропеллер с отверстиями в лопастях

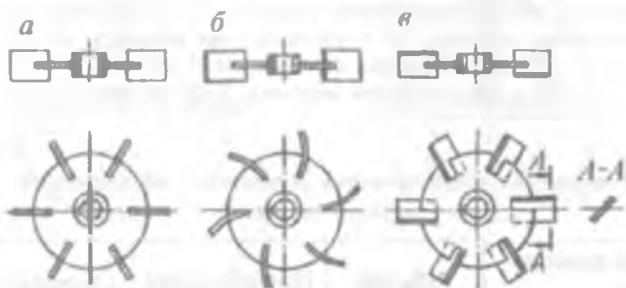


Рис. 1.6.13. Типы турбинных открытых мешалок:

- а* — с прямыми лопатками;
- б* — с загнутыми лопатками;
- в* — с наклонными лопатками

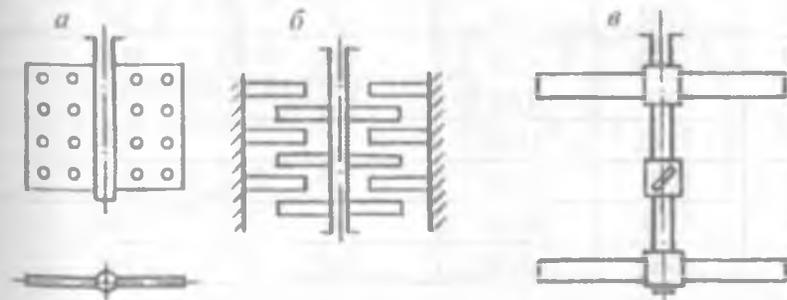


Рис. 1.6.14. Типы лопастных мешалок:

- а* — мешалка с высокими лопастями;
- б* — мешалка с несколькими лопастями на одном валу в реакторе с радиальными отражательными перегородками;
- в* — мешалка со скрещенными лопастями



Рис. 1.6.15. График, иллюстрирующий выбор пропеллерных, турбинных и лопастных мешалок.

I – лопастная модифицированная мешалка; II – лопастная мешалка;
 III – турбинная мешалка; IV – пропеллерная мешалка, 420 об/мин;
 V – пропеллерная мешалка, 1150 об/мин;
 VI – пропеллерная мешалка, 1750 об/мин

Таблица 1.6.12

Техническая характеристика реакторов с механическим перемешиванием

Внутренние размеры, мм		Рабочий объем, м ³	Потребляемая мощность, кВт	Скорость вращения мешалки, об/мин
диаметр	высота			
1000	1000	0,58	1,0	530
1200	1200	1,06	1,7	365
1500	1500	2,19	2,8	320
2000	2000	5,46	4,5	230
2500	2500	11,00	4,5	230
3000	3000	19,40	7,0	170
3500	3500	31,20	7,0	170
4000	4000	46,60	10,0	145

Следующим шагом в разработке реакторов с механическим перемешиванием является создание мощных однобаковых многомешальных аппаратов. Однобаковые многомешальные реакторы бывают раз-

личной конструкции и объема, с различными мешалками, а также с перегородками, разделяющими аппараты на 4—10 секций. Несекционные реакторы имеют объем не более 100 м³. Пропеллерные мешалки обеспечивают местную, а лопастные и турбинные — интенсивную замкнутую циркуляцию во всем объеме пульпы. Простейший однобачковый реактор — несекционированный аппарат с четырьмя пропеллерными мешалками, расположенными в диффузорах (рис. 1.6.16, а). Секционированные цилиндрические реакторы обычно разделяются перегородками на четыре секции с нижними и верхними перетоками для пульпы. Исходные реагенты подают в первую секцию сверху; во вторую секцию пульпа переходит по нижнему перетоку и т. д. Из последней секции пульпу отводят через верхний переток погружным насосом на циркуляцию и фильтрацию.

В перегородке, разделяющей первую и четвертую секции, перегородка нет. Если в каждой секции установлена одна мешалка (рис. 1.6.16, б),

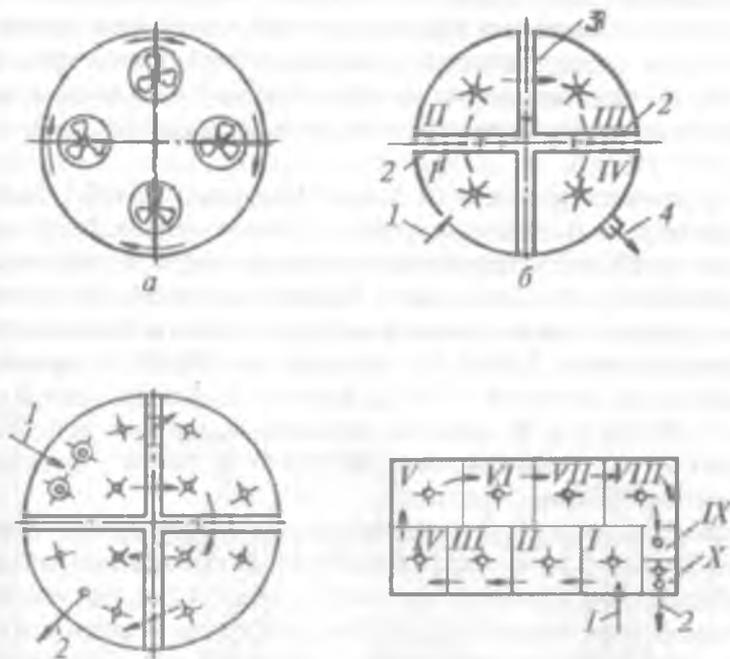


Рис. 1.6.16. Однобачковые многомешальные экстракторы:

- а — цилиндрический экстрактор с 4-мя пропеллерными мешалками в диффузорах; б — цилиндрический экстрактор с 4-мя секциями;
- в — цилиндрический 4-х секционный экстрактор с рабочим объемом 440 м³ (1—подача руды, 2—отвод пульпы); г — прямоугольный 10-ти секционный экстрактор с рабочим объемом 730 м³

то объем и производительность секционированного реактора почти такие же, как несекционированного, вследствие ограниченности зоны действия мешалок. Увеличить емкость цилиндрического секционированного аппарата до 400–500 м³ можно, расположив в каждой секции по 3–4 мешалки (рис. 1.6.16, в). Прямоугольный секционированный реактор с 8 основными и 2 вспомогательными секциями имеет рабочую емкость 720 м³ (рис. 1.6.16, г). В перегородках, разделяющих отдельные секции, расположены чередующиеся нижние и верхние перетоки, так что пульпа совершает зигзагообразный путь. Сырье, реагенты, раствор разбавления и циркулирующую пульпу подают в первую секцию. Из двух последних вспомогательных секций отводят полученную пульпу на рециркуляцию и на фильтрацию.

В заключении раздела приведем несколько примеров использования реакторов с механическим перемешиванием для выщелачивания урана из руд.

На американском заводе «Керр-Мак-Ги» выщелачивание урана производят в 14 стальных гуммированных чанах диаметром 4 м и высотой 4,2 м, оборудованных мешалками турбинного типа и установленных по самотечной схеме. Окислитель — хлорат натрия, продолжительность выщелачивания — 4 ч, температура 80 °С, рН = 0,8–1, ОВП = 430–440 мВ.

На гидрометаллургическом заводе Целинного ГХК (Казахстан) производили выщелачивание урана из низкосортных фосфоритов в однобаковом (400 м³) четырехсекционном реакторе. В каждой секции были установлены по 3 мешалки. Пульпа из четвертой секции погружным насосом перекачивалась на циркуляцию и фильтрацию. Режим выщелачивания: Т:Ж=1:2,5, температура 80–85 °С, время 5–6 ч, циркуляционная нагрузка — 500 %, концентрация свободной серной кислоты — 40–60 г/л. В качестве окислителя вначале использовали пиролюзит в сочетании с ионами железа (+3), затем — только ионы трехвалентного железа.

На заводе «Сплит-Рок» выщелачивание осуществляют в цепочке из 11 деревянных чанов, каждый из которых оборудован четырехлопастной мешалкой. Диаметр первых 9 чанов — 4,8 м, последних двух — 6 м, высота всех чанов — 4,8 м. Кислота и пар подаются в первые три чана, окислитель — пиролюзит — в третий чан. Продолжительность выщелачивания 14 ч, ОВП = 500 мВ, рН = 1,1–1,3. При исходном содержании урана 0,2 % извлечение его в раствор составляет 94 %, расход серной кислоты — 31 кг/т, пиролюзита — 3,6 кг/т руды.

Реакторы с воздушным перемешиванием (пачуки) — также весьма распространенная аппаратура для выщелачивания металлов из руд.

Применение этих аппаратов, так же, как и реакторов с мешалками, эффективно тогда, когда лимитирующей стадией процесса выщелачивания является внешняя диффузия. При этом в пачуках лучше, чем в других аппаратах поддерживается взвешенное состояние твердых частиц, следовательно, создается наибольшая поверхность соприкосновения фаз.

Промышленная практика показала, что при выщелачивании металлов из руд перемешивание пульпы с помощью воздуха обходится дешевле, чем механическое перемешивание. Кроме того, пачуки проще в изготовлении и обслуживании. Особенно эффективно использование пачуков в окислительно-восстановительных процессах выщелачивания, так как воздух обеспечивает не только перемешивание пульпы, но и играет роль окислителя. Для выщелачивания густых и вязких пульп преимущество пачука становится еще более очевидным.

Поэтому пачуки нашли широкое применение в промышленной практике выщелачивания урана из вязких и густых пульп совместно с сорбцией металлов, т. н. сорбционное выщелачивание.

Пачук представляет собой цилиндрический аппарат с коническим днищем (рис. 1.6.17 и 1.6.18). Конусная форма днища (45–60°) обеспечивает скольжение твердых частиц по стенкам аппарата и исключает забивание его песковой фракцией пульпы.

Высота пачуков, как правило, в 2–3 раза превышает их диаметр. В центре пачука укрепляется аэролифтная труба (циркулятор), диаметр которой в 5–10 раз меньше диаметра аппарата. Верхний конец циркулятора находится на уровне зеркала пульпы. Нижний конец аэролифтной трубы на 0,2–0,5 м не доходит до днища аппарата. Снизу в аэролифтную трубу подается сжатый воздух, который интенсив-

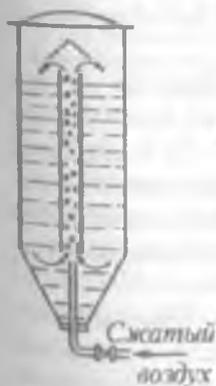


Рис. 1.6.17. Схема пачука

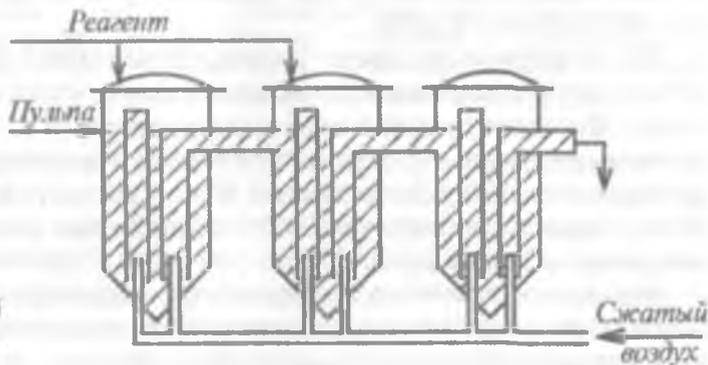


Рис. 1.6.18. Каскад выщелачивания из 3-х пачуков

но перемешивает пульпу и аэрирует ее. Плотность образующейся в аэролифтной трубе пульпо-воздушной смеси значительно меньше плотности исходной, неаэрированной пульпы, поэтому пульпо-воздушная смесь устремляется вверх и свободно перетекает через верхний конец трубы в аппарат. При необходимости над циркулятором укрепляют защитный козырек. Так как диаметр пачука сравнительно невелик, то восходящие потоки пульпы обуславливают хорошее перемешивание всего содержимого аппарата. Технические характеристики пачуков приведена в *табл. 1.6.13*.

Таблица 1.6.13

Технические характеристики пачуков

Основные внутренние размеры, мм		Рабочий объем, м ³	Диаметр циркулятора, мм	Расход воздуха на 1 м ³ пульпы (м ³ /мин)	Давление воздуха, МПа
Диаметр	Высота				
4600	11300	120	450	0,020	0,30
5500	13700	200	450	0,020	0,30
6900	15300	380	450	0,020	0,30
6850	13700	300	—	0,015	0,25
10000	14600	600	—	0,015	0,25

На ГМЗ-1 НГМК с успехом использовали пачуки для сернокислотного выщелачивания урана, применяя в качестве окислителя гетит-пиролюзитовой руды.

На американском заводе фирмы «Коммонуэлс Эдисон» пачуки используют для карбонатного выщелачивания урана из хвостов флотации. Исходная пульпа с содержанием твердого 45–50 % подается на выщелачивание в каскад из 10 пачуков. Продолжительность выщелачивания в пачуках составляет 96 ч. Плотность пульпы не более 58 % твердого, температура 80 °С, окислитель — кислород воздуха, расход соды 36 кг/т руды.

Реакторы с пневмомеханическим перемешиванием объединяют в своей конструкции перемешивание пульпы одновременно мешалками и воздухом. Отметим, что для перемешивания системы твердое — жидкость — газ лучше использовать турбинные мешалки, так как они лучше исполняют свою роль при больших потоках газа. При этом.

наиболее интенсивное разрушение пузырьков газа происходит на концах лопаток, т.е. в зоне наибольшей турбулентности жидкости. Для хорошего перемешивания жидкости и газа иногда устанавливают отражательные перегородки. Они могут быть закреплены на стенке сосуда или на некотором расстоянии от нее.

Типичная конструкция реактора с мешалкой, предназначенного для работы в системе твердое — жидкость — газ, представлена на *рис. 1.6.19*, а на *рис. 1.6.20* представлен аппарат с мешалкой для контактирования газа в системе твердое — жидкое с циркуляцией.

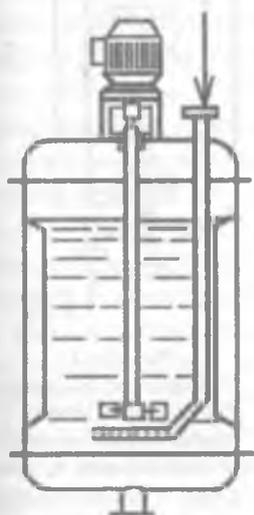


Рис. 1.6.19. Реактор с мешалкой для контактирования пульпы с газом

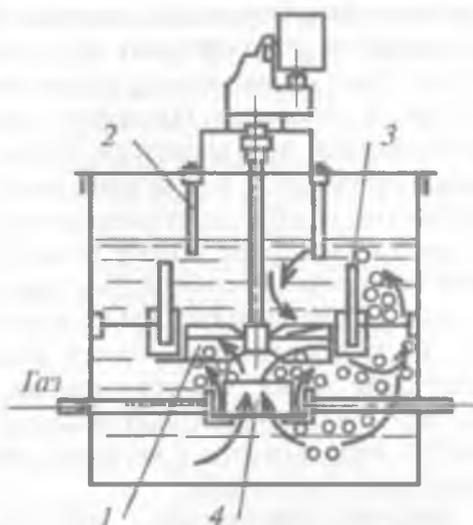


Рис. 1.6.20. Реактор с мешалкой для контактирования газа с жидкостью или пульпой: 1 — мешалка; 2 — поддерживающие стержни; 3 — неподвижное кольцо; 4 — диффузор (циркуляционная труба)

В этом аппарате газ подводится в виде больших пузырей под мешалку с помощью двух труб. Эти пузыри дробятся в пределах мешалки и при проходе через лопатки направляющего аппарата. Под мешалкой расположена короткая циркуляционная труба, повышающая интенсивность циркуляции жидкости в нижней части аппарата. Лопатки мешалки наклонены назад относительно направления вращения. Жидкость под мешалкой также подвергается медленному перемешиванию благодаря дополнительным лопаткам небольшой ширины.

Примером эффективного использования реакторов с пневмомеханическим перемешиванием может служить опыт уранового завода «Биверлодж» (Канада). На этом заводе пачуки высотой 15 м, диаметром 5,5 м и углом конусности нижней части 60° были переоборудованы. Реконструкция коснулась главным образом системы перемешивания пульпы (рис. 1.6.21).

Ранее перемешивание осуществлялось с помощью аэрофитных труб диаметром 400 мм, проходивших через середину пачуков. Вместо них были установлены трубы диаметром 635 мм, в которых установлены мешалки пропеллерного типа диаметром 558 мм. Мешалки приводятся в действие двигателем мощностью 11 кВт, смонтированным на вершине пачука. Благодаря такому переоборудованию обеспечивается более быстрое и тщательное перемешивание пульпы с кислородом и, как следствие, более высокое извлечение урана. Недостатком является быстрый износ пропеллерных мешалок. Проводятся эксперименты с керамическими и резиновыми мешалками.

Аппараты-перколяторы — представляют собой чаны, в нижней части которых установлено ложное днище (рис. 1.6.22).

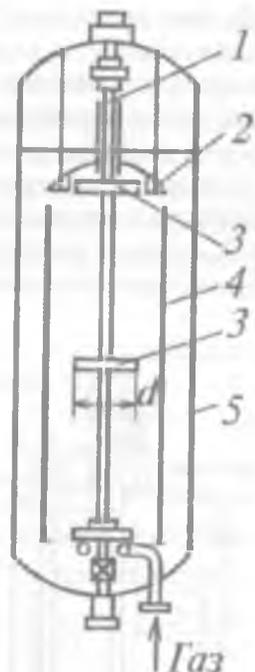


Рис. 1.6.21.

Усовершенствованная конструкция пачука с пневмомеханическим перемешиванием пульпы:
 1 — вал с пропеллерными мешалками;
 2 — отрагательная перегородка;
 3 — пропеллерные мешалки;
 4 — циркуляционная труба,
 5 — корпус

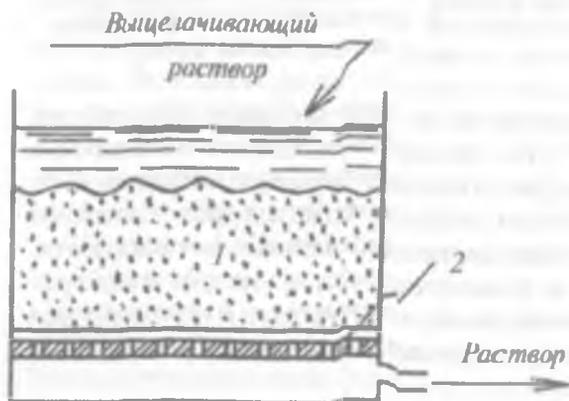


Рис. 1.6.22. Схема аппарата для перколяции:
 1 — выщелачиваемый материал (руда);
 2 — ложное днище

Ложное днище покрывают фильтровальной тканью или сеткой. Поверх ткани укладывается решетка из деревянных планок. Высота перколяторов ограничивается скоростью просачивания, обычно она составляет 2,5 — 3,5 м, диаметр чанов в 2—3 раза больше высоты. Выщелачивание производится просачиванием растворителя через слой рудного материала. Перколяторы бывают деревянные, бетонные или стальные, футерованные кислотоупорным материалом.

Примером выщелачивания руды в перколяторах служит аппаратная схема завода «Ранстад» (Швеция). Перколяционному выщелачиванию подвергают битуминозные сланцы с содержанием урана 0,03 %. Выщелачивание ведут в семи перколяторах, вмещающих по 15400 т руды каждый, и установленных последовательно. Размер каждого перколятора 60×45 м, эффективная высота — 5 м. Длина всего отделения выщелачивания составляет 500 м. Перколяторы установлены под открытым небом, причем их верхние части находятся на уровне поверхности земли и оборудованы крышками на рельсовом ходу для снижения тепловых потерь. Перколяционное выщелачивание осуществляют в противоточном режиме, время выщелачивания — 6 сут, температура — 60 °С, окислитель — кислород воздуха, расход серной кислоты — 60 кг/т сланца, извлечение урана составляет 79 %.

Перколяторы очень удобно использовать для окисления растворов перед подачей их на кучное или подземное выщелачивание. С этой целью в перколятор загружают пиролюзит или гетит-пиролюзитовую руду определенной крупности. Через слой окислителя пропускают сернокислый оборотный раствор, содержащий ионы двух- и трехвалентного железа. Скорость пропускания раствора регулируют таким образом, чтобы на выходе из колонки иметь заданное значение ОВП и необходимое отношение Fe^{+3}/Fe^{+2} .

Перечисленные аппараты для выщелачивания работают при атмосферном давлении, что ограничивает возможность увеличения скорости выщелачивания путем повышения температуры и давления газообразного реагента. Поэтому в настоящее время широкое распространение получили автоклавы — герметические сосуды, работающие под давлением.

Типичные конструкции автоклавов приведены на *рис. 1.6.23* и *1.6.24*. Автоклавы вертикального типа со сферическим днищем снабжены несколькими механическими мешалками, укрепленными на одном валу. Обогрев пульпы может производиться либо с помощью змеевика, либо острым паром (*рис. 1.6.23*).

Аппарат снабжен патрубком для ввода сжатого газа. Вертикальный автоклав объемом 36 м³ имеет диаметр 3,5 м и высоту 3,6 м.

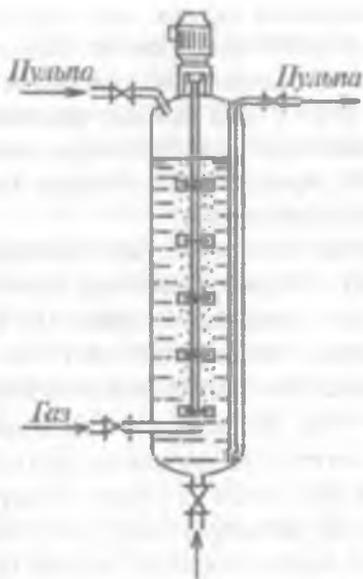


Рис. 1.6.23. Схема вертикального автоклава с обогревом пульпы острым паром

Горизонтальный автоклав (рис. 1.6.24) разделен перегородками на несколько секций, в каждую из которых помещена мешалка.

Автоклав объемом 36 м³ имеет диаметр 2,43 м и длину 7,6 м. Перемешивание пульпы в автоклавах производится газом и мешалками, которые обеспечивают интенсивную аэрацию пульпы.

Приведем несколько примеров промышленного использования окислительно-восстановительного выщелачивания урана из руд в автоклавах.

На заводе «Юнайтед Ньюклар-Хомстейк партнерз» (США), производительностью 3500 т руды/сут, производят содовое автоклавное выщелачивание урана. Основные урановые минералы — коффинит, уранинит, тьюмунит и корнотит. Среднее содержание

урана в руде 0,17 %. Пульпа измельченной руды с содержанием твердого 52–54 % подается на выщелачивание в вертикальные автоклавы при 0,45 Мпа (4,5 атм) и 93 °С. Автоклавы (диаметр 3,6 м, высота 4,8 м) установлены в две нитки по четыре аппарата в каждой и оборудованы мешалками турбинного типа и двумя импеллерами, установленными на валу. Воздух для окисления поступает через диффузоры в днище каждого автоклава. Продолжительность выщелачивания со-

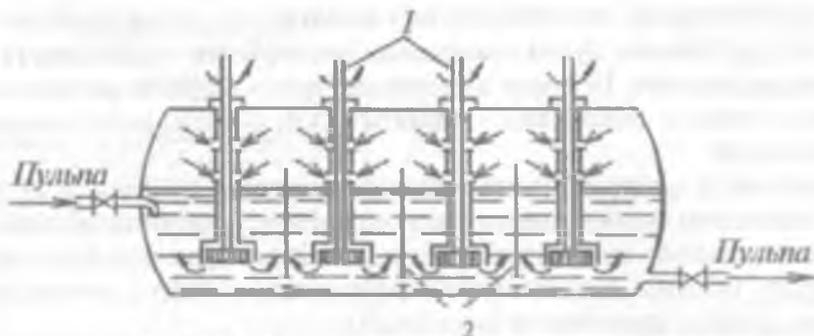


Рис. 1.6.24. Горизонтальный многокамерный автоклав:
1 — перемешивающее устройство; 2 — перегородка

ставляет 4,5 ч. Пульпа через автоклавы перемещается самотеком, так как аппараты установлены с разницей в уровне 150 мм. Первый автоклав в каждой цепочке оборудован паровым змеевиком. Регулирование давления обеспечивается автоматическим выпускным воздушным клапаном на распределительном патрубке, соединенном с каждым автоклавом. Расход сжатого воздуха составляет 9,8–12,6 м³/мин/т руды. Из последних автоклавов пульпа автоматически подается в промежуточные чаны и затем пропускается через теплообменники для утилизации тепла.

На заводе в Лисбоне (США) карбонатное выщелачивание осуществляют в автоклавах при температуре 120 °С и давлении 3,5 атм.

Наиболее крупный завод, на котором применяют карбонатное выщелачивание урана, действует в Грантсе (США). Мощность завода составляет 3500 т руды в сутки. Выщелачивание ведут в вертикальных автоклавах.

Карбонатное выщелачивание урана в автоклавах применяют на американском заводе в Каннон-Сити, а также на заводе в Моабе. Выщелачивание ведут в автоклавах емкостью по 30,3 м³, продолжительность выщелачивания – 6,5 ч, давление – 3,5 атм, расход соды составляет 27 кг/т руды. Схема горизонтального автоклава для карбонатного выщелачивания приведена на *рис. 1.6.25*.

Для выщелачивания урана из руд также применяют вертикальные автоклавы с пневматическим перемешиванием пульпы. Основным преимуществом этих автоклавов (*рис. 1.6.26*) является любая кратность циркуляции газа без его специальной очистки, что позволяет

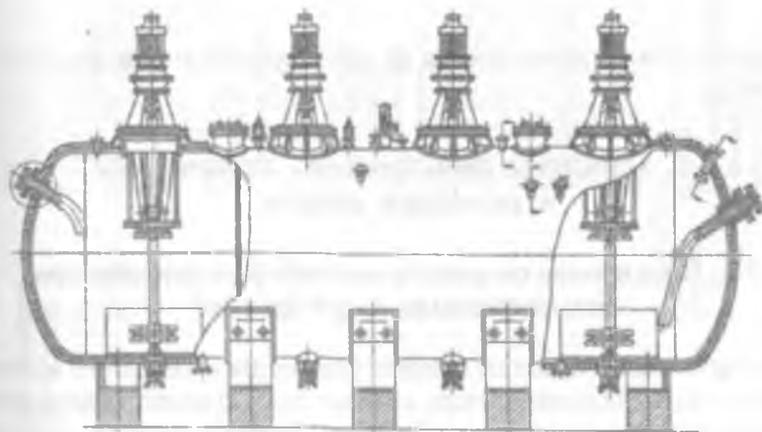


Рис. 1.6.25. Схема горизонтального автоклава для карбонатного выщелачивания

работать при оптимальном использовании газовых реагентов и скорости растворения газов. При работе на чистом кислороде степень его использования может достигать 100 %.

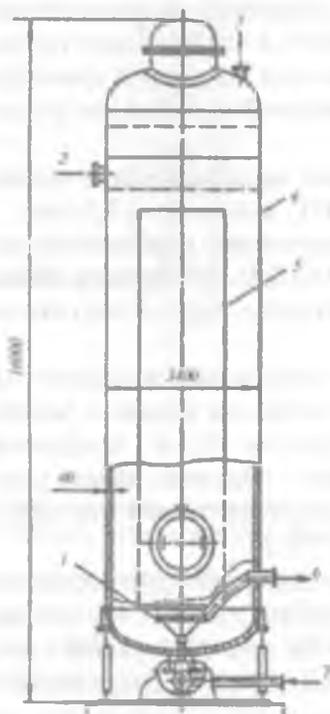


Рис. 1.6.26. Автоклав с пневматическим перемешиванием пульпы:
 1 – воздухораспределительное устройство;
 2 – исходная пульпа;
 3 – паро-воздушная смесь;
 4 – корпус; 5 – циркулятор;
 6 – выщелоченная пульпа;
 7 – сжатый воздух

Основные типы автоклавов и их характеристики представлены в *табл. 1.6.14.*

1.7. Процессы фильтрования, отстаивания и промывки осадков

1.7.1. Определение скорости и констант фильтрования при обезвоживании на вакуум-фильтре

Фильтрованием называют процесс разделения суспензий с использованием пористых перегородок, которые задерживают твердую фазу суспензии и пропускают ее жидкую фазу. Для повышения скорости фильтрования увеличивают разность давлений по обе стороны фильтрующей перегородки. Разность давлений повышается с помощью со-

здания вакуума под фильтрующей перегородкой (вакуумное фильтрование) или избыточного давления над ней (пресс-фильтрование).

В работе полного цикла промышленных фильтров выделяют два периода, с которыми связано удаление влаги: образование осадка с однофазным движением жидкости через него; второй — обезвоживание и просушка осадка, здесь происходит двухфазное движение влаги и воздуха.

Скорость фильтрования — это доля (объем) фильтрата, проходящего через единицу площади фильтрующей поверхности в единицу времени.

В период времени набора осадка скорость фильтрования подчиняется закону Дарси

$$w = dV / S \cdot dt = \Delta P / [\eta (R_{ос} h + R_{фт})],$$

где w — скорость фильтрования, м/с; S — площадь фильтрования, м²; V — объем фильтрата, м³; τ — время фильтрования, с; ΔP — разность давления по обе стороны фильтрующей перегородки, Па; η — вязкость фильтрата, Н·с/м² (при $t = 20$ °С для воды $\eta = 10^{-3}$ Н·с/м²); $R_{ос}$ — удельное сопротивление осадка, м⁻²; $R_{фт}$ — удельное сопротивление фильтровальной ткани, м⁻²; h — толщина слоя осадка, м.

Удельное сопротивление осадка $R_{ос}$ и фильтровальной ткани $R_{фт}$ обычно определяют опытным путем на специальных лабораторных установках. При постоянном значении ΔP между временем фильтрования τ , объемом фильтрующей жидкости V и константами фильтрования (η , $R_{ос}$, $R_{фт}$) существует следующая зависимость:

$$\tau / V = \eta \alpha R_{ос} V / (2 \Delta P S^2) + \eta R_{фт} / \Delta P S,$$

где $\alpha = h S / V$ — объем осадка, пришедшийся на единицу объема фильтрата.

Двойная функции $\tau / V = f(V)$ есть уравнение прямой типа

$$\tau / V = AV + B,$$

где $A = \eta \alpha R_{ос} / (2 \Delta P S^2)$; $B = \eta R_{фт} / \Delta P S$.

На основании опытных данных можно определить значения коэффициентов A и B (графическим или расчетным путем) и вычислить значения $R_{ос}$ и $R_{фт}$.

При анализе работы фильтров их эффективность оценивается обычно по трем технологическим показателям: удельными производительностями по фильтрату v , м³/ч, и осадку q , кг/м²·ч; влажностью осадка $W_{ос}$, %

$$v = V_{\phi}/S; \quad q = Q_{oc}/S,$$

где V_{ϕ} и Q_{oc} — производительность соответственно по фильтрату ($\text{м}^3/\text{ч}$) и сухому осадку ($\text{кг}/\text{ч}$), S — площадь фильтрования, м^2 .

Общий вид барабанных, тарельчатых, дисковых и ленточных вакуум-фильтров, на которых производят вакуумное фильтрование, представлен на *рис. 1.7.1.*



А



Б



В



Г

Рис. 1.7.1. Общий вид современных промышленных вакуум-фильтров: А — барабанного; Б — тарельчатого; В — дискового и Г — ленточного

1.7.2. Отстаивание

Подлежащие разделению дисперсные системы в зависимости от характера твердой фазы называют суспензиями или эмульсиями. Суспензии условно подразделяют на грубые, содержащие твердые частицы размером более 100 мкм, тонкие — с частицами от 0,5 до 100 мкм

и мути — с частицами 0,1–0,5 мкм. Суспензии с большим содержанием твердых частиц называют *пульпами*. Эмульсии содержат капли жидкости, не смешивающейся с водным раствором.

Необходимым условием осаждения частиц в жидкости является превышение ее веса над архимедовой силой, при этом скорость осаждения будет зависеть от сопротивления среды.

Различают свободное осаждение, когда осаждающиеся частицы при движении не соприкасаются одна с другой, и стесненное или солидарное осаждение частиц, сопровождающееся трением между частицами и их взаимными столкновениями. Свободное осаждение имеет место лишь при очень малых концентрациях дисперсной фазы (менее 1% по объему).

Постоянная скорость свободного осаждения частицы для ламинарного осаждения может быть определена по закону Стокса:

$$v_{св} = d^2 (\rho_ч - \rho_с)g / 18\eta,$$

где d — диаметр частицы, м; $\rho_ч$ — плотность частицы, Н сек²/м⁴; $\rho_с$ — плотность среды, Н сек²/м⁴; ускорение силы тяжести, м/сек²; η — динамическая вязкость среды, Па · сек.

Минимальный размер частиц, осаждающихся по закону Стокса, равен $1,5 \times 10^{-5}$ см (критерий Рейнольдса $Re = 10^{-4}$).

Скорость осаждения частиц нешарообразной формы меньше, чем скорость шарообразных частиц. При уменьшении скорости учитывают с помощью коэффициента формы $\phi < 1$, который для частиц округлой формы принимают равным 0,77, для угловатых частиц — 0,66, для продолговатых частиц — 0,58 и для пластинчатых — 0,43.

Скорость стесненного осаждения частиц всегда меньше скорости свободного осаждения частиц тех же размеров, так как в первом случае появляется дополнительное сопротивление, связанное с трением и соударением частиц. При стесненном осаждении сближаются скорости осаждения частиц разного размера, но различаются скорости движения частиц по высоте аппарата, осаждение замедляется одновременно с уплотнением суспензии.

Имеется несколько формул для определения скорости стесненного осаждения, в частности

$$v_{ст} = v_0 (1-C)^4,$$

где $v_{ст}$ — скорость стесненного осаждения; v_0 — скорость свободного осаждения; C — концентрация твердых частиц в суспензии.

Кинетика осаждения полидисперсной взвеси в цилиндре представлена на *рис. 1.7.2*.

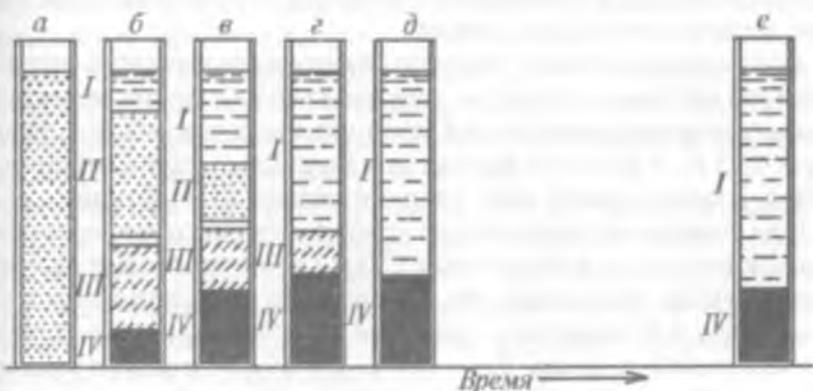


Рис. 1.7.2. Кинетика осаждения полидисперсной взвеси в цилиндрах

Через некоторый промежуток времени в верхней части сосуда появляется граница между осветленной жидкостью и взвесью. Наряду с образованием области осветленной жидкости (I) и области свободного осаждения (II), на дне сосуда образуется область осадка (IV), в которой идет медленное уплотнение частиц. В очень разбавленных взвесях граница осветленной жидкости становится четкой только через значительный промежуток времени. Над осадком образуется слой сгущенной суспензии, в которой твердые частицы расположены настолько тесно, что дальнейшее уплотнение возможно только путем вытеснения жидкости из пространства между частицами (область стесненного осаждения III). Выше находится переходная зона, плотность которой уменьшается снизу вверх. Эта зона затем переходит в область II.

По мере отстаивания объемы осветленной зоны в области I и осадка в области IV возрастают, при этом одновременно происходит уплотнение осадка в области III. Отстаивание заканчивается, когда область II и переходная зона исчезают, и завершается уплотнение сгущенной суспензии, что соответствует полному разделению ее на осадок и осветленную жидкость.

Необходимо отметить, что в процессе непрерывного отстаивания в аппарате образуются те же области, но в отличие от периодического отстаивания эти области не изменяются по высоте.

Интенсивность отстаивания может быть достигнута добавлением к суспензии веществ, понижающих устойчивость суспензии и приводящих к образованию агрегатов, осаждение которых происходит быстрее, чем исходных частиц.

Различают две разновидности процесса образования агрегатов частиц: коагуляцию и флокуляцию.

Коагуляцией называют процесс образования агрегатов частиц под влиянием добавления простых электролитов или других веществ, снижающих электрокинетический потенциал до значений, не превышающих 0,03 В. В качестве реагентов-коагуляторов применяют хлорид натрия, известь, едкий натр, хлорное железо, квасцы и др.

При *флокуляции* образование агрегатов происходит через посредство макромолекул флокулянтов. Связь между частицами во флокуле более прочная, чем в коагуляте. В отличие от коагуляции образование флокул может происходить при более высоких значениях электрокинетического потенциала. Если при коагуляции главными силами являются слабые ван-дер-ваальсовы силы, то флокуляция происходит в результате как электростатического взаимодействия частиц и флокулянтов, так и образования водородных и химических связей между ними.

Флокулянты представляют собой растворимые в воде линейные полимеры, состоящие из большого числа групп, с длиной цепочки до 1 мкм. Молекулярная масса флокулянтов может достигать нескольких миллионов, а степень полимеризации 500–5000 и более. Флокулянты обычно подразделяют на три группы: 1) неорганические; 2) природные органические; 3) синтетические органические. Основным неорганическим высокомолекулярным флокулянтом является активная кремниевая кислота (АК), отвечающая общей формуле $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Для приготовления АК быстро смешивают 1–2 % раствор силиката натрия, имеющего щелочную реакцию ($\text{pH} = 11\text{--}12$), с раствором активирующего агента, например серной кислоты:



Скорость активации возрастает при интенсивном перемешивании раствора.

В результате гидролиза метакремниевой кислоты H_2SiO_3 образуется ортокремниевая кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$, полимеризующаяся до образования коллоидных частиц кремниевой кислоты с последующей агрегацией этих частиц и образованием затем непрерывной структуры (геля). Флокулирующая способность зольей АК зависит преимущественно от образования в процессе их созревания агрегатов коллоидных размеров, представляющих собой цепеобразные, разветвленные структуры, способные взаимодействовать с коллоидными частицами и грубодисперсными взвесями гидроксидов алюминия, железа, магния и других металлов с образованием крупных, прочных и тяжелых хлопьев.

Продолжительность созревания зелей АК в зависимости от вида применяемого активирующего агента составляет 20–120 мин. При рН = 6–8 время созревания АК минимально. Приготовленную АК необходимо использовать в течение нескольких часов (до образования геля). Для продления срока годности рекомендуется АК разбавлять водой до концентрации 0,5 % по SiO₂.

К природным органическим флокулянтам относятся растворимый в воде крахмал; дестрины, которые получают кислотной обработкой крахмала («Виспрофлок», «Флогель», «Азим» и др.); альгинат натрия, получаемый из морских водорослей («Велгум», «Келкзоль» «Келджин W»); карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ); гуаровые смолы («Джагуар», «WP», «Суперзоль»).

К синтетическим органическим флокулянтам относится полиакриламид (ПАА). Выпускаемый ПАА имеет молекулярную массу (1–6) 10⁶, хорошо растворяется в воде. Концентрированные растворы ПАА представляют собой гелеобразную массу; разбавленные водные растворы имеют значительную вязкость.

В табл. 1.7.1 приведены данные, характеризующие относительную флокулирующую способность некоторых веществ (Э), применяемых для флокуляции угольных шламов.

Таблица 1.7.1

Относительная флокулирующая способность некоторых флокулянтов при отстаивании угольных шламов

Флокулянты	Э	Флокулянты	Э
Полиокс	2,60	Седозан	0,92
Сепаран AP-30	2,56	Полифлок 4Д	0,80
ПАА (гидролизированный)	2,52	Седиупур	0,52
Полифлок 100X	1,64	МЦ	0,06
Сепаран 2610	1,0	Мучные отходы	0,014

Расчет отстойников (сгустителей) производится по скорости осаждения самых мелких частиц, а сфлокулированной суспензии — по установленной экспериментально скорости осаждения флокул. При этом отстойник принимают за аппарат идеального вытеснения.

Продолжительность пребывания элемента потока в отстойнике должна быть равна или больше времени осаждения частиц. Средняя продолжительность пребывания суспензии в отстойнике $\tau_{\text{ср}}$ определяется по формуле:

$$\tau_{\text{ст}} = S \cdot h / V,$$

где S — площадь поперечного сечения отстойника, м^2 ; V — часовая производительность по пульпе, $\text{м}^3/\text{ч}$; h — рабочая высота (зон осаждения), м .

С другой стороны, продолжительность осаждения равна

$$\tau = h / v_{\text{ст}},$$

где $v_{\text{ст}}$ — скорость стесненного осаждения, $\text{м}/\text{ч}$.

Из этих уравнений при заданной производительности отстойника по пульпе получаем необходимую площадь поперечного сечения отстойника

$$S = V / v_{\text{ст}}.$$

Для отстойника заданных размеров производительность по пульпе определится из соотношения

$$V = S \cdot v_{\text{ст}}.$$

Из полученного соотношения видно, что производительность зависит лишь от поверхности зеркала сгустителя и от скорости осаждения частиц. Поэтому эти аппараты делают очень большими по диаметру и невысокими. На *рис. 1.7.3* показаны общий вид современных промышленных сгустителей-отстойников *а* и схема сгустителя-отстойника *б*.

Общая высота отстойника определяется суммированием размеров зон осаждения (свободного и стесненного), зоны осветленного раствора, зоны уплотнения; размеры последних чаще выбираются по практическим соображениям.

Сгуститель — отстойник непрерывного действия с гребковой мешалкой (*рис. 1.7.3, б*) представляет собой невысокий цилиндрический резервуар *1* с плоским, слегка коническим днищем, и внутренним кольцевым желобом *2* вдоль верхнего края аппарата.

В резервуаре установлена мешалка *3* с наклонными лопастями, на которых имеются гребки *4* для непрерывного перемешивания в вывода осаждающегося материала к разгрузочному отверстию *7*. Одновременно гребки слегка взбалтывают осадок, способствуя этим более эффективному его обезвоживанию. Мешалка вращается очень медленно, делая от 0,015 до 0,5 об/мин, что не нарушает процесса осаждения. Исходная пульпа подается непрерывно через трубу *5* в середину резервуара. Осветленная жидкость переливается в кольцевой желоб *2* и удаляется через штуцер *6*. Сгущенный продукт (нижний слив) представляет собой текучую сгущенную суспензию с Т:Ж = 1:3–1,

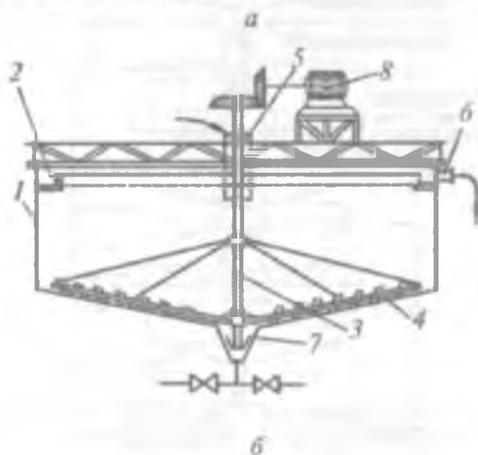


Рис. 1.7.3. Общий вид промышленных сгустителей — отстойников *а* и схема сгустителя — отстойника непрерывного действия с гребковой мешалкой *б*:
 1 — корпус; 2 — кольцевой желоб; 3 — мешалка; 4 — лопасти с гребками;
 5 — труба для подачи исходной пульпы; 6 — штуцер для вывода осветленного продукта (верхнего слива); 7 — разгрузочное устройство для вывода сгущенного продукта (нижнего слива); 8 — электродвигатель

он удаляется из резервуара с помощью диафрагмового насоса. Вал мешалки приводится во вращение от электродвигателя 8 через редуктор.

1.7.3. Декантационная промывка осадков

Декантационная промывка заключается в репульпации осадка или сгущенной пульпы в объеме промывной жидкости и повторном отстаивании со сливом осветленного раствора или с повторной фильтрацией. Промывку сгущенной пульпы (отмывку растворимых цен-

ных компонентов из жидкой фазы) производят последовательно в нескольких отстойниках (сгустителях). Подачу верхних и нижних сливов из аппарата в аппарат осуществляют по принципу противотока. В хвостовой аппарат подается промывной раствор, а выходящий из него сгущенный отмытый продукт сбрасывается на хвостохранилище. Верхний слив головного аппарата, содержащий отмытый ценный компонент, выводится из системы и направляется на дальнейшую переработку (рис. 1.7.4) или на выщелачивание в качестве оборотного продукта (рис. 1.7.5).

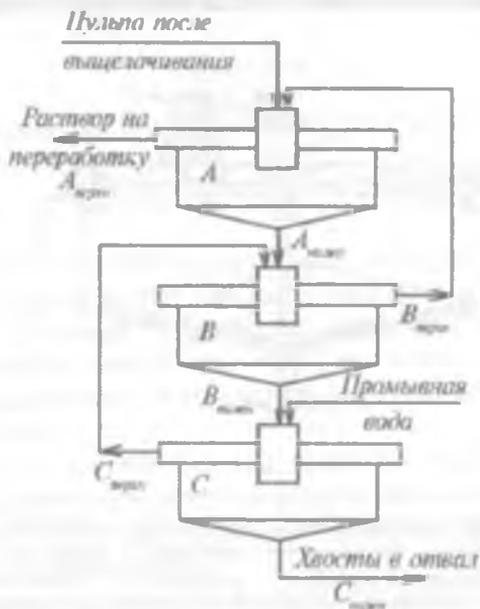


Рис. 1.7.4. Схема цепи аппаратов непрерывной противоточной декантации

Обычно для лучшего перемешивания и промывки осадков нижний слив предыдущей стадии и верхний слив последующей стадии направляют в агитатор (на рисунках не показан).

В цикле непрерывной противоточной декантации в каждом сгустителе отстаивается практически одна и та же пульпа, поэтому их расчеты по производительности аналогичны.

Систему непрерывной противоточной декантации используют чаще при обработке пульп с высоким содержанием крупных классов, легко осаждающихся и промываемых. При переработке тонкодисперс-

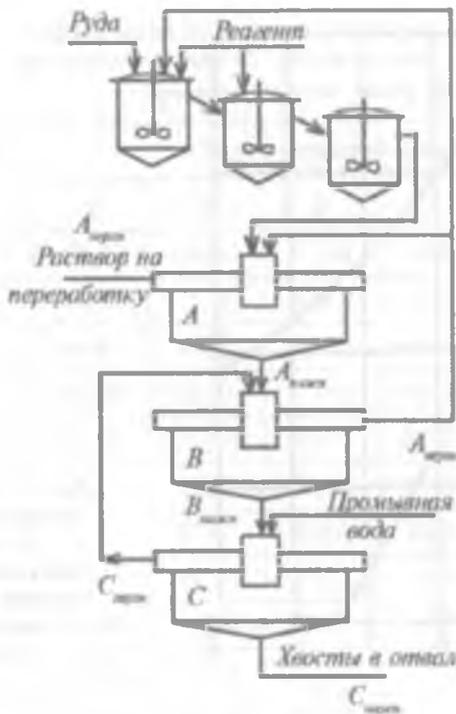


Рис. 1.7.5. Схема цепи аппаратов непрерывной противоточной декантации с выщелачиванием оборотом продуктов

ных материалов система непрерывной противоточной декантации менее удобна, так как осаждение мелких частиц – процесс весьма длительный. В этом случае на каждой стадии декантации используют эффективные флокулянты (ПАА и др.)

Расчет системы непрерывной противоточной декантации обычно заключается в определении потерь растворимого ценного компонента при различном числе ступеней декантации и соотношения потоков (Ж:Т), т. е. при различной степени разжижения (R). Обычно в связи со сложностью расчета пользуются графическими зависимостями. Пользуясь графиками, приведенными на рис. 1.7.6 и 1.7.7, для любого соотношения Ж:Т можно определить число стадий непрерывной противоточной декантации при заданных потерях растворимого.

В табл. 1.7.2 приведены данные по эффективности отмывки в зависимости от числа ступеней промывки n и отношения потоков (модуля отмывки).

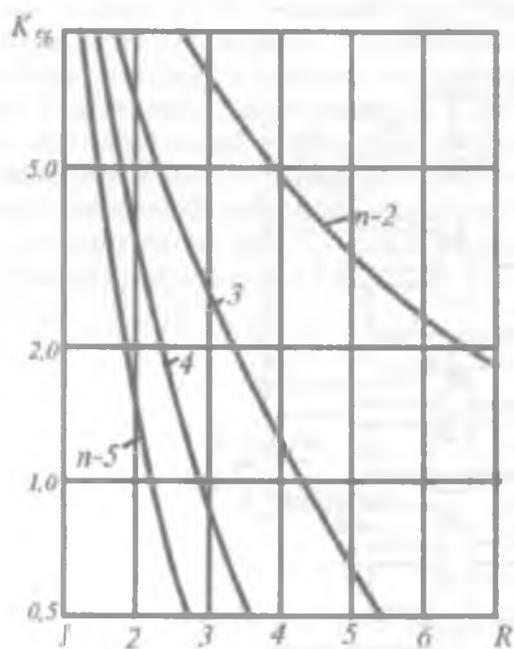


Рис. 1.7.6 Зависимость
потерь растворимого
 K от степени
разжижения R и числа
ступеней в непрерывной
противоточной
декантации

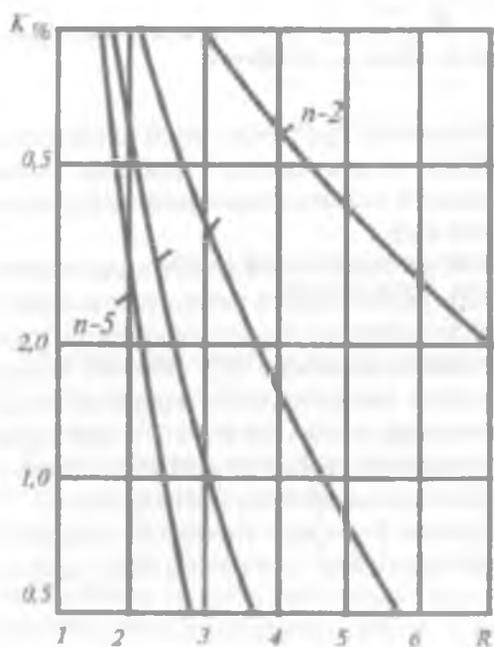


Рис. 1.7.7. Зависимость
потерь растворимого K от
степени разжижения R и
числа ступеней в непрерывной
противоточной деkantации,
связанной
с выпелачиванием

Эффективность отмывки растворимых веществ
при многоступенчатой противоточной непрерывной
промывке пульпы водой, %

Отношение потоков $Ж_1 / Ж_2$	Число ступеней промывки (n)					
	1	2	3	4	5	6
1,0	50,00	66,67	75,00	80,00	83,33	85,71
1,5	60,00	78,95	87,69	92,42	95,19	96,89
2,0	66,67	85,71	93,00	95,77	98,42	99,21
3,0	75,00	92,31	97,50	99,17	99,73	99,91
4,0	80,00	95,24	98,82	99,71	99,93	99,98
5,0	83,33	96,77	99,36	99,87	99,97	99,99
6,0	85,71	97,67	99,61	99,94	99,99	—
7,0	87,50	98,24	99,75	99,98	—	—
8,0	88,89	98,63	99,83	99,99	—	—
9,0	90,00	98,90	99,88	—	—	—
10,0	90,90	99,10	99,91	—	—	—

$Ж_1$ — количество жидкости, удаляемой на каждой стадии отмывки;

$Ж_2$ — количество жидкости в осадке (сгущенном продукте).

На рис. 1.7.8 представлен каскад из трех промышленных сгустителей для противоточной декантационной промывки пульп.



Рис. 1.7.8. Каскад из трех сгустителей для противоточной декантационной промывки пульп

1.7.4. Классификация пульпы в классификаторах и гидроциклонах

Для разделения пульпы на пески и шламы в гидromеталлургии урана наибольшее применение нашли спиральные классификаторы и гидроциклоны.

Принцип работы спиральных классификаторов (рис. 1.7.9) состоит в следующем. Пульпа по желобу поступает в среднюю часть наклонного корыта классификатора полуцилиндрической формы. Угол наклона корыта $12-18^\circ$. В корыте вращается спираль со скоростью $2-8$ об/мин. Пульпа, поступившая в классификатор, расслаивается под действием силы тяжести: пески попадают на дно и спиралью передвигаются вверх по наклонному корыту; шламовая пульпа через порог и патрубки сливается в емкости. Чтобы классификатор не забивался песком, при остановке аппарата спираль поднимают, а во время пуска постепенно опускают в корыто, со дна которого выгружается осевший материал.

Необходимая степень разделения пульпы на пески и шламы достигается путем выбора соответствующего наклона корыта, скорости вращения спирали и количества воды, поступающей в классификатор.

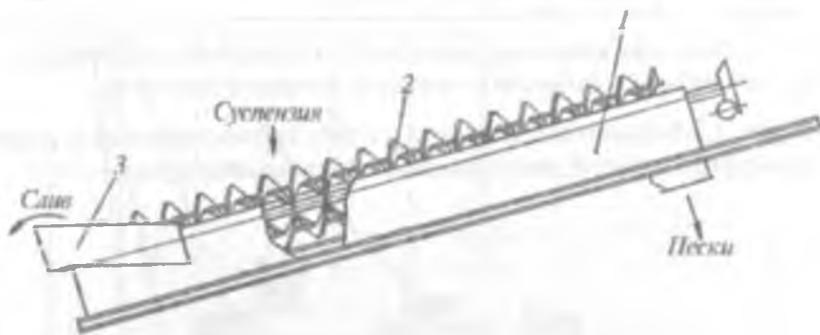


Рис. 1.7.9. Схема спирального классификатора:
1 — корыто; 2 — спираль; 3 — сливной порог

Технические характеристики классификаторов приведены в табл. 1.7.3.

После классификации в шламовой пульпе содержатся частицы размером $0,07 - 0,1$ мм.

Для получения более тонкого слива классификацию сочетают с гидроциклонированием, и в этом случае слив гидроциклона отбира-

Технические характеристики классификаторов

Тип	Ширина, мм	Длина, мм	Диаметр спирали, мм	Производительность, т/сут	
				пески	шламы
Спиральный	1370	5400	910	75	86
	1625	6400	1140	113	180
	1830	7920	1370	180	290
	2130	8400	1520	270	450
	2665	10000	1830	360	840
Ресничный	700	4500	—	52	192
	1400	7200	—	96	384
	2400	7200	—	278	672
	3600	8500	—	240	960
	5400	8500	—	410	1680

ют в качестве готовой шламовой пульпы, а нижний продукт направляют в спиральный классификатор.

Принцип действия, конструкция и схема гидроциклона подробно рассмотрены в разделе 4.8 (рис. 4.27). В настоящем разделе лишь отметим, что пульпа в гидроциклон подается под давлением, производительность гидроциклонов очень велика при сравнительно небольших габаритах.

Так, в гидроциклоне диаметром 300 мм можно переработать до 20 – 30 м³/ч пульпы; спиральный классификатор такой же производительности имеет размеры 2000×7000 мм.

В гидрометаллургии урана пески и шламы выщелачивают отдельно. Поскольку в шламовой пульпе содержится много жидкой фазы, то перед выщелачиванием часто требуется дополнительное обезвоживание пульпы путем сгущения или фильтрации.

Если же пульпа классифицируется после выщелачивания, то выделенные пески отмываются от урана в последовательно расположенных классификаторах с противоточным движением промывной жидкости и твердого материала. Шламовый слив подвергается контрольной классификации на гидроциклонах, а затем поступает на сорбционное извлечение урана из пульпы.

1.8. Процессы сорбции в гидрометаллургии урана

1.8.1. Основные понятия и сведения об ионообменных процессах

Ионообменные процессы основаны на способности некоторых твердых веществ, называемых *ионитами*, при контакте их с растворами поглощать ионы из раствора в обмен на ионы того же знака, входящие в состав ионита.

Иониты (или ионообменные смолы) представляют собой трехмерные полимерные или кристаллические сетки, несущие ионогенные группы. Ионогенные группы состоят из фиксированных ионов, прочно связанных с сеткой и способных к обмену противоионов, заряд которых противоположен по знаку заряду фиксированных ионов. Иногда для простоты изображения взаимодействия раствора с ионитом трехмерную сетку вместе с фиксированными ионами называют каркасом или матрицей и представляют ионит состоящим из каркаса и противоионов (рис. 1.8.1).

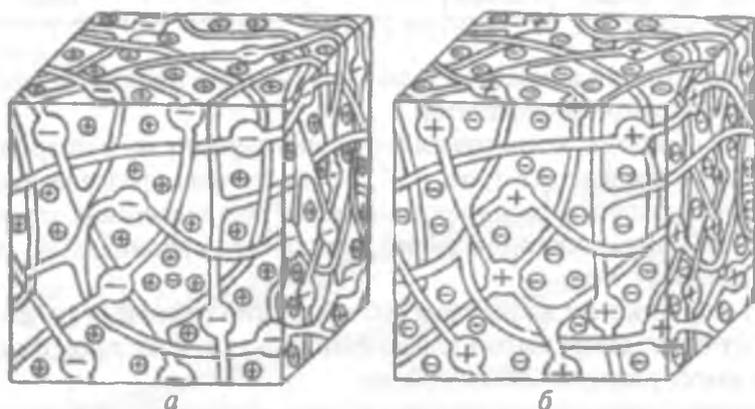


Рис. 1.8.1. Схематические модели ионитов:
а — катионит; б — анионит

По знаку заряда обменивающихся ионов различают *катиониты* и *аниониты*. Существуют также амфотерные иониты — *амфолиты*, способные одновременно осуществлять и катионный и анионный обмены.

Если обозначить через R каркас (с фиксированными ионами), то реакция катионного обмена может быть выражена уравнением



а реакция анионного обмена



Ионный обмен имеет некоторое сходство с адсорбцией. Отличие состоит в том, что ионный обмен представляет собой стехиометрическое замещение: на каждый эквивалент поглощенных ионов ионит отдает в раствор эквивалент ионов того же знака, тогда как адсорбция состоит лишь в поглощении растворенного вещества.

Ионообменные смолы применяют в гидрометаллургии для решения следующих задач:

1. Для селективного извлечения металла из бедного раствора или пыли.

2. Разделения близких по свойствам элементов: Zr и Hf, Ta и Tb, PЗЭ.

3. Получения высокочистой и умягченной воды.

Основные свойства ионитов. Набухание. Воздушно-сухие иониты, выпускаемые промышленностью, состоят из твердых гранул или бусин размером от 0,2 до 3—4 мм. При погружении в воду иониты набухают, т. е. поглощают определенное количество воды, увеличиваясь в объеме. Набухание сопровождается растяжением пространственной сетки смолы и увеличением ее объема. Способность к набуханию зависит от числа ионогенных групп и поперечных связей. С увеличением числа поперечных связей набухаемость ионита уменьшается. Набухание характеризуется *коэффициентом набухания*, равным отношению удельного объема набухшей смолы к удельному объему смолы в исходной форме. Определяют весовое набухание — количество поглощенной воды на 1 г сухого ионита.

Обменная емкость (или ионообменная емкость) ионита. Полная обменная емкость (ПОЕ) характеризует максимальное количество ионов, которое может быть поглощено ионитом при ее насыщении. Это постоянная для данной смолы величина, которую определяют либо в статических, либо в динамических условиях. При сорбции в статических условиях навеска ионита перемешивается с раствором определенного объема, содержащим большой избыток сорбируемого иона. При сорбции в динамических условиях раствор пропускается (фильтруется) через слой ионита, находящегося в колонке. Обменная емкость колеблется от 3 до 10 мг-экв/г ионита (сухого или набухшего). Обменную емкость также выражают в процентах (г/100 г ионита) или в г/кг ионита.

Статическая (равновесная) обменная емкость (СОЕ) — емкость ионита при достижении равновесия в статических условиях (т.е. при



Рис. 1.8.2. Выходная кривая сорбции

Выходная кривая сорбции — это зависимость концентрации извлекаемого ионитом иона на выходе из колонки от объема пропущенного через колонку раствора. Площадь, ограниченная выходной кривой и осями координат ($S_1 + S_2$), отвечает полной динамической обменной емкости (ПДОЕ), площадь S_1 соответствует рабочей емкости (до проскока). Катиониты и аниониты первоначально "заряжают" (насыщают) противоионами определенного знака. Поэтому принято говорить о катионитах в форме H^+ , NH_4^+ , Na^+ ; об анионитах в форме SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- .

При контакте ионита с раствором электролита происходит обмен до достижения равновесия. Реакция обмена обратима и протекает в эквивалентных соотношениях аналогично обычным химическим реакциям.



где z_A и z_B — заряды ионов А и В, i — фаза ионита, p — фаза раствора.

Термодинамическая константа используется при теоретическом обсуждении ионообменного равновесия. На практике вследствие отсутствия данных о коэффициентах активности в фазе ионита применяют кажущуюся (концентрационную) константу равновесия

$$K = [A_p]^{z_B} [B_i]^{z_A} / [A_i]^{z_B} [B_p]^{z_A},$$

где $[p]$, $[i]$ — молярные концентрации в смоле и растворе.

Для описания состояния равновесия, кроме констант ионного обмена, для практических целей удобны еще две величины, связанные между собой: коэффициент распределения α и коэффициент разделения β .

Коэффициент распределения равен отношению концентраций обмениваемого иона в ионите и растворе:

$$\alpha = [A_i] / [A_p].$$

Коэффициент разделения равен отношению коэффициентов распределения обмениваемых ионов:

$$\beta = \alpha_A / \alpha_B.$$

Коэффициент разделения — удобная количественная характеристика способности ионита к разделению противоионов А и В, т. е. его селективности.

1.8.2. Научная классификация ионитов и требования, предъявляемые к ним

По научной классификации ионообменных смол, предложенной Б.Н. Никольским, иониты разделяют на четыре класса, каждый из которых включает как катиониты, так и аниониты.

1-й класс — иониты, проявляющие свойства сильных кислот или сильных оснований. Обменная емкость их по отношению к различным ионам максимальна и постоянна в широком интервале значений рН среды (рис. 1.8.3, кривая 1). К сильноосновным катионитам относятся сульфостирольный катионит КУ-2, а к сильноосновным анионитам сополимеры стирола и дивинилбензола с четвертичными аминогруппами (АМ, АМП).

2-й класс — иониты, проявляющие свойства слабых кислот и слабых оснований. Обменная их емкость максимальна только при

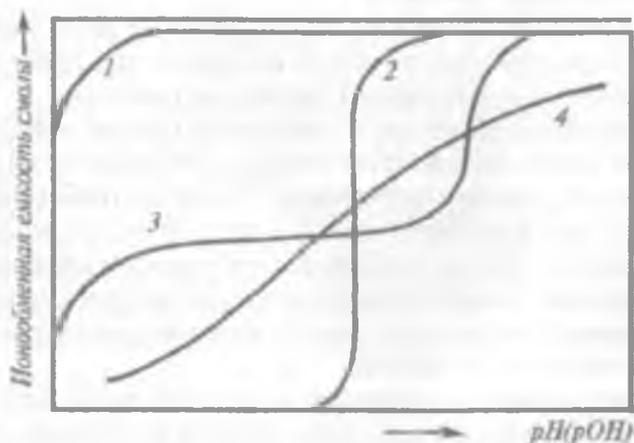


Рис 1.8.3. Классификация ионообменных смол:
1, 2, 3, 4 — классы ионитов по Б.П. Никольскому

определенных значениях рН раствора, высоком для катионитов и низком для анионитов (рис. 1.8.3, кривая 2). К этому классу относятся катиониты СГ-1, СГ-1М, и аниониты ЭДЭ – 10П, АН -2ф.

3-й класс – иониты смешанного типа, проявляют свойства смеси сильной и слабой кислот или оснований. Они имеют два предельных значения обменной емкости (рис. 1.8.3, кривая 3).

4-й класс – иониты, которые ведут себя подобно смесям многих кислот и оснований различной силы. Обменная емкость их постепенно изменяется в широком интервале значений рН (рис. 1.8.3, кривая 4).

Основные требования, предъявляемые к ионообменным смолам:

– полная нерастворимость в воде и водных растворах кислот и оснований;

– высокая химическая стойкость к растворам кислот, оснований и различных солей;

– высокие емкости по извлекаемым ценным компонентам и низкие емкости по примесям;

– высокая физико-механическая прочность особенно в условиях абразивного действия рудных пульп.

Известно, что во многих случаях сорбированные ионы образуют комплексные соединения со структурными элементами ионита. Чем прочнее эти комплексы, тем выше селективность ионита в отношении данного иона.

Комплексообразование в фазе смолы объясняет, например, высокую селективность карбоксильных и фосфорнокислых катионитов в отношении некоторых катионов

Многие комплексы образуют весьма прочные комплексы хелатного типа. Хелатообразующие смолы обладают, как правило, высокой избирательностью к катионам различных металлов.

Эффективность сорбционного извлечения ценного компонента, в данном случае урана, определяется степенью его извлечения (%), очистки от примесей и концентрирования. Основные требования к процессу сорбции: максимальная емкость и селективность смолы по урану, хорошие кинетические показатели сорбции и регенерации урана. С технологической точки зрения иногда более выгодно использовать менее селективный ионит, но с лучшей кинетической характеристикой ионного обмена и десорбции.

Технолога-гидрометаллурга должны интересовать следующие параметры: сорбционная емкость, число ступеней сорбции, единовременная загрузка ионита, продолжительность сорбции и условия десорбции.

1.8.3. Иониты, применяемые в гидрометаллургии урана

Анионит АМ (ОСТ 95.291-79) — сильноосновной анионит, имеет гелевую структуру, содержит бензилтриметиламмониевые функциональные группы. По структуре и физико-химическим свойствам анионит АМ близок к следующим анионитам: АВ-17, амберлит IRA-400 (США), дауэкс I (США), леватит М-500 (Германия) и др. Удельный объем набухшего анионита — 3,3 мл/г; полная обменная емкость по Cl- иону 3,1 мг-экв/г; механическая прочность — 85 %.

Анионит АМ-п (ОСТ 95.291-79) — сильноосновной анионит, химический аналог анионита АМ, имеет макропористую структуру. Удельный объем набухшего анионита — 3,5 мл/г; полная обменная емкость по Cl- иону — 3,0 мг-экв/г; механическая прочность — 95 %.

Анионит АМП (ОСТ 95.291-79) — сильноосновной анионит, имеет гелевую структуру, содержит бензилпиридиновые функциональные группы. По структуре и физико-химическим свойствам анионит АМ близок к следующим анионитам: варион АР (Венгрия), пермутит SK (Германия), А-606 (Англия). Удельный объем набухшего анионита 3,3 мл/г; полная обменная емкость по Cl- иону — 3,1 мг-экв/г; механическая прочность — 90 %.

Катионит КМ-2п (ТУ95.476-77) — карбоксильный катионит, имеет макропористую структуру с карбоксильными функциональными группами, содержит небольшое количество нитрильных и амидных групп. Крупность зерен 0,63—1,6 мм, обменная емкость по Na⁺ — иону 7,0 мг-экв/г, содержание азота не более 5 %, сорбционная емкость по железу — 14 мг/л, механическая прочность 90 %. По структуре и физико-химическим свойствам катионит КМ-2п близок к следующим катионитам КБ-2-7п, КБ-2-10п, варион KSM (Венгрия), дуолайт С-464 (Франция).

Катионит СГ-1м (К-6) — карбоксильный катионит, имеет макропористую структуру с карбоксильными функциональными группами. Зернение рабочей фракции в набухом состоянии составляет 0,3—1,6 мм, статическая обменная емкость — 9,6—10,5 мг-экв/г по 0,1н NaOH, динамическая обменная емкость по Ca⁺² — 800—900 г-экв/м³, механическая прочность — 99 %.

Амфолит АФИ -21 — комплексобразующий ионит на полистирольной и акрилатной основах, имеет макропористую структуру, выпускается в форме H⁺/SO₄⁻². Удельный объем набухшего амфолита не более 3,0 мл/г, механическая прочность — 95 %.

Амфолит АФИ -22 — комплексообразующий ионит на полистирольной и акрилатной основах, имеет макропористую структуру, выпускается в форме H^+/SO_4^{-2} .

Удельный объем набухшего амфолита не более 3,0 мл/г, механическая прочность — 95 %.

1.8.4. Сорбция урана из сернокислых растворов

В сернокислых растворах уран находится в виде комплексных анионов уранила $[UO_2(SO_4)_2]^{-2}$ и $[UO_2(SO_4)_3]^{-4}$. Вот почему для извлечения урана из сернокислых сред используют аниониты.

Процесс сорбции урана из сернокислых сред сильноосновными анионитами в Cl^- -форме описывается следующим уравнением:



С повышением концентрации урана в растворе емкость смолы возрастает. Влияние концентрации урана на емкость смолы по урану при различных значениях pH и концентрации SO_4^{-2} представлено в табл. 1.8.1.

Таблица 1.8.1

Влияние состава раствора на содержание урана в сульфат-ионах в сильноосновной смоле

Концентрация, моль			Концентрация ммоль/г смолы		
U	SO_4^{-2}	pH	U	SO_4^{-2}	$SO_4 : U$
0,0066	0,0081	3,59	1,09	—	—
0,0166	0,0203	3,37	1,26	2,82	2,24
0,0331	0,0406	3,19	1,38	—	—
0,0663	0,0812	3,00	1,52	3,08	2,03
0,1330	0,1620	2,72	1,73	—	—
0,3310	0,4060	2,40	2,00	3,49	1,74
0,4420	0,6090	2,20	2,11	—	—
0,6630	0,8120	2,10	2,28	3,74	1,64

В соответствии с этими данными повышение концентрации урана в растворе приводит к повышению емкости анионита и снижению отношения $SO_4 : U$ в смоле.

Одновременно, хотя и в меньшей степени, идет конкурирующая сорбция присутствующих анионов SO_4^{2-} и HSO_4^- . При высокой кислотности особенно сказывается конкурирующая сорбция HSO_4^- . Влияние концентрации серной кислоты на сорбционную емкость по урану на различных анионитах представлено на *рис. 1.8.4*.

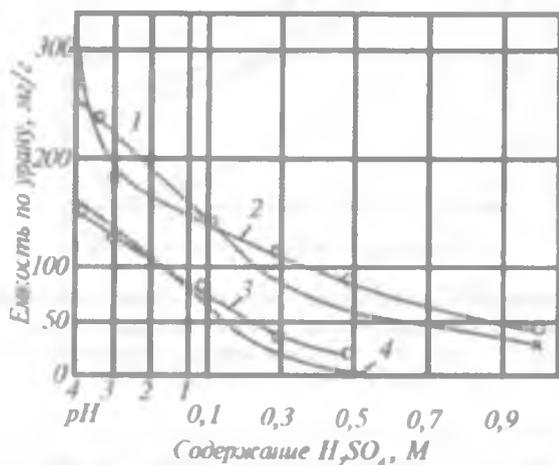


Рис. 1.8.4. Влияние концентрации серной кислоты на сорбционную емкость по урану анионитов: 1 - АН-2Ф; 2 - ЭДЭ-10П; 3 - IRA-400; 4 - АМ. Концентрация урана в растворе - 0,5 г/л.

Депрессирующее действие других анионов на сорбцию урана сильнососновным анионитом представлено на *рис. 1.8.5*.

Ряд веществ, находящихся в производственных сернокислых растворах, оказывают резко выраженное депрессирующее действие на сорбцию урана. Действие таких депрессоров-ядов специфично. Наблюдаются случаи отравления смолы в результате накопления в ней некоторых анионов.

1. Анионы, содержащие пятивалентный ванадий - VO_3^- и VO_4^{3-} , поглощенные смолой, не десорбируются обычными десорбентами. Необходимо специальное вымывание их раствором сернистой кислоты или переводом ванадия перед сорбцией урана в несорбируемую четырехвалентную форму.

2. Молибдат - ион MoO_4^{2-} прочно связывается со смолой. Вымывается только при обработке смолы раствором NaOH или NaCl .

3. Кремниевая кислота, присутствующая в растворе в коллоидной форме или в виде Na_2SiO_3 , прочно удерживается в порах анионита. Удалить ее можно концентрированным раствором NaOH .

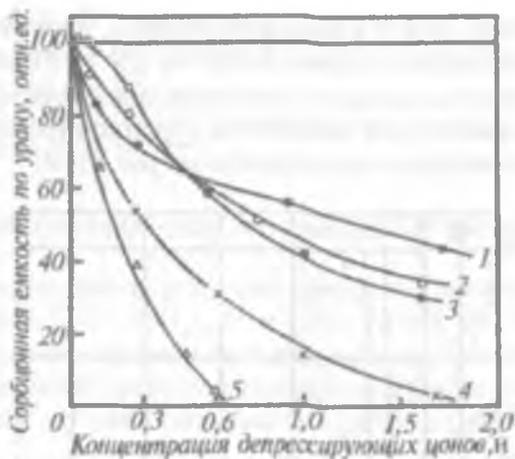


Рис. 1.8.5. Зависимость сорбционной емкости по урану сильноосновного анионита от концентрации депрессирующих ионов:
 1 – фосфат – ион; 2 – нитрат – ион; 3 – фторид – ион;
 4 – сульфат – ион; 5 – хлорид – ион

1.8.5. Сорбция урана из карбонатных растворов

В карбонатных растворах уран находится в виде комплексного аниона уранилтрикарбоната аммония $[UO_2(CO_3)_3]^{-4}$ и поэтому для извлечения урана из карбонатных растворов используют аниониты.

Процесс сорбции урана из карбонатных растворов сильноосновными анионитами в Cl^- – форме описывается следующим уравнением:



Основные факторы, влияющие на сорбцию урана: концентрация урана в растворе, концентрация анионов-депрессоров (SO_4^{2-} , Cl^-), pH среды, зависящей от концентрации бикарбоната натрия.

Для успешного протекания процесса желательна невысокая концентрация соды в растворе во избежание конкурентной сорбции CO_3^{2-} , а также HCO_3^- . Обычно пределом служит концентрация соды 25–50 г/л, которая и определяет сорбционную емкость смолы по урану. При такой концентрации соды смолы практически не сорбируют ванадий, фосфор, алюминий, но хорошо сорбируют анионы молибдена и мышьяка.

1.8.6. Сорбция урана из растворов при высоких значениях рН

Как видно из *рис. 1.8.4*, сорбция урана анионитами идет лучше при относительно высоких рН среды. Так же и для катионитов: с повышением рН до 3–5 емкость катионита СГ – 1М резко возрастает (*рис. 1.8.6*).

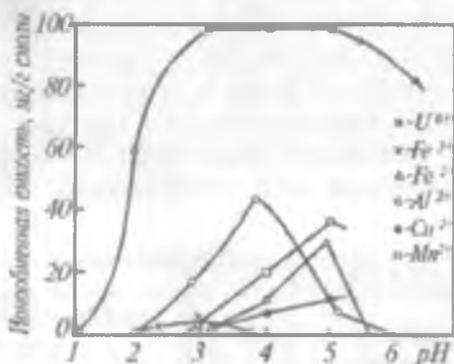


Рис. 1.8.6. Зависимость сорбционной емкости катионита СГ-1М по урану и сопутствующим ему примесям от рН среды

При этом очень важно то, что примеси металлов в данном интервале рН сорбируются весьма незначительно, а анионы Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} вообще не сорбируются и не влияют на сорбцию урана.

Например, в диапазоне указанных рН трехвалентного железа в растворе очень мало, так как оно выпадает в осадок в виде гидроокиси. То же самое можно сказать о Cu^{2+} , Mn^{2+} и Al^{3+} . Все элементы, находящиеся в анионной форме (MoO_4^{2-} , VO_3^- и VO_4^{3-}), катионитом СГ-1М не сорбируются. Хорошо сорбируется при этих рН цирконий, находящийся в катионной форме Zr^{4+} .

Некоторые анионы, хорошо комплексующие уран (фосфаты и фториды), снижают сорбционную емкость смолы и их присутствие в растворе необходимо контролировать.

1.8.7. Сорбционное выщелачивание урана

При контактировании с ионом из рудных пульп, также как из растворов, происходит количественное извлечение из них растворенного урана. Закономерности сорбции урана из пульп те же, что и для растворов. Однако очень существенным отличием сорбции урана непосредственно из пульп является то, что при введении ионита в пульпу

непосредственно при выщелачивании, как правило, наблюдается дополнительное извлечение урана из твердой фазы в раствор, а затем в ионит. Это явление обусловлено смещением равновесия между твердой фазой и раствором и снятием диффузионных ограничений скорости выщелачивания. Кроме того, при сорбционном выщелачивании к минимуму сводится влияние таких отрицательных факторов, как обратное осаждение и соосаждение, а также сорбция урана рудным остатком. Все это позволяет осуществлять процесс сорбционного выщелачивания при меньших концентрациях растворителя, иметь более высокую емкость ионитов по урану и интенсифицировать процесс совмещением операций выщелачивания и сорбции с исключением фильтрации. Эффект повышения извлечения урана при выщелачивании в присутствии анионита ЭДЭ – 10П показан на *рис. 1.8.7.*

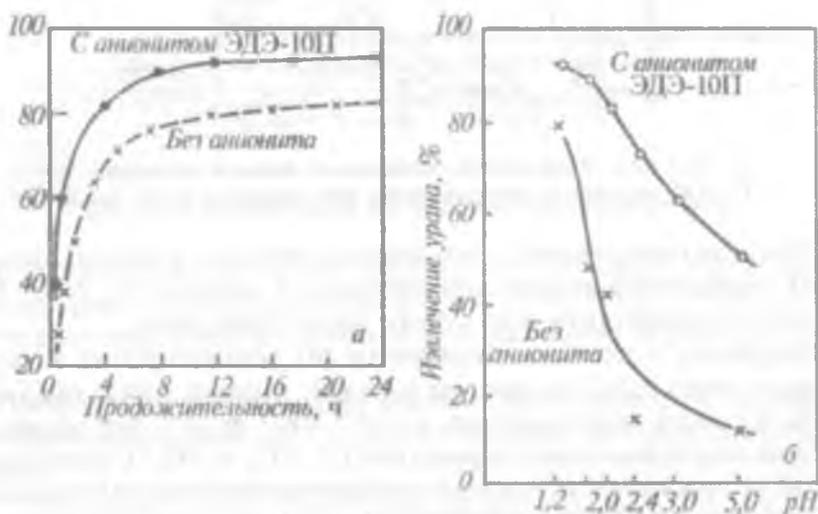


Рис. 1.8.7. Зависимость эффекта сорбционного выщелачивания от продолжительности процесса *а* и от pH среды *б*

1.8.8. Десорбция урана

Депрессирующее действие некоторых реагентов (см. *рис. 1.8.5*) используют при десорбции (регенерации, элюции) урана со смол. Десорбция – это обратный процесс по отношению к сорбции. Поэтому для десорбции урана используют хлоридные или нитратные растворы; растворы крепкой серной кислоты; сульфатно-карбонатные растворы и некоторые другие.

При выборе десорбента учитывают тип и свойства ионита, необходимую степень концентрирования урана, доступность и стоимость реагентов и технологические условия дальнейшей переработки регенератов (десорбатов). В табл. 1.8.2 представлены данные по использованию некоторых растворов для десорбции урана с различных ионитов.

Необходимо иметь в виду, что при десорбции требуется не только десорбировать уран из смолы в раствор, но и сконцентрировать его. Одновременно с десорбцией урана идет и десорбция других анионов, причем наблюдается движущийся фронт десорбции, определяемый сродством аниона со смолой. Это явление иногда используют для разделения десорбируемых элементов, отбирая отдельно фракции десорбата (элюата) (рис. 1.8.8).

Таблица 1.8.2

Десорбция урана

Раствор, поступающий на сорбцию	Ионит	Десорбирующий раствор
Сернокислый	АМП, А-606	Нитратно-сульфатный, Карбонатно-сульфатный Крепкий сернокислый
Карбонатный	АМ, IRA-400	Содово-хлоридный
Содово-хлоридный	СГ-1М	Сернокислый
Бикарбонатно-сульфатный	АМП, А-606 ВП-1Ап	Нитратно-сульфатный Содово-хлоридный
Фосфорнокислый	АФИ-21, АФИ-22	Бикарбоната аммония

Как видно из рис. 1.8.8, полное разделение урана и железа затруднено, но в данном случае можно предварительно извлечь до 60 % железа, почти не затронув урана, и вывести эту фракцию на отдельную переработку. Последующая фракция может содержать 90 % урана и 40 % железа.

Объем десорбатов значительно меньше объема исходных растворов, что говорит об эффективном концентрировании урана. Из регенератов уран обычно осаждают аммиаком, NaOH или MgO. После отделения осадка диураната фильтрат подкисляют и пускают в оборот в качестве регенерата. При этом следует учитывать накопление в нем примесей.

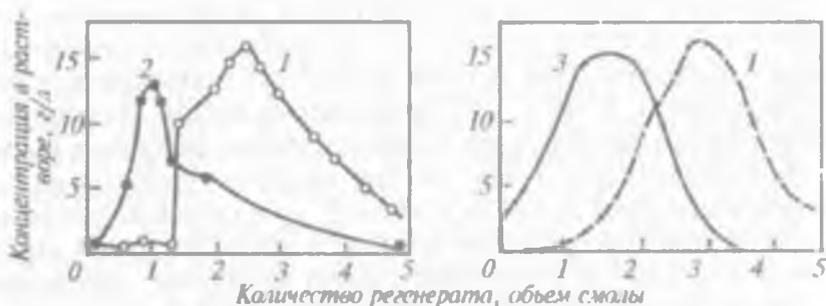


Рис. 1.8.8. Совместная десорбция урана 1, сульфат-иона и железа 3 со смолы

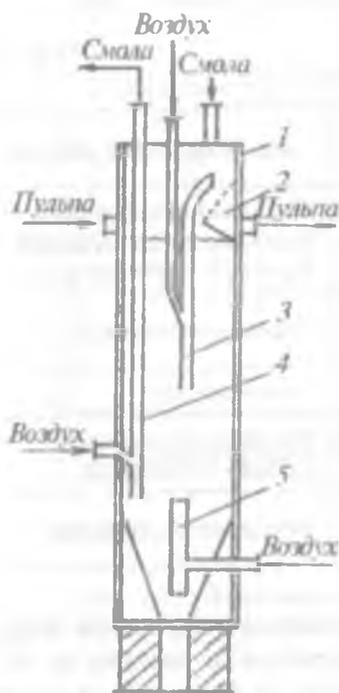


Рис. 1.8.9. Схема пачука — аппарата для непрерывного процесса сорбционного выщелачивания:

1 — корпус аппарата; 2 — разделительное устройство (грохот); 3 — аэролифт для пульпы со смолой; 4 — аэролифт для смолы, 5 — аэролифт для перемешивания пульпы и смолы

1.8.9. Аппаратурное оформление процессов сорбции урана из пульпы

Пачуки — сорбционные аппараты, нашедшие широкое распространение при сорбционном выщелачивании урана из пульпы. Объем пачуков достигает нескольких сотен кубометров. Большая производительность этих аппаратов позволяет сократить до минимума количество технологических ниток. В пачуках нет движущихся частей и конструкций, процесс легко автоматизируется и очень устойчив. Транспортировка ионита осуществляется достаточно просто, что предохраняет его от чрезмерного износа. Этому же способствует применение аэролифтов и минимального количества запорной арматуры. Принципиальная конструкция аппарата показана на рис. 1.8.9.

Перемешивание ионита и пульпы производится с помощью центральной аэролифтной трубы 5. Другим аэролифтом 3 пульпа с ионитом подается на разделительное устройство, выполненное в виде наклонной сетки из

нержавеющей стали с ячейками 0,35–0,45 мм. Аппараты обеспечивают хорошую работу при переработке пульпы практически любой плотности ($T:Ж = 1:1$) при производительности 100 м³ на 1 м² поверхности сетки в 1 ч.

Схема цепи аппаратов-пачуков для процесса непрерывной противоточной сорбции и последующей десорбции показана на *рис. 1.8.10*.

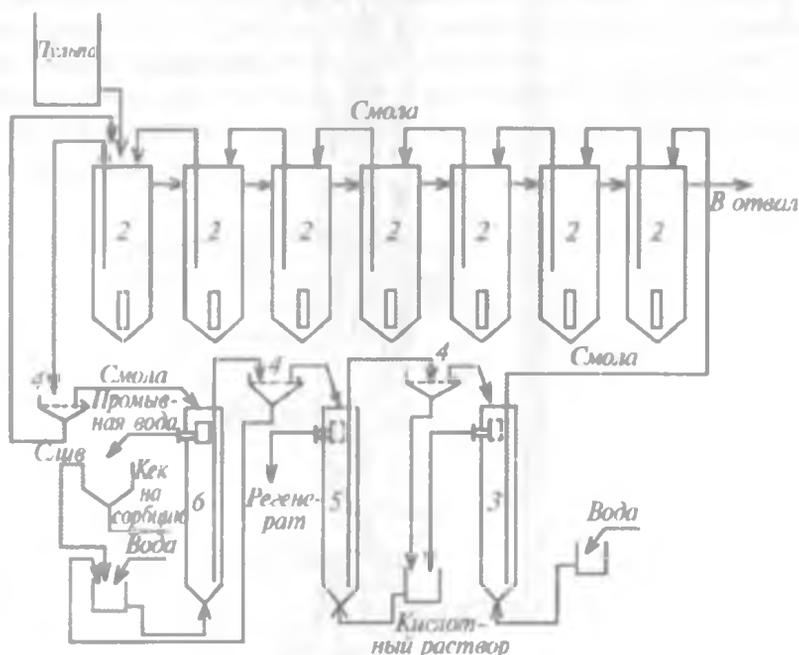


Рис. 1.8.10. Схема цепи аппаратов для процесса непрерывной сорбции и десорбции:

- 1 – питатель пульпы; 2 – сорбционные аппараты-пачуки;
- 3 – колонна для отмывки смолы от избыточной кислотности;
- 4 – грохоты; 5 – колонна для регенерации (десорбции);
- 6 – колонна для отмывки смолы от пульпы

Недостатком сорбционных аппаратов типа пачук является сложность создания равномерного распределения потоков по сечению аппарата. Этот недостаток в значительной мере устраняется в аппарате КНСПР.

КНСПР – колонна непрерывной сорбции с пневмогидравлической разгрузкой ионита (разработка Б.Н. Ласкорина, Н.Н. Токарева с сотрудниками). Этот тип аппарата приближается к аппаратам идеального вытеснения. Схема аппарата КНСПР приведена на *рис. 1.8.11*.

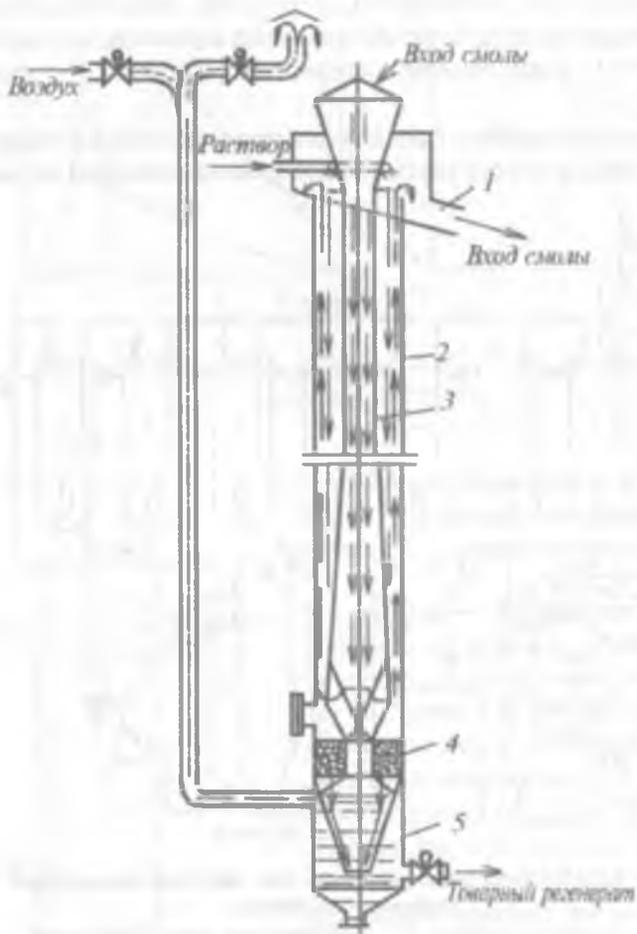


Рис. 1.8.11. Колонна типа КНСР:

- 1 – приемный желоб для смолы; 2 – цилиндрический корпус;
 3 – конусообразная центральная труба для загрузки смолы;
 4 – нижнее дренажное устройство; 5 – гидрозатвор со стаканом

Колонны КНСР применяют даже в тех условиях, когда плотности смолы и пульпы почти равны. Однако их недостаток в необходимости использования труднодоступной дренажной системы, расположенной под слоем ионита.

Пульсационные колонны со взвешенным слоем сорбента и распределительными тарелками КРИМЗ – ПСК-Т (разработка С.М. Карпачевой с сотрудниками). Колонны ПСК-Т проще в обслуживании. требуют меньшей загрузки ионита, но для их хорошей работы необ-

ходимо значительное различие плотности пульпы и смолы. Эти колонны пригодны для переработки лишь относительно жидких пульп.

ПСК-Т (рис. 1.8.12) состоит из зоны массообмена 4, верхней 3 и нижней 9 разделенных зон. Верхняя отстойная зона снабжена штуцерами для вывода раствора 2 и ввода сорбента 1. В нижней отстойной зоне имеются штуцера для подачи исходного раствора 7 и опорожнения аппарата 10, а также аэролифт 8 для вывода сорбента. Пневматический пульсатор присоединяется через пульсационный фонарь 11. В зоне массообмена расположены смотровое стекло 5 и тарелки КРИМЗ 6. Тарелки представляют собой диски диаметром на 2-10 мм меньше, чем диаметр колонны.

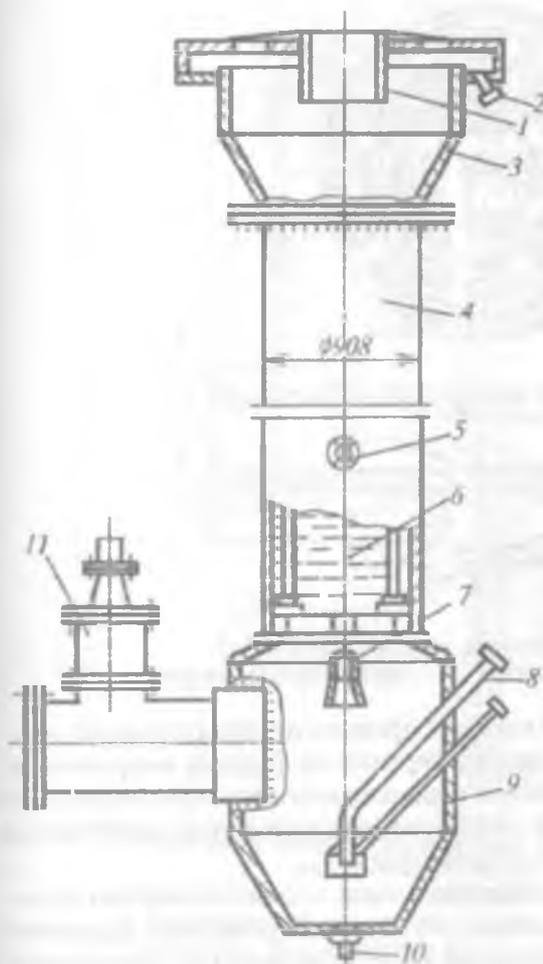


Рис. 1.8.12. Пульсационная сорбционная колонна ПСК-Т

На концентрических окружностях дисков находится максимально возможное по условиям прочности количество прямоугольных отверстий с направляющими лопатками, расположенными по обе стороны диска (рис. 1.8.13). Направляющие лопатки отгибаются под углом α к поверхности тарелки. Направление лопаток на тарелке по часовой или против часовой стрелки. При сборке тарелки чередуются так, что лопатки двух соседних тарелок направлены в противоположные стороны. Такая конструкция тарелок и их расположение обеспечивают создание развитой поверхности контакта и равномерное распределение фаз по сечению колонны.



Расположение отверстий в соседних элементах

Рис. 1.8.13. Насадка (тарелка) КРИМЗ:
1 — тарелка; 2 — отверстие; 3 — направляющие лопатки

При пульсации 500 – 600 мм/мин происходит вращательное движение фаз. Причем при переходе с тарелки на тарелку направление вращения меняется. Интенсивное перемещение жидкости (пульпы) и смолы снижает роль внешней диффузии (при пленочной кинетике) и переходит в область внутренней диффузии.

Контактный аппарат контейнерного типа — один из первых аппаратов для осуществления сорбции из пульп. Контактные аппараты обычно состоят из ванны, в которой находятся сетчатые контейнеры

(корзины) с сорбентом, и приводного механизма, заставляющего контейнеры совершать возвратно-поступательное движение в вертикальной плоскости (рис. 1.8.14).

В каждой ванне размещены два или четыре контейнера, отделенные друг от друга перегородками с отверстиями в нижней части. Контейнеры имеют форму куба с открытым верхом; остальные пять сторон обтянуты сеткой с отверстиями, которая, задерживая зерна сорбента, свободно пропускает твердые частицы пульпы. В каждый контейнер загружается сорбент, высота его слоя в набухшем состоянии составляет 25–30 % высоты контейнера.

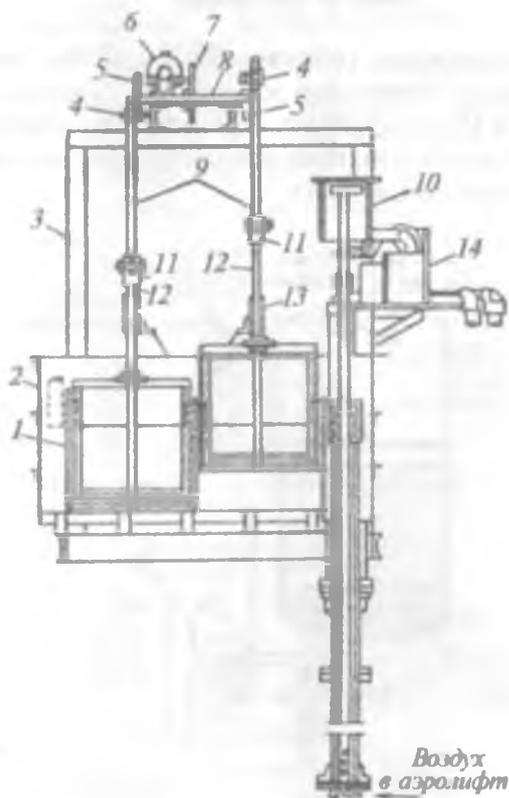


Рис. 1.8.14. Контактный аппарат контейнерного типа для сорбции урана из разжиженной пульпы:

- 1- корзина; 2 - ванна; 3 - наладка; 4 - палец кривошипа;
- 5 - эксцентрик, 6 - мотор, 7 - зубчатое колесо; 8 - вал;
- 9 - толкатель, 10 - аэролифт; 11 - шарнир; 12 - шатун;
- 13 - втулка; 14 - распределительная коробка

Приводное устройство может быть самой разной конструкции, но обязательно должно обеспечивать возможность регулирования скорости движения контейнеров и их быструю замену и ремонт. Контейнеры обычно делают около 15 колебаний в минуту при амплитуде, равной 30 % высоты ванны. Иногда к каждой стороне контейнера прикрепляют пояса, которые при его вертикальном движении производят действие, подобное действию насоса, заставляя пульпу подниматься со дна наверх.

1.8.10. Аппаратурное оформление процессов сорбции урана из растворов

Колонны с неподвижным (фиксированным) слоем сорбента — это наиболее старый тип сорбционной аппаратуры. Принцип работы таких колонн (рис. 1.8.15) следующий: через колонну пропускают продуктивный раствор до тех пор, пока в фильтрате на выходе из колонны не происходит проскок металла.

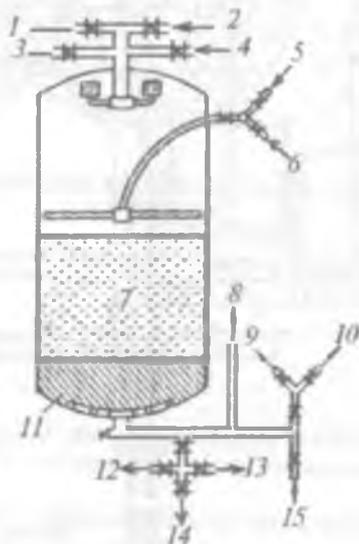


Рис. 1.8.15 Схема аппарата с фиксированным слоем сорбента:

1 — раствор после взрыхления смолы; 2 — урансодержащий продуктивный раствор после выщелачивания; 3 — промывная вода; 4 — обедненный раствор из предыдущей колонны; 5 — оборотный раствор; 6 — свежий раствор; 7 — смола; 8 — обедненный раствор в следующую колонну; 9 — сбросной раствор; 10 — обогащенные порции сбросного раствора; 11 — гравий; 12 — в чан оборотного раствора; 13 — в чан богатого регенерата; 14 — в чан исходного раствора после выщелачивания; 15 — раствор для взрыхления смолы

После этого рабочий цикл сорбции заканчивается, и сорбент последовательно подвергается промывке и регенерации (десорбции), повторной промывке и возвращению в цикл сорбции. Целесообразно иметь в цикле сорбции две или несколько колонн, последовательно соединенных друг с другом. Обычно первую по ходу перерабатываемого раствора колонну отключают на регенерацию, на последнюю ступень подключают колонну с отрегенированным ионитом. На рис. 1.8.16 приведена последовательность процессов при сорбционном извлечении металла из растворов в аппаратах с фиксированным слоем сорбента.



Рис. 1.8.16. Последовательность процессов при извлечении урана из раствора (стадия промывки пропущена)

В технологии урана колонны с фиксированным слоем сорбента используются на американском заводе Рандфонтейн. Количество сорбционных цепочек достигает 15. В каждой цепочке две колонны находятся на стадии сорбции, и одна — на стадии десорбции. Сорбционные колонны изготовлены из стали, гуммированные, имеют размеры: диаметр 2,13 м, высота 3,65 м, высота слоя смолы в колонне 1,52 м, объем смолы в каждой колонне 5,7 м³. Смола в колонне находится на постели гравия. В процессе работы свободное пространство в колонне над смолой заполняется водой. Сопротивление слоя смолы движению раствора обычно составляет 0,23 атм на 1 м длины слоя. При загрязнении смолы шламами сопротивление возрастает и возможно образование каналов. Для удаления шламов и других твердых частиц применяют взрывление смолы и промывку ее раствором, подаваемом снизу вверх. Для этого над слоем смолы оставляют свободное пространство из расчета, чтобы слой мог раздвинуться на 100 %.

Перед подачей на сорбцию растворы подвергают осветлению с помощью песочных или рамных фильтров.

Одним из существенных недостатков рассмотренного типа аппаратов является большая задолженность насыщенной смолой в аппарате. Это повышает единовременную загрузку в процесс. Кроме того, в данных аппаратах при сорбционных процессах, протекающих в условиях неравновесной динамики, наблюдается размытие фронтов сорбции и десорбции из-за стеночных эффектов, каналаобразования и застойных зон в слое ионита.

Колонны с подвижным (перемещаемым) слоем ионита — это аппараты более эффективные для сорбционно-десорбционного передела. Каждая колонна используется для проведения какой-либо одной операции, т. е. только для сорбции, отмывки или регенерации. Ионит при этом перемещается из колонны в колонну по мере необходимости. Преимущества этих установок в сравнении с аппаратами с неподвижным слоем заключаются в меньших капитальных затратах и в упрощении схем обвязки аппаратов коммуникациями при соответствующей экономии запорной арматуры. Схема использования подобной установки, действующей на одном из канадских заводов, приведена на *рис. 1.8.17*.

По этой схеме осветленный раствор направляется на сорбцию в 10 колоннах, объем слоя смолы в каждой колонне 7 м³. Шесть колонн работают в цикле сорбции, три в цикле десорбции и одна находится на промывке. Суммарная производительность передела около 3500 м³ раствора в сутки. Процесс сорбции складывается из следующих стадий: 6 — 8 ч сорбционные колонны (по три в системе) работают так же,

как колонны с фиксированным слоем сорбента, т. е. в головной колонне смола насыщается ураном, а в хвостовых сорбирует его до проскока. Затем производят импульсное перемещение смолы из колонны в колонну противотоком по отношению к раствору; насыщенная смола передается в цикл десорбции, а сорбент из хвостовых аппаратов передается в головной аппарат. Такое технологическое решение позволяет уменьшить суммарный объем сорбционных аппаратов и количество используемой смолы. Удельный съем смолы увеличивается: 1 м³ смолы извлекает около 30 кг/сутки урана, т. е. примерно в два раза больше, чем в колоннах с фиксированным слоем смолы.

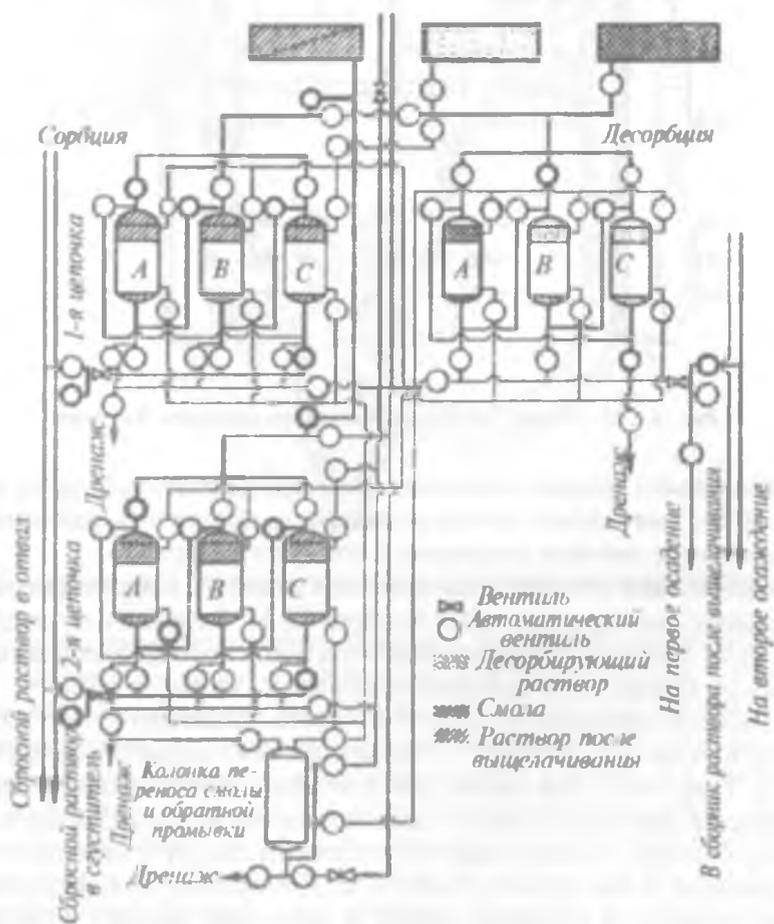


Рис. 1.8.17. Схема работы колонн с подвижным слоем смолы

Сорбционный аппарат Хиггинса — полунепрерывный аппарат для сорбции урана из растворов. Аппарат разделен на три части: сорбционную, регенерационную и циркуляционную (для циркуляции потока ионита). Все три части разделены пневматическими вентилями, включаемыми и выключаемыми часовым механизмом. На *рис. 1.8.18* схематично приведен один из вариантов конструктивного исполнения такого аппарата и указаны технологические особенности его работы. Аппарат работает по принципу противоточного движения смолы и раствора.

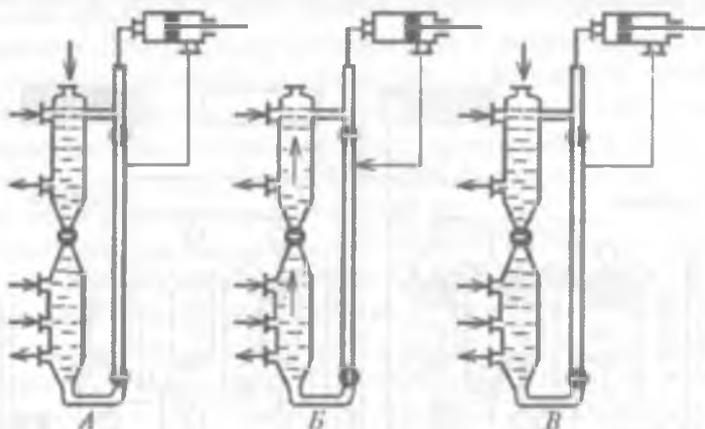


Рис. 1.8.18. Схема работы сорбционного аппарата Хиггинса

Применение аппарата Хиггинса позволяет сократить загрузку ионита на 50 %, уменьшить расход регенерата, обеспечить равномерное распределение потоков растворов и ионита в аппарате.

Сорбционный аппарат с движущимся зажатом слоем сорбента непрерывного действия, который изобрел Ю.Н. Федулов с сотрудниками. В этом аппарате движение раствора и ионита осуществляется непрерывно. Схема этого аппарата изображена на *рис. 1.8.19*.

Условием нормальной работы аппарата является 100 % — ная загрузка его ионитом. Рабочий слой смолы зажат весом обезвоженного ионита. При этом слой смолы, расположенный над сливом раствора, находится в обезвоженном состоянии и своим весом уплотняет рабочий слой смолы. Смола подается в колонну сверху и заполняет корпус колонны и напорный стакан 1 до датчика регулятора уровня 2. Смола подается в колонну сверху и заполняет корпус колонны и напорный стакан 1 до датчика регулятора уровня 2. Выводится смола

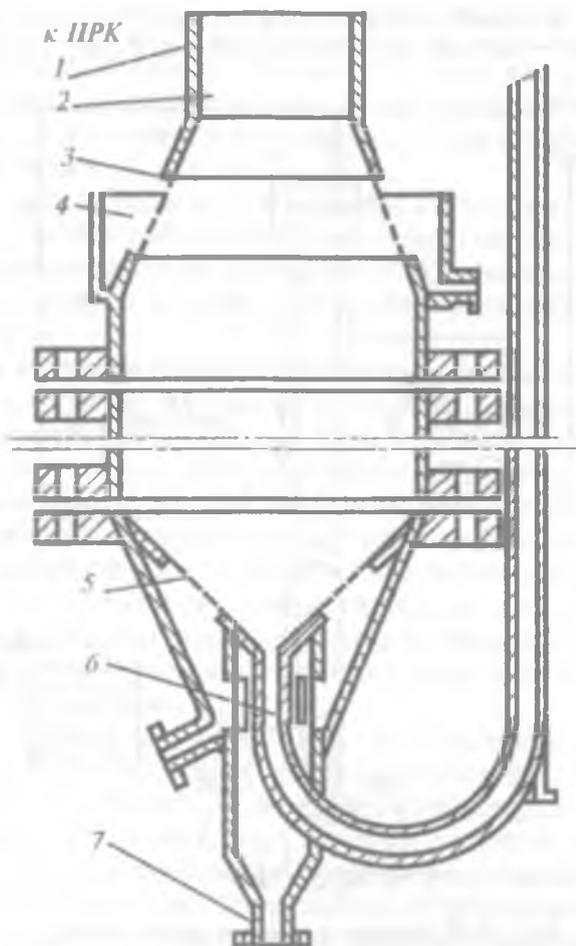


Рис. 1.8.19. Колонна с движущимся зажатом слоем сорбента

из колонны аэрлифтом, соединенным с вершиной внутреннего конуса 6. Раствор поступает в колонну снизу через штуцер 7, проходит через нижнее дренажное устройство 5, рабочий слой ионита и выводится из колонны с помощью верхнего устройства 3 и сливного желоба 4. При этом ионит в напорном стакане находится в обезвоженном состоянии и служит для уплотнения рабочего слоя. По мере откачивания ионита из колонны верхний запирающий слой ионита продвигается вниз, попадает в рабочую часть колонны и вступает в ионообменный процесс. Откачиваемая из колонны ионитная пульса имеет постоянное соотношение Т:Ж = 1:0,5.

Колонна с зажатим слоем ионита (разработка В.И. Горшкова с сотрудниками) — состоит из двух секций 1 и 2 (рис. 1.8.20).

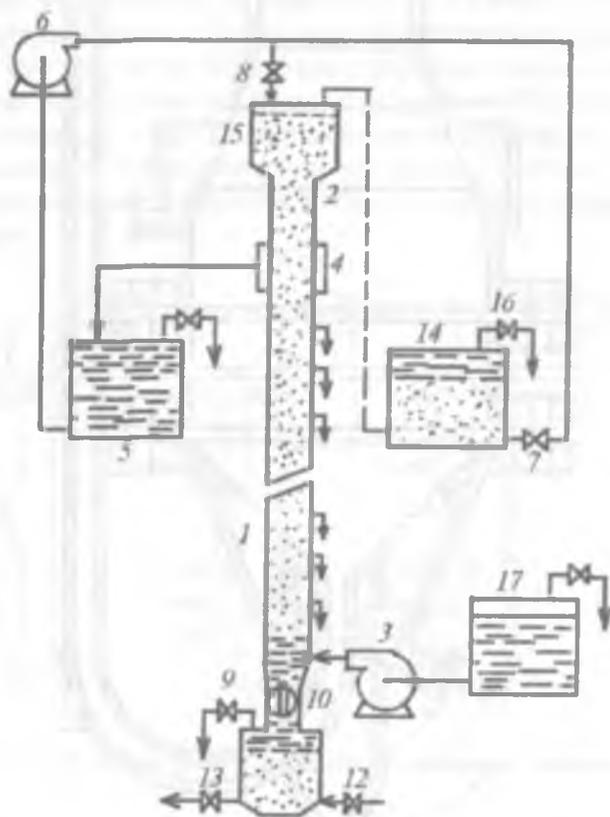


Рис. 1.8.20. Колонна с зажатим слоем ионита

Исходный раствор подается вниз рабочей секции 1 из емкости 17 насосом 3 и движется снизу вверх со скоростью, достаточной для создания зажатого слоя ионита. Маточник сорбции выводится через дренажное устройство 4, расположенное в верхней части рабочей секции. Во вспомогательной секции 2 раствор (маточник сорбции) движется сверху вниз из емкости 5 насосом 6 через вентиль 8 и выводится из колонны через дренаж 4. Создаваемое при этом давление препятствует выдвиганию вверх слоя ионита из рабочей секции во время основного периода работы, а также позволяет продвигать ионит в виде плотного слоя вниз при периодическом уменьшении давления раствора у основания колонны (при выключенном насосе 3 и открытых вентилях 9 и 10. После выгрузки необходимого количества ионита

в приемник 11 вентили 9 и 10 закрываются, включается насос 3 и цикл сорбции продолжается. Емкость 14 служит для сбора подготовленного к процессу сорбции ионита, из которой он потоком раствора загружается в приемный бункер колонны. Скорость раствора в такой колонне достигает 36 – 54 м/ч.

Существенным недостатком аппаратов с плотным слоем ионита является то, что перерабатывать на них можно только чистые растворы, не содержащие механических взвесей. В противном случае происходит очень быстрая забивка слоя ионита, и фильтрация раствора прекращается.

Аппарат с пульсирующим перемещением смолы нашел широкое применение на урановых заводах США и Японии (рис. 1.8.21). Основное его преимущество состоит в том, что в одном аппарате протекают процессы сорбции, промывки смолы, десорбции и перевод смолы в необходимую ионную форму. Компактность аппаратов позволяет резко сократить металлоемкость и производственные площади, а высокая автоматизация – повысить производительность труда. По принципу работы это скорее аппарат периодического, а не непрерывного действия, так как подача смолы и растворов чередуется, а не осуществляется одновременно. Однако на производстве эта особенность не имеет значения.

Растворы протекают через смолу, загруженную плотным слоем, который при работе аппарата не расширяется и обеспечивает дифференциально-противоточный контакт между двумя фазами. В аппаратах этого типа сочетаются высокий выход и малая высота, эквивалентная теоретической ступени, т. е. преимущества работы с неподвижным слоем с эксплуатационными преимуществами непрерывно-противоточного проведения процесса. Продолжительность периода подачи раствора составляет несколько минут. Слой смолы периодически перемещается на небольшое (сравнительно с длиной слоя) расстояние в моменты прекращения подачи раствора (на несколько секунд) за счет гидравлического давления. Столб смолы скользит, как поршень в цилиндре, смазанный жидкостью, находящейся в слое, причем, отдельные частицы смолы сохраняют свое положение относительно друг друга.

Два клапана на корпусе, представляющем собой замкнутую петлю, заполненную смолой, и источник, создающий перепад гидравлического давления, являются основными элементами аппаратного оформления пульсационного метода. На рис. 1.8.22 и 1.8.23 они изображены проходными клапанами и гидравлическим поршнем, периодически меняющим направление своего движения.

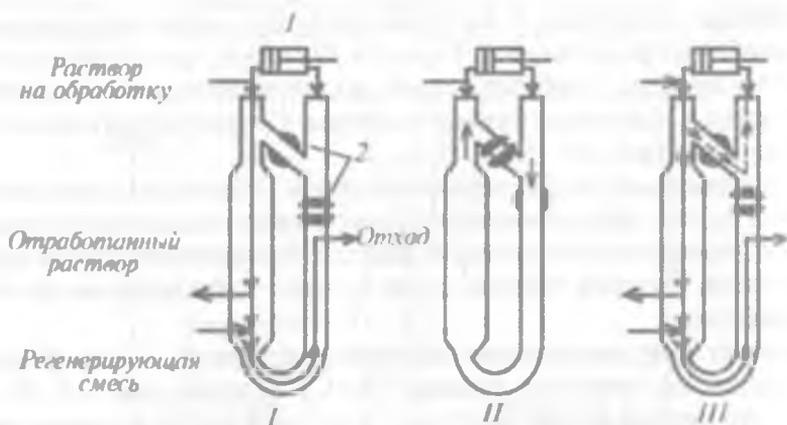


Рис. 1.8.21. Стадии работы аппарата с пульсирующим перемещением смолы: I — период подачи раствора (несколько минут); насос, перемещающий смолу, остановлен или работает на свободную линию. II — период перемещения смолы (несколько секунд); подача раствора не производится. III — начало периода подачи раствора; насос, перемещающий смолу, меняет направление движения (или переключается на свободную линию); смола осаждается в аппарате. 1 — насос, перемещающий смолу; 2 — клапаны на линии движения смолы.

Клапаны действуют как обратные и пропускают смолу только в одном направлении. Насос, установленный дистанционно, перемещает по контуру аппарата смолу, и почти таким же способом группа обратных клапанов и диафрагма или поршневой насос нагнетают раствор. Дополнительные клапаны, установленные по пути движения смолы, служат для принудительного разобщения потоков раствора в различных секциях аппарата. Остановка подачи питания и выключение потоков в течение периода движения смолы предотвращают помехи движению смолы со стороны этих потоков. Шаровые или пробковые проходные клапаны применяют в аппаратах диаметром до 200 мм, а клапаны с поворотной заслонкой — в аппаратах диаметром до 900 мм. Диаметр клапана для прохода смолы может быть меньше диаметра аппарата, если это значительно дешевле. На больших аппаратах успешно используют клапаны диаметром меньше 1/3 диаметра аппарата.

Для уменьшения сопротивления изменение диаметра канала, по которому движется смола, должно быть плавным (коническим). Гидравлическое давление, обеспечивающее движение смолы, может быть создано различными источниками, например, насосом или просто напором воды из сети или воздухом. Насос может работать на обрабатываемом растворе или на масле, передающем действие насоса раствору в аппарате.

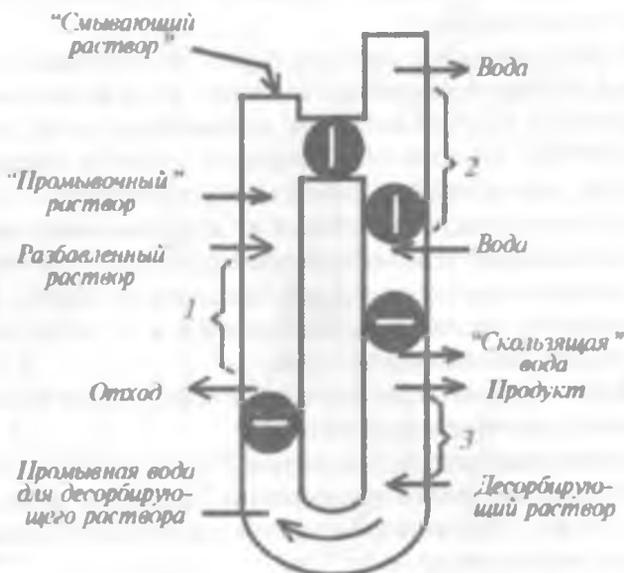


Рис. 1.8.22. Принцип действия аппарата с пульсирующим перемещением смолы:

1 — сорбционная секция; 2 — разделительная секция; 3 — секция десорбции

Одна из моделей такого аппарата, под маркой У-12, имеет сорбционную секцию диаметром 0,6 м и длину 10 м. Полная высота аппарата около 18 м. Диаметр других секций аппарата составляет 0,3 м. На линии движения смолы установлено 4 клапана с поворотной заслонкой (номинальный диаметр 0,2 м). Установка обеспечивает удовлетворительную переработку разбавленных урановых пульп, содержащих от 2 до 10 % объемных твердой фазы.

Хотя смола в течение периода прохождения раствора образует плотный слой, этот слой каждые 5 мин передвигается, и движение смолы предотвращает как фильтрацию твердых частиц через слой, так и его закупоривание. Разбавленный раствор серной кислоты служит для удаления слабо сорбирующихся положительно заряженных ионов. Вода выталкивает обратно раствор серной кислоты и удаляет также большую часть твердых частиц. В разделительной секции встречным потоком воды смола очищается от мути, от твердых частиц, поступивших со смолой, а также от измельченных зерен смолы.

В секции десорбции (элюирования) уран десорбируется и выделяется в концентрированном и очищенном виде. Десорбентом (элюатом) служит кислый раствор нитрата аммония. Скользящую воду,

поступающую со смолой, выводят отдельно от десорбата, чтобы избежать излишнего разбавления.

Смола до возвращения в сорбционную секцию обрабатывается водой для удаления раствора нитрата аммония. Гидравлический аккумулятор, усиленный сжатым воздухом, перемещает смолу. Байонетные распределители, которые обеспечивают подачу и прекращение подачи раствора, представляют собой перфорированные трубки из нержавеющей стали (прикрытые сеткой из нержавеющей стали), которые введены в аппарат через отверстия с фланцем. Три таких распределителя установлены параллельно у каждого впускного или разгрузочного отверстия на секции диаметром 0,6 м и два установлены параллельно на секции диаметром 0,3 м.

На рис. 1.8.23 показана схема японского ионообменного аппарата с пульсирующим перемещением смолы.

Это гуммированный аппарат диаметром 200 мм, высотой около 6 м. На линии перемещения смолы установлены 2 шаровых клапана диаметром 150 и 200 мм. Смола перемещается центробежным насосом, работающим на легком масле.

Аппараты с пульсирующим перемещением смолы применяют для проведения различных вариантов ионообменных процессов

1.9. Процессы экстракции в гидрометаллургии урана

1.9.1. Основные понятия и сведения об экстракционных процессах

Экстракция (жидкостная экстракция) — процесс извлечения вещества, в частности соединений урана, из водного раствора в жидкую органическую фазу, не смешивающуюся с водой. *Реэкстракция* — процесс последующего извлечения из органической фазы экстрагированного металла в водный раствор. Органическую фазу возвращают в цикл экстракции (рис. 1.9.1).

Экстракцией в гидрометаллургических схемах переработки рудного сырья решаются те же задачи, что и с помощью ионного обмена: извлечение металла из бедных растворов с отделением его от сопутствующих элементов и получением концентрированного раствора; разделение близких по свойствам элементов.

Экстракция проводится в сравнительно простых аппаратах, работающих в непрерывном режиме. Процесс легко автоматизировать. Многократность использования экстрагента обеспечивает экономичность применения экстракции.

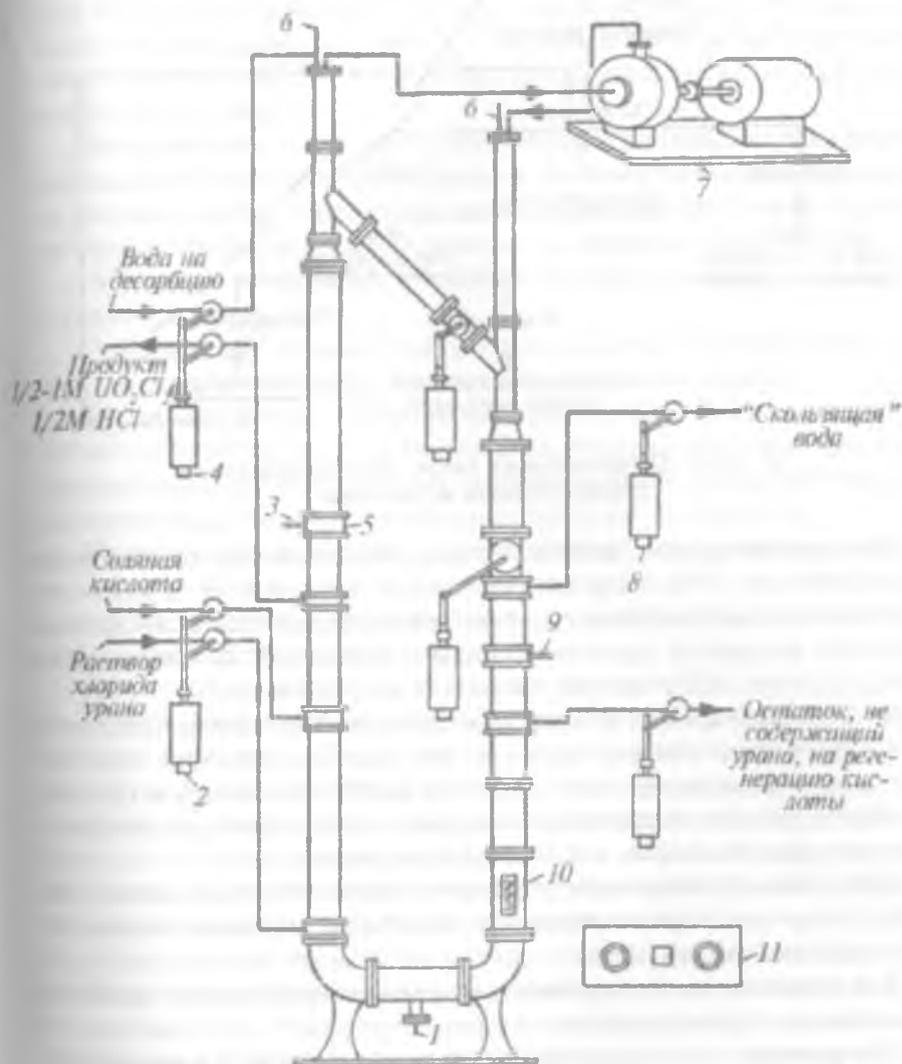


Рис. 4.11.23. Схема ионообменного аппарата с пульсирующим перемещением смолы:

1 – клапан выпуска смолы; 2 – клапаны с программным регулированием, управляющие подачей растворов; 3 – датчик кондуктометра для регулятора расхода продукта; 4 – клапаны с самостоятельным программным регулированием от соответствующего кондуктометра, управляющие подачей и выводом растворов; 5 – клапаны с программным регулированием, управляющие циркуляцией смолы; 6 – сливной клапан; 7 – насос, обеспечивающий перемещение смолы; 8 – клапаны, управляющие выводом «скользящей» воды; 10 – смотровое стекло; 11 – программный регулятор процесса



Рис. 1.9.1. Принципиальная схема экстракционного или лечения металла из раствора

Производительность экстракционных процессов значительно выше ионообменных. Так, в случае разделения циркония и гафния при одинаковых коэффициентах разделения и осуществлении процесса в колонных аппаратах удельная производительность ионообменного процесса равна 0,05 г чистого циркония на 1 см² в час.

В настоящее время экстракция используется в гидрометаллургии для извлечения и очистки урана, индия, таллия, германия, теллура; извлечения меди; разделения тантала и ниобия циркония и гафния. молибдена и рения, извлечения вольфрама; извлечения, разделения и очистки редкоземельных и платиновых металлов.

Применение экстракции упрощает технологические схемы, позволяет во многих случаях повысить извлечение металлов и комплексность использования сырья.

Для понимания дальнейшего изложения необходимо привести значения некоторых терминов.

Экстрагент — органическое вещество, образующее с извлекаемым металлом комплекс или соль, способные растворяться в органической фазе. Экстрагентами служат органические кислоты, спирты, эфиры, кетоны, амины и др.

Разбавитель — органическое жидкое вещество, не смешивающееся с водой, служащее растворителем экстрагента. Распространенные разбавители — керосин, ксилол, уайт-спирит и др. Благодаря применению разбавителя можно использовать твердые экстрагенты или улучшить физические характеристики органической фазы, содержащей экстрагент (вязкость, плотность). Разбавитель большей частью хими-

чески не взаимодействует с извлекаемым металлом (отсюда, часто используемый термин «инертный разбавитель»), но он существенно влияет на показатели экстракции (избирательность, коэффициент распределения и др.).

Высаливатель — неорганическое вещество (обычно электролит), улучшающее показатели экстракции. Добавление в водный раствор высаливателя способствует образованию недиссоциированных молекул или приводит к образованию экстрагируемых комплексов.

Экстракт и рафинат — соответственно органическая и водная фазы после экстракции.

Резэкстракт — водная фаза, полученная после реэкстракции, т. е. после извлечения металла из экстракта в водный раствор.

Экстрагент должен обладать хорошей экстракционной способностью и селективностью по отношению к извлекаемому металлу, малой растворимостью в воде, водных растворах кислот и щелочей (высокая растворимость ведет к значительным потерям экстрагента).

Важное условие — легкость регенерации экстрагента с возвращением его в цикл экстракции и устойчивость его в водных растворах (экстрагент не должен гидролизироваться, окисляться или восстанавливаться компонентами раствора).

Для лучшего разделения фаз после их перемешивания необходимо, чтобы экстрагент имел низкую вязкость и отличался от водной фазы по плотности. В целях безопасности экстрагент должен быть относительно мало летучим, трудно воспламеняемым и нетоксичным.

Разбавители применяют для уменьшения плотности, вязкости экстрагента и снижения его потерь. Естественно, что они должны отличаться низкой плотностью и вязкостью. Обязательными дополнительными условиями являются низкая стоимость разбавителя и безопасность работы с ним в отношении воспламеняемости и токсических свойств.

Чаще всего в качестве разбавителя применяют керосин (лучше гидрированный). В случае экстракции аминами разбавителем обычно служит смесь керосина с дециловым или октиловым спиртом. Иногда в качестве разбавителей используют дибутиловый эфир триэтиленгликоля, диизопропиловый эфир, полиалкилбензолы и др.

Основными количественными характеристиками экстракционного процесса являются коэффициент распределения элемента α , константа распределения соединения K_D , коэффициент разделения (или фактор разделения β), степень извлечения E .

Коэффициент распределения — это отношение концентраций распределяемого вещества в органической и водной фазах при условии установившегося равновесия и отношения фаз 1:1.

Если обе фазы представляют собой растворы, идеальные по отношению к растворителю, то

$$\alpha = C_o / C_a = K_p,$$

где α — коэффициент распределения; C_o — равновесная концентрация вещества в органической фазе; C_a — равновесная концентрация вещества в одной фазе.

В этом случае коэффициент распределения постоянен. Это уравнение выражает закон распределения Бертло-Нернста. На практике закон Бертло-Нернста справедлив только в случае, если характер взаимодействия распределяемых веществ с экстрагентом определяется Ван-дер-ваальсовскими силами межмолекулярного распределения (т.н. «физическое» распределение), т. е. в очень разбавленных растворах ($10^{-3} - 10^{-5}$ М).

В случае, когда для двух или более веществ распределение между фазами неодинаково (значения коэффициентов распределения этих веществ различны), то мерой разделения служит коэффициент разделения, который определяется соотношением

$$\beta = \alpha_a / \alpha_b,$$

где α_a и α_b — коэффициенты распределения вещества *a* и *b* между двумя фазами.

В практической деятельности часто пользуются другими величинами, такими, например, как степень извлечения

$$E = C_o \cdot V_o / C_{исх} \cdot V_{исх},$$

где V_o и $V_{исх}$ — объемы органической и водной фаз; $C_{исх}$ — исходная концентрация распределяемого вещества; C_o — равновесная концентрация вещества в органической фазе.

1.9.2. Термодинамика экстракции

Экстракция как гетерогенное равновесие подчиняется основному закону фазового равновесия: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую влияют температуры и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс два (уравнение Гиббса)

$$C = K - \Phi + 2,$$

где C — число независимых переменных или число термодинамических степеней свободы;

K – число компонентов (число химических веществ минус число независимых химических реакций);

Φ – число фаз.

Число степеней свободы характеризует вариантность системы, т. е. число независимых переменных (давление, температура и концентрация компонентов), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались прежними.

Обычно при экстракции давление и температура постоянны, поэтому

$$C = K - \Phi.$$

Поскольку двойная система жидкость – жидкость ($\Phi = 2$) представляет собой насыщенный раствор одной жидкости в другой ($K = 2$), то вариантность системы равна нулю. В случае добавления растворенного вещества, т. е. увеличения числа компонентов на единицу ($K = 3$), вариантность становится равной единице. Это означает, что можно варьировать концентрацию вещества в одной из фаз.

Если в водную фазу добавить растворенное вещество в количестве, обеспечивающем появление осадка, то в системе получается три фазы и вариантность системы C становится равной нулю.

В случае, если в двухфазной системе растворено два компонента, то $C = 2$. Другими словами можно фиксировать концентрацию каждого вещества в одной из фаз.

Закон распределения. Напомним закон распределения Нернста – Шилова, который был обоснован термодинамически В. Нернстом в 1891 г., а эмпирически установлен М. Бергло и Юнгфлейшем в 1871 г. Закон распределения гласит: для данной температуры отношение концентраций вещества, распределяющегося между двумя несмешивающимися жидкостями, – величина постоянная при различных его концентрациях.

Как видим, этот закон имеет прямое отношение к экстракции. Согласно ему, $C'_{\text{орг}}/C'_{\text{води}} = C''_{\text{орг}}/C''_{\text{води}} = C'''_{\text{орг}}/C'''_{\text{води}} = \dots = \text{const}$; $C_{\text{орг}}/C_{\text{води}} = \alpha$. (коэффициент распределения).

Таким образом, коэффициент распределения зависит от природы растворителя и распределяющегося вещества, от температуры, но не от концентрации вещества.

Закон распределения Нернста – Шилова – предельный закон, справедливый при достаточно больших разведениях. С увеличением же концентрации наблюдаются существенные отклонения от этого закона: коэффициент распределения перестает быть постоянным, так как изменяются коэффициенты активности в фазах.

Кроме того, закон распределения справедлив лишь в том случае, когда растворенное вещество находится в обеих фазах, в одной и той же форме. В большинстве реальных систем распределяемое вещество может диссоциировать, ассоциироваться, сольватироваться и гидролизываться, образовывать полиядерные комплексы и т.п. Таким образом, закон распределения идеализирован и строго применим лишь в некоторых случаях.

На рис. 1.9.2 показаны изотермы экстракции некоторых систем, интересных для технологии урана.

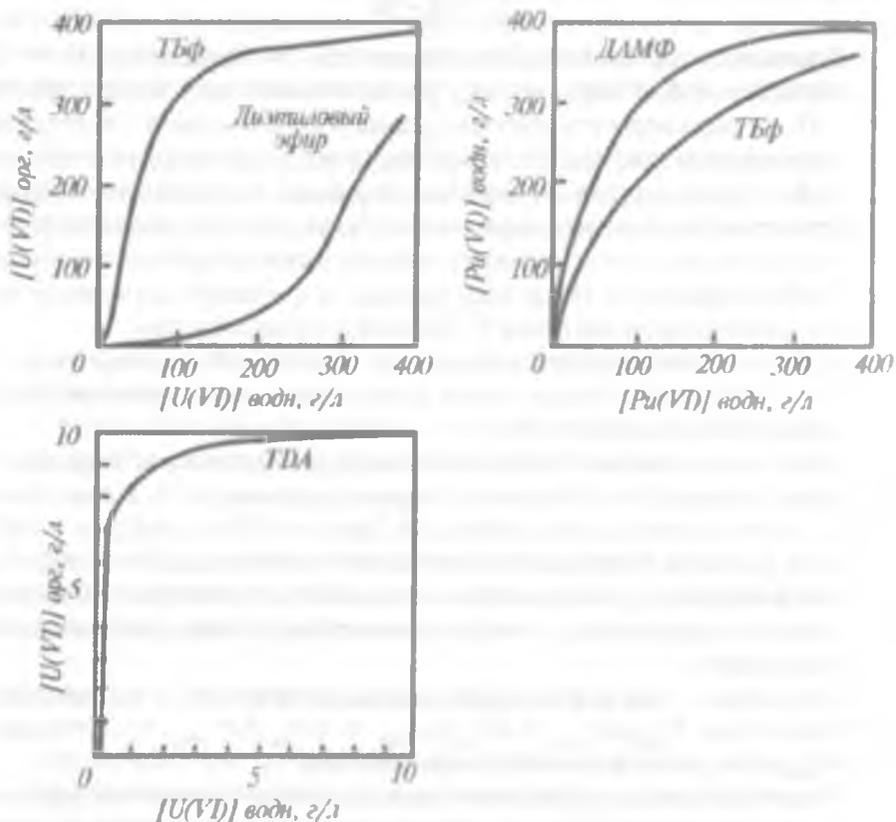


Рис. 1.9.2. Примеры изотерм экстракции

Закон распределения вытекает из равенства химических потенциалов данного компонента в разных фазах при равновесии и может быть выведен строго термодинамически. Из термодинамики известно, что при постоянных температуре и давлении в условиях равнове-

сия парциальная моляльная энергия экстрагируемого вещества (для идентичного вещества в обеих фазах) одинакова в каждой фазе. Их химические потенциалы равны: $\mu_1 = \mu_2$. Но $\mu = \mu^\circ + RT \ln a$, где μ° — химический потенциал в стандартном состоянии (обычно одномолярный раствор со свойствами бесконечно разбавленного раствора); a — активность раствора с реальной концентрацией.

Отсюда

$$\mu_1^\circ + RT \ln a_1 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2 \text{ или } a_1/a_2 = \exp [(\mu_2^\circ - \mu_1^\circ) / RT] = K,$$

т. е. отношение активностей компонента в двух фазах в состоянии равновесия и при постоянной температуре — величина постоянная K .

Это точное выражение закона распределения для любых, а не только низких, концентраций. По определению

$$\alpha = C_{\text{орг}}/C_{\text{водн}} = \alpha_1\gamma_2/\alpha_2\gamma_1 = K \gamma_2/\gamma_1,$$

где γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности вещества в водной и органической фазах соответственно. При бесконечном разбавлении $\gamma_2/\gamma_1 \approx 1$ и $\alpha \rightarrow K$, т. е. стремится к постоянному предельному значению.

Коэффициент распределения α имеет важное значение с точки зрения технологии экстракционных процессов.

1. Чем выше коэффициент распределения, тем большее количество вещества можно извлечь за одну операцию (контакт) экстрагирования. Поэтому желательно иметь экстрагенты с высокими коэффициентами распределения. Однако и при сравнительно невысоком α можно добиться многократным повторением операций экстрагирования сколь угодно глубокого извлечения продукта в органическую фазу.

При коэффициенте распределения, равном 10, уже при одном контакте извлечение составляет 90 %. Даже для такого низкого коэффициента распределения, как 1, за пять контактов можно получить 97 %-ное извлечение ($0,50 + 0,25 + 0,125 + 0,063 + 0,032 = 0,97$ или 97 %).

2. Различия коэффициентов распределения ценного компонента и примесей позволяют при экстракции эффективно избавиться от последних.

3. Даже небольшое различие коэффициентов распределения двух химически близких веществ дает возможность разделять их экстракционным методом и в конце концов селективно выделять их. Например, экстракция делает возможным разделение близких по свойствам Nb и Ta, Hf и Zr, Be и Al, U и Pu и т. п.

1.9.3. Экстракция урана нейтральными органическими растворителями

Нейтральные экстрагенты — класс органических растворителей, имеющих в своем составе способные к донорно-акцепторным связям атомы (это в основном атомы кислорода).

Экстракция урана нейтральными экстрагентами рассматривается в настоящее время как реакция сольватобразования в органической фазе и может быть описана законами химической термодинамики. Для рассматриваемого класса экстрагентов экстракция в общем виде описывается уравнением



где $M_m A_n$ — молекула экстрагируемого вещества;

Э — молекула экстрагента;

П — молекула постороннего соединения.

Молекула электролита сольватируется вследствие координации кислорода к центральному атому.

Иногда связь между молекулой экстрагируемого вещества и органическим растворителем осуществляется через молекулу воды. Так, при экстракции $UO_2(NO_3)_2$ диэтиловым эфиром в органической фазе образуется сольват-гидрат $UO_2(NO_3)_2 \cdot 4H_2O \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

Поэтому, оттого, с чем связан с молекулами экстрагента атом кислорода, все нейтральные органические растворители подразделяются на две группы. К первой из них относятся те, у которых кислород связан с атомом фосфора ($\geq P = 0$), ко второй — с атомом углерода ($> C = 0$). Типичные представители первой группы — нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС) — фосфаты $(RO)_3PO$, фосфонаты $(RO)_2RPO$, фосфинаты $(RO)R_2PO$ и фосфиноксиды R_3PO . Ко второй группе относятся спирты, кетоны, простые и сложные эфиры.

Рассматриваемые две группы нейтральных органических растворителей при наличии принципиального сходства механизма экстракции обладают существенными различиями.

1. Экстрагенты, в которых атом кислорода связан с атомом углерода, менее полярны, чем фосфорорганические соединения.

2. При извлечении электролитов с применением ФОНС в органической фазе образуется сольват со строго определенным числом молекул экстрагента. В случае применения карбонилсодержащих органических растворителей образуется ряд смешанных гидратосольватов переменного состава.

3. Если при экстракции с применением ФОНС вода из органической фазы вытесняется, то при экстракции кетонами, эфирами и спиртами вода служит образованию мостиковых связей извлекаемых экстрагентом соединений.

Наибольшее применение из нейтральных органических растворителей получили ФОНС, вследствие, во-первых, низкой растворимости в водной фазе и, во-вторых, по причине их высокой экстрагирующей способности, позволяющей работать с сильно разбавленными растворами экстрагентов.

Среди фосфорорганических соединений наблюдается экстракционная способность изменяться в ряду:

фосфат < фосфонат < фосфинат < фосфиноксид (рис. 1.9.3).

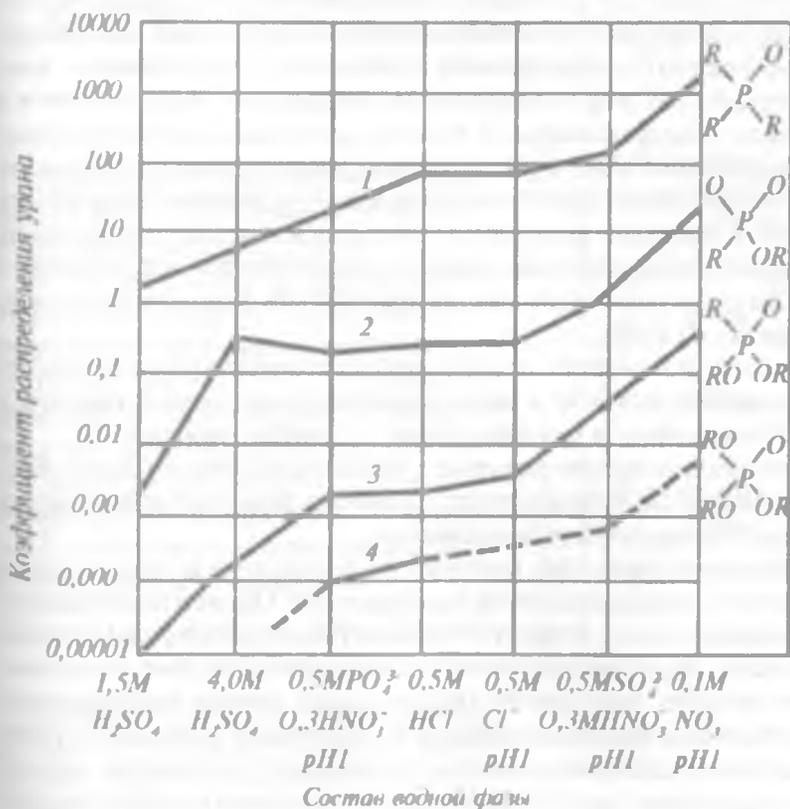


Рис. 1.9.3. Экстракционная способность фосфорорганических соединений:

1 — фосфиноксиды; 2 — фосфинаты; 3 — фосфонаты; 4 — фосфаты

В этой же активности находится растворимость ФОНС в воде, причем растворимость уменьшается с увеличением цепи углеводородного радикала.

Экстракция урана в ТБФ лучше всего протекает в азотнокислых растворах, поэтому экстракция нитратов изучена наиболее подробно.

Что же касается температуры и природы извлекаемых в органическую фазу электролитов, то они оказывают свое влияние на коэффициент распределения через константу равновесия.

Коэффициенты распределения представляют собой сложную функцию многих переменных и в общем случае является переменной величиной.

Проследим влияние концентрации экстрагента на вид функции. При малых концентрациях экстрагируемого соединения активность электролита стремится к единице, следовательно, активность экстрагируемого соединения стремится к нулю, т. е. при малых концентрациях коэффициент распределения небольшой. С увеличением концентрации электролита активность его возрастает, увеличивается и коэффициент распределения. В то же время повышение коэффициента распределения ведет к росту концентрации сольвата и при достаточно большой концентрации соли наступает насыщение экстрагента. На *рис. 1.9.4* показана полученная экспериментально зависимость коэффициента распределения урана от концентрации уранилнитрата в водной фазе для различных концентраций ТБФ. Концентрация азотной кислоты — 0,05 М.

Из изотерм экстракции следует, что на коэффициенты распределения оказывают влияние и неэкстрагирующиеся соли и кислоты с одноименным ионом (в данном случае — с нитрат-ионом).

Соединения, введения которых в экстракционную систему обеспечивает повышение коэффициентов распределения экстрагирующихся соединений, называются *высаливателями*.

Высаливающее действие вытекает из закона действующих масс и не зависит от индивидуальности высаливателя. Однако опытным путем установлено, что α зависит от концентрации и природы катиона высаливателя, что объясняется его гидратацией. Действие высаливателей тем сильнее, чем больше гидротирован катион высаливателя. Объяснение этому факту мы находим в межионных и межмолекулярных силах взаимодействия, а именно: происходит связывание свободной воды высаливателем, что приводит к повышению эффективности концентрации экстрагируемого иона.

Для нитрата уранила сильными высаливателями являются азотнокислые соли лития, магния и алюминия, слабыми — аммония и калия.

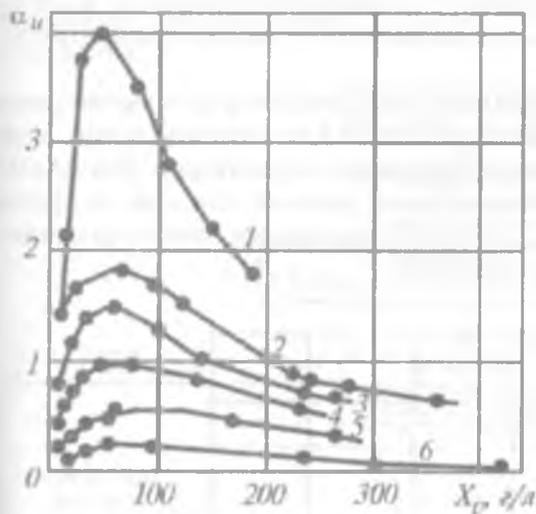
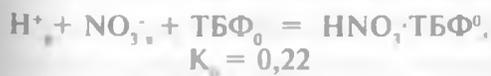


Рис. 1.9.4. Зависимость коэффициента распределения урана от концентрации уранилнитрата в растворе: 1 — 100 % ТБФ, 2 — 50 % ТБФ в дибутиловом эфире; 3 — 40 % ТБФ в керосине; 4 — 20 % ТБФ в керосине; 5 — 10 % ТБФ в керосине

Далее рассмотрим влияние концентрации HNO_3 на коэффициент распределения урана (рис. 1.9.5).

С увеличением концентрации HNO_3 коэффициент распределения нитратов уранила вначале возрастает, достигает максимума и начинает уменьшаться. Это объясняется тем, что при таком уровне концентрации азотной кислоты она является уже высаливателем из экстрагента (всаливатель), поскольку реакция экстракции HNO_3 в органическую фазу



приводит к полному связыванию молекул органического растворителя в сольват и вытеснению нитратов металлов в водную фазу.

Помимо азотной кислоты ТБФ экстрагирует соляную кислоту, хлорную кислоту при высоких отношениях

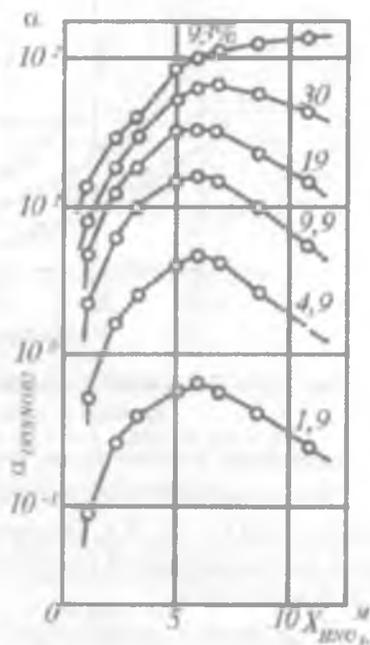


Рис. 1.9.5. Зависимость коэффициента распределения урана от концентрации HNO_3 в растворе (числа у кривых — концентрация ТБФ)

ТБФ : HClO_4 , так как последняя сольватируется большим количеством экстрагента, а также серную кислоту из высококонцентрированных растворов.

Из большого числа нейтральных экстрагентов в технологии урана наиболее известны ТБФ, ДАМФ и ТОФО. Как показано выше, ТБФ эффективно экстрагирует уран из азотнокислых растворов. Для ДАМФ и ТОФО введение небольших добавок азотной кислоты в другие растворы, например, серно-, или фосфорнокислые, также сказывается положительно образом (рис. 1.9.6).

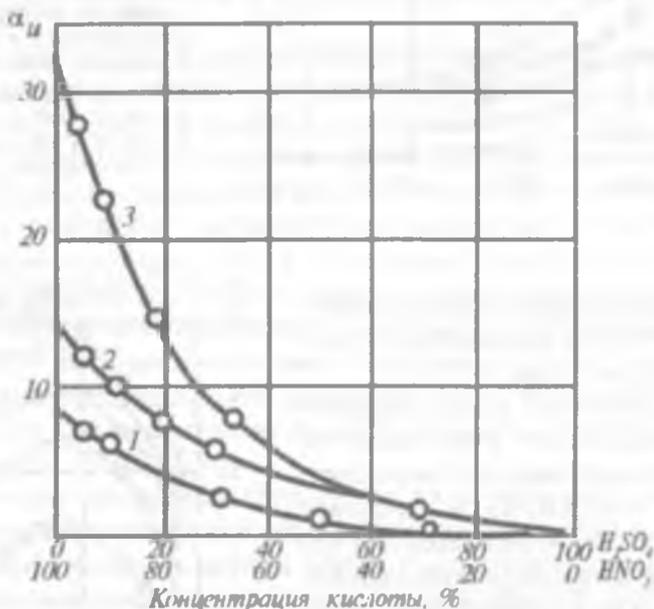


Рис. 1.9.6. Зависимость коэффициента распределения урана от содержания азотной и серной кислоты при экстракции:
1 — 40 % ТБФ; 2 — 1 % ТОФО + 40 % ТБФ; 3 — 10 % ДАМФ

Коэффициент распределения урана уменьшается в ряду $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$. Экстракционная способность урана подчиняется закономерности представленного выше ряда фосфорорганических соединений.

В частности, коэффициент распределения урана при экстракции его триоктилфосфиноксидом на несколько порядков выше, чем при экстракции трибутилфосфатом.

Кроме того, ТОФО успешно экстрагирует уран из серно- и фосфорнокислых растворов.

На рис. 1.9.7 представлена схема сорбционно-экстракционной переработки урансодержащих растворов с применением нейтральных экстрагентов.

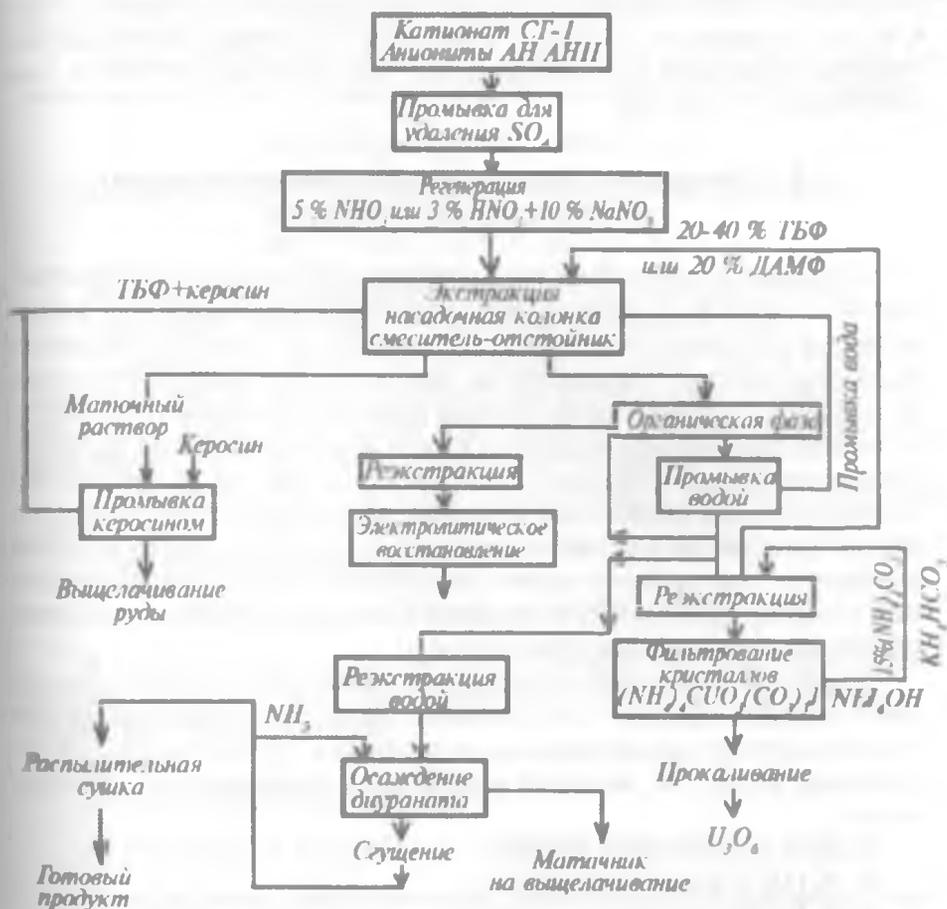


Рис. 1.9.7. Технологическая схема сорбционно-экстракционной переработки растворов с применением нейтральных экстрагентов

Резэкстракция урана с ТБФ легко осуществляется водой, ТОФФ и ДФМФ требует для осуществления резэкстракции применение карбонатных растворов щелочных металлов или алюминия.

Особенности схемы состоят в том, что десорбционный раствор, содержащий азотную кислоту и нитраты, после извлечения из него урана направляется на выщелачивание руды. Здесь нитраты и азотная кислота выполняют роль окислителя минералов четырехвалентного

урана. Эта операция также обеспечивает предотвращение накопления сульфатов и утилизацию азотной кислоты. При экстракции урана 30 %-ным раствором ТБФ в керосине с маточными растворами выводится 200–450 г/м³ экстрагента. С целью снижения его потерь, маточные растворы промывают керосином; после чего содержание ТБФ в них составляет 15 – 50 г/м³.

1.9.4. Экстракция урана основными (анионообменными) органическими растворителями

Основные (анионообменные) органические растворители (экстрагенты) – это класс органических растворителей, выделение ионов металлов которыми можно описать как процесс ионного обмена на жидких анионитах. Следовательно, распределение электролитов между водной и органическими фазами происходит только тогда, когда в водной фазе металл находится в виде аниона или в виде молекул. Экстракция с применением основных органических растворителей эффективна для разделения металлов, способных к образованию в водной фазе различных типов комплексов анионного и нейтрального характера. Уран является ярким представителем таких металлов (см. табл.4.12), и поэтому его экстракция с помощью этого класса экстрагентов нашла широкое применение.

Наиболее яркими представителями этого класса экстрагентов являются амины. Амины – это основные экстрагенты, представляющие собой продукты замещения водорода аммиака углеводородными радикалами R₁, R₂, R₃, которые могут быть и одинаковыми и различными:

R₁H₂N – первичные амины;

R₁R₂NH – вторичные амины;

R₁R₂R₃N – третичные амины.

В промышленности наибольшее распространение получил три-Н-октиламин. Этот экстрагент имеет следующие физико-химические свойства: температура кипения – 340 °С; растворимость в воде – 0,0007 г/100 г воды; удельный вес – 0,82 г/см³; температура вспышки – 145 °С; молекулярный вес – 353,6, вязкость – 6,02 сПз.

Амины экстрагируют минеральные кислоты из водных растворов



Конкретно для экстракции серной кислоты





Последняя реакция образования бисульфата амина протекает при более высоких концентрациях серной кислоты.

Анионы, связанные с амином в органической фазе, могут быть замещены другими анионами, находящимися в водной фазе по реакции



По способности к замещению анионы располагаются в ряд:



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

В сравнении с твердыми анионитами жидкие анионообменные органические экстрагенты имеют более высокие кинетические характеристики. Объяснение этому факту состоит в том, что при циркуляции внутри капли все время происходит ионный обмен.

Механизм экстракции урана солями аминов можно представить либо:

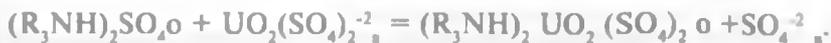
1) как реакцию присоединения



В этом случае амин можно рассматривать как экстрагент электроннодонорного типа. Роль нуклеофильного центра играет анион, входящий в состав аминов;

либо:

2) как реакцию ионного обмена:



Из последнего уравнения видно, что избыток сульфат-иона в водном растворе приводит к снижению экстракции урана (реакция сдвигается влево), а величина рН имеет косвенное влияние, поскольку определяет равновесие между сульфатом и бисульфатом аммония в водной фазе. (Бисульфат-ион по способности к замещению в аминах стоит левее сульфат-иона).

Таким образом, экстракция урана снижается с увеличением концентрации ионов водорода и концентрации сульфат-ионов (рис. 1.9.8).

Существенно, что экстракция урана аминами протекает только в том случае, когда водная фаза содержит ионы водорода в количестве, достаточном для превращения амина в замещенную соль аммония, так как экстрагентами могут быть только соли аминов.

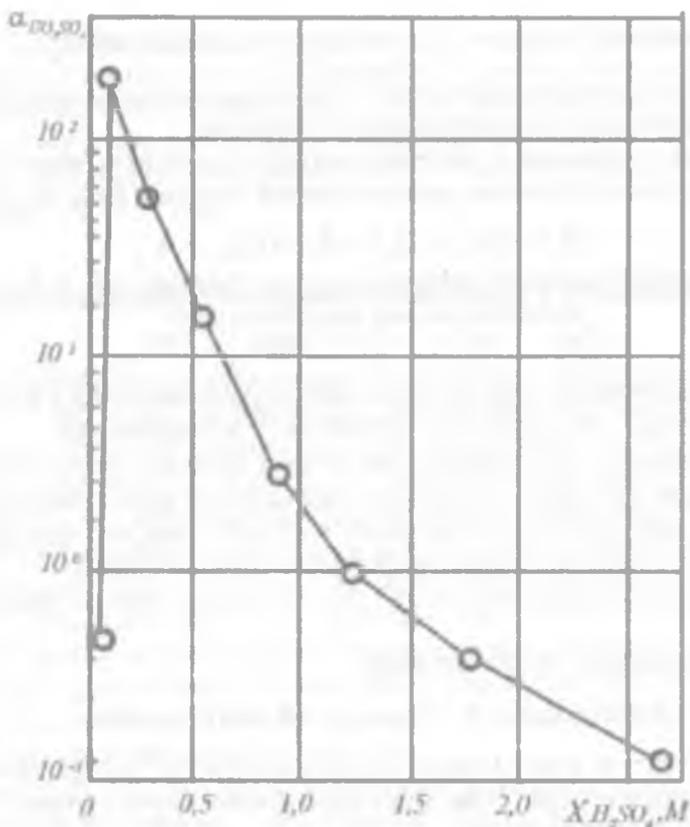
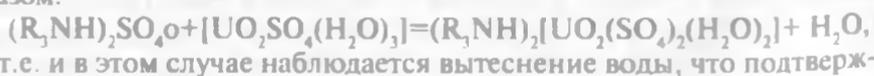


Рис. 1.9.8. Зависимость коэффициента распределения урана при экстракции его ТОА в бензоле от концентрации серной кислоты

С позиций координационной теории более правильно описать реакцию комплексообразования при экстракции аминами следующим образом:



т.е. и в этом случае наблюдается вытеснение воды, что подтверждает ее важную роль при экстракции.

Как и многие другие реакции комплексообразования соединений уранила, реакции их с аминами имеют ступенчатый характер. В зависимости от концентрации реагентов, pH, температуры возможно образование соединений в органической фазе, где на 1 моль уранила приходится 4 и более молей амина.

Структурная формула координационных соединений этого типа представлена на рис. 1.9.9.

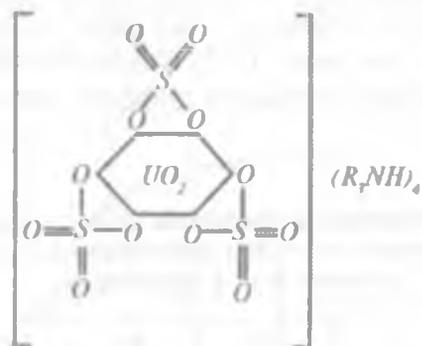


Рис. 1.9.9. Координационное соединение уранилсульфата с амином

При экстракции урана аминами существенное влияние на показатели экстракции оказывают свойства и природа разбавителя (табл. 1.9.1).

Бензол и Амско Д-95 (смесь ароматических углеводородов) — наиболее употребительные разбавители для аминов. Трудность применения керосина сопряжена с образованием в процессе экстракции трех фаз. В целях предотвращения этого явления в органическую фазу вводят спирты фракции $C_7 - C_9$.

Таблица 1.9.1

Влияние разбавителя на экстракцию урана из сернокислых растворов с применением ТОА

Разбавитель	Коэффициент распределения U при концентрации H_2SO_4 , М	
	0,02	1,0
CCl_4	2,75	16,30
Бензол	4,39	4,31
Толуол	2,50	5,56
Хлороформ	1,45	1,13
Хлорбензол	4,10	2,47
о-Дихлорбензол	4,49	1,18
1,2-Дихлорэтан	4,80	0,69
Нитробензол	6,43	0,37

Повышение температуры экстракционной системы приводит к снижению коэффициента распределения урана, но к повышению скорости расслаивания фаз (табл. 1.9.2). Увеличение температуры приводит к повышению растворимости сульфата амина в органической фазе.

Таблица 1.9.2

Влияние температуры на экстракцию урана из сернокислых растворов (рН = 1,0) с применением 0,11 М сульфата ТОА в бутылбензоле

Температура, °С	20	40	60	80
Коэффициент распределения U	320	298	230	180

Коэффициент распределения урана возрастает с увеличением концентрации амина в органической фазе; для ненасыщенной по урану органической фазе эта зависимость имеет прямопропорциональный характер.

Поскольку уран извлекается аминами в анионной форме, на его распределение влияют примеси анионного характера. Влияние анионов на снижение коэффициента распределения урана находится в ряду:



Влияние примесей катионного характера неодинаково. Очень плохо экстрагируются ионы цинка, марганца, меди, кобальта, никеля и алюминия. Ионы трехвалентного железа, четырех- и пятивалентного ванадия экстрагируются хорошо, а шестивалентный молибден экстрагируется даже лучше урана. Хорошо аминами экстрагируется и четырехвалентный уран.

Четвертичные аммониевые основания (ЧАО) — это основные экстрагенты, представляющие собой продукты, в которых атом азота связан с органическими радикалами четырьмя ковалентными связями и одной ионной связью с анионом: $(R_1R_2R_3R_4N)A$. Вследствие того, что ЧАО являются более слабыми, чем амины, основаниями, их экстракционная способность выше, чем у третичных аминов. Поэтому ЧАО могут быть использованы для экстракции урана из нейтральных и карбонатных сред. Наиболее изучено применение хлорида бензилдиметилцетиламмония для экстракции урана из карбонатных растворов.

В качестве примера на *рис. 1.9.10* приведены изотермы экстракции урана из карбонатных растворов с применением в качестве ЧАО хлорида бензилдиметилцетиламмония.

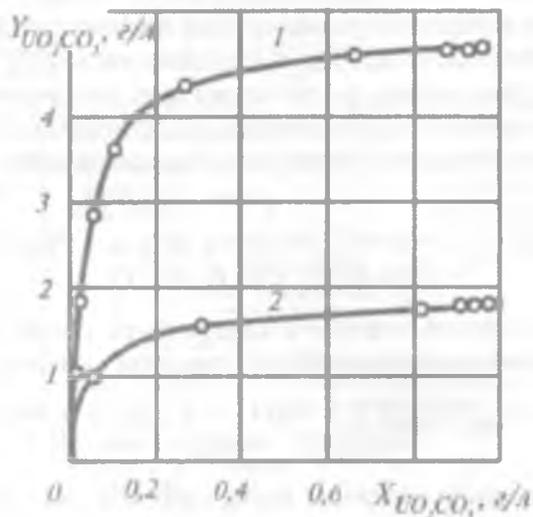


Рис. 1.9.10. Изотермы экстракции урана из раствора 15 г/л Na_2CO_3 с применением хлорида бензилдиметилцетиламмония в керосине:
 1 — 40 г/л хлорида бензилдиметилцетиламмония;
 2 — 14 г/л хлорида бензилдиметилцетиламмония

Существенным преимуществом аминов в сравнении с другими экстрагентами является возможность реэкстракции урана различными реагентами. По аналогии с анионообменными смолами реэкстракция урана из экстрагента может быть произведена хлоридными или нитратными растворами по следующим реакциям:



Хотя нитрат более эффективен, чем хлорид, предпочтение отдается последнему, ввиду его меньшей стоимости. Амины в хлорид или нитрат-формах могут быть возвращены на операцию экстракции, однако, экстракционная способность аминов будет менее эффективна. Чтобы предотвратить снижение экстракционной способности, амин после нитратной реэкстракции обрабатывают гидроокисью аммония



Образовавшийся нитрат аммония используют повторно на операции реэкстракции. Регенерация амина может также проведена разбавленными или почти нейтральными растворами сульфатов.

Растворы карбонатов натрия и аммония являются также весьма эффективными реагентами для реэкстракции урана с аминов. В этом случае амин принимает форму свободного основания, а уран переходит в водную фазу в виде растворимого уранилтрикарбонатного комплекса



Реэкстракция урана с аминов может быть также осуществлена растворами щелочи или аммиака, или пульпой окиси магния



Реэкстрагирующие растворы более эффективны, чем осадительные реэкстрагенты вследствие того, что образование осадков диуратов приводит к их распределению между фазами.

Свойство урана реэкстрагироваться различными реагентами с аминов широко используется для его отделения от других металлов, перешедших в органическую фазу на операции экстракции.

Например, способ отделения урана от молибдена и ванадия состоит в том, что сначала реэкстрагируют уран азотно- или солянокислыми растворами, а затем — молибден и ванадий растворами соды или щелочи.

На *рис. 1.9.11* представлена принципиальная технологическая схема экстракционной переработки серноокислых растворов с применением амина, лежащая в основе многих действующих технологических схем на заводах США, Канады и ЮАР.

По этой схеме рафинаты (маточники экстракции) получают сбросными. На повторный цикл экстракции может быть возвращен раствор свободного амина, а также и раствор его солей. Суммарная степень концентрирования урана составляет 20–30. Экстракция осуществляется противотоком за три-пять ступеней при отношении фаз O:B = 1:4.

Реэкстракцию ведут при отношении фаз O:B = 5 – 10:1 в одну ступень с использованием раствора 0,1M NaCl + 0,05M H₂SO₄ либо 0,9M NH₄NO₃ + 0,1 M HNO₃, либо 0,75M Na₂CO₃.

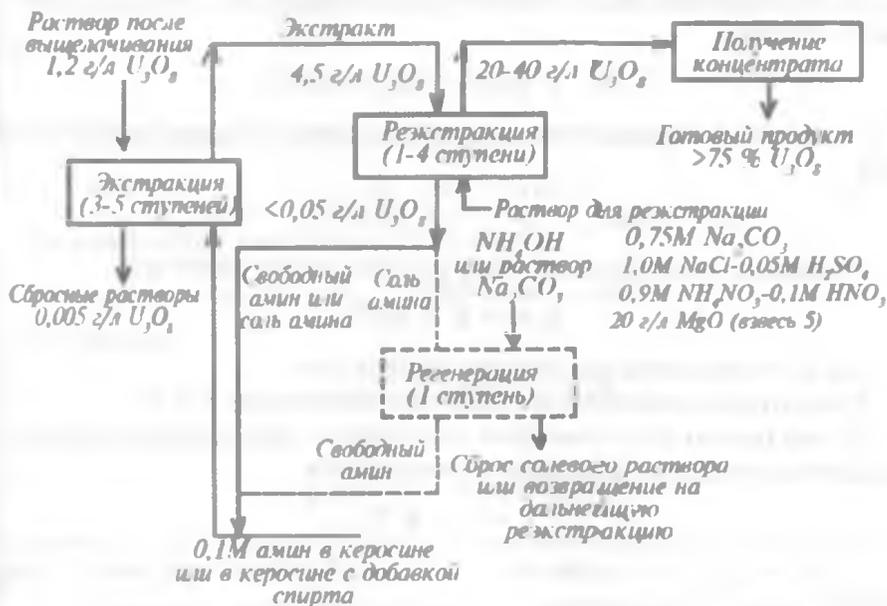


Рис. 1.9.11. Принципиальная технологическая схема экстракции урана аминами из сернокислых растворов

1.9.5. Экстракция урана катионообменными органическими растворителями

Катионообменные экстрагенты — это органические кислоты и их соли, выделение металлов которыми обуславливается химической реакцией катионного обмена с образованием солей, состоящих из экстрагируемого катиона и аниона экстрагента, растворимых в органических растворителях, но не растворимых в водной фазе. Таким образом, здесь происходит экстракция катионов, вследствие чего эти экстрагенты называют жидкими катионитами.

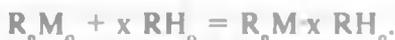
В общем, механизм экстракции катиона M^{+n} этими экстрагентами может быть представлен следующим образом. Вначале происходит диссоциация жидкого катионообменника



Потом происходит образование соли из катиона и аниона экстрагента и ее распределение



В органической фазе вероятна сольватация полученной соли с экстрагентом



Суммарно распределение иона металла между фазами запишется в виде



Уравнение изотермы для этого распределения имеет вид

$$\lg \alpha = K - n \cdot pH,$$

где K – константа равновесия экстракции.

Рассмотрим определение констант экстракции K и n .

Из аналитической геометрии уравнение всякой прямой, не параллельной оси ординат, выражается уравнением

$$Y = b + K \cdot X,$$

где $K = \operatorname{tg} \gamma$, b – отрезок, отсекаемый прямой по оси Y (рис. 1.9.13).

Для экстракции металла катионообменным экстрагентом уравнение экстракции может быть представлено в виде



Константа равновесия (экстракции) определяется из соотношения

$$K_{ex} = [MA_n] \cdot [H^+]^n / [M_n^{+n}] \cdot [HA_o]^n.$$

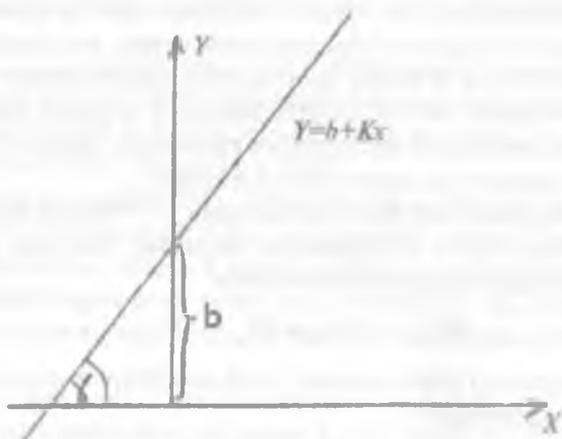


Рис. 1.9.13. Графическое выражение зависимости $Y = b + K \cdot X$

Коэффициент распределения α , получаемый опытным путем, равен

$$\alpha = [MA_n] / [M_n^{*n}],$$

тогда уравнение 2.104 можно представить в виде

$$K_{ex} = \alpha \cdot [H^+]^n / [HA_0]^n.$$

Логарифмируя выражение 2.105, имеем

$$\lg \alpha = \lg K_{ex} + n \cdot \lg[HA_0] - n \cdot \lg[H^+].$$

Обозначив

$$\lg K_{ex} - n \cdot \lg[H^+] = K,$$

получим выражение

$$\lg \alpha = K + n \cdot \lg[HA_0],$$

которое представляет собой уравнение прямой в координатах $\lg \alpha = f \lg[HA_0]$.

Экспериментально при постоянном значении рН водной фазы снимают зависимость коэффициента распределения металла от концентрации экстрагента. Строят зависимость, откладывая по оси ординат $\lg \alpha$, а по оси абсцисс — $\lg[HA_0]$.

Из полученной графической зависимости находят $n = \operatorname{tg} \gamma$, и $b = K = \lg K_{ex} - n \cdot \lg[H^+]$.

Таким образом константа равновесия (экстракции) выражается уравнением

$$\lg K_{ex} = K - n \cdot \operatorname{pH}.$$

Рассмотрим конкретный пример определения констант экстракции на примере экстракции Fe^{+3} полиалкилфосфонитрильной кислотой (ПАФНК). Для проведения исследований готовят 4–5 растворов экстрагента в керосине с концентрацией ПАФНК от 0,1 до 1,0 М. Готовят модельный раствор с концентрацией Fe^{+3} 0,01 М; H_3PO_4 2 М, рН = 0,5. В статических условиях проводят экстракцию железа при отношении фаз О:В = 1:1, температуре 20 °С, в течение 5 мин. По окончании экстракции проводят разделение фаз в делительной воронке. Определяют концентрацию железа в водной и органической фазах. Рассчитывают коэффициент распределения α . Логарифмируют значения концентраций экстрагента и соответствующие им значения коэффициентов распределения. Строят зависимость в координатах $\lg \alpha = f \lg[ПАФНК]$ (рис. 1.9.14).

В органической фазе вероятно сольватация полученной соли с экстрагентом



Суммарно распределение иона металла между фазами запишется в виде



Уравнение изотермы для этого распределения имеет вид

$$\lg \alpha = K - n \text{pH},$$

где K — константа равновесия экстракции.

Рассмотрим определение констант экстракции K и n .

Из аналитической геометрии уравнение всякой прямой, не параллельной оси ординат, выражается уравнением

$$Y = b + K X,$$

где $K = \text{tg } \gamma$, b — отрезок, отсекаемый прямой по оси Y (рис. 1.9.13).

Для экстракции металла катионообменным экстрагентом уравнение экстракции может быть представлено в виде



Константа равновесия (экстракции) определяется из соотношения

$$K_{ex} = [\text{MA}_n] \cdot [\text{H}^+]^n / [\text{M}_n^{+n}] \cdot [\text{HA}_o]^n.$$

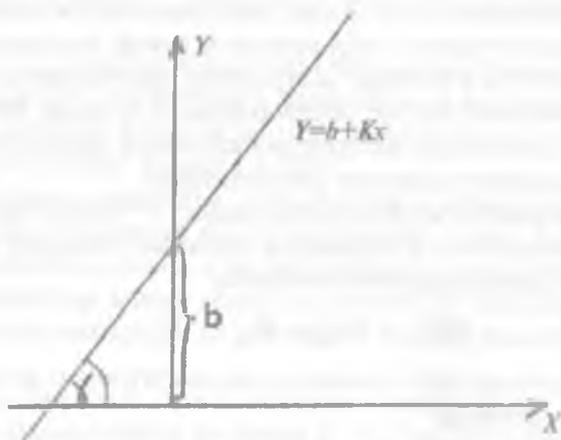


Рис. 1.9.13. Графическое выражение зависимости $Y = b + K \cdot X$

Коэффициент распределения α , получаемый опытным путем, равен

$$\alpha = [MA_n] / [M^{+n}],$$

тогда уравнение 2.104 можно представить в виде

$$K_{ex} = \alpha \cdot [H^+]^n / [HA_0]^n.$$

Логарифмируя выражение 2.105, имеем

$$\lg \alpha = \lg K_{ex} + n \cdot \lg[HA_0] - n \cdot \lg[H^+].$$

Обозначив

$$\lg K_{ex} - n \cdot \lg[H^+] = K,$$

получим выражение

$$\lg \alpha = K + n \cdot \lg[HA_0],$$

которое представляет собой уравнение прямой в координатах $\lg \alpha = f \lg[HA_0]$.

Экспериментально при постоянном значении pH водной фазы снимают зависимость коэффициента распределения металла от концентрации экстрагента. Строят зависимость, откладывая по оси ординат $\lg \alpha$, а по оси абсцисс — $\lg[HA_0]$.

Из полученной графической зависимости находят $n = \operatorname{tg} \gamma$, и $b = K = \lg K_{ex} - n \cdot \lg[H^+]$.

Таким образом константа равновесия (экстракции) выражается уравнением

$$\lg K_{ex} = K - n \cdot \operatorname{pH}.$$

Рассмотрим конкретный пример определения констант экстракции на примере экстракции Fe^{+3} полиалкилфосфонитрильной кислотой (ПАФНК). Для проведения исследований готовят 4–5 растворов экстрагента в керосине с концентрацией ПАФНК от 0,1 до 1,0 М. Готовят модельный раствор с концентрацией Fe^{+3} 0,01 М; H_3PO_4 2 М, pH = 0,5. В статических условиях проводят экстракцию железа при отношении фаз О:В = 1:1, температуре 20 °С, в течение 5 мин. По окончании экстракции проводят разделение фаз в делительной воронке. Определяют концентрацию железа в водной и органической фазах. Рассчитывают коэффициент распределения α . Логарифмируют значения концентраций экстрагента и соответствующие им значения коэффициентов распределения. Строят зависимость в координатах $\lg \alpha = f \lg[ПАФНК]$ (рис. 1.9.14).

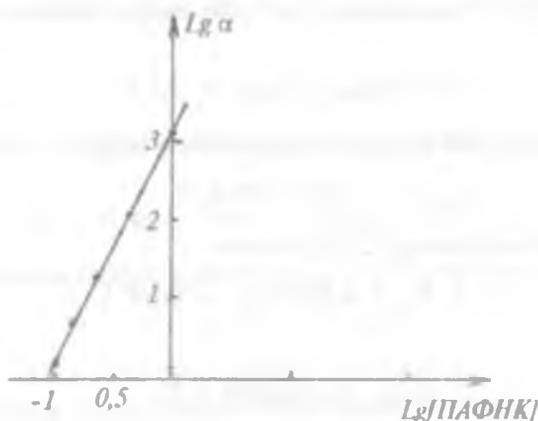


Рис. 1.9.14. Зависимость коэффициента распределения железа от логарифма концентрации экстрагента

Из полученного графика определяют $n = \text{tg } \gamma = 3$, откуда делают вывод о том, что экстракция протекает по уравнению



Определяют $b = K = 3,2$. Вычисляют $\lg K_{\text{н}} = K - n \cdot \text{pH} = 3,2 - 3 \cdot 0,5 = 1,7$.

Из катионообменных экстрагентов в гидрометаллургии урана нашли применение ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) и полиалкилфосфонитрильная кислота (ПАФНК).

Д2ЭГФК — $\text{H}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{PO}_4$ — имеет следующие основные физико-химические свойства: молекулярная масса — 322; температура кипения — 292 °С; температура вспышки — 476 °С; удельный вес 0,975 г/см³; вязкость при 25 °С 4,22 сПз, $\text{P}_D^{20} = 1,4443$.

ПАФНК — новый тип азот- и фосфорсодержащих полимерных жидких катионообменников. Экстрагент представляет собой многоосновной, полифункциональный полимер. В органической фазе возможно образование многоядерных соединений. ПАФНК получают путем алкилирования фосфонитрилхлорида $(\text{PNCI}_2)_n$ спиртами. Например, обработкой фосфонитрилхлорида 2-этилгексиловым спиртом с последующим кислотным гидролизом при добавлении воды производят поли-2-этилгексилфосфонитрильную кислоту (П2ЭГФНК). Удельный вес 90 %-ной П2ЭГФНК равен 1,05 г/см³, растворимость в воде — 20 мг/л, средний молекулярный вес — 2000.

Лучшими растворителями Д2ЭГФК и ПАФНК являются керосин и углеводородное сырье (УВС).

Экстракцию урана с помощью Д2ЭГФК и П2ЭГФНК можно представить уравнением



Рассмотрим влияние основных факторов, определяющих экстракцию урана катионообменными экстрагентами.

Экстракционная способность снижается с повышением концентрации кислот (снижением pH) в растворе. На рис. 1.9.15 представлены зависимости коэффициента распределения урана от концентрации серной кислоты при различных значениях концентрации Д2ЭГФК, из которых видно, что с повышением концентрации H_2SO_4 с 0,05 М до 1,0 М коэффициент распределения урана снижается почти в 100 раз.

Повышение концентрации экстрагента приводит как к увеличению коэффициента распределения урана (см. рис. 1.9.15), так и к насыщению экстрагента ураном, о чем свидетельствуют изотермы экстракции, приведенные на рис. 1.9.16.

Влияние разбавителей на коэффициент распределения урана при его экстракции 0,1 М Д2ЭГФК из раствора серной кислоты концентрации 0,5 М при температуре 20 °С представлено в табл. 1.9.3.

Лучшими растворителями Д2ЭГФК и ПАФНК являются керосин и углеводородное сырье (УВС).

На экстракцию урана существенное влияние оказывают примеси металлов, находящиеся в жидкой фазе в катионной форме: Fe^{+3} , Zr^{+4} , Th^{+4} , Ce^{+4} и др. Все эти примеси снижают насыщение

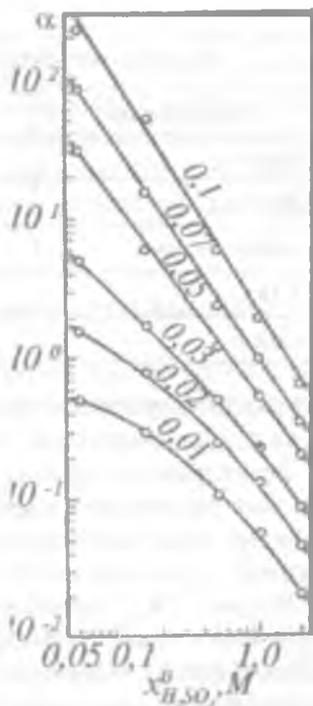


Рис. 1.9.15. Зависимости коэффициента распределения урана от концентрации серной кислоты при различных значениях концентрации Д2ЭГФК (числа у кривых – концентрация экстрагента, М)

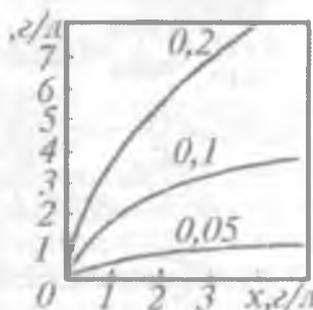


Рис. 1.9.16. Изотермы экстракции урана из раствора 1,04 М H_2PO_4 (числа у кривых – концентрация Д2ЭГФК, М)

Влияние разбавителей на коэффициент распределения урана

Разбавитель	α	Разбавитель	α
Гексан	4,67	Толуол	1,56
Керосин	5,94	Хлороформ	0,44
Циклогексан	4,65	Хлорбензол	1,50
CCl ₄	1,70	о – Дихлорбензол	1,80
Бензол	1,01	Дихлорэтан	2,02

экстрагента ураном и усложняют дальнейшую технологию, вследствие необходимости их отделения.

Реэкстракцию урана с насыщенных ДЭГФК и ПАФНК осуществляют растворами карбоната натрия (10 %) или аммония (15 %). Если проводят экстракцию четырехвалентного урана, то его реэкстракцию лучше проводить смесью серной и плавиковой кислот.

На рис. 1.9.17 приведена схема цепи аппаратов экстракционного извлечения урана из фосфорно-сернокислых растворов, получаемых из фосфоритов Флориды (США). Исходный раствор экстракционной фосфорной кислоты имеет состав, г/л: H_3PO_4 – 240-270; H_2SO_4 – 2–15; H_2SiF_6 – 15-20; Fe – 7,5; Al – 10,0; урана – до 200 мг/л. Перед экстракцией раствор восстанавливают железной стружкой для пере-

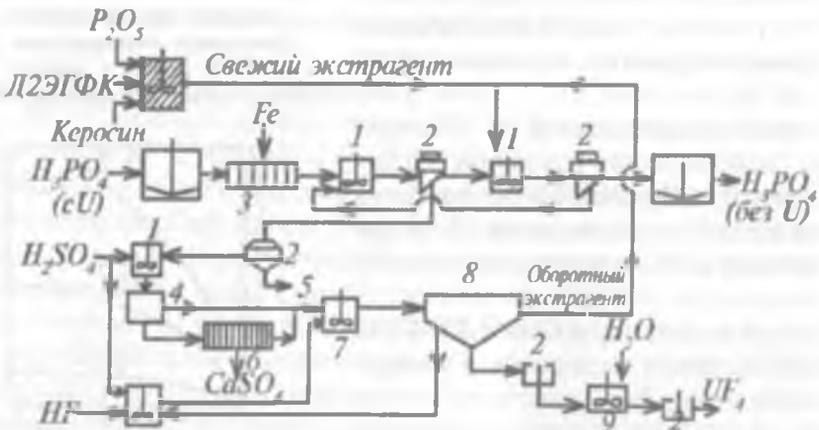


Рис. 1.9.17. Схема цепи аппаратов экстракционного извлечения урана из фосфорно-сернокислых растворов, получаемых из фосфоритов Флориды (США): 1 – смеситель; 2 – центрифуги; 3 – каналы для восстановления; 4 – отстойник; 5 – осадок; 6 – фильтр; 7 – канал для осаждения; 8 – отстойник; 9 – промывка

вода Fe^{+3} в неэкстрагируемое Fe^{+2} . При этом UO_2^{+2} восстанавливается до U^{+4} , который также хорошо экстрагируется. Экстракцию ведут раствором Д2ЭГФК в керосине противотоком в две ступени при отношении фаз О:В = 1:9. После экстракции органическая фаза промывается равным объемом 25 % -ной серной кислоты для удаления кальция в виде гипса. Резэкстракцию урана осуществляют раствором смеси H_2SO_4 (20 %) и HF (15 %).

1.9.6. Синергетический эффект при экстракции урана

Синергетическим эффектом (синергизмом) называется явление, когда эффективность действия смеси экстрагентов значительно выше суммарного действия экстрагентов в отдельности.

В экстракционной технологии урана синергизм имеет большое практическое значение. В частности, при сочетании Д2ЭГФК с ТБФ и ТОФО получают очень большое увеличение коэффициента распределения урана. Причем, экстракционная способность такой смеси значительно выше суммарной экстракционной способности отдельных экстрагентов. Например, в сернокислой среде при $pH = 1$ Д2ЭГФК с концентрацией 0,1 М имеет коэффициент распределения урана, равный 135. В тех же условиях для 0,1 М ТБФ коэффициент распределения равен 0,0002. Для смеси экстрагентов 0,1 М Д2ЭГФК + 0,1 М ТБФ коэффициент распределения урана составляет 500. На *рис. 1.9.18* приведена графическая иллюстрация синергетического эффекта.

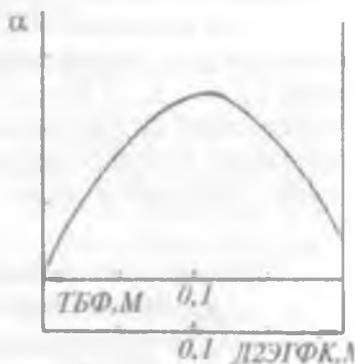


Рис. 1.9.18. Синергетический эффект при экстракции урана смесью Д2ЭГФК + ТБФ

Синергетический эффект объясняют сочетанием двух факторов:

1) взаимодействием нейтральных фосфорорганических соединений (НФОС) с димерами кислых фосфорорганических соединений (КФОС) в результате присоединения нейтрального реагента к уранилдиалкилфосфофатному комплексу посредством водородной связи, в результате чего увеличивается «активная концентрация» КФОС в органической фазе:



т. е. принимают, что синергетический эффект вызван экстракцией дополнительно образовавшегося смешанного сольвата;

2) участием нейтрального реагента в построении координационно-насыщенного комплексного соединения уранил-иона с органическими лигандами.

Синергетическое влияние повышается в том же порядке, который наблюдается для коэффициентов распределения с чистыми экстрагентами, используемыми в качестве добавок, а именно: фосфат < фосфонат < фосфинат < фосфиноксид.

Основное значение синергетического эффекта заключается в возможности сокращения ступеней экстракции и резкого повышения насыщения органической фазы ураном.

Рассмотрим использование синергетической смеси Д2ЭГФК + ТБФ для экстракции урана из сернокислых растворов на примере технологической схемы завода «Шипрок» (США) (рис. 1.9.19).

Схема завода включает операции дробления, измельчения и сернокислотного выщелачивания руды. Осветленный раствор, содержащий 1,2 г/л U, 0,35 г/л V, 1,5 г/л Fe⁺³ с pH 1,3 направляют перед экстракцией на восстановление железа до двухвалентного состояния с помощью железной стружки (ОВП = 250 – 300 мВ). Экстракцию урана проводят в четыре ступени с использованием смеси 10 %

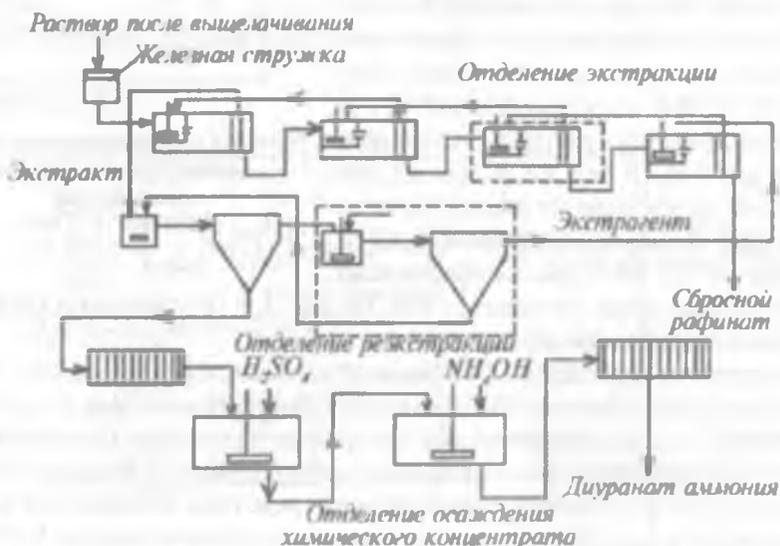


Рис. 1.9.19. Технологическая схема экстракции урана с применением синергетической смеси Д2ЭГФК + ТБФ (завод «Шипрок», США)

Д2ЭГФК и 5 % ТБФ. Резэкстракцию урана осуществляют раствором соды, при этом отделяются осаждающиеся в форме гидроокисей железо и титан. Содержание урана в резэкстракте составляет 50 г/л. Резэкстракт подкисляют серной кислотой и образовавшийся диуранат натрия фильтруют. Из маточников урановой экстракции извлекают ванадий путем экстракции смесью 3 % Д2ЭГФК и 2 % ТБФ. Извлечение урана составляет 90 – 95 %, ванадия – 75 – 80 %.

Синергетическую смесь Д2ЭГФК + ТОФО используют на американском заводе «Керр – Мак – Ги» при совместной экстракции урана и ванадия. Отделение урана от ванадия проводят на стадии резэкстракции. Этот метод обеспечивает более полное извлечение урана и ванадия.

1.9.7. Проблемы эмульгируемости растворов при экстракции урана и их решение

Промышленная практика экстракционного извлечения урана и других металлов на гидрометаллургических производствах показывает, что во многих случаях процесс осложняется повышенной эмульгируемостью растворов. Это приводит к снижению производительности аппаратуры, повышенному расходу экстрагентов, разбавителя и других реагентов. Эмульгирование может быть вызвано несколькими причинами, в том числе наличием эмульгаторов органического характера, таких как гуминовые кислоты, различные поверхностно-активные вещества, а также неорганическими веществами – соединениями кремния и циркония.

Большую роль в образовании стабильных эмульсий играет наличие мелкодисперсных твердых взвесей, которые стабилизируют эмульсию. Такими твердыми частицами могут быть не только рудный материал, но и труднорастворимые соли некоторых экстрагентов с металлами, например Д2ЭГФК со скандием, цирконием и железом.

Одной из основных причин эмульгирования растворов при экстракции урана из сернокислых растворов является наличие кремниевой кислоты, ее высокополимерных форм, содержащихся в растворе в виде крупноагрегатированных коллоидных частиц.

Эмульгируемость растворов зависит не столько от количества кремния, сколько от форм его нахождения в растворах: мономерной (α -форма) и полимерной (β - и γ -формы). В табл. 1.9.4 приведены данные по эмульгируемости растворов в зависимости от содержания полимерного кремния.

Эмульгируемость растворов в зависимости от содержания SiO_2

Проба	SiO_2 (общее), г/л	SiO_2 (α - форма), г/л	SiO_2 (полимер), г/л	Наличие эмульсии
1	0,184	0,057	0,137	Эмульсия
2	0,120	0,100	0,020	Нет
3	0,109	0,080	0,030	Нет
4	0,190	0,190	0,000	Нет
5	0,216	0,100	0,116	Эмульсия
6	0,145	0,110	0,035	Нет

Из табл. 1.9.4 отчетливо видно, что при содержании полимерного кремния выше 100 мг/л наблюдается образование устойчивой эмульсии. Это подтверждает определяющую роль полимерной кремниевой кислоты в процессе эмульгирования.

Для снижения эмульгируемости можно добавлять полиспирты (например, пропиленгликоль), которые мигрируют к границе раздела фаз и образуют защитный слой вокруг капель. Предотвратить эмульгирование можно добавлением желатина.

При действии желатина происходит коагуляция полимеризованной кремниевой кислоты. В качестве коагулянта предлагается и антралиловая кислота.

Образование эмульсии снижается после предварительной обработки раствора перед экстракцией керосином при отношении фаз $\text{O}:\text{B} = 1:3$.

Полимер кремниевой кислоты флотируется керосином, и на экстракцию поступает раствор, не содержащий эмульгатора. Керосин можно многократно использовать для выделения полимерного кремния из раствора после регенерации кремнийсодержащей керосиновой эмульсии 10 % -ным раствором NaOH .

Тщательная подготовка растворов перед экстракцией, отделение от твердых взвесей фильтрацией, осветлением или другими методами уменьшают вероятность образования полимерных цепей за счет снижения общего количества растворенного кремния в растворах и осаждения полимеров на фильтрующем материале.

1.9.8. Аппаратурное оформление процессов экстракции

Непрерывные противоточные процессы экстракции осуществляются в:

- колоннах с насадкой или тарельчатых колоннах с пульсацией;
- экстракторах типа смеситель – отстойник;
- центробежных экстракторах.

В колонных экстракторах водный раствор и органическая фаза движутся навстречу друг другу. Для увеличения поверхности контакта фаз колонну заполняют насадкой (например, в форме колец) или устанавливают в ней ряд дырчатых перегородок (тарельчатые колонны).

На рис. 1.9.20 показана схема экстракционной колонны с насадкой. Органическая фаза, как более легкая, обычно поступает в нижнюю часть колонны, а исходный водный раствор подается сверху.

В верхней части колонны, где нет насадки, происходит разделение фаз и вывод органического экстракта. Водная фаза выводится

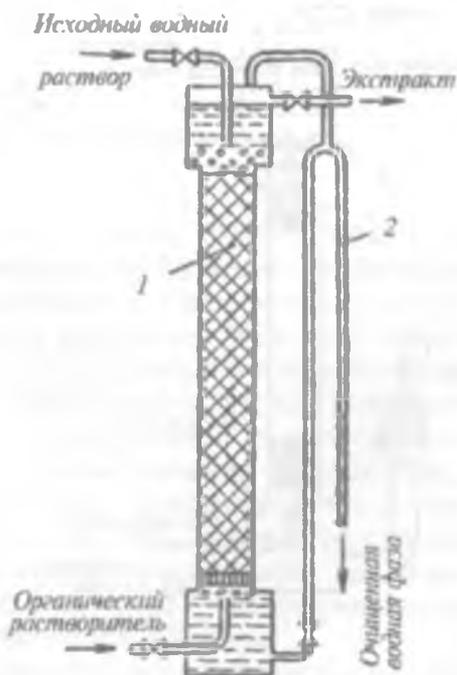


Рис. 1.9.20. Схема экстракционной колонны с насадкой:
1 – колонна с насадкой; 2 – сифонная трубка для вывода рафината

снизу через сифонную трубку, служащую для поддержания постоянного уровня водной фазы в аппарате. Противоточное перемещение жидкостей в насадочных или тарельчатых колоннах обеспечивается только за счет действия силы тяжести. Поэтому они применимы лишь при достаточном различии плотностей водной и органической фаз.

Эффективность колонн с насадкой или дырчатых тарелками сильно повышается, если потокам жидкости в колонне сообщить возвратно-поступательные пульсации, создаваемые поршневыми насосами или другими устройствами. В пульсирующих колоннах с дырчатыми тарелками (рис. 1.9.21) при импульсе, направленном вверх, органическая фаза проталкивается через отверстия и поднимается к расположенной выше тарелке. При импульсе обратного направления водная фаза перемещается через отверстия сверху вниз. Таким образом, пульсации обеспечивают противоток фаз вдоль колонны и их диспергирование. Пульсации в насадочных и тарельчатых колоннах увеличивают их производительность примерно в три раза.

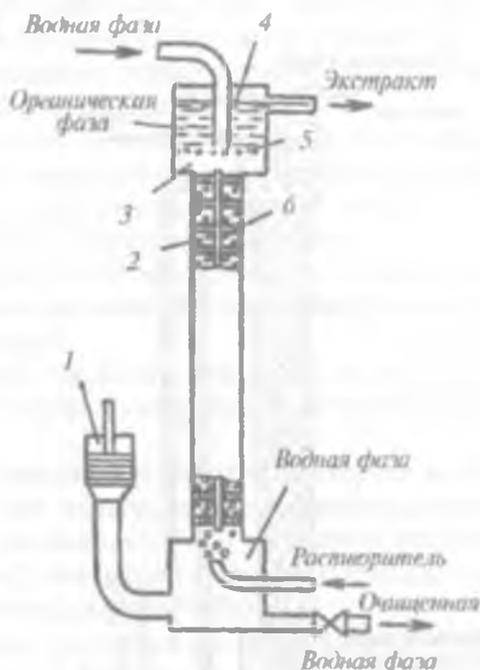


Рис. 1.9.21. Схема экстракционной тарельчатой колонны с пульсационным устройством:

1 — пульсатор; 2 — колонна; 3 — секция разделения фаз; 4 — уровень органической фазы; 5 — поверхность раздела фаз; 6 — дырчатые тарелки

В промышленной практике экстракции урана наибольшее распространение получили смесители-отстойники. Эти аппараты состоят из камеры смешения фаз с помощью мешалок или насоса-смесителя и камеры отстаивания (разделения) фаз. На *рис. 1.9.22* показана отдельная ячейка смесителя-отстойника с насосом-смесителем.

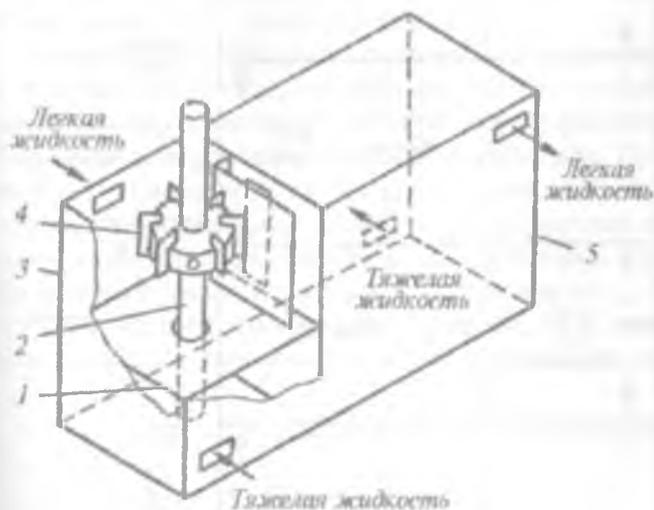


Рис. 1.9.22. Ячейка экстрактора типа смеситель — отстойник:
 1 — перегородка;
 2 — полый вал;
 3 — камера смешения;
 4 — турбинка;
 5 — камера отстаивания

Ячейка состоит из смесительной камеры и отстойной камеры, разделенных перегородкой. Ряд ячеек соединяется друг с другом, образуя каскад смесителей-отстойников (*рис. 1.9.23*). В смесительной камере установлена вращающаяся на валу турбинка, служащая для быстрого перемешивания водной и органической фаз, перекачивания фаз между соседними ячейками, а также для регулирования уровней жидких фаз. Смеситель разделен горизонтальной перегородкой на два отделения. Полый вал турбинки проходит через отверстие в горизонтальной перегородке. Турбинка через полый вал засасывает водный раствор (тяжелую фазу) из нижнего отделения в верхнее, выбрасывая жидкость через отверстия между лопатками, где она смешивается с органическим растворителем (легкой фазой), поступающим в верхнюю часть смесительной камеры.

Наиболее распространенным типом центробежных экстракторов являются аппараты Подбельняка, основой которых служит ротор специальной конструкции, вращающийся на горизонтальном валу внутри неподвижного барабана (*рис. 1.9.33*).

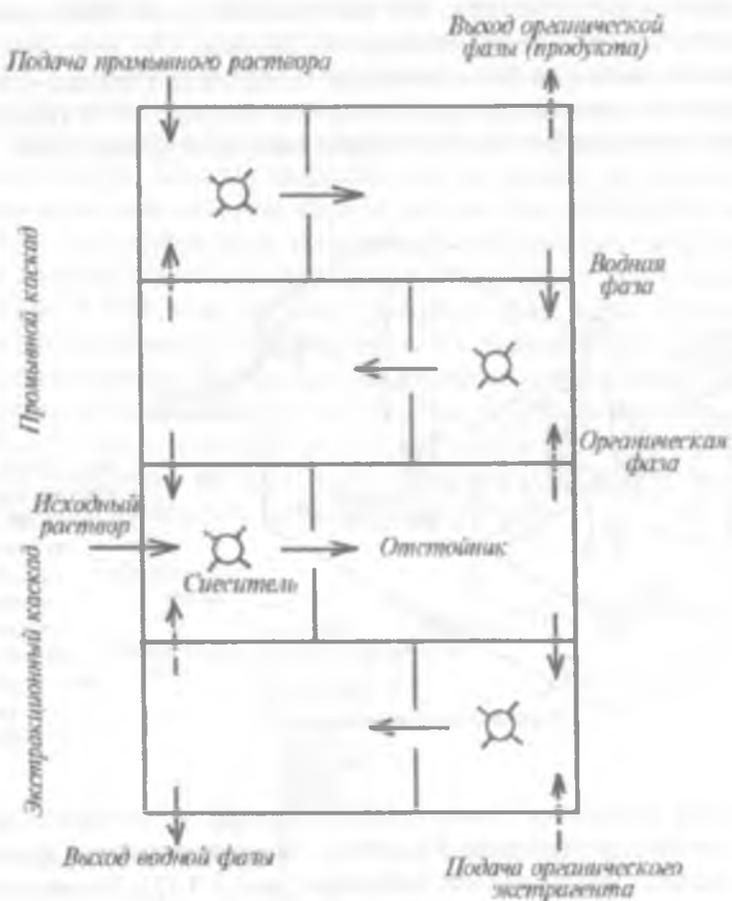


Рис. 1.9.32. Схема непрерывной противоточной экстракции в каскаде ячеек смеситель — отстойник (вид сверху)

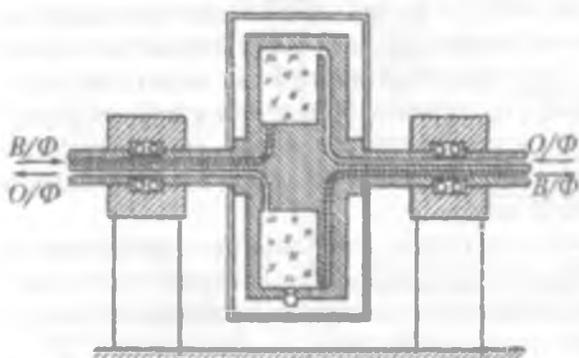


Рис. 1.9.33. Центробежный экстрактор Подбельняка

Ротор состоит из длинной перфорированной ленты, свернутой в виде спирали и образующей узкие каналы, по которым противотоком движутся органическая и водная фазы. Жидкости подаются во вращающийся ротор и отводятся из него по каналам, проходящим внутри полого вала, на котором укреплен ротор. Водная фаза движется от центра ротора к его периферии, а органическая, поступая в экстрактор на периферии ротора, вытесняется водной фазой и движется навстречу последней к центру ротора.

Движение жидкостей по каналам возможно только в одну сторону — в направлении, обратном вращению ротора. Переток фаз из канала в канал в радиальном направлении обеспечивается перфорированными отверстиями в металлической ленте. При пересечении потоков фаз они смешиваются у входа в перфорированные отверстия, а в каналах между перфорациями частично расслаиваются. Многократно повторяющееся смешение и разделение фаз в роторе экстрактора обеспечивает сравнительно высокое извлечение.

Для рекстракции пригодны аппараты с отдельным перемешиванием и отстаиванием (особенно при образовании осадка) (рис. 1.9.34).

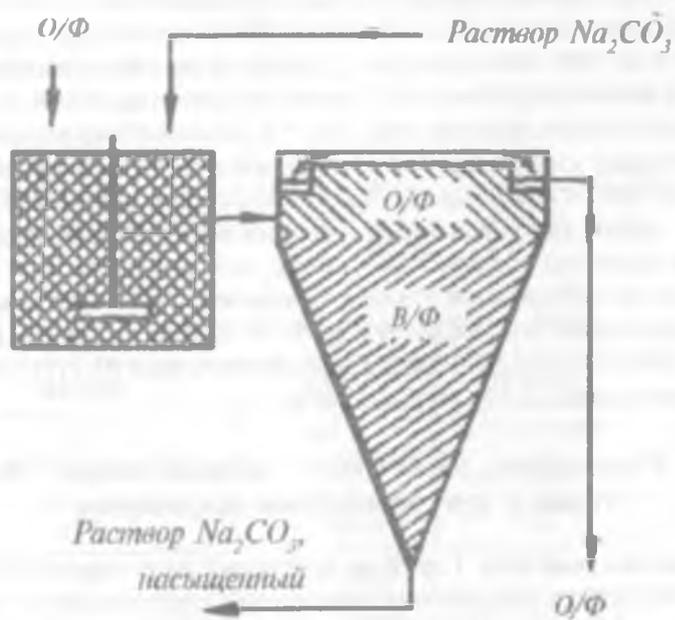


Рис. 1.9.34. Смеситель и отстойник для рекстракции

2. ТОРИЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА

2.1. Общие сведения

Историческая справка. Торий (Thorium) был открыт в 1828 г. Берцелиусом. В конце 19 в. его применяли для изготовления сеток газонакальных ламп. В 1898 г. М. Кюри и независимо от неё Шмидт обнаружили, что Th радиоактивен. Назван торий в честь бога войны Тора.

Положение в Периодической системе. Торий возглавляет семейство актинидов Периодической системы Менделеева; имеет порядковый номер 90, атомную массу 232,0381 и электронную конфигурацию $6d^2 \cdot 7s^2$. Трактровка элементов № 90-103 в качестве членов семейства актинидов предложена Вильямом в 1942 г.

Нахождение в природе. Содержание Th в земной коре достаточно велико ($7 \cdot 8 \cdot 10^{-12} \%$). Это примерно столько же, сколько свинца. Однако торий в земной коре находится в рассеянном состоянии, т. е. очень многие руды в своём составе содержат Th в ничтожных концентрациях. К основным минералам тория относится торианит, представляющий собой ThO_2 с примесью UO_2 и CeO_2 ; торит и гуттонит $\text{Th}(\text{SiO}_4)_4$; монацит — смесь фосфатов тория и редких земель. Главным источником тория являются монацитовые пески, тянущиеся на многие сотни километров по побережьям Индии, Бразилии, США. Содержание тория в монацитовых песках достигает 5–10 %. Все урановые руды содержат в своём составе небольшое количество тория (0,2 г/т), поскольку он является продуктом распада урана.

2.2. Физические, химические, радиоактивные свойства тория и его важнейшие соединения

Физические свойства. Торий по внешнему виду напоминает железо, имеет гранцентрированную кубическую решётку, плотность 11,6 г/см³, температура плавления 1750 °С, температура кипения 4200 °С, ионный радиус Th^{+4} 0,99А⁰, атомный объём 19,83 см³/г-атом, электроотрицательность 1,3. Электропроводность тория равна 5 (для Hg — 1). При охлаждении до 1,3–1,40 К торий обладает сверхпроводимостью.

Для тория известны две аллотропические формы, точка перехода между которыми лежит при 1400 °С. Теплоты плавления и испарения тория соответственно равны 4,6 и 130 ккал/г-атом, а теплота атомизации (при 25 °С) оценивается в 137 ккал/г-атом. Работа выхода электрона с поверхности тория равна 3,39 эВ. Небольшая добавка (1–2 %) тория сильно повышает электронную эмиссию вольфрамовых катодов. По механическим свойствам торий напоминает малолигированную сталь: его можно ковать, прессовать, прокаливать.

Химические свойства. Поверхность тория покрыта плёнкой окиси, которая предохраняет его от дальнейшего разрушения. Мелко раздробленный торий пирофорен, т.е. самовоспламеняется на воздухе уже в обычных условиях. В расплавленном состоянии торий очень реакционноспособен, поэтому при плавлении в качестве огнеупора используют окись бериллия. При высоких температурах он реагирует с O_2 , N_2 и H_2 . При 500 °С реагирует с галогенами, S и P с образованием ThF_4 , $ThCl_4$, ThS_2 , ThP_4 . С водородом реагирует со вспышкой при 400 – 600 °С с образованием ThH_2 и Th_4H_{15} . При обработке тория кипящей водой он покрывается плёнкой окиси, а продуктами его взаимодействия с водяным паром при нагревании являются ThO_2 и H_2 .

Торий хорошо растворяется в HCl. Разбавленные HNO_3 , H_2SO_4 , HF и концентрированная H_3PO_4 медленно действуют на металлический торий. Концентрированная HNO_3 пассивирует торий, чего можно избежать, добавляя F⁻. Лучшим растворителем тория является царская волка.

Радиоактивные свойства. Торий как радиоактивный элемент имеет 13 изотопов (табл. 2.2.1).

Таблица 2.2.1

Периоды полураспада изотопов тория

Изотоп	τ 1/2	Изотоп	τ 1/2
223	0,1 с	230 (ионий)	$8,0 \cdot 10^4$ лет
224	1 с	231 (уран Y)	25,64 ч
225	8,0 мин	232	$1,42 \cdot 10^{10}$ лет
226	30,9 мин	233	22,4 мин
227 (радиоактиний)	18,17 дней	234 (уран X ₁)	24,10 дня
228 (радиоторий)	1,910 года	235	менее 5 мин
229	7340 лет		

Сечение захвата тепловых нейтронов изотопом Th^{232} составляет 7,31 барн/атом. Торий является источником получения вторичного ядерного горючего (U^{233}).

Соединения тория. С кислородом торий дает два окисла. Низший окисел ThO имеет металлическую связь и очень неустойчив. Высший окисел ThO_2 , наоборот, очень стабильное и устойчивое соединение



Двуокись тория — аморфный тяжелый порошок, плавится при 3220°C . ThO_2 является конечным продуктом прокаливания гидроокиси Th, оксалата, карбоната, пероксида, нитрата и сульфата тория. Растворяется ThO_2 в азотной кислоте в присутствии F^- . В растворимое состояние можно также перевести его сплавлением с биосульфатом калия.

Легко соединяется торий с водородом, давая гидриды ThH_2 и Th_4H_{15} ($\text{ThH}_3, 75$).

ThH_2 — интерметаллическое соединение, ведет себя как металл, является проводником электрического тока. При нагревании в вакууме до 860°C гидрид разлагается, давая тонкий металлический порошок, очень реакционноспособный, который может быть использован в порошковой металлургии.

При нагревании смеси тонкого порошка тория и графита получают карбиды ThC и ThC_2 , которые при прокаливании на воздухе дают ThO_2 . Если карбиды тория нагревать в токе F_2 , Cl_2 или Br_2 , то получают безводные галогениды. Интересно взаимодействие карбида тория с водой, при котором карбид гидролизуеться с выделением метана.

С бором торий дает бориды ThB_4 , ThB_6 . Эти соединения используют в атомных реакторах для прекращения цепной реакции. Очень важным соединением является боргидрид тория, получаемый по реакции



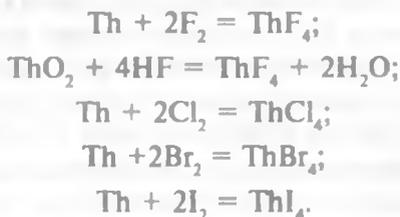
Он представляет собой белое кристаллическое вещество, которое чрезвычайно летуче. Давление паров боргидрида тория равно 0,2 мм Hg ст. при 150°C , благодаря чему он возгоняется в вакууме при температуре немного выше комнатной.

С кремнием торий дает ThSi , Th_3Si_2 , $\alpha - \text{ThSi}_2$, $\beta - \text{ThSi}_2$.

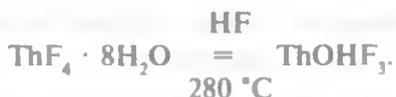
Металлический Th растворяет в небольшой степени азот, при этом образуются нитриды ThN и Th_2N_3 . Во влажном воздухе нитриды гидролизуются.

Определенный интерес представляют сульфиды тория, которые получают обработкой ThO_2 или ThH_2 сероводородом при высокой температуре. Все сульфиды Th тугоплавки. ThS , ThS_2 и Th_7Si_2 являются полупроводниками, однако Th_2S_3 хорошо проводит ток.

Галогениды тория получают обработкой металлического тория или его гидрида галогенами. При обработке двуокиси тория HF или CCl_4 получают также галогениды тория



Галогениды низших валентностей тория получены только для йода. При восстановлении ThI_4 металлическим торием получают темно-серые с фиолетовым оттенком и металлическим блеском ThI_2 и ThI_3 . Безводные галогениды получают только сухим путем. Из водных растворов осаждаются гидратированные галогениды, например $\text{ThF}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2, 3, \dots, 8$. При высокой температуре в токе фтористого водорода галогениды могут дегидратироваться, но до конца удалить воду не удается



Все галогениды — белого цвета. При высокой температуре летучи, за исключением ThF_4 . При нагревании до $500\text{--}600^\circ\text{C}$ в вакууме легко сублимируются. ThF_4 представляет собой труднорастворимое соединение, в то время как ThCl_4 , ThBr_4 , ThI_4 очень хорошо растворяются в воде. В водном растворе они сильно гидролизуются с образованием оксигалогенидов



Галогениды тория координационно не насыщены, поэтому они легко образуют двойные соли: K_2ThF_6 , K_3ThF_9 , NH_4ThCl_5 , Rb_4ThCl_8 и др.

2.3. Физиологическое действие тория и его применение

Физиологическое действие. Влияние на человека и теплокровных животных соединений тория мало изучено. Для рыб летальная концентрация хлорида тория — 18 мг/л при экспозиции 1 сут. Нитрат

тория оказывает губительное действие на водоросли Сценедесмус в концентрации 0,4–0,8 мг/л через 4 сут при 24 °С, на рыб – 18 мг/л.

Для растений при поливе соединения тория мало токсичны.

ПДК тория в питьевой воде, водоёмах и сточных водах не установлены.

Применение. Важнейшей областью применения тория является ядерная техника. Природный торий, состоящий практически из одного изотопа Th^{232} , превращается под действием нейтронов в способный к делению изотоп U^{233} , который служит наряду с U^{235} и Pu^{239} , ядерным горючим. Преимущество тория перед ураном заключается в высокой температуре плавления и отсутствии фазовых превращений до 1400 °С. К недостаткам тория относится необходимость добавления к нему делящихся веществ для осуществления ядерной реакции.

Из продуктов распада тория практическое применение находят мезаторий (смесь Ra^{226} и Ac^{228} , см. Приложение 3). Как и торий, мезаторий получают из монацитового песка. Поскольку из мезатория очень быстро образуются α -активные продукты распада (Th^{228} или радиоторий), его можно применять для многих целей вместо дорогостоящего радия. Ввиду этого мезаторий применяют прежде всего для производства радиоактивных светящихся красок, а также для облучения в медицинских целях.

2.4. Производство тория гидromеталлургическим способом

2.4.1. Поведение тория в технологических растворах

Торий в водных растворах находится только в четырехвалентном состоянии. Его соли имеют большую склонность к гидролизу и комплексообразованию. Однако, у тория эти свойства не проявляются столь сильно, как у других четырёхвалентных ионов, таких, как ионы циркония, церия и плутония. Химия тория во многом похожа на химию редкоземельных элементов, с которыми торий совместно встречается в природе, и от которых он довольно трудно отделяется.

К хорошо растворимым солям тория относятся нитрат, сульфат и хлорид.

Нитрат тория хорошо растворим в воде, вплоть до очень высоких температур. Его равновесная диаграмма растворимости приведена на *рис. 2.4.1*.

Как видно из рисунка, при высоких температурах растворимость нитрата тория весьма высокая, причём она увеличивается с повыше-

нием температуры. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ кристаллизуется с 4, 5, и 6 молекулами воды. Наиболее устойчив $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, который хорошо растворяется как в воде, так и в органических растворителях (спиртах, кетонах, эфирах), которыми он может экстрагироваться из водных растворов. Однако получен и безводный нитрат, почти не растворяющийся в органических растворителях. Интересно соединение $\text{Me}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$. Эта двойная соль труднорастворима и может использоваться для очистки от других солей.

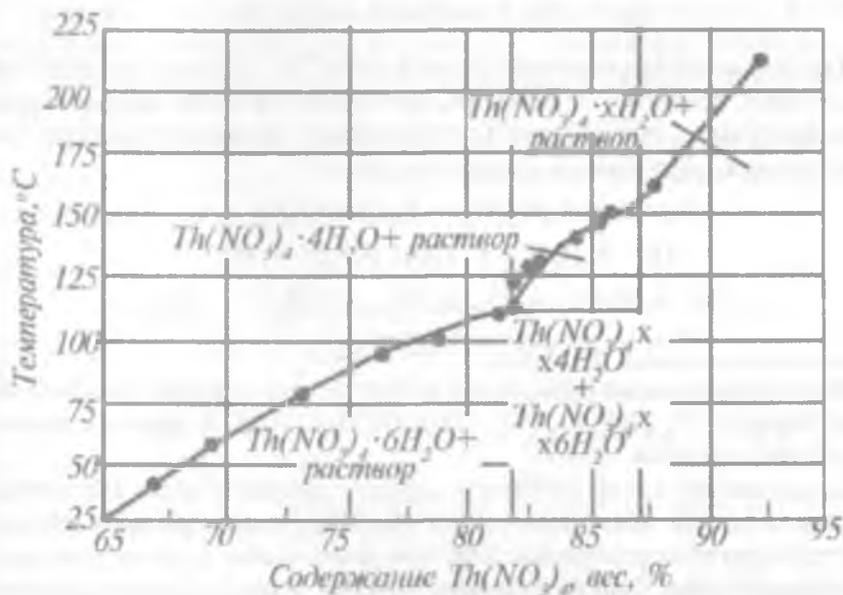


Рис. 2.4.1. Фазовая диаграмма системы $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{H}_2\text{O}$ при температурах выше 20°C

Сульфаты получены также в виде нескольких гидратов: $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и др. Сульфат тория умеренно растворим в воде (менее $0,04 \text{ M}$ при 25°C). При температуре выше 43°C растворимость $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ уменьшается. Безводный сульфат получается нагреванием гидрата до $300\text{--}400^\circ\text{C}$. При более высокой температуре происходит диссоциация с выделением SO_3 . Особое значение имеет $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Он интересен тем, что имеет отрицательный коэффициент растворимости. Подобно редкоземельным элементам торий легко образует двойные соли

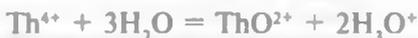


При действии концентрированной H_2SO_4 на монацит также часто выкристаллизовываются двойные соли.

В кислых растворах до pH 3 гидролиз солей тория незначителен, однако при больших pH в растворах присутствуют наряду с ионами Th^{4+} гидроксидионы



или иначе



Как большинство многозарядных ионов, Th^{4+} при взаимодействии с кислотами, особенно со слабыми, дает разнообразные комплексные ионы. Например, при действии ортофосфорной кислоты на соли тория возможно образование следующих ионов:



Подобные комплексные ионы могут получаться при взаимодействии тория с IO_3^- , HSO_4^- , HF, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ и другими комплексообразователями.

Большинство солей тория труднорастворимы в воде. Труднорастворима в воде и гидроксид тория $\text{Th}(\text{OH})_4$, выделяющаяся из водного раствора в виде студенистого при добавлении щелочи или гидроксида аммония. При нагревании $\text{Th}(\text{OH})_4$ с разбавленной кислотой хлорным железом или нитратом уранила легко образует коллоид. Гидроксид нерастворим в избытке щелочи, но растворяется в комплексообразователях: в карбонатах, цитратах, тартратах щелочных металлов.

Пероксид тория Th_2O_5 образуется при добавлении к растворам солей тория перекиси водорода, он малорастворим.

$\text{Th}(\text{CO}_3)_2$ — нерастворим в воде, но растворяется в избытке карбонатов щелочных металлов, давая двойные соли



Оксалат тория $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — нерастворимая соль, в виде которой обычно в промышленности осаждают торий. Однако в последнее время вследствие дороговизны $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в заводских условиях чаще осаждают фторид тория. Оксалат Th легко растворяется в окса-

латах Na, K, NH₄, давая двойные оксалаты типа (NH₄)₄ [Th(C₂O₄)₄] · nH₂O.

К труднорастворимым солям относятся: 4Th(IO₃)₄ · KIO₃ · 18H₂O, не растворяющаяся даже в HNO₃ (1:1) и служащая для отделения Th от редкоземельных элементов; Th(CrO₄)₂ · 3H₂O, используемая в аналитической химии для определения Th йодометрическим методом; ThP₂O₆ и другие фосфаты.

Галоидные соли тория очень хорошо растворимы, за исключением фторида, растворимость которого в воде не превышает 0,17 мг/л. При малых концентрациях фторида или плавиковой кислоты торий не выпадает в осадок вследствие высокой устойчивости комплексов ThF⁺³ и ThF⁺²₂.

Ион тория в заметной степени комплексуется почти всеми анионами. Равновесные константы комплексообразования тория с простыми неорганическими анионами приведены в табл. 2.4.1

Таблица 2.4.1

Константы комплексообразования тория в водных растворах

Реакция	Константы комплексообразования тория при ионной силе растворов			
	μ = 0,5	μ = 2,0	μ = 4,0	μ = 6,0
Th ⁺⁴ + HF = ThF ⁺³ + H ⁺	4,6 · 10 ⁴	—	—	—
Th ⁺⁴ + 2HF = ThF ⁺² ₂ + 2HF ⁺	3,0 · 10 ⁷	—	—	—
Th ⁺⁴ + Cl ⁻ = ThCl ⁺³	2,24	1,21	1,70	2,10
Th ⁺⁴ + 2Cl ⁻ = ThCl ⁺² ₂	—	0,1	0,14	0,55
Th ⁺⁴ + 3Cl ⁻ = ThCl ⁺¹ ₃	—	0,2	0,1	0,35
Th ⁺⁴ + 4Cl ⁻ = ThCl ₄	—	—	0,018	—
Th ⁺⁴ + NO ₃ ⁻ = ThNO ₃ ⁺³	4,73	—	—	2,83
Th ⁺⁴ + 2NO ₃ ⁻ = Th(NO ₃ ⁻²) ₂	—	—	—	1,41
Th ⁺⁴ + ClO ₃ ⁻ = ThClO ₃ ⁺³	1,84	—	—	—
Th ⁺⁴ + BrO ₃ ⁻ = Th(BrO ₃) ⁺³	6,4	—	—	—
Th ⁺⁴ + 2BrO ₃ ⁻ = Th(BrO ₃) ⁺² ₂	8,2	—	—	—
Th ⁺⁴ + IO ₃ ⁻ = Th(IO ₃) ⁺³	7,6 · 10 ²	—	—	—
Th ⁺⁴ + 2IO ₃ ⁻ = Th(IO ₃) ⁺² ₂	6,2 · 10 ⁴	—	—	—
Th ⁺⁴ + 3IO ₃ ⁻ = Th(IO ₃) ⁺¹ ₃	1,4 · 10 ⁷	—	—	—

$\text{Th}^{+4} + \text{HSO}_4^- = \text{ThSO}_4^+$	—	159	—	—
$\text{Th}^{+4} + 2\text{HSO}_4^- = \text{Th}(\text{SO}_4)_2$	—	2850	—	—
$\text{Th}^{+4} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Th H}_3\text{PO}_4^+$	—	78	—	—
$\text{Th}^{+4} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Th H}_2\text{PO}_4^+ + \text{H}^+$	—	150	—	—
$\text{Th}^{+4} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Th}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{+2}_2 + 2\text{H}^+$	—	$8 \cdot 10^3$	—	—

Неорганические соединения тория и его соединения со сравнительно простыми органическими веществами бесцветны. Окрашенные соединения тория были впервые открыты В.И. Кузнецовым в 1941 г. Из этой группы реагентов наиболее широко применяется арсеназо-III ($\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{S}_7\text{As}_2\text{Na}_2$), с его помощью можно определять Th до 0,1 мкг.

2.4.2. Экстракция тория из азотнокислых сред

Для разделения и очистки радиоактивных элементов все чаще применяют методы экстракции органическими растворителями. Поэтому изучение экстракции тория представляет большой интерес.

Экстракция тория из азотнокислых сред хорошо протекает с участием полиэфиров. Экстракцию проводят из одного молярного нитратного раствора при высаливании.

Еще лучшими экстрагентами являются кетоны. Гексон экстрагирует Th с коэффициентом распределения 9 при концентрации HNO_3 1-3 М и высокой концентрацией высаливателей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Редкоземельные элементы в этих условиях экстрагируются слабо.

Прекрасным экстрагентом для Th из азотнокислых растворов является неразбавленный ТБФ. При концентрации HNO_3 5-15 М можно достичь коэффициентов распределения от 100 до 400. Однако неразбавленный ТБФ плохо расслаивается, поэтому его обычно разбавляют бензолом, CCl_4 , керосином или бутиловым эфиром. Коэффициенты распределения при этом значительно уменьшаются и при концентрации HNO_3 ниже 0,5 М становятся так малы, что разбавленной кислотой пользуются для реэкстракции (рис. 2.4.2).

Интересна методика выделения U и Th из смеси других элементов. Экстракцией ТБФ большой концентрации U, Th и р.з.э. (редкоземельные элементы) извлекаются из азотнокислого раствора. Все другие элементы остаются в водной фазе. Из органической фазы

водным раствором HF осаждают Th и р. з.э. Полученный осадок растворяют в растворе $Al(NO_3)_3$, из которого небольшое количество U, пошедшее в осадок с фторидами, удаляют диэтиловым эфиром, а Th экстрагируют смесью диэтилового эфира с бутокситетраэтиленгликолем.

На рис. 2.4.3 приведена многостадийная схема совместной очистки урана и тория из азотнокислых сред с применением ТБФ (так называемый «торекс-процесс»).

Особенностью схемы являются совместная экстракция и реэкстракция урана в первом цикле и отделение тория от урана во втором цикле после дополнительной стадии совместной экстракции. Раствор, направляющийся на экстракцию, корректируют до содержания 1,5 М нитрата тория и 0,6 М нитрата алюминия. Раствор имеет дефицит кислоты 0,3 М. В исходный раствор (а также в питающий поток второго цикла) непрерывно подаётся строго определённое количество бисульфата натрия для улучшения очистки от рутения за счёт образования неэкстрагируемого комплекса. В направлении снизу вверх про-

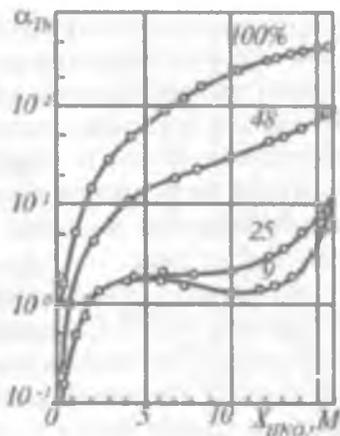


Рис. 2.4.2. Зависимость коэффициента распределения тория от концентрации HNO_3 (числа у кривых — концентрация ТБФ в керосине)

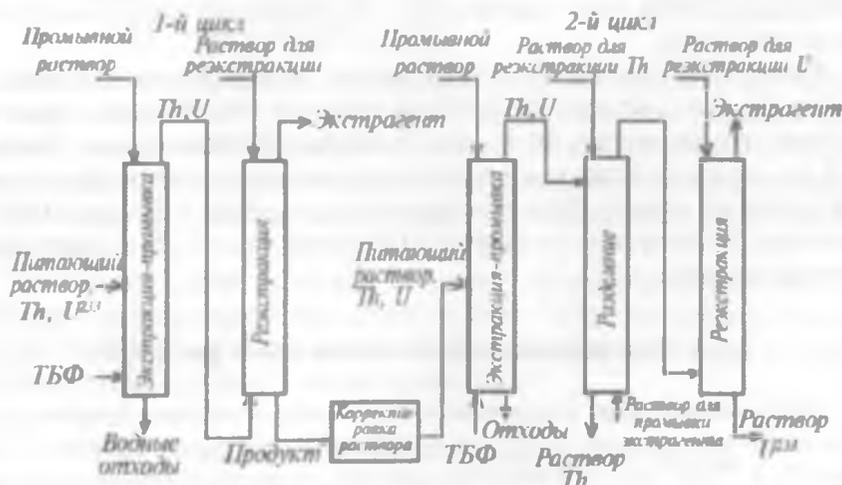


Рис. 2.4.3. Схема совместной экстракционной очистки урана и тория

тивоточно исходному водному раствору подают 42,5 %-ный раствор ТБФ в углеводородном разбавителе. В верхнюю часть колонны поступает раствор нитрата алюминия, имеющий дефицит кислоты. Он служит для промывки потока органической фазы, содержащей экстрагированный уран и торий, с целью извлечь примеси металлов. Органическая фаза, содержащая уран и торий, выходит из верхней части экстракционной колонны и поступает в нижнюю часть реэкстракционной колонны.

Навстречу органической фазе поступает реэкстрагирующий 0,01 М раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Реэкстракт после корректировки по кислотности поступает во второй экстракционный цикл, работающий так же, как первый. Органическая фаза из экстракционной колонны второго цикла подается почти в середину разделительной колонны, где она противоточно поднимается навстречу водному раствору азотной кислоты с концентрацией 0,24 М HNO_3 . Происходит селективная реэкстракция тория. В верхнюю часть разделительной колонны подается вода для отмывки экстрагента от азотной кислоты. Свежий ТБФ, поступающий в нижнюю часть колонны, экстрагирует из водного торийсодержащего реэкстракта небольшие количества урана. Торийсодержащий реэкстракт непрерывно упаривают до концентрации Th 464 г/л.

Далее экстрагент, содержащий только уран, подается в другую колонну, где производится реэкстракция урана 0,008 М раствором HNO_3 . Реэкстракт урана направляют на концентрирование урана на сильнокислотной смоле дауэкс-50 с последующей десорбцией 6 М раствором HNO_3 .

Для разделения тория и РЗЭ можно использовать следующий метод. Из 4 н. раствора по азотной кислоте торий можно количественно экстрагировать 40 %-ным раствором ТБФ в ксилоле. Нитраты р.з.э. в этих условиях практически не экстрагируются. При наличии урана он может быть предварительно удален 5 %-ным ТБФ в керосине. Реэкстракция тория из ТБФ проводится 0,02 н. раствором азотной кислоты.

2.4.3. Экстракция тория из сернокислых растворов

Экстракция тория из сернокислых растворов успешно протекает с использованием аминов при концентрации экстрагента выше 0,1 М (рис. 2.4.3). При этом достигается высокая селективность по отношению к р.з.э. и урану. Экстракция проводится при pH 1-2, для реэкстракции тория применяется 1 М раствор азотной кислоты.

Экстракция тория аминами применяется на одном из канадских урановых заводов для извлечения тория из сбросных растворов.

2.4.4. Экстракционное выделение тория из фосфорнокислых растворов

Экстракционное выделение тория из фосфорнокислых растворов подробно изучено с применением полиалкилфосфонитрильных кислот (ПАФНК). Установлено, что экстракционное равновесие при температуре 25 °С наступает за 2 мин. контакта фаз.

Повышение температуры до 40 °С практически не отражается на скорости экстракции. Увеличение концентрации H_2PO_4 приводит к снижению коэффициента распределения тория, вследствие образования прочных неэкстрагируемых комплексов тория: $Th H_3PO_4^{+4}$, $Th H_2PO_3^+$, $Th (H_2PO)^{+2}$. Установлено, что экстракция тория и иония (изотоп тория в ряду урана -радия) протекает по катионообменному механизму:



Совместно с торием из фосфорнокислых растворов ПАФК хорошо экстрагируют Fe^{+3} . Резэкстракция тория (и железа) успешно протекает с использованием растворов карбоната -бикарбоната натрия или аммония. Выделение тория и железа из резэкстрактов проводят кипячением последних и последующим фильтрованием железо-ториевого осадка.

Разделение тория и железа проводят путем обработки железо-ториевого осадка серной кислотой ($H_2SO_4 = 200-300$ г/л) при температуре 60-90 °С. Железо полностью переходит в раствор, а торий остается в осадке в виде сернокислых солей.

2.4.5. Выделение тория методами ионного обмена

Торий благодаря своему высокому заряду очень прочно сорбируется на катионах. При промывании колонки 6 М раствором HCl или

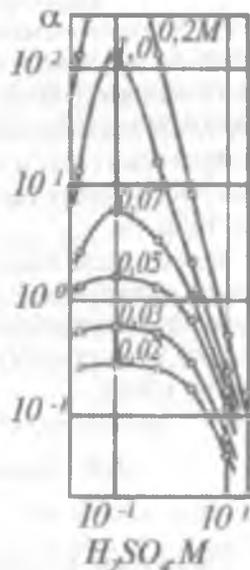


Рис. 2.4.4. Зависимость коэффициента распределения тория от концентрации H_2SO_4 (числа у кривых - концентрация ди-и-октиламина в бензоле)

HNO_3 вначале вымываются 1–2-зарядные катионы. При долгом промывании вымываются редкие земли и другие трехзарядные катионы. Th с колонки элюируется только комплексообразователями, такими, как 0,5 M раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или 1,25 M раствором NaHSO_4 . На анионитах торий совсем не сорбируется из солянокислых растворов, вследствие чего может быть легко отделен ионообменным методом от U, Np, Pu и Pa.

В последние годы показана возможность адсорбции тория на анионитах из азотнокислых растворов, так как при концентрации HNO_3 более 3 M образуются отрицательно заряженные комплексы $[\text{Th}(\text{NO}_3)_5]^-$ и $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$. Максимум адсорбции достигается в области 7 M HNO_3 .

2.5. Технологические процессы получения тория

Основным потребителем тория (как и урана) является ядерная энергетика, поэтому ее запросами и определяются задачи переработки природного ториевого и уранового сырья. Конечным продуктом этой отрасли промышленности являются металлические уран и торий или их простейшие соединения.

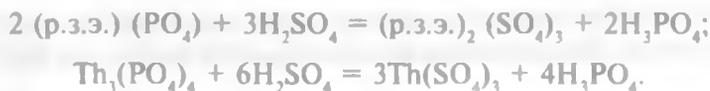
Процесс получения из руды ядерночистого металла включает в себя следующие основные операции: 1) обогащение руды; 2) вскрытие ее; 3) извлечение и очистка тория или урана (или обоих); 4) получение соединений, пригодных для переработки в металл; 5) получение металла.

2.5.1. Кислотное вскрытие минералов тория

Вскрытие урановых и ториевых руд с помощью кислот является наиболее старым методом и широко применяется в промышленности. Для этой цели часто используется серная кислота (как дешевый реагент).

Однако при вскрытии руд, содержащих уран (IV) или (V), необходимо для полного перевода урана в раствор добавлять окислители (HNO_3 , MnO_2 , NaClO_3 и др.)

Вскрытие монацита проводится при 200 °C и в основном описывается следующими реакциями:



2.5.2. Щелочное вскрытие минералов тория

Одним из лучших вариантов этого метода является метод, который заключается в двукратной обработке монацитового концентрата концентрированным раствором едкого натра при 130 °С в шаровых мельницах. При этом происходят реакции



Фосфат натрия выщелачивают водой, а гидроокиси тория и р.з.э. растворяют в серной или азотной кислоте в зависимости от дальнейшей технологии.

2.5.3. Отделение тория от редкоземельных элементов методами осаждения

Один из таких методов основан на различии основных свойств тория и р.з.э. (III) при рН 3,5–5,5, а гидроокиси р.з.э. лишь для грубого разделения, так как при их осаждении происходит местное повышение рН и вследствие этого соосаждение р.з.э. с торием. Осаждение двойных сульфатов р.з.э. дает еще меньшую степень очистки, с ними уходит до ~50 % тория. Отделение тория от основной массы р.з.э. возможно, если в сернофосфорнокислом растворе с кислотностью 5 г-экв/л провести осаждение кристаллической шавелевой кислотой.

Интересен способ обработки смеси гидроокисей раствором карбоната и бикарбоната аммония под давлением. При этом торий (и уран, если он имеется) переходит в раствор в виде карбонатного комплекса.

2.5.4. Принципиальная технологическая схема переработки монацитовых руд

Эта схема (рис. 2.5.1) включает в себя щелочное вскрытие с последующим растворением гидроокисей в соляной кислоте и грубое отделение тория от р.з.э. подщелачиванием раствора от рН 3,5–5,5. Из раствора, содержащего р.з.э. без тория, обычно повторно осаждают гидроокиси. На схеме переработки монацита разделение р.з.э. не показано. Для этой цели разработано много схем, но в большинстве из них прежде всего предусмотрено окисление Ce(III) до Ce(IV) и его удаление (фракционным осаждением или разделяется экстракцией ТБФ, или с помощью ионного обмена). В качестве отхода при переработке монацита получается ортофосфат натрия, который может применяться в сельском хозяйстве. Возможные методы тонкой очистки рассмотрены выше.



Рис. 2.5.1. Принципиальная технологическая схема переработки монацита

2.5.5. Получение окислов тория

Окислы могут служить материалом для получения металлов непосредственным восстановлением или быть использованы для производства галогенидов. Кроме того, в некоторых реакторах сами окислы применяются в качестве ядерного горючего. Окислы урана и тория получают при термическом разложении солей.

2.5.6. Получение тетрафторидов тория

Известны два метода получения тетрафторидов тория. *Мокрый* способ основан на осаждении ThF₄ из раствора



Сухой заключается во фторировании окислов. Для этого используется газообразный фтористый водород



2.5.7. Получение металлического тория

Единственным перспективным восстановителем двуокиси тория оказался металлический кальций.

Восстановление проводится в атмосфере инертного газа при 1000°C и 74–100 %-ном избытке кальция; в качестве флюса применяется безводный хлористый кальций; процесс протекает в соответствии с уравнением.



Однако на практике наиболее часто металлы получают восстановлением тетрагалогенидов (хлоридов или фторидов), которое в настоящее время изучено весьма детально.

Восстановление ThF_4 обычно проводится металлическим кальцием при добавке хлористого цинка. Процесс ведут при 1250 – 1300 °С в герметичных стальных бомбах.

Для получения тория из ThCl_4 можно пользоваться кальцием, а также натрием, но предпочтительнее применение магния, который имеет меньшее сродство к хлору, но дешевле кальция и более удобен в работе. В качестве флюса обычно используют хлористый магний.

Разработан процесс электролиза расплава смеси фторида тория и хлоридов калия и натрия с применением катода из молибдена или железа при 750 – 800 °С в графитовом тигле. Оптимальная плотность тока 20 А/дм². Электролитический метод даёт очень чистый металл, но является довольно сложным из-за наличия большого количества обратных продуктов.

Так как торий является весьма активным металлом, а в состоянии мелкого дробления он пирофорен, все операции по его плавке и литью ведутся в инертной атмосфере или вакууме.

Для получения компактного металла применяется как металлокерамический метод, состоящий в спекании брикетов из порошка металла в вакууме при 1100 – 1350 °С, так и метод литья; в последнем случае используется плавка тория в индукционных печах в тиглях из ZrO_2 или BeO . Для получения компактного тория особо высокой чистоты, в особенности по содержанию газовых примесей, используется метод термической диссоциации его иодида, полученного взаимодействием черновой стружки металла с йодом. Иодид тория (ThI_4) диссоциирует на металлической нити, нагретой до 900 – 1700 °С; при этом происходит существенная очистка тория от ряда примесей. Так как торий обладает хорошими пластическими свойствами, он может быть получен в виде листов, проволоки и других изделий.

3. ПРОТАКТИНИЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА

3.1. Общие сведения

Историческая справка. Протактиний (Protoactinium) был открыт в 1917 г. Ганом и Мейтнер и независимо от них в 1918 г. — Содди и Кростоном. Название протактиний означает первый в ряду, которое отражало его отношение к актинию как непосредственному "потомку". Ра является одним из наименее изученных актинидов, что в значительной степени объясняется большими трудностями при работе с ним, и имеет по словам Д. Каца и Г. Сиборга, «славу наиболее коварного и неясного из актинидов элемента».

Положение в Периодической системе. Ра — член семейства актиноидов, имеет порядковый номер 91, атомную массу 231,0359, электронную конфигурацию $5f^6 6d 7s^2$.

Нахождение в природе. Встречается как продукт распада урана в виде следов в урановых минералах (0,2 г/т). На 1 т урана в любом урановом минерале приходится 314 мг Ра (наряду с 332 мг Ra).

3.2. Физические, химические, радиоактивные свойства протактиния и его применение

Физические свойства. Ионный радиус Pa^{+4} составляет 0,96 Å, электроотрицательность — 1,5. Протактиний — металл серо-стального цвета с плотностью 15,37 г/см³, имеет тетрагональную структуру.

Химические свойства. Металлический Ра получают восстановлением PaF_4 парами металлического бария при 1400 °С. По другому способу металлический Ра получают разложением PaCl_4 или PaI_3 на раскаленной электрическим током вольфрамовой проволоке в условиях высокого вакуума. На воздухе Ра тускнеет, покрываясь пленкой низшего окисла РаО. При температуре 250 — 300 °С реагирует с водородом:



В своих соединениях Ра в основном четырех-, пяти-, и иногда двухвалентен. Ра образует окислы РаО, РаО₂ и Ра₂О₃. Окислы РаО₂ и

Pa_2O_5 дают между собой твердые растворы. При прокаливании на воздухе получается пятиокись белого цвета. При восстановлении водородом ($t = 1550^\circ\text{C}$) Pa_2O_5 переходит в PaO_2 — порошок чёрного цвета, нерастворимый в H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , но растворимый в HF с образованием PaF_4 . Тетрафторид протактиния можно также получать гидрофторированием PaO_2 смесью HF и H_2 при 600°C . Получается коричневое тугоплавкое вещество, нелетучее, инертнее в сухом, но гидролизующееся во влажном воздухе. При растворении Pa_2O_5 в HF или при обработке BrF_3 получается PaF_5 — летучее вещество. PaF_5 растворяется в щелочах с образованием комплексных солей типа K_2PaF_7 , изоморфных с K_2TaF_7 . При нагревании Pa_2O_5 до 550°C с фосгеном получается летучий PaCl_3 , который способен еще до плавления сублимироваться



Пятихлорид протактиния при 800°C восстанавливается водородом до PaCl_4 (летучее жёлто-зелёное вещество). Пятихлористый протактиний плавится при 301°C , превращаясь в светло-жёлтую жидкость, он сильно летуч и сублимирует еще до плавления. Действием водорода на PaCl_3 при 800°C был получен PaCl_4 . Он оказался также летучим соединением. Нагреванием PaCl_4 в атмосфере кислорода были получены переменного состава твёрдые растворы окислов PaO_2 и Pa_2O_5 . При дальнейшем нагревании до 600°C PaCl_3 с цинком в присутствии воздуха был получен в чистом виде окисел PaO_2 .

Хлорокись PaOCl_3 бесцветна. При температуре 9000°C она реагирует со смесью H_2S и CS_2 с образованием нелетучего светло-жёлтого окисульфида протактиния PaOS . Получены также соединения Pa с бромом и йодом.

В водных растворах Pa легко гидролизуеться и образует коллоидные растворы, которые легко адсорбируются на стенках стеклянной посуды. Работать с Pa следует в полиэтиленовой посуде при высокой кислотности (более 3 М).

Другой особенностью Pa является его склонность к комплексообразованию. Существование в растворе многозарядных ионов, таких, как Pa^{+5} , вообще сомнительно. По всей вероятности в очень кислых растворах Pa существует в виде PaO^{+2} (протактиниил), а также PaO^{+3} . Растворы солей четырёхвалентного Pa могут существовать при отсутствии воздуха. На воздухе эти соли быстро переходят в соли пятивалентного протактиния.

Хлориды, сульфаты, нитраты Pa и PaF_3 в воде растворимы. Труднорастворимыми являются гидроокись Pa , фосфат Pa и PaF_4 . Фторид

четырёхвалентного протактиния в водном растворе получают путём воздействия восстановителя (амальгамы цинка) на пятифтористый протактиний:



Четырёхфтористый протактиний оказался, в отличие от пятифтористого, соединением, не растворимым в воде.

Установлено большое сходство Pa с Ta. Оказалось, что Pa_2O_5 обладает заметно менее кислым характером, чем Ta_2O_5 . В этом отношении Pa_2O_5 ближе к ZrO_2 . Очень важно поведение Pa при сплавлении его окисла с NaHSO_4 и с K_2CO_3 . При сплавлении макроколичества Pa_2O_5 с NaHSO_4 образуется сульфат протактиния. При последующем растворении расплава в разбавленной серной кислоте протактиний переходит в катион Pa^{+5} . При тех же условиях окись тантала Ta_2O_5 слабо реагирует с NaHSO_4 , и последующее растворение сплава в воде происходит далеко не полностью.

Обратная картина наблюдается по отношению к K_2CO_3 . При сплавлении с поташом Pa_2O_5 совершенно не изменяется. Окись тантала в подобных условиях даёт танталат калия:



Танталат калия растворяется в воде, поэтому сплавление с поташом ведёт к освобождению Pa_2O_5 от тантала. Из раствора Pa^{+5} можно высадить путем подщелачивания аммиаком гидроксид протактиния H_3PaO_4 — студенистую коллоидную массу.

H_3PaO_4 — растворяется в сильных кислотах с образованием соответствующих солей. Это лучшее исходное вещество для синтеза многих солей протактиния. При прокаливании H_3PaO_4 переходит в белый аморфный порошок Pa_2O_5 .

Протактиний даёт нерастворимые соли с фосфорной и шавелевой кислотами, а также нерастворимое соединение с перекисью водорода.

Особенно хорошо отделяется Pa от Zr, Nb, Ta, U, Fe с помощью ионообменных смол.

Радиоактивные свойства. Pa^{231} является членом природного радиоактивного семейства актиния и образуется при α -распаде актиноурана — U^{235} (см. Приложение). Распадаясь с периодом полураспада $\tau_{1/2} = 3,4 \cdot 10^4$ лет, он превращается в актиний, благодаря чему получил свое название. Это самый долгоживущий изотоп. Кроме него имеется еще 13 изотопов (табл. 3.1.1), важнейшие из них Pa^{234} и Pa^{233} .

Тот факт, что, несмотря на большой период полураспада, Pa в природе меньше, чем радия, обусловлено тем, что только небольшая

Периоды полураспада изотопов протактиния

Изотоп	τ 1/2	Изотоп	τ 1/2	Изотоп	τ 1/2
225	2 с	229	1,5 дня	233	27 дней
226	1,8 мин	230	17,7 дней	234 (UZ)	6,66 ч
227	38,3 мин	231	$3,4 \cdot 10^4$ лет	234 (UX ₂)	1,17 мин
228	22 ч	232	1,31	235	23,7 мин
				237	10,5 мин

часть радиоактивного урана (изотоп U^{235} составляет 0,71% от массы всего природного урана) превращается (через уран Y) в устойчивый протактиний Pa^{231} (см. Приложение 3). Основное количество протактиния (Pa^{234}), образовавшегося из U^{238} (99,28 % от всего природного урана), быстро распадается (см. Приложение 1).

Более поздние исследования свойств протактиния и его соединений проводили частично на искусственном изотопе Pa^{233} . В отличие от естественного альфа-излучателя он является бета-излучателем. Его получают действием нейтронов на торий.

Применение. $Pa^{234}(UX_2)$ – один из продуктов распада U^{238} . Он обладает жестким β -излучением с $\tau_{1/2} = 1,17$ мин, что позволяет с его помощью определять на β -счётчике количество урана, с которым он приходит в равновесие через три месяца. Имеется ещё $Pa^{234} (UZ)$ с $\tau_{1/2} = 6,7$ ч, который является ядерным изомером UX_2 . Pa^{233} с $\tau_{1/2} = 27,4$ дня получается как промежуточный продукт при производстве U^{233} облучением нейтронами Th^{232} . Обладая удобным периодом полураспада, он иногда используется как индикатор Pa^{231} . Анализ на Pa и контроль радиоактивной чистоты производится исключительно путём измерения α -активности протактиния и характерной для него низкой энергией (и соответственно малого пробега) α -частиц.

3.3. Технология получения протактиния

3.3.1. Метод соосаждения протактиния с носителем танталом

С помощью тантала был впервые открыт протактиний.

Урановую смолку обрабатывают азотной кислотой для перевода урана в раствор. Осадок промывают и обрабатывают смесью серной и

плавиковой кислот при нагревании. При этом добавляют окись тантала из расчёта 1% от веса осадка. В дальнейшем окись тантала захватывает весь содержащийся в минерале протактиний. После агитации в течение нескольких часов суспензию разбавляют и фильтруют. Тантал и протактиний переходят в раствор в виде фтористых солей TaF_5 и PaF_5 , а также комплексных соединений типа K_2PaF_7 . Существенная деталь этого процесса состоит в необходимости избавиться от иония (10-изотоп Th^{230} в ряду урана – радия). Фторид тория – нерастворимое соединение. Для того чтобы исключить ионий к исходной смолке (или другой урановой руде), прибавляют немного ториевой соли, которая служит носителем для иония. В присутствии HF торий выпадает в осадок и захватывает полностью весь ионий. Таким же образом поступают и с радиоактивными изотопами свинца (в качестве носителя добавляют соль стабильного изотопа свинца Pb^{206}).

Раствор, в который перешли Ta и Pa , выпаривается, причем несколько раз добавляется серная кислота, замещающая HF , и путём осторожного прокаливания присутствующие в растворе соли тантала и протактиния превращаются в окислы Ta_2O_5 и Pa_2O_5 . Прокаленные окислы нерастворимы во всех кислотах, кроме плавиковой. Поэтому их кипятят с царской водкой, растворяющей многочисленные посторонние примеси (Fe , Zr). Процесс перевода окислов Ta и Pa с помощью HF во фториды и вновь в окислы повторяют несколько раз. В итоге удаётся сконцентрировать Pa и освободиться от всех радиоактивных элементов. Но всё же протактиний оказывается загрязнённым большими количествами Ta_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 и TiO_2 . Содержание Pa в таком концентрате не превышает 0,1 %. Дальнейшее выделение Pa этим методом не производилось.

3.3.2. Метод осаждения протактиния с носителем титаном

Метод заключается в добавлении в раствор после выщелачивания урана небольшого количества сернокислого титана $Ti(SO_4)_2$ и некоторое количество восстановителя $NaHSO_3$ (бисульфита натрия). Затем путём кипячения в слабокислой среде вызывают выпадение гидроксиды титана $Ti(OH)_4$.

Уже первый осадок $Ti(OH)_4$, содержащий примерно 0,1 от всего взятого количества титана, захватывает с собой основную часть Pa . Полученный таким образом осадок легко растворяется в разбавленной HF , содержащей примесь серной кислоты. Торий, свинец, редкие земли остаются в осадке. Эту операцию повторяют несколько раз и в итоге растворяют $Ti(OH)_4$ в разбавленной HF , выпаривают раствор и

добавлением серной кислоты с последующим упариванием замещают плавиковую кислоту на серную. Затем соль $Ti(SO_4)_2$ прокачивают до TiO_2 , в которой заключена основная часть Pa. Этим путем можно достичь хорошей очистки Pa от сопровождающих веществ, но отделение от носителя титана не производилось.

3.3.3. Метод осаждения протактиния с носителем цирконием

Этот метод дает наилучшие результаты. Урановую руду, содержащую 0,1 % урана и $4,3 \cdot 10^{-9}$ мг/т Pa, обрабатывают серной или азотной кислотой для выделения урана в раствор. Осадок после промывки обрабатывают 25 %-ной HCl с добавлением H_3PO_4 и Zr в качестве носителя. Окислы Fe, Pb, Ca, Mg переходят при этом в раствор. В осадке же остается фосфат циркония, который удерживает Pa, и большая часть Ti, Hf, Ta и Si. Осадок сплавляют с щелочью, и сплав выщелачивают горячей водой, которая растворяет силикат, плюмбат, тангалат и фосфат натрия. Цирконий и протактиний остаются в осадке, который растворяют в 20 %-ной HCl, и снова производят осаждение фосфатов циркония и протактиния, чтобы добиться лучшей чистоты от сопутствующих примесей. После 3–4 осаждений получается обогащение Pa в 500 – 700 раз.

Для того чтобы освободиться от носителя, осадок обрабатывают крепкой HCl, которая осаждает кристаллы цирконилхлорида ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), в то время как Pa остается в растворе. После отделения циркония протактиний осаждают фосфорной кислотой, и осадок фосфата сплавляют с поташем. Из этого плавня горячей водой выщелачивают фосфат калия, а Pa растворяют 20 %-ной HCl. Окончательная очистка достигается сублимацией $PaCl_5$ в вакууме и его последующим осаждением перекисью водорода.

3.3.4. Радиационный метод получения Pa

В настоящее время выделение Pa из руд нерационально. Значительно проще Pa получать облучением нейтронами иония:



Отделение Pa от Th часто производят при помощи соосаждения. Хорошие результаты даёт предложенное Гроссе осаждение с MnO_2 в момент образования. К горячему раствору при кислотности HNO_3 равной 3N, добавляют $MnSO_4$ и $KMnO_4$



Образовавшийся MnO_2 захватывает после двух осаднений практически весь Pa.

Ещё большая очистка Pa от примесей достигается при использовании экстракции. Как видно из рис. 3.3.1, Pa хорошо экстрагируется различными органическими растворителями.

Так, при использовании ТБФ извлечение Pa достигает значений 80–100 % при концентрации HCl 4–6 М. Резкстрагировать Pa водой и разбавленными растворами нельзя, так как он подвержен гидролизу. В качестве резкстрагентов Pa используют шавелевую кислоту, перекись водорода или ионы F^- .

Хорошие результаты по отделению Pa от примесей достигаются с применением сорбционных методов. На этом основана одна из методик разделения Pa и Th. Облученный торий растворяют в 8 М растворе HCl и пропускают через колонку с анионитом. Pa сорбируется смолой, а торий уходит с маточниками сорбции. Pa десорбируют 3 М раствором HCl .

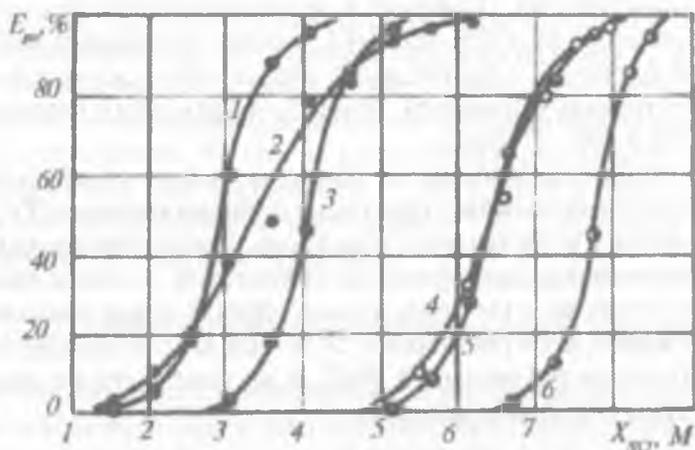


Рис. 3.3.1. Зависимость степени извлечения Pa от концентрации HCl при экстракции различными экстрагентами:

1— диизопропилкарбинол; 2— ТБФ; 3— ацетофенон; 4— дихлордиэтиловый эфир; 5— бензонитрил; 6— нитробензол

4. РАДИЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА

4.1. Общие сведения

Историческая справка. Радий (Radium) был открыт в 1898 г. М. Склодовской — Кюри и П. Кюри в ураните. В 1910 г. М. Кюри и А. Дебиерн получили чистый металл из амальгамы.

Положение в Периодической системе. Ra расположен во второй группе основной подгруппы Периодической системы Менделеева; имеет порядковый номер 88, атомную массу 226,0254 и электронную конфигурацию $7s^2 \cdot 1S_0$.

Нахождение в природе. Содержание Ra в земной коре очень мало ($7-8 \cdot 10^{-12} \%$). Следы радия содержатся в урановых минералах (ураните — U_3O_4 и карнотите — $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$). Собственных минералов Ra не имеет, так как является продуктом распада урана.

Содержание Ra в некоторых урановых рудах составляет:

— в 1 т урановой смоляной руды (с 60 % U)	0,14 г Ra;
— в 40 т африканского карнотита	1 г Ra;
— в 7 т канадского карнотита	1 г Ra;

Равновесная концентрация радия, составляющая $3,7 \cdot 10^{-5} \%$ (атомных) по отношению к урану, это лишь верхний предел того, что может быть найдено в реальных условиях.

Помимо урановых руд, источниками получения Ra могут служить шахтные воды урановых рудников и некоторых буровых скважин. В некоторых минеральных водах концентрация радия составляет $10^{-8} - 10^{-9}$ г/л. Обнаружено, что ил на дне океана значительно более богат радием, чем месторождения урана. В водах океана содержится около 20 000 т радия. По приблизительной оценке верхний слой земной коры (толщиной 1,6 км) содержит около $2 \cdot 10^7$ т радия.

4.2. Физические, химические, физико-химические и радиоактивные свойства радия и его важнейшие соединения

Физические свойства. Атомный радиус радия составляет 2,32 А°. Последовательная энергия ионизации $Ra^0 - Ra^+ - Ra^{+2}$ соответствует 5,28 и 10,14 эВ.

Радий – белый блестящий металл, с плотностью примерно 6 г/см^3 ; с точкой плавления, близкой к $700 \text{ }^\circ\text{C}$ и температурой кипения $1140 \text{ }^\circ\text{C}$; на воздухе покрывается темной нитридной пленкой (Ra_3N_2). При температурах, приближающихся к $700 \text{ }^\circ\text{C}$, радий начинает заметно сублимировать.

Химические свойства. По своим химическим свойствам радий типичный щелочноземельный элемент, ближайший аналог бария. Единственная валентность $+2$. Существенное отличие радия от бария – несколько меньшая растворимость его солей.

Радий энергично разлагает воду, превращаясь в $\text{Ra}(\text{OH})_2$ с $\Delta H = 90 \text{ ккал/г-атом}$, и переходит в раствор. Поскольку радий выщелачивается водой из горных урансодержащих пород, урановые минералы зачастую теряют значительную часть радия (иногда до 85%).

В кислой среде нормальный потенциал радия составляет $-2,92 \text{ В}$. Расчётное значение потенциала выделения радия из растворов его солей $-1,718 \text{ В}$ по отношению к нормальному каломельному электроду.

Радиоактивные свойства. Радий – радиоактивный элемент, находится в радиоактивном ряду урана – радия. Имеет 14 изотопов (табл. 4.2.1), один из которых – Ra^{226} – стабильный. Изотоп Ra^{226} излучает α -частицы с энергией $0,188 \text{ МэВ}$; испускание α -частиц сопровождается γ -излучением с энергией $0,188 \text{ МэВ}$. При распаде Ra выделяется значительное количество энергии: 139 кал/ч на 1 г радия.

Таблица 4.2.1

Периоды полураспада изотопов радия

Изотоп	Период полураспада	Изотоп	Период полураспада
213	2,7 мин	225	14 дней
219	10^{-3} с	226	1617 лет
220	0,03 с	227	41,2 мин
221	30 с	228	6,7 лет
222	38 с	229	Короткий
223	11,68 дня	230	1 ч
224	3,64 дня		

Соединения радия. Некоторые свойства важнейших соединений Ra приведены в табл. 4.2.2.

Сульфат радия RaSO_4 при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ растворяется в воде в количестве $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$ (для сравнения сульфат бария BaSO_4 , $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$). В при-

сутствии серной кислоты растворимость еще сильнее понижается, так как $PR = \text{const}$. Значительно лучше RaSO_4 растворяется в щелочных растворах этилендиаминтетрауксусной кислоты. Сода, воздействуя на сульфаты Ba и Ra, переводит их в ещё менее растворимые карбонаты BaCO_3 и RaCO_3 .

Таблица 4.2.2

Некоторые свойства важнейших соединений радия

Формула	Плотность, г/см ³	Растворимость при 20 °С в H ₂ O, %	Прочие свойства
RaCO_3	—	—	Бесцветный, растворим в HCl, HBr, HNO ₃
RaSO_4	—	$1,4-2,1 \cdot 10^{-4}$	Бесцветный
$\text{Ra}(\text{OH})_2$	—	—	Бесцветный, в H ₂ O сильное основание
RaF_2	6,75	—	Бесцветный; решетка флюорита
$\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,91	19,6	Кристаллизуется из водного раствора
$\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,78	41,5	Изоморфен с $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Карбонат радия получается осаждением из нейтральных солей радия при действии на них карбоната аммония.

При действии щелочи на растворы солей радия выпадает гидроксид радия $\text{Ra}(\text{OH})_2$. В отличие от солей, гидроксид радия растворяется значительно сильнее, чем гидроксид бария.

Различие в свойствах хроматов радия и бария состоит в том, что хромат радия не превращается в карбонат при нагревании с раствором карбоната натрия и не растворяется в присутствии трихлоруксусной кислоты.

Соли радия легко получаются из гидроокиси радия $\text{Ra}(\text{OH})_2$ или карбоната радия RaCO_3 .

В чистом виде они обладают свойством светиться в темноте (автолюминесценция). Все соли радия постепенно разлагаются под действием собственного излучения и при этом окрашиваются в жёлтые, коричневые и оранжевые цвета.

Для RaCl_2 и RaBr_2 даны температуры плавления соответственно 900 и 728 °С.

4.3. Физиологическое действие радия и его применение

Нормальное содержание радия в человеческом организме составляет около $1 \cdot 10^{-10}$ г, а максимально допустимое — $1 \cdot 10^{-7}$ г. Дальнейшее накопление этого элемента ведёт к развитию болезней костей и крови.

Изучение и использование радиоактивных свойств радия сыграло большую роль в исследовании строения атомов и атомных структур. В качестве источника α -частиц радий находит применение для приготовления радий — бериллиевых источников нейтронов (нейтроны получают при бомбардировке бериллия α -частицами). Радий применяется для изготовления светящихся красок, в качестве источника γ -излучения при просвечивании металлических изделий, а также в медицине — при лечении рака. В значительных количествах применяют радий в качестве источника получения радона: $Ra^{226} - \alpha = Rn^{222}$ (период полураспада 1602 года). Определённый интерес в качестве

наглядного учебного пособия представляют «радиевые часы», изобретенные Штруттом. Они представляют собой (рис.4.3.1) маленькую стеклянную трубку 1, в которой заключён препарат радия.

Трубка изолированно укреплена в вакуумированном стеклянном сосуде 2 на кварцевой нити 3. На нижнем конце трубки укреплены два тонких золотых листочка 4, а весь стеклянный сосуд внутри экранирован станиолем 5, который заземлён. Радиевый препарат излучает положительно заряженные α -лучи, которые не проникают через стенки стеклянной трубочки, и заряжают пластинки положительно. Однозарядно заряженные пластинки, отталкиваясь друг от друга, поднимаются, соприкасаются со станиолевым экраном, разряжаются и возвращаются в исходное положение под действием силы тяжести. Если в приборе находится около 30 мг бромида радия, то через 1 мин листочки полностью расходятся, соприкасаются с экраном, разряжаются и сразу опадают. Этот процесс может продолжаться сколь угодно долго, и весь прибор представляет собой, так сказать, «часы», которые не требуют механического завода или электрических батареек.

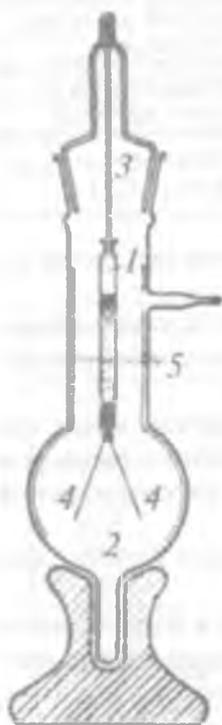


Рис. 4.3.1.
Радиевые часы

4.4. Технология извлечения радия из урановых руд

Разработано несколько технологических схем извлечения радия применительно к различным рудам. Рассмотрим схемы, прошедшие промышленную апробацию.

4.4.1. Осадительная технология с предварительным сернокислотным выщелачиванием руды

На первой операции производится извлечение основной массы урана в раствор путем растворения руды или концентрата в серной кислоте. В качестве носителя добавляют соль бария (BaCl_2). При этом уран переходит в уранилсульфат UO_2SO_4 , скапливающийся в растворе. Наряду с окислом урана в серной кислоте растворяется еще и окись железа и магнезия. Потом из этого раствора уран извлекают либо сорбционно – экстракционными методами, либо осаждением в виде диураната натрия $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Что касается сульфатов радия и бария, то их растворимость крайне низка. Поэтому радий и барий остаются в осадке в виде сульфатов. В осадке также остаются такие примеси, как свинец, полоний, кремний, тантал, протактиний и другие.

На второй операции производится перевод сульфатов радия и бария в карбонаты с одновременной очисткой осадка от кремния. Для очистки осадка от кремния рекомендуется проводить эту реакцию в присутствии свободной щелочи. Сода, воздействуя на сульфаты Ba и Ra, переводит их в ещё менее растворимые карбонаты BaCO_3 и RaCO_3 . Щелочь переводит кремнезем в раствор в виде метасиликата натрия Na_2SiO_3 . Радий на этой стадии остается в осадке в виде карбоната. Тантал, присутствующий в руде, образует в щелочной среде нерастворимую натриевую соль танталовой кислоты типа Na_3TaO_4 . Протактиний захватывается целиком осадком этой соли.

На третьей операции производится растворение осадка в концентрированной HCl . Радий и барий переходят в раствор в виде RaCl_2 и BaCl_2 . В раствор в виде хлоридов также переходят такие примеси, как свинец, полоний, висмут, актиний и редкоземельные элементы. Протактиний и тантал остаются в осадке и направляются на извлечение этих металлов.

На четвертой операции производится очистка солянокислого раствора от свинца, висмута и полония путём осаждения их сероводородом.

На пятой операции производится очистка раствора от актиния и РЗЭ путём их осаждения раствором аммиака.

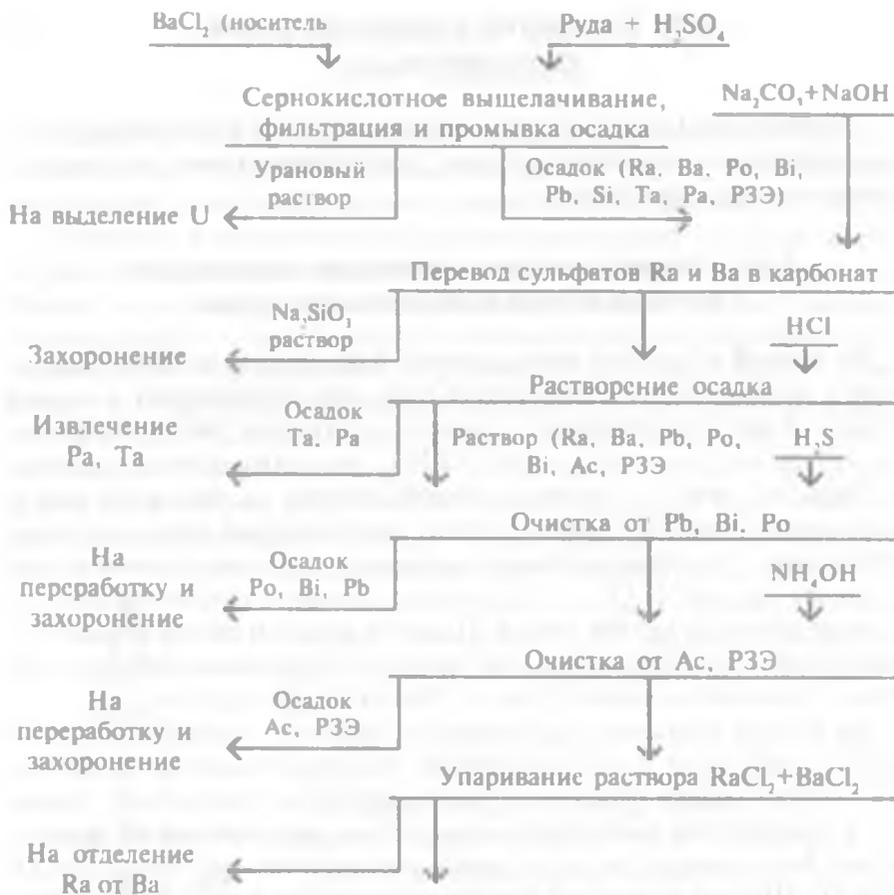


Рис. 4.4.1. Технологическая схема извлечения радия

На шестой операции проводят упаривание раствора хлористых солей до начала кристаллизации смеси $BaCl_2 - RaCl_2$.

Окончательное разделение бария и радия и выделение радия в чистом виде производится с помощью дробной кристаллизации. При концентрировании радия предпочтительней пользоваться бромистыми солями, нежели хлористыми, так как они дают более выгодный коэффициент кристаллизации. Особенно удобен процесс, разработанный В.Г. Хлопиным с сотрудниками, при котором $RaBr_2$ и $BaBr_2$ вытесняются из раствора в осадок путем прибавления свободной кислоты HBr .

Следует отметить, что при комплексной переработке урановой руды получаются как бы три ветви процесса: урановая (в нее входят

растворы сульфата уранила), радиевая (она состоит из растворов хлоридов, полученных при выщелачивании карбонатов) и протактиниевая (сюда относится нерастворимый в HCl осадок, содержащий наряду с кремнеземом также соли танталовой и протактиниевой кислот).

4.4.2. Осадительная технология с предварительным содовым сплавлением руды

Осадительная технология с предварительным содовым сплавлением руды состоит из следующих операций.

Сплавление урановой руды со смесью $N_2CO_3 + NaOH$ (или перекисью натрия) в железном тигле. Растворение полученного плава в воде. Добавление в щелочной раствор большого объема соляной кислоты, содержащей перекись водорода. Отделение осадка, содержащего уран и основную массу примесей, от солянокислого раствора. Выделение радия и бария из солянокислого раствора осаждением серной кислотой. Очистка осадка от железа путем его растворения в растворе соли винной кислоты. Полученный осадок $RaSO_4$ и $BaSO_4$ растворяют в щелочном растворе трилона Б. Далее радий отделяют от бария.

По первой и второй схемам окончательное отделение радия от бария связано с большими трудностями, поскольку оба эти элемента обладают близкими химическими свойствами. Рассмотрим основные методы разделения радия и бария.

4.5. Технология отделения радия от бария

Дробная кристаллизация или дробное осаждение — первый, ставшим классическим, метод отделения радия от бария. Дробная кристаллизация — это воплощение принципа изоморфного соосаждения в реальную технологическую схему. Процесс ведется следующим образом: исходная смесь разделяется путем кристаллизации на две фракции — концентрат и хвосты; концентрат (предположим, для определенности, что это твердая фаза) обогащен микрокомпонентом (Ra), хвосты обеднены микрокомпонентом. Каждую из полученных двух фракций мы снова делим на две фракции. получается четыре фракции.

Это будет второй ступенью обогащения. Вторичное разделение первого концентрата дает нам второй концентрат, дважды обогащенный. Вторичное разделение хвостов необходимо для того, чтобы по возможности исчерпать микрокомпонент, извлечь его возможно полнее из перерабатываемой смеси. После второй ступени обогащения следует третья и т. д. В итоге получается так называемый кристалли-

зационный каскад. При устройстве технологической схемы мы должны стремиться к возможно большей ее простоте. Рассмотрим, как протекает процесс обогащения вещества микрокомпонентом по мере хода дробной кристаллизации. При этом мы будем считать концентрацию радиоактивного компонента малой. Следовательно, излагаемые ниже рассуждения относятся к первоначальным стадиям процесса обогащения микрокомпонента, когда его концентрация значительно ниже, чем концентрация носителя.

Мы видели, что распределение микрокомпонента между фазами происходит в согласии с законом Хлопина:

$$x/(a - x) = D \cdot y/b - y,$$

где a — первоначальная концентрация радия; b — первоначальная концентрация бария; x — количество радия, выпавшего из раствора в момент τ ; y — количество бария, выпавшего из раствора в момент τ ; D — константа распределения, называемая коэффициентом кристаллизации — постоянная величина при изменении в широких пределах концентрации распределяющегося вещества.

Вводим понятие коэффициента обогащения в одной ступени. Под коэффициентом обогащения α будем понимать относительную концентрацию микрокомпонента в исходном растворе:

$$\alpha = [x/y] / [a/b].$$

Коэффициент обогащения зависит, очевидно, от коэффициента кристаллизации D , но для его нахождения мало знать величину D , необходимо еще знать, какое количество вещества мы отбираем в каждой ступени в концентрат (в виде кристаллов), а какую часть — в хвосты. Так как количество микрокомпонента очень мало в сравнении с микрокомпонентом, то практически это означает, что необходимо задаться величиной

$$K = y/b - y.$$

(K — коэффициент разделения вещества в одной кристаллизационной ступени).

Следовательно, коэффициент обогащения α есть функция двух параметров — D и K . На *рис. 4.5.1* изображены семейства кривых зависимости x/a от D и от y/b . При этом левая часть рисунка соответствует кристаллизации по Хлопину, правая — кристаллизации по логарифмическому закону.

Из рисунка видно, что чем меньше вещества отбираем в концентрат, т. е. чем меньше y/b , тем выше обогащение α в одной ступени. Однако невыгодно так организовать процесс, чтобы отбирать в кон-

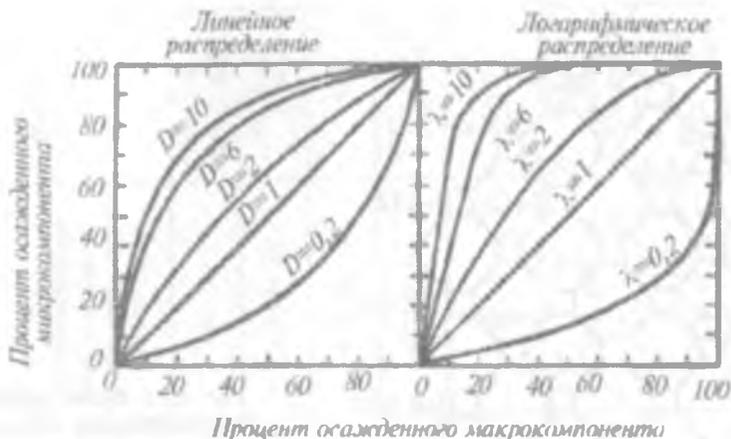


Рис. 4.5.1. Распределение микрокомпонента при разных условиях осаждения

центрат мало вещества, так как большая часть микрокомпонента тогда оказывается в хвостах. Самая разумная организация каскада будет такой, когда число различных растворов (различающихся соотношением между микро- и макрокомпонентом) будет минимальным. Для этого нужно так построить процесс, чтобы относительное обогащение в концентрате α было равно относительному обеднению в хвостах, т.е. величине $[(b - y)/(a - x)] = b/a$.

Как видно из схемы процесса, изображенной на рис. 4.5.2, в этом случае хвосты от вторичного обогащения концентрата дают просто исходное вещество, а концентрат от вторичного обогащения хвостов также приводит к исходному веществу. Значит, число различных растворов после первой ступени будет 2, после второй — 3, после третьей — 4 (как это ясно видно из рисунка), после n -й ступени оно будет $n+1$. Степень обогащения концентрата после n -й ступени α^n . Вычисления показывают, что $\alpha = D^{0.5}$.

На схеме рис. 4.5.2 для определенности взят случай разделения хлоридов радия и бария. Так как коэффициент кристаллизации в этом случае $D = 4$, то коэффициент обогащения $\alpha = 2$. Коэффициент разделения вещества в ступени вычисляем по формуле

$$K = 1/ D^{0.5},$$

то есть для случая разделения хлоридов радия и бария $K = 1/2$. Иначе говоря, каждая кристаллизационная ступень работает таким образом, что $1/3$ носителя в ней выделяется в виде кристаллов и идёт в

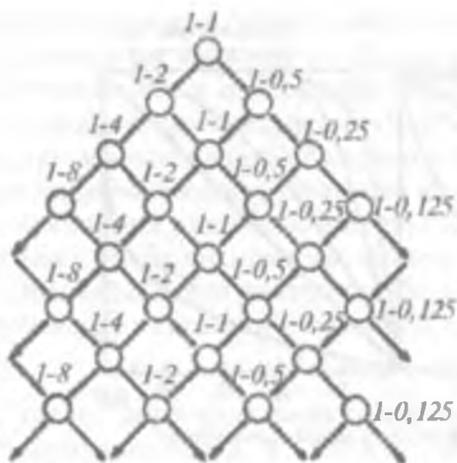


Рис. 4.5.2. Схема дробной кристаллизации хлоридов радия и бария

концентрат, а $2/3$ – рациональный каскад, изображенный на рис. 4.5.2. После n ступеней обогащения степень в концентрате по отношению к первоначальной концентрации радия окажется равной $\alpha^n = 2^n$.

Ионообменное отделение радия от бария используют для окончательного отделения радия от бария после предварительного обогащения дробным осаждением или дробной кристаллизацией. Лучшим способом отделения радия от бария и других щелочноземельных элементов является коллективная сорбция металлов на сульфостирольных катионитах, например, КУ-2, и последующая селективная десорбция металлов раствором цитрата или ацетата аммония возрастающей концентрации. Десорбция катионитов происходит в следующей последовательности: Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} и Ra^{+2} . Радий вымывается последним лишь при концентрации ацетата аммония, равной 4 М.

4.6. Получение металлического радия

Вначале проводят электролиз радия из водных растворов его солей на ртутном катоде с использованием платино-иридиевого анода. Из образующейся при этом амальгамы радия ртуть удаляют перегонкой в атмосфере водорода при 700°C . Амальгама радия может быть получена при взаимодействии амальгамы бария или натрия с водными растворами солей радия. Металлический радий получается также разложением азида радия (Ra_3N_2) в вакууме при $180 - 250^\circ\text{C}$. При восстановлении смеси AgCl , RaSO_4 и CaCO_3 углеродом при высокой температуре образуется сплав радия с серебром.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Радиоактивный ряд тория

Элемент	Химический символ	Порядковый номер	Атомный вес	Пробег-частица в воздухе при 150 и 760 мм рт ст, см	Период полураспада	вещества, входящего в радиоактивный равновесии с 1000 кг тория	Изотопы
Торий α	Th (²³² Th)	90	232,05	2,72	1,39·10 ¹⁰ лет	1000 кг	UX1, UY, I, ²³⁰ Pu RdAc, RdTh
Мезоторий β	MsTh (²²⁸ Ra)	88	228	—	6,7 лет	4,7·10 ⁻⁴ г	Ra, AcX, ThX
Мезоторий β γ	MsTh (²²⁸ Ac)	89	228	—	6,13 час	4,94·10 ⁻⁴ г	Ac
Радиторий α γ	RdTh (²²⁸ Th)	90	228	3,95	1,90 года	1,34·10 ⁻⁴ г	UX1, UY, I, ²³⁰ Pu RdAc, Th
Торий X α	ThX (²¹² Ra)	88	224	4,30	3,64 дн	6,92·10 ⁻⁴ г	Ra, AcX, MsTh,
Эмалитория	ThEm (²²⁸ Rn)	86	220	5,02	54,5 сек	1,18·10 ⁻¹⁰ г	RaEm, AcEm, AcEm
Торий А α	ThA (²¹² Po)	84	216	5,66	0,158 сек	3,35·10 ⁻¹³ г	RaA, AcA, RaC, AcC, ThC, RaG
Торий В β	ThB (²¹² Pb)	82	212	—	10,6 час	7,94·10 ⁻⁴ г	RaB, AcB RaD, AcD ThD, RaG

Торнастагани α	ThA1 (²¹⁶ Ac)	85	216	6,84	~10 ¹ сек	~3·10 ⁻¹⁰ г	RaA1, AcA11, AcA111
	ThC (²¹² Bi)	83	216	4,79	60,5 мин	7,56·10 ⁻⁹ г	RaC, AcC, RaE, Bi
	ThC' (²¹² Po)	84	212	8,61	3·10 ⁻⁷ сек	4·10 ⁻¹⁰ г	RaC', AcC, RaA, AcA ThA, RaF
	ThC'' (²⁰⁸ Tl)	81	208	-	3,1 мин	1,33·10 ⁻¹⁰ г	RaC', AcC П
	ThD (²⁰⁸ Pb)	82	208,0	-	Устойчив	∞	RaD, AcD RaB, AcB, ThB, RaG
Торний С 65% β γ α 35%							
Торний С' α β γ							
Торний D (Торневый сампелл)							

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д., Шишков Ю.Д., Майоров А.А.* Технология урана. — М.: Атомиздат, 1964.
2. *Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Белявская Л.В.* Теория гидрометаллургических процессов. — М.: Metallurgy. 1975.
3. *Судариков Б.Н., Рахов Э.Г.* Процессы и аппараты урановых производств. — М.: Машиностроение, 1969.
4. *Громов Б.В.* Введение в химическую технологию урана. — М.: Атомиздат, 1978.
5. *Смирнов Ю.В., Ефимова З.И., Скороваров Д.И. и Иванов Д.И.* Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья. — М.: Атомиздат, 1979.
6. *Каневский Е.А., Пчёлкин В.А.* Энергия активации двуокиси урана в серноокислой среде с участием двуокиси марганца // Атомная энергия. — 1961. — № 6. — С. 549—550.
7. *Несмеянова Г.М., Викулов А.И.* О механизме окисления железа (+2) пиrolюзитом в гидрометаллургии урана. // Журнал прикладной химии. — 1962. № 5. — С. 989—994.
8. *Садыков Р.Х.* Подземное выщелачивание урана за рубежом. Растворители и окислители при ПВ урана и средства подачи газообразных реагентов в пласт. — М.: ЦНИИиТЭИ по атомной науке и технике, 1986, № 79 (330).
9. *Ларин В.К., Литвиненко В.Г., Шелудченко В.Г.* Совершенствование технологии гидрометаллургической переработки урановых руд. Горный журнал. — 1999. № 12. — С. 59—61.
10. *Петухов О.Ф., Латышев В.Е.* Переработка и комплексное использование гетитпиrolюзитовых руд. Горный журнал. — 2003. — № 8. — С. 65—66.
11. *Деси́га М.А., Магно П.* Доклад. Использование медноаммиачного комплекса в качестве окислителя при карбонатном выщелачивании урановых руд. В книге «Технология атомного сырья», под редакцией Зефирова А.П. — М.: Атомиздат. — 1959. — т. 7. — С. 38—45.
12. *Петухов О.Ф., Толстов Е.А., Михин О.А., Латышев В.Е.* Окислительно восстановительные процессы при выщелачивании. — Ташкент: Фан, 2005.
13. *Стренк Ф.* Перемешивание и аппараты с мешалками. — Л.: Химия, 1975.
14. *Хабаши Ф.* Основы прикладной металлургии. — М.: Metallurgy, 1975.
15. *Серго Е.Е.* Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. — М.: Недра, 1985.

1.8.10. Аппаратурное оформление процессов сорбции урана из растворов.....	138
1.9. Процессы экстракции в гидрометаллургии урана.....	148
1.9.1. Основные понятия и сведения об экстракционных процессах.....	148
1.9.2. Термодинамика экстракции.....	152
1.9.3. Экстракция урана нейтральными органическими растворителями.....	156
1.9.4. Экстракция урана основными (анионообменными) органическими растворителями.....	162
1.9.5. Экстракция урана катионообменными органическими растворителями.....	169
1.9.6. Синергетический эффект при экстракции урана.....	175
1.9.7. Проблемы эмульгируемости растворов при экстракции урана и их решение.....	177
1.9.8. Аппаратурное оформление процессов экстракции.....	179

2. ТОРИЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА

2.1. Общие сведения.....	184
2.2. Физические, химические, радиоактивные свойства тория и его важнейшие соединения.....	184
2.3. Физиологическое действие тория и его применение.....	187
2.4. Производство тория гидрометаллургическим способом.....	188
2.4.1. Поведение тория в технологических растворах.....	188
2.4.2. Экстракция тория из азотнокислых сред.....	192
2.4.3. Экстракция тория из сернокислых растворов.....	194
2.4.4. Экстракционное выделение тория из фосфорнокислых растворов.....	195
2.4.5. Выделение тория методами ионного обмена.....	195
2.5. Технологические процессы получения тория.....	196
2.5.1. Кислотное вскрытие минералов тория.....	196
2.5.2. Щелочное вскрытие минералов тория.....	197
2.5.3. Отделение тория от редкоземельных элементов методами осаждения.....	197
2.5.4. Принципиальная технологическая схема переработки монацитовых руд.....	197
2.5.5. Получение окислов тория.....	198
2.5.6. Получение тетрафторидов тория.....	198
2.5.7. Получение металлического тория.....	199

3. ПРОТАКТИНИЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА

3.1. Общие сведения.....	200
3.2. Физические, химические, радиоактивные свойства протактиния и его применение.....	200

3.3. Технология получения протактиния.....	203
3.3.1. Метод соосаждения протактиния с носителем танталом....	203
3.3.2. Метод осаждения протактиния с носителем титаном.....	204
3.3.3. Метод осаждения протактиния с носителем цирконием.....	205
3.3.4. Радиационный метод получения Ра.....	205

4. РАДИЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА

4.1. Общие сведения.....	207
4.2. Физические, химические, физико-химические и радиоактивные свойства радия и его важнейшие соединения....	207
4.3. Физиологическое действие радия и его применение.....	210
4.4. Технология извлечения радия из урановых руд.....	211
4.4.1. Осадительная технология с предварительным сернокислотным выщелачиванием руды.....	211
4.4.2. Осадительная технология с предварительным содовым сплавлением руды.....	213
4.5. Технология отделения радия от бария.....	213
4.6. Получение металлического радия.....	216
Приложение.....	217
Список использованной литературы.....	219
Оглавление.....	221

**Петухов Олег Федорович,
Насиров Уткир Фатидинович,
Хасанов Абдурашид Салиевич**

МЕТАЛЛУРГИЯ РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Учебное пособие для студентов
высших учебных заведений*

*Редактор Георгий Хубларов
Художественный редактор Яшарбек Рахимов
Технический редактор Елена Толочко
Оператор Феруза Раззакова*

Лицензия А1 № 163. Подписано в печать 25.07.2012. Формат 60×84¹/₁₆.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. п.л.13,02. Уч.-изд. л. 13,5. Тираж
500 экз. Договор № 52—2012. Заказ № Т-15.

Оригинал-макет подготовлен в издательско-полиграфическом творческом
доме имени Чулпана Агентства по печати и информации Республики
Узбекистан. 100129, г. Ташкент, ул. Навои, 30.

Отпечатано в типографии ООО «ТАФАККУР-ВО‘СТОНИ». 10000, г. Таш-
кент, улица Чилонзор, 1.

U

Ra

U

ISBN 978-9943-36-254-3



9 789943 362543



ТАФАККУЛ БОСТОНСИ
НАШРИЙОТИ